



**CENTRO DE INVESTIGACIONES  
EN OPTICA, A.C.**

**EFFECTOS NO LINEALES EN  
MICRORESONADORES DE POLÍMERO: EL CASO  
DE MICROLÁSERES DE ANILLO**

Tesis para obtener al grado de Maestro en Ciencias (Óptica)

Presentada por:  
Paula Inti Cutipa Giménez

Supervisado por:  
Gabriel Ramos Ortiz

10 de agosto 2017



*Dedicado a*

*Mis abuelos que me cuidan desde el cielo, Horacio Cutipa y Wenseslao Giménez.*

# Agradecimientos

Primero que todo, quiero agradecer a mi familia; a mi madre Noemí Giménez y a mi padre Gerardo Cutipa, por todo el apoyo brindado en esta gran proyecto, por el ánimo que me daban día a día y por continuar confiando en mí. Agradecer a mi hermana Josefa y hermano Gerardo que son mi luz y mi energía para continuar día a día.

Agradecer a mi asesor Dr. Gabriel Ramos Ortiz, por aceptarme como estudiante y por todo el conocimiento y apoyo dado desde que formé parte de su grupo de trabajo; gracias por su comprensión y por sus enseñanzas. Agradecer también a mis sinodales Dr. Ramón Carriles y Dr. Norberto Arzate por aceptar ser mis revisores de tesis. Agradecer al Doctor Rigoberto Castro, por su apoyo en esta tesis y a todos los profesores que aportaron a mi aprendizaje durante estos dos años. Agradecer al Grupo de Óptica no Lineal y Fotofísica, en especial a mis compañeros Misael, Denisse, Jack y Olivia por su paciencia y apoyo en los diversos procesos para el desarrollo de esta tesis.

Agradecer a mis amigos y compañeros de generación que me recibieron con los brazos abiertos, a Jacquie, Brenda, Laura, Zefe, Jona, Chava, Takah, Ana Luisa y Uli. Agradecer especialmente a Ana Luisa y Clara por haberme apoyado incondicionalmente, por comprenderme, por ser mis amigas y por confiar en mí; las quiero mucho. Agradecer también a mi querido amigo Uli, por su compañía y gran amistad, por seguirme en todas mis locuras y apoyarme cuando lo necesité; muchas gracias. Agradecer a todos mis amigos que conocí en el CIO, que aportaron a que esta estancia fuera tan agradable.

Agradecer al Centro de Investigaciones en Óptica por aceptar mi solicitud para realizar mi posgrado de Maestría en Ciencias (Óptica), y agradecer a Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el proyecto 423651 y hacer posible mi estudio en dicho posgrado.

# Resumen

Este proyecto es sobre la fabricación y estudio de las propiedades de microresonadores de polímeros pi-conjugados. Estos polímeros pi-conjugados son utilizados en este trabajo de tesis como medios activos para recubrir microestructuras de sílice, obteniendo como producto final microláseres. Se estudian dos nuevos polímeros derivados de fluoreno, que son poli(arilenoxidol) con segmentos aromáticos, grupos de benzotidiazol y benxofenantrolina (POH-504 y POH-505, respectivamente), los cuales tienen propiedades mecánicas y térmicas que facilitan y conservan sus propiedades luminiscentes y de óptica no lineal cuando se procesan desde una solución a micro y nanoestructuras sólidas (películas y partículas). Tomando las ventajas de estas propiedades, presentamos la caracterización de microresonadores de polímero (microanillos y microesferas) que producen emisión láser, ya sea con excitación óptica que induce absorción de uno o dos fotones. Los polímeros bajo estudio fueron caracterizados mediante diferentes técnicas en solución y película sólida, para obtener información sobre su índice de refracción, espectro de emisión y absorción, y eficiencia cuántica de fluorescencia para identificar cuál de estos polímeros es el mejor candidato para la fabricación de microláseres. Los microláseres se construyeron en base a microestructuras de sílice de dos tipos: microesferas y microanillos, las primeras de  $500\ \mu\text{m}$  y  $350\ \mu\text{m}$  de diámetro y las segundas a partir de fibras adelgazadas de  $60\ \mu\text{m}$ ,  $40\ \mu\text{m}$  y  $15\ \mu\text{m}$  de diámetro. Estas microestructuras fueron recubiertas con los polímeros pi-conjugados mencionados anteriormente, y excitadas con un láser pulsado de femtosegundos centrado en  $800\text{nm}$ , logrando observar fenómenos ópticos no lineales como ganancia óptica y modos de oscilación (WGM de sus siglas en inglés) a un bajo umbral de láser. El brillo intrínseco de estos polímeros, está definido como el producto de la fluorescencia del campo cuántico ( $\sim 1$ ), de la absorción de la sección transversal por absorción de dos fotones ( $104\ \text{GM}$ ), y su alto factor Q alcanzado en estos micro resonadores, permitiendo muy bajos umbrales de láser ( $\sim \mu/\text{cm}_2$ ). Como mate-

rial de referencia para el estudio de estos polímeros se usó el polímero comercial MEH:PPV (derivado de fenilenvinileno).

# Índice general

<b>Agradecimientos</b>	<b>IV</b>
Resumen . . . . .	V
<b>Lista de figuras</b>	<b>IX</b>
<b>Lista de tablas</b>	<b>XIII</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Marco teórico</b>	<b>3</b>
2.1. Introducción a la óptica no lineal . . . . .	3
2.1.1. Descripciones de las interacciones ópticas no lineales . . . . .	4
2.1.2. Absorción no lineal e índice de refracción no lineal . . . . .	8
2.2. Láser . . . . .	11
2.2.1. Teoría de Einstein de la Interacción Luz-Materia . . . . .	11
2.2.2. Componentes de un láser . . . . .	13
2.2.3. Modo de operación de un láser . . . . .	16
2.2.4. Tipos de láseres: continuos y pulsados . . . . .	19
2.3. Microcavidades ópticas: microláseres . . . . .	20
2.3.1. Microresonadores . . . . .	21
<b>3. Modos de Galería Susurrante (WGM)</b>	<b>24</b>
3.1. Caracterización de los WGM en microcavidades y microláseres. . . . .	28
3.2. Parámetros de la microcavidad . . . . .	33
3.2.1. Factor de calidad. . . . .	34
3.2.2. Mecanismo de pérdida . . . . .	34
3.2.3. Fineza . . . . .	35
3.2.4. Rango espectral libre . . . . .	35

3.2.5.	Modos de volumen . . . . .	35
3.2.6.	Umbral de bombeo . . . . .	36
<b>4.</b>	<b>Polímeros pi-conjugados.</b>	<b>37</b>
4.1.	Estructura de los polímeros pi-conjugados . . . . .	37
4.2.	Caracterización de los polímeros . . . . .	41
4.2.1.	Emisión y absorción . . . . .	41
4.2.2.	Índice de refracción en polímeros . . . . .	44
4.2.3.	Eficiencia cuántica de la fluorescencia. . . . .	46
<b>5.</b>	<b>Procedimiento experimental</b>	<b>47</b>
5.1.	Polímeros como medio activo. . . . .	47
5.2.	Construcción de microcavidades . . . . .	58
5.2.1.	Maquina procesadora de vidrio . . . . .	58
5.2.2.	Microesferas de sílice . . . . .	59
5.2.3.	Fibras adelgazadas . . . . .	62
5.2.4.	Adelgazamiento de fibras utilizando ácido fluorhídrico. . . . .	65
5.2.5.	Recubrimiento de las microestructuras. . . . .	66
5.3.	Montaje experimental para excitación de microresonadores . . . . .	70
<b>6.</b>	<b>Resultados</b>	<b>75</b>
6.1.	Simulaciones . . . . .	75
6.2.	Microestructuras recubiertas con polímero MEH-PPV . . . . .	79
6.2.1.	Microesfera de 500 $\mu m$ . . . . .	79
6.2.2.	Microgota 350 $\mu m$ . . . . .	80
6.2.3.	Microanillo 40 $\mu m$ de diámetro . . . . .	80
6.2.4.	Microanillo 15 $\mu m$ de diámetro . . . . .	81
6.3.	Microestructuras recubiertas con polímero POH-504 . . . . .	84
6.4.	Microestructuras recubiertas con polímero POH-505 . . . . .	87
<b>7.</b>	<b>Discusiones y conclusiones</b>	<b>90</b>
<b>A.</b>	<b>Ecuaciones de Maxwell</b>	<b>94</b>
	<b>Bibliografía</b>	<b>100</b>



# Índice de figuras

2.1. Geometría de la interacción de SHG [1]. . . . .	5
2.2. Descripción de generación de segundo armónico de los niveles de energía [1].	6
2.3. Diferencia de fase en el proceso de generación de segundo armónico, $\Delta k \neq 0$ , [2].	6
2.4. Geometría de la interacción de THG. . . . .	7
2.5. Descripción de los niveles de energía para THG. . . . .	8
2.6. Proceso de absorción, emision espontánea y emisión estimulada. . . . .	11
2.7. Cavity láser. . . . .	13
2.8. “Población Normal” comparada con “Inversión de Población” . . . . .	16
2.9. Sistema de (a) 2, (b) 3 y (c) 4 niveles de energía. . . . .	17
2.10. Funcionamiento láser . . . . .	18
2.11. Diagrama del “amarre de modos” para un láser pulsado . . . . .	19
2.12. Resonador tipo microesfera [3]. . . . .	21
2.13. Proceso de fabricación de una microesfera por calentamiento en un extremo de la preforma de sílice. Las flechas rojas de la primera imagen indican la posición inicial de la fibra para contruir la microesfera en el extremo de esta. [4]	22
2.14. Microresonador con forma microtoroidal [3]. . . . .	22
2.15. Microresonador tipo disco [3]. . . . .	23
3.1. <i>WGM</i> en resonancia (a) y fuera de resonancia (b) en el límite de la geometría óptica. . . . .	25
3.2. Origen de los Modos de Galería Susurrante . . . . .	25
3.3. Reflexión total interna para una interface agua-aire. . . . .	26
3.4. <i>WGM</i> soportados por reflexión total interna [5] . . . . .	27
3.5. Diagrama de bombeo a una microesfera con la diferencia de índices de refrac- ción entre el sílice y el polímero [6]. . . . .	28

3.6. Diagrama de WGM en (a) 2D y (b) 3D en coordenadas esféricas [7] . . . . .	28
4.1. La hibridación $sp^3$ del átomo de carbono tiene la forma de una pirámide tetragonal. . . . .	38
4.2. Enlace $\sigma$ obtenido por la combinación de dos átomos de carbono con hibridación $sp^3$ . . . . .	38
4.3. Etileno a partir de dos átomos de carbono $sp^2$ . Debido a que sus orbitales $p$ están cerca se traslapan formando un enlace $\pi$ . . . . .	39
4.4. Estructura conjugada del poliacetileno . . . . .	39
4.5. Estructura química de algunos ejemplos de polímeros conjugados. . . . .	39
4.6. El traslape de orbitales $p_z$ produce deslocalización de electrones- $\pi$ . . . . .	40
4.7. Imagen general de bandas de un aislante, semiconductor y metal y la comparación de la conductividad de los polímeros conjugados de esos materiales. . . . .	41
4.8. Diagrama de Jablonski [8] . . . . .	43
4.9. Diagrama del corrimiento entre el espectro de emisión y absorción de una misma molécula. . . . .	44
4.10. Diagrama de la medición por elipsometría. . . . .	45
4.11. Partes de un elipsómetro. . . . .	45
5.1. Estructuras moleculares de polímeros conjugados . . . . .	48
5.2. Fluorescencia para polímeros MEH-PPV, POH-505, POH-504. . . . .	48
5.3. Espectros de absorción en películas sólido de los polímeros utilizando como solvente (a) tetracloroetano y (b) cloroformo . . . . .	50
5.4. Espectros de absorción en soluciones de los polímeros utilizando como solvente (a)tetracloroetano y (b) cloroformo . . . . .	51
5.5. Espectros de emisión de los polímeros MEH-PPV, POH-504, POH-505 en solución . . . . .	52
5.6. Índices de refracción de películas sólidas de polímero procesadas por <i>spin-coating</i> con soluciones de tetracloroetano . . . . .	53
5.7. Índices de refracción de películas sólidas de polímero procesadas por <i>spin-coating</i> con soluciones de cloroformo. . . . .	54

5.8. Espectros de índice de refracción teórico (curva roja) y experimental (curva azul) y espectro de absorción para polímero MEH-PPV en sólido. . . . .	56
5.9. Espectros de índice de refracción teórico (curva roja) y experimental (curva azul) y espectro de absorción para polímero POH-504 en sólido. . . . .	56
5.10. Espectros de índice de refracción teórico (curva roja) y experimental (curva azul) y espectro de absorción para polímero POH-505 en sólido. . . . .	57
5.11. Estructura interna sobre el funcionamiento de la máquina LZM-100 . . . . .	59
5.12. Parámetros para la construcción de la microesfera. . . . .	60
5.13. Microestructuras de 250 $\mu m$ de diámetro . . . . .	60
5.14. Microestructuras de 350 $\mu m$ de diámetro . . . . .	61
5.15. Microestructuras de 500 $\mu m$ de diámetro . . . . .	61
5.16. Configuración para fabricación de taper con máquina LAZER Master. . . . .	63
5.17. Fibra adelgazada de 60 $\mu m$ de diámetro. . . . .	64
5.18. Fibra adelgazada de 40 $\mu m$ de diámetro. . . . .	64
5.19. Montaje experimental del proceso para adelgazar fibras con ácido. . . . .	65
5.20. fibra adelgazada con ácido a 15 $\mu m$ . . . . .	66
5.21. Esquema del procedimiento <i>dip coating</i> para la formación de los microanillos y microesferas. . . . .	67
5.22. Fibras dopadas con polímero MEH-PPV de diámetro 60 $\mu m$ . . . . .	67
5.23. Fibra dopada con MEH-PPV de diámetro 40 $\mu m$ . . . . .	67
5.24. Fibra dopada con POH-505 de diámetro 40 $\mu m$ con una concentración mayor a 20mg/ml. . . . .	68
5.25. Microestructuras de microanillos de diferentes diámetros de polímero POH-504. . . . .	69
5.26. Fibra dopada con POH-505, 40 $\mu m$ . . . . .	69
5.27. Montaje experimental para absorción de dos fotones. . . . .	70
5.28. Montajes con muestras . . . . .	71
5.29. Montaje experimental para medición del pulso . . . . .	72
5.30. Diagrama de rejillas dentro de una cavidad láser. . . . .	72
5.31. Señales de autocorrelación . . . . .	73

6.1. Modos de resonancia para una microcavidad de 15 $\mu m$ de diámetro, recubiertos con polímero MEH-PPV con un grosor de 0.14 $\mu m$ y 0.155 $\mu m$ . . . . .	76
6.2. Modos de oscilación para microanillo de 15 $\mu m$ recubierta con polímero POH-504 simulados en programa COMSOL con grosores 0.05 $\mu m$ 0.07 $\mu m$ . . . . .	77
6.3. Modos de oscilación para microanillo de 15 $\mu m$ recubierta con polímero POH-505 simulados en programa COMSOL de grosores 0.105 $\mu m$ , 0.11 $\mu m$ , 0.13 $\mu m$ , 0.19 $\mu m$ . . . . .	78
6.4. Microesferas de 500 $\mu m$ . . . . .	79
6.5. Microgota de 350 $\mu m$ . . . . .	80
6.6. Microesferas de 40 $\mu m$ . . . . .	80
6.7. Microanillo de 15 $\mu m$ . . . . .	81
6.8. Modos de oscilación a fluencias de 25.49 $\frac{\mu J}{cm^2}$ y 45.20 $\frac{\mu J}{cm^2}$ . . . . .	82
6.9. Modos observados a fluencias de 63 $\frac{\mu J}{cm^2}$ y 104.9 $\frac{\mu J}{cm^2}$ . . . . .	82
6.10. Microanillo de polímero MEH-PPV no homogéneo formado en una fibra adelgazada de 60 $\mu m$ . . . . .	83
6.11. Modos observados a diferentes fluencias y el espectro del polímero MEH-PPV en solución como referencia. . . . .	84
6.12. Espectro de emisión a diferentes fluencias con una microesfera de 500 $\mu m$ cubierta con polímero POH-504 . . . . .	85
6.13. Espectro de emisión a diferentes fluencias en microanillos de 15 $\mu m$ cubierta con polímero POH-504 . . . . .	85
6.14. Absorción de la sección transversal calculada para el polímero POH-504. . . . .	87
6.15. Espectro de emisión para bombeos de excitación de (a)318,4 $\frac{\mu J}{cm^2}$ , (b)248 $\frac{\mu J}{cm^2}$ , (c)191 $\frac{\mu J}{cm^2}$ . . . . .	88
6.16. Espectro de emisión para bombeos de (a)993 $\frac{\mu J}{cm^2}$ , (b)627 $\frac{\mu J}{cm^2}$ , (c)509,5 $\frac{\mu J}{cm^2}$ , (d)407,64 $\frac{\mu J}{cm^2}$ ) . . . . .	88

# Índice de cuadros

5.1. Tabla de grosores de las películas delgadas con los diferentes solventes. . . .	49
5.2. Tabla de índices de refracción a diferentes longitudes de onda para los polímeros MEH-PPV, POH-504 y POH-505 en solvente tetracloroetano. . . . .	54
5.3. Tabla de índices de refracción a diferentes longitudes de onda para los polímeros MEH-PPV, POH-504 y POH-505 con solvente cloroformo. . . . .	55
5.4. Tabla de eficiencias cuánticas para polímeros depositados en película y en soluciones. . . . .	58
5.5. Especificaciones de los espectrógrafos <b>SP2150</b> y <b>SP2500</b> . . . . .	74
6.1. Factores de calidad para microanillos de 15 $\mu m$ de diámetro para polímero MEH-PPV. . . . .	83
6.2. Factores de calidad para microesferas de 40 $\mu m$ de diámetro para polímero MEH-PPV. . . . .	89

# Capítulo 1

## Introducción

Láseres de pulsos ultracortos son frecuentemente utilizados en las áreas de micromaquinado (cortes, soldaduras), en el área de la medicina, en la fabricación de microchips, y la generación de fenómenos ópticos no lineales, ya que alcanzan intensidades pico (potencias instantáneas) por su funcionamiento a través del amarre de modos [9]. Sin embargo, estos láseres que son de gran tamaño y de alto costo limitan en muchas ocasiones sus aplicaciones. El funcionamiento de muchos dispositivos fotónicos están basados en procesos ópticos no lineales, por lo cual es deseable optimizar dichos procesos al máximo posible para que se puedan generar fácilmente [10]. Es deseable generar efectos no lineales sin el uso de láseres de pulsos cortos de gran tamaño y alto costo. En la actualidad se está trabajando para el desarrollo de microestructuras que funjan como resonadores [3]. Una estructura resonante con un alto factor de calidad  $Q$ , permite el almacenamiento temporal y aumento de la energía. Esto está bien descrito en la literatura [3, 11, 12] para diferentes cavidades con distintas geometrías, como micro esferas, micro anillos, micro discos, las que son utilizadas como resonadores ópticos soportando modos oscilantes llamados “modos de galería susurrante” (WGM por sus siglas en inglés), los que pueden en un principio, ser confinados por un largo tiempo a través de las reflexiones totales internas dentro de la interfase de la cavidad.

Si estas microestructuras de sílice (micro esferas, micro anillos, micro discos) poseen un índice de refracción apropiado y son decoradas, recubiertas o se rellenan de algún material activo, entonces los modos oscilantes favorecen la observación de efectos ópticos (laseo, efectos no lineales) obteniéndose bajos umbrales de laseo, ya que pueden alcanzar fluencias circulantes de  $1\text{GW}/\text{cm}^2$  [13], régimen donde los efectos no lineales pueden ser observados. Por otra parte, en décadas recientes, el desarrollo de polímeros pi-conjugados con propie-

dades ópticas han sido un área de investigación muy activa [14]. Estos polímeros exhiben propiedades ópticas que combinadas con otras propiedades del material (como semiconductividad, y relativamente su bajo costo) permiten su aplicación en la optoelectrónica y fotónica. Por lo tanto, construyéndose microestructuras con una geometría específica, y recubriéndola con polímeros pi-conjugados de ciertas características, es posible obtener microresonadores de polímero para el desarrollo de los nuevos dispositivos ópticos, cumpliendo las condiciones de obtener altas energías en estructuras pequeñas y por ende, conseguir efectos ópticos no lineales [15]. Esta tesis está organizada de la siguiente manera: en el primer capítulo desarrolla las generalidades de la óptica no lineal, así como la generación de efectos no lineales y su interacción con la materia, destacando la contribución no lineal de tercer orden (polarización no lineal de tercer orden) para determinar los coeficientes de absorción e índice de refracción no lineal. Como se ha descrito en esta tesis, el objetivo es generar altas intensidades sin el uso de láseres pulsados, sino que con microcavidades ópticas; por ende, se explican el funcionamiento de los tipos de láseres y características de las microcavidades para que funjan como microresonadores. Estas microcavidades soportan modos especiales de oscilación, los cuales están descritos en el capítulo 2, en conjunto con los parámetros de estas. Una forma de optimizar la polarización no lineal de tercer orden, es utilizar materiales de alta no linealidad, los cuales los polímeros pi-conjugados son buenos candidatos. La caracterización de los polímeros a trabajar en esta tesis están descritas en el capítulo 4. Una vez obtenidos las microcavidades y las caracterizaciones de los polímeros, en el capítulo 5 se describe todo el procedimiento experimental, desde la construcción de las microestructuras hasta el montaje de excitación de las microcavidades ópticas. Los resultados y respectivas conclusiones se describen en el capítulo 5 y 6, respectivamente.

# Capítulo 2

## Marco teórico

Este capítulo describe los conceptos básicos necesarios para el desarrollo de esta tesis, que incluye una introducción a la óptica no lineal y teoría de láseres existentes según su tipo de radiación (continuo o pulsado).

En grandes rasgos, la óptica es la rama de la física que estudia el comportamiento de la luz y su interacción con la materia. La interacción de la luz con la materia que no modifica las propiedades de la onda, se denominan fenómenos ópticos lineales, los cuales se presentan cuando la intensidad de la luz es relativamente moderada o baja, correspondientes a los fenómenos ópticos que observamos cotidianamente [16, 17]. En contraste, cuando la intensidad es alta, la interacción radiación-materia da lugar a fenómenos no lineales, cuya teoría básica y descripción se presentan a continuación.

### 2.1. Introducción a la óptica no lineal

La óptica no lineal es el estudio del fenómeno que ocurre como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un material por la presencia de la luz. Usualmente sólo la luz láser es suficientemente intensa para modificar las propiedades de los materiales. De hecho, el inicio del campo no lineal en la óptica, surgió cuando se descubrió la generación del segundo armónico por Franken en 1961 [18], efecto que se detallará mas adelante.

Para describir formalmente los procesos de la óptica no lineal, consideraremos el momento dipolar por unidad de volumen, o polarización  $\tilde{P}(t)$ , inducido en un material por el campo eléctrico  $\tilde{E}(t)$  del campo óptico aplicado. Nos referimos a las variables con el tilde, cuando estas dependen del tiempo. Para la óptica lineal, la polarización inducida depende linealmente



de la intensidad del campo eléctrico que puede ser descrita por la relación:

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

donde la constante de proporcionalidad  $\chi^{(1)}$  es conocida como la susceptibilidad eléctrica lineal. En la óptica no lineal, la respuesta del material puede ser descrita por una generalización de la ecuación 2.1, expresando la polarización  $\tilde{P}(t)$  como una serie de potencias de la intensidad del campo  $\tilde{E}(t)$ :

$$\tilde{P}(t) = \chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots \quad (2.2)$$

$$\tilde{P}(t) = \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (2.3)$$

Las cantidades  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  son las susceptibilidades ópticas de segundo y tercer orden, respectivamente, y son dependientes de las frecuencias de los campos aplicados.  $\tilde{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \tilde{E}(t)^2$  es la polarización no lineal de segundo orden, y  $\tilde{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \tilde{E}(t)^3$  es la polarización no lineal de tercer orden [1].

De estas ecuaciones observamos, que los efectos ópticos no lineales dependen de la intensidad del campo electromagnético y de la susceptibilidad no lineal. Para optimizar estos fenómenos, se necesita obtener un mecanismo de tal forma que la magnitud del campo eléctrico sea alta y obtener grandes coeficientes de susceptibilidad no lineal. Para obtener grandes coeficientes de susceptibilidad no lineal, se requieren materiales de alta no linealidad. Dentro de los fenómenos ópticos no lineales de segundo y tercer orden, se encuentran diferentes tipos de interacciones ópticas no lineales, como generación de segundo y tercer armónico, generación de suma de frecuencias, autoenfocamiento, entre otros. A manera de ejemplo, a continuación se describen dos de estas interacciones.

### 2.1.1. Descripciones de las interacciones ópticas no lineales

En esta sección realizaremos una breve descripción de dos interacciones ópticas no lineales que son generación de segundo armónico y tercer armónico. Estas dos interacciones se utilizarán para ejemplificar el formalismo semiclásico de efectos ópticos no lineales. Después de describirlos usando el formalismo de polarización no lineal de un medio, se describe el caso

del efecto óptico de absorción no lineal, el cual es uno de los temas centrales de esta tesis.

### Generación de segundo armónico.

La generación de segundo armónico (SHG), es un proceso no lineal, en el cual los fotones de una misma frecuencia interactúan con un material no lineal, para generar nuevos fotones doblando la frecuencia, reduciendo a la mitad la longitud de onda de los fotones incidentes. Si tenemos un haz de luz de frecuencia  $\omega$  que incide sobre un cristal caracterizado con una susceptibilidad no lineal  $\chi^{(2)}$  de la forma:

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

donde  $c.c$  es el complejo conjugado. Entonces la polarización no lineal de segundo orden del cristal esta dada por la forma  $\tilde{P}^{(2)}(t) = \chi^{(2)}\tilde{E}^{(2)}(t)$  o como:

$$\tilde{P}^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)}EE^* + (\chi^{(2)}E^2e^{-2i\omega t} + c.c) \quad (2.5)$$

Donde la expresión de la polarización total descrita por la ecuación 2.3, el primer término tiene una contribución de frecuencia cero y la contribución del segundo término contiene un doble de frecuencia  $2\omega$ .

Las interacciones ópticas no lineales de segundo orden pueden ocurrir sólo para materiales no centrosimétricos, esto significa, en materiales que no disponen de una inversión de simetría, ya que en materiales que dispongan de esta característica el factor  $\chi^{(2)}$  desaparece y por ende no se produce SHG (ni cualquier fenómeno no lineal de segundo orden). Este proceso se puede explicar mediante los diagramas de las figuras 2.1 y 2.2

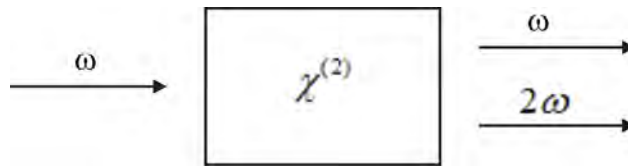


Figura 2.1: Geometría de la interacción de SHG [1].

La 2.1 indica que los fotones con una misma frecuencia interactúan con un medio no lineal para generar nuevos fotones con el doble de energía, por ende, doblando la frecuencia y disminuyendo a la mitad la longitud de onda en comparación con los fotones incidentes

iniciales.

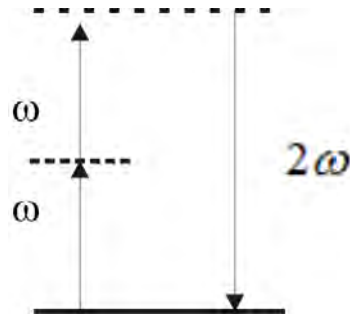


Figura 2.2: Descripción de generación de segundo armónico de los niveles de energía [1].

En la figura 2.2, se ilustra que dos fotones de frecuencia  $\omega$  son aniquilados y un fotón del doble de frecuencia  $2\omega$  es creado en un mismo proceso mecánico-cuántico [1]. Las líneas sólidas de la figura representan el estado atómico base y las líneas punteadas representan los niveles virtuales.

Otro punto importante para la generación de segundo armónico de manera eficiente, es que ocurra el empatamiento de fase; esto quiere decir, asegurarse que exista una relación de fase adecuada entre las ondas que interactúan (la onda fundamental de frecuencia  $\omega$  y de segundo armónico de frecuencia  $2\omega$ ), manteniendo la dirección de propagación: todas las ondas deben estar en fase, es decir, si hay alguna diferencia de fase entre las ondas, esta debe ser muy cercana a cero, cumpliendo:

$$\Delta k = k_2 - 2k_1 \quad (2.6)$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son los número de onda para el haz fundamental y del segundo armónico, respectivamente. Entonces para que el empatamiento de fase sea posible  $\Delta k = 0$  [2].

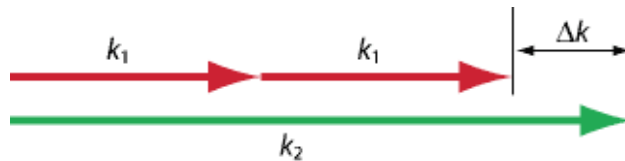


Figura 2.3: Diferencia de fase en el proceso de generación de segundo armónico,  $\Delta k \neq 0$ , [2].

### Generación de tercer armónico

Para la generación de tercer armónico ó THG por sus siglas en ingles, la interacción no lineal de tercer orden (la cual está descrita por la susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$ ) puede

ocurrir para medios centrosimétricos o no centrosimétricos.

Como ejemplo de la contribución de la polarización no lineal consideremos el siguiente caso :

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \chi^{(3)} \tilde{E}^{(3)}(t) \quad (2.7)$$

Lo cual, si se utiliza el caso general para el campo eléctrico  $\tilde{E}(t)$ ,  $\tilde{P}^{(3)}(t)$  se compone de diferentes frecuencias, y su expresión se vuelve complicada. Por esta razón, primero consideraremos el caso simple en la que es aplicado un campo monocromático dado por la siguiente expresión:

$$\tilde{E}(t) = E \cos(\omega t) \quad (2.8)$$

Dado que  $\cos^3(\omega t) = \frac{1}{4} \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \cos(\omega t)$ , la polarización no lineal puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\tilde{P}^{(3)}(t) = \frac{1}{4} \chi^{(3)} E^3 \cos(3\omega t) + \frac{3}{4} \chi^{(3)} E^3 \cos(\omega t) \quad (2.9)$$

Donde el primer término  $\frac{1}{4} \chi^{(3)} E^3 \cos(3\omega t)$  describe la respuesta a la frecuencia  $3\omega$  cuando se aplica un campo de frecuencia  $\omega$ . Este término permite el proceso de generación de tercer armónico. Este proceso no lineal se puede esquematizar en la figura 2.4.

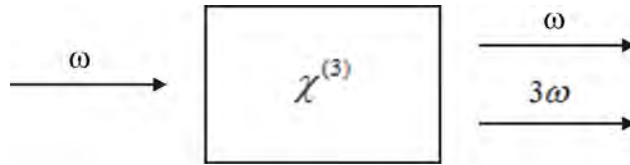


Figura 2.4: Geometría de la interacción de THG.

Para la figura 2.4, el fotón incidente interactúa con el medio de no linealidad de tercer orden, para generar fotones con el triple de frecuencia del fotón incidente, disminuyendo al triple la longitud de onda en comparación con la longitud de onda del fotón incidente.

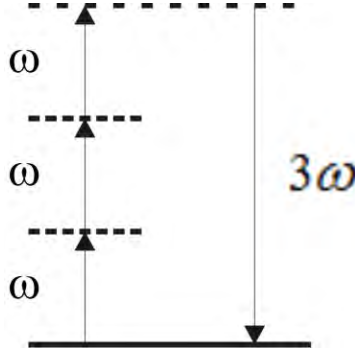


Figura 2.5: Descripción de los niveles de energía para THG.

En la figura 2.5, se describe el proceso donde tres fotones de frecuencia  $\omega$  son aniquilados y un fotón de frecuencia  $3\omega$  es creado. Cabe destacar, que SHG y THG son efectos catalíticos (no hay absorción) y el medio solo sirve como catalizador del proceso.

Dado a los fenómenos ópticos no lineales, el material absorbe de forma no lineal y su índice de refracción se ve modificado debido a las altas intensidades con la que se le incide. Estos dos parámetros serán explicados a continuación, ya que son importantes para esta tesis debido a que los materiales utilizados sufren estas modificaciones, absorbiendo de forma no lineal y cambiando su índice de refracción según la longitud de onda de excitación.

### 2.1.2. Absorción no lineal e índice de refracción no lineal

En la ecuación 2.9, el segundo término  $\frac{3}{4}\chi^{(3)}E^3 \cos(\omega t)$  describe una contribución no lineal a la polarización a la frecuencia del campo incidente; este término induce a la contribución no lineal del índice de refracción experimentado por la onda que oscila a la frecuencia  $\omega$ .

De la ecuación 2.2 y de la ecuación de una onda monocromática que se propaga en un medio dieléctrico tenemos [19] [1]:

$$\nabla^2 E - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{1}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 P^{NL}}{\partial t^2} \quad (2.10)$$

donde  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío y  $c$  la velocidad de la luz en el vacío. De esta ecuación, se deducirán las expresiones para los índices de refracción no lineal,  $n_2$  y la absorción no lineal  $\beta$ . Estos parámetros son cantidades que están relacionadas con las componentes imaginarias y reales del tensor de susceptibilidad de tercer orden  $\chi^{(3)}$ . Para esta tesis es importante el conocimiento de la parte imaginaria de este elemento ya que está relaciona-

da con los efectos de absorción no lineal, efecto que hace posible excitar ópticamente en el rango infrarrojo un medio activo láser, cuya emisión se da en el rango de la luz visible. El coeficiente de absorción  $\beta$  que es proporcional a la parte imaginaria de  $\chi^{(3)}$ ; dicho coeficiente mide la propiedad no lineal en bulto de un material. En muchas situaciones, es más conveniente usar un parámetro que caracterice la absorción a nivel molecular, tal es el caso de la sección transversal de absorción de dos fotones ( $\sigma_{TPA}$ ), la cual se puede calcular de manera muy sencilla cuando se tiene un material fluorescente simplemente por comparación con un estándar, dada por la relación [15]:

$$\sigma_{TPA} = G_R \frac{F_S C_R \phi_R n_R}{F_R C_S \phi_S n_S} \quad (2.11)$$

donde los subíndices  $S$  y  $R$  representan coeficientes de la muestra de un material de referencia, respectivamente,  $G_R$  es la constante de absorción transversal de la referencia en unidades de  $GM$ ,  $F$  es el área bajo la curva de los espectros de emisión bombeados a diferentes longitudes de onda de la muestra y referencia.  $C$ ,  $\phi_0$ ,  $n$  es la concentración molar, eficiencia cuántica e índice de refracción de la muestra y la referencia, respectivamente.

La unidad de medida es el Goeppert-Mayer (GM) la cual  $1GM$  representa  $10^{-50} \frac{cm^4 s}{foton}$ .

El coeficiente del índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción se pueden determinar a partir de las ecuaciones de Maxwell y de la contribución de la susceptibilidad no lineal de tercer orden. Para ellos, se debe resolver las ecuaciones de onda para un medio no lineal en un dieléctrico. Esta explicación está descrita en el **Anexo: Ecuaciones de Maxwell**. Para resolver estas ecuaciones, se supuso que la luz viaja en una sola dirección a lo largo del eje  $z$  y con la magnitud del campo  $\vec{E}$ .

El índice de refracción se puede escribir como:

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.12)$$

donde la parte lineal  $n_0$  se presenta para bajos campos de radiación y la parte no lineal,  $n_2$  (índice de refracción no lineal) se presenta para campos altos de radiación e incrementa con la intensidad de este. Para determinar la expresión del coeficiente de absorción y el índice de refracción no lineal, tomamos en cuenta la parte imaginaria y real de la ecuación A.26, respectivamente. Haciendo una analogía con la ecuación A.21, obtenemos que la expresión para  $n_2$  está dada por:

$$n_2 = -\frac{3\pi}{4\varepsilon_0 n_L^2 c} \operatorname{Re}[\chi^{(3)}] I \quad (2.13)$$

de la parte imaginaria de la ecuación A.26, encontramos la expresión para el coeficiente de absorción no lineal:

$$\beta = -\frac{3\pi}{2\varepsilon_0 n_L^2} \operatorname{Im}[\chi^{(3)}] I \quad (2.14)$$

Una forma de establecer una relación en estas dos variables, es mediante a las relaciones de **Kramers–Kronig**, las cuales son entidades matemáticas bidireccionales, que relacionan las partes real e imaginaria de cualquier función compleja. Estas relaciones son frecuentemente utilizadas para calcular la parte real a partir de la parte imaginaria (o viceversa) de las funciones de respuesta en los sistemas físicos, las cuales están dadas por las expresiones:

$$\operatorname{Im}\chi(\omega) = \frac{-2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\operatorname{Re}\chi(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.15)$$

$$\operatorname{Re}\chi(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \operatorname{Im}\chi(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.16)$$

En esta tesis, estas expresiones son utilizadas para determinar el espectro de índices de refracción a partir del espectro de absorción, o viceversa.

Por otra parte, como se explicó anteriormente, los fenómenos ópticos no lineales sólo se presentan si se obtienen altas intensidades, con lo cual, una forma de obtener esto es mediante a la radiación láser y a su interacción con la materia. Para esto, a continuación se describe el funcionamiento de un láser, enfatizando las condiciones para que se produzca lásero en las cavidades ópticas.

## 2.2. Láser

Láser, del acrónimo en inglés “*Light Amplificación by Stimulated Emission of Radiation*”, es un dispositivo que utiliza un efecto de la mecánica cuántica, la emisión inducida o estimulada, para generar un haz de luz coherente tanto espacial como temporalmente. Existen muchos tipos de láseres, pero todos ellos comparten algo en común: cada uno contiene un material capaz de amplificar la radiación. Este material es llamado **medio de ganancia**, porque la radiación gana energía al pasar por ella. El principio físico responsable de esta amplificación es llamada emisión estimulada, la cual fue predicha por Albert Einstein en 1916. Los láseres son frecuentemente utilizados, ya que tienen muchas aplicaciones, como por ejemplo procedimientos quirúrgicos, holografía, giroscopios ultrasensibles, en los escáneres de salida de supermercado, soldadura, perforación, trazado y un gran número de aplicaciones presentes y futuras. Por esta razón, el desarrollo de nuevos láseres es un tópico muy atractivo en la óptica. Para realizar una descripción más a fondo de lo que es el láser, debemos tener en cuenta qué sucede cuando la luz interactúa con la materia. [18].

### 2.2.1. Teoría de Einstein de la Interacción Luz-Materia

Cuando un campo de radiación incide sobre un material, los átomos de este son excitados y pueden pasar a un nivel de energía mayor, es decir, absorben energía a través de un “bombeo”. Una vez que los electrones de los átomos estén en el nivel excitado, en algún momento decaen a su nivel de energía inicial, emitiendo energía en forma de fotones (proceso de emisión). A continuación se indican algunas formas en que pueden ocurrir los procesos de absorción y emisión de energía óptica [20], esquematizado de forma general en la figura 2.6. Por sencillez, nos enfocaremos a dos niveles de energía,  $E_1$  y  $E_2$  para un átomo.

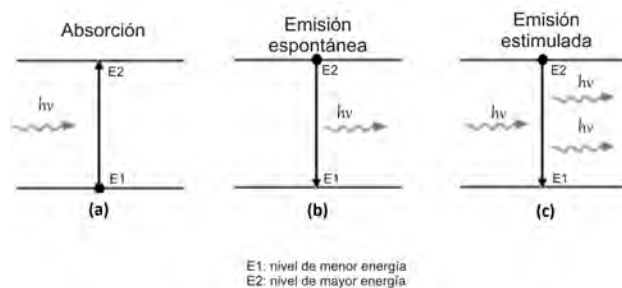


Figura 2.6: Proceso de absorción, emisión espontánea y emisión estimulada.



## Absorción

En física, la absorción de la radiación electromagnética es el proceso por el cual dicha radiación incide sobre la materia, donde el átomo, inicialmente en el nivel  $E_1$  (como se muestra en la figura 2.6, es excitado al nivel  $E_2$ . Para que esto suceda, se debe cumplir que la energía que absorbe el átomo debe ser justo la diferencia de energía entre los dos niveles:

$$E_2 - E_1 = h\nu_0 \quad (2.17)$$

donde  $h$  es la constante de Planck y  $\nu_0$  es la frecuencia del fotón. Este proceso está esquematizado en la imagen 2.6. Este proceso se puede efectuar mediante dos formas: absorción lineal, la cual el átomo absorbe la energía necesaria mediante un fotón, o la absorción multifotónica, en el cual se pueden encontrar casos particulares como la absorción de dos o tres fotones, la que consiste en que el átomo absorbe varios fotones de forma simultánea para alcanzar niveles de energía más altos.

## Emisión espontánea

En este tipo de emisión, el átomo decae del nivel  $E_2$  al nivel  $E_1$  por emisión espontánea (sin influencia externa) en forma de un fotón de energía  $h\nu_0 \leq E_2 - E_1$ . Este fotón emitido tiene una fase y dirección aleatoria. El esquema del proceso se encuentra 2.6 (b).

## Emisión estimulada

La emisión estimulada es el proceso por el cual un fotón a una frecuencia específica interactúa con un átomo en un nivel excitado, causando un decaimiento al nivel de energía menor. La energía liberada crea un fotón con fase, frecuencia, polarización y dirección idéntica al fotón de la onda incidente (figura 2.6 (c)).

## Desexcitación no radiativa

En este caso, el átomo inicialmente en el nivel  $E_2$ , decae al nivel  $E_1$  por decaimiento no radiativo. No hay emisión de fotón, y la energía es transferida de diferentes maneras, como colisiones, excitaciones vibracionales o rotacionales de la molécula, entre otros.

Por lo tanto, podemos decir que cuando la materia recibe energía procedente de una

radiación incidente, ésta es absorbida y posteriormente es de nuevo emitida cuando los electrones vuelven a su estado fundamental. Un caso particular es la **materia con propiedades luminiscentes**, la cual es capaz de absorber energía y volver a emitirla en forma de luz visible. Estos fotones que se generan en la luz emitida son causados por las transacciones electrónicas en el sólido. Este proceso puede ser causado por reacciones químicas, energía eléctrica, causado por la emisión estimulada. En los procesos de luminiscencia se pueden distinguir varios tipos, como fluorescencia, fosforescencia, fotoluminiscencia.

En la **Fluorescencia**, la emisión de energía es en forma de luz visible cuando sus átomos o moléculas son irradiados por luz de longitudes de onda más corta, como rayos-X secundarios o luz ultravioleta. Se denomina fluorescencia cuando el tiempo de la intensidad inicial de emisión decaiga de su valor original en el orden de los nanosegundos. Cuando este tiempo es mayor, entonces el fenómeno luminiscente se denomina **Fosforescencia**. Es por eso que estos materiales pueden brillar luego de que la energía con la que era irradiada haya desaparecido [21].

Una vez ya tratadas estas definiciones, podemos hacer una mejor descripción del funcionamiento de un láser.

### 2.2.2. Componentes de un láser

Un láser está compuesto por tres elementos principales de operación: una cavidad resonante, compuesta por dos superficies reflejantes, un medio activo y un mecanismo de excitación, como se muestra en la figura 2.7



Figura 2.7: Cavidad láser.

Una **cavidad óptica**, o un **resonador óptico** puede ser descrito de la forma más simple como un arreglo de dos espejos planos, de los cuales uno de ellos es 100 % reflejante y el espejo acoplador o de salida tiene una reflectividad menor ( $< 100\%$ ), que producen y confinan ondas estacionarias en el resonador. La luz es confinada en la cavidad, en la cual existen múltiples reflexiones y dado a los efectos de la interferencia se producen ondas estacionarias para ciertas frecuencias. Los patrones de ondas estacionarias producidos en cada vuelta son llamados modos del resonador. El resonador determina la frecuencia y distribución espacial del haz láser, ya que la frecuencia de emisión depende del tamaño del resonador para la generación de ondas estacionarias. Si asumimos que el eje del resonador está en la dirección  $x$ , consideraremos un onda plana electromagnética que se propaga entre los dos espejos, de la forma  $E(x, t) = E_0 \cos(kx - \omega t)$ . Si los espejos son altamente reflejante y si la onda comienza en el punto arbitrario  $A$  dentro de la cavidad láser, será reflejada entre los dos espejos muchas veces, y el campo total  $E$  en el punto  $A$  será determinado por la superposición o interferencia del campo  $E$  debido a las diferentes ondas reflejadas. En general la fase de estas ondas reflejadas serán diferentes cuando alcancen el punto  $A$ , y la superposición dará lugar a la interferencia destructiva. Sin embargo, si la fase del campo  $E$  es la misma después de un viaje de ida y vuelta  $2L$  (donde  $L$  es la longitud de la cavidad), es decir si:

$$E(x + 2L, t) = E(x, t) \quad (2.18)$$

Entonces las ondas reflejadas se “reforzarán” unas con otras, resultando interferencia constructiva. Ya que la función coseno tiene periodicidad  $2\pi$ , esta condición es equivalente a:

$$k2L = m(2\pi) \quad (2.19)$$

Pero  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ ,  $m$  es un entero, por lo tanto la ecuación 2.19 resulta:

$$2L = m\lambda \quad (2.20)$$

$\lambda$  es la longitud de onda en el medio. Lo que indica esta ecuación, es que las ondas son constructivas para cuando recorren una distancia de ida y vuelta  $2L$ . Entonces, las frecuencias ópticas que dan interferencias constructivas están dadas por:

$$\nu_m = m \frac{c}{2nL} \quad (2.21)$$

Donde  $n$  es el índice de refracción del medio dentro del materia. Para las frecuencias dadas en la ecuación 2.21, el reforzamiento de muchas ondas reflejadas da lugar a un campo  $E$  de gran intensidad. El tipo de onda que se propaga dentro de la cavidad es longitudinal y gracias a que los resonadores tienen la capacidad de almacenar la energía, estos también pueden ser usados para generar pulsos láser [22]. Estos resonadores, o cavidades ópticas, están descritas por un parámetro denominado **Factor de Calidad**  $Q$ . El factor de calidad es la medida de la fuerza del amortiguamiento de sus oscilaciones, el cual indica la capacidad del resonador en almacenar energía; mientras más pérdidas posea el factor de calidad, menor será su valor. Usualmente tenemos dos tipos de definiciones para el factor  $Q$  en un resonador:

### Definición por almacenamiento de energía

El factor  $Q$  es  $2\pi$  veces la razón de la energía almacenada entre la energía disipada por ciclo de oscilación.

### Definición por resonancia de ancho de banda

El factor  $Q$  es la razón de la frecuencia de resonancia  $\nu_0$  entre el ancho de banda de su anchura a altura media (FWHM por sus siglas en inglés)  $\Delta\nu$  [11]:

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \quad (2.22)$$

Dentro de una cavidad láser existe un **medio activo** o **medio de ganancia**. Este medio activo es un conjunto de átomos, moléculas o iones que son excitados, donde se puede obtener radiación electromagnética por emisión estimulada. Esta cavidad promueve la retroalimentación de la luz láser que amplifica la potencia de la luz. La cavidad determina en mayor medida las propiedades del láser, tales como longitud de onda, si la emisión es continua o pulsada, la potencia, entre otras.

Dado que la ganancia óptica es un factor importante en la eficiencia del láser se tiende a buscar medios materiales que minimicen pérdidas, ya que cualquier material puede utilizarse como medio activo, pero solo algunos materiales son utilizados eficientemente para producir láseres (materiales altamente no lineales) [23].

Para lograr que el medio activo pueda amplificar la radiación, es necesario excitar sus átomos de alguna forma. Para llevar a cabo esto, se puede realizar mediante un haz de luz (a

lo que se denomina **bombeo óptico**) de una lámpara de descarga, un láser o una corriente eléctrica (bombeo eléctrico). Para esta tesis, nos enfocaremos en el bombeo de tipo óptico. Este tipo de excitación requiere que el espectro de absorción del medio sea similar al espectro de emisión de la fuente de bombeo, para asegurarse que sea absorbida la mayor cantidad de radiación.

### 2.2.3. Modo de operación de un láser

Para que un láser pueda operar, y funcionar como tal, es indispensable alcanzar la **Inversión de Población** y así obtener ganancia óptica. Al hablar de inversión de población, nos referimos a que bombeando ópticamente el medio activo, logramos que el nivel de energía mas alto contenga mas átomos ( $N$ ) que el más bajo. Pero esta situación no se da para todos los sistemas de energía; solo se pueden dar en sistemas de 3 o más niveles.

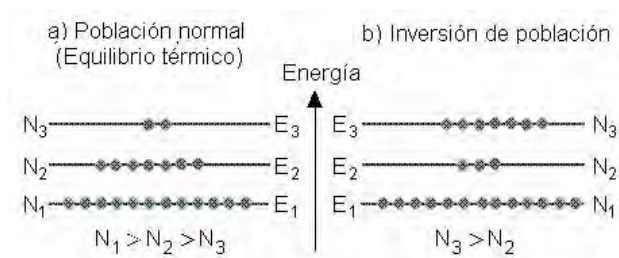


Figura 2.8: “Población Normal” comparada con “Inversión de Población”

En la figura 2.8 observamos la situación en (a) hay mayor átomos en los niveles de energías menores, en cambio, en (b) distinguimos que hay mas átomos  $N_3$  en el nivel de energía mas alta ( $E_3$ ) que átomos  $N_2$  en el nivel de energía menor( $E_2$ ).

### Sistemas de niveles de energía

En esta sección analizaremos los casos para qué sistema de niveles de energía podemos obtener radiación láser. No en cualquier sistema se obtiene laseo, ya que es necesario alcanzar la inversión de población requiriéndose una gran sección transversal de emisión estimulada, los cuales dependen si la intensidad del bombeo óptico es suficientemente alta.

Los diferentes niveles de energía son esquematizados en la figura 2.9.

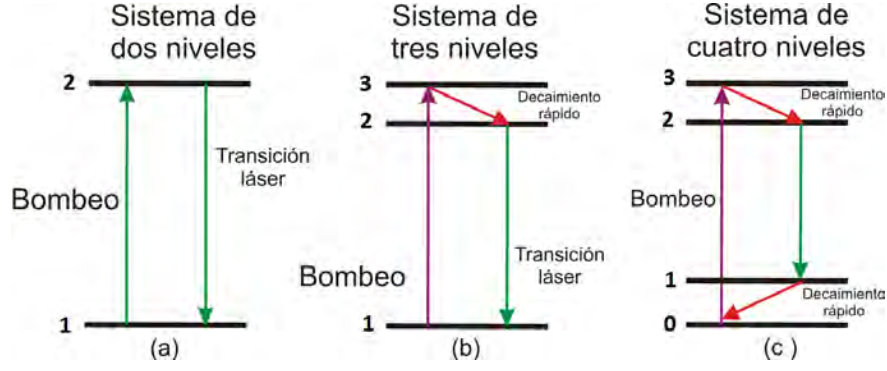


Figura 2.9: Sistema de (a) 2, (b) 3 y (c) 4 niveles de energía.

Matemáticamente, el modelo descrito en la figura 2.9 está descrito por las ecuaciones:

Para el sistema con dos niveles de energía:

$$\Delta N = \frac{N}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \quad (2.23)$$

Para el sistema con tres niveles de energía:

$$\Delta N = N \frac{1 - \frac{I}{I_{sat}}}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \quad (2.24)$$

Para el sistema con tres niveles de energía:

$$\Delta N = -N \frac{\frac{I}{I_{sat}}}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \quad (2.25)$$

donde como se dijo anteriormente,  $N$  es la población del nivel mas alto de energía,  $I$  es la intensidad de bombeo y  $I_{sat}$  es la intensidad de saturación (intensidad en donde comienza a haber inversión de población, también llamado *umbral*),  $\Delta N = N_1 - N_2$ , la cual es negativa si es que se cumple la inversion de población, es decir, cuando  $\Delta N < 0$ .

En el caso para la ecuación 2.23 a lo más se obtendrá igualdad de población en los niveles de energía, ya que aunque se le inyecte mas energía,  $\Delta N$  siempre será positivo, por ende el laseo es imposible; en la ecuación 2.24 si el bombeo es fuerte ( $I_{sat} < I$ ) entonces se puede alcanzar la condición  $N_1 < N_2$  y obtener laseo; para la ecuación 2.25 el laseo es fácilmente alcanzable ya que  $\Delta N$  siempre será negativo, obteniendo  $\Delta N < 0 \rightarrow N_1 - N_2 < 0 \rightarrow N_1 < N_2$  [20]. Una vez ya alcanzada la inversión de población, entonces es posible obtener ganancia óptica dada por la siguiente expresión:

$$G \equiv \exp\{\sigma[N_2 - N_1]L\} \quad (2.26)$$

donde  $N_1$  y  $N_2$  son los niveles de energía, y la condición para que haya ganancia óptica es que  $N_2 > N_1$ , es decir que haya inversión de población (mayor población en el nivel mas alto de energía que en el menor);  $\sigma$  es la sección transversal de absorción. Una vez alcanzada la inversión de población, se logra obtener laseo, donde el láser opera de la siguiente forma, descrito en la figura 2.10:

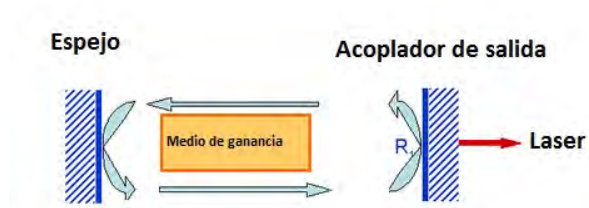


Figura 2.10: Funcionamiento láser

Teniendo dos espejos, uno que es 100 % reflejante y un acoplador de salida, las reflexiones de la onda generada dentro de la cavidad es amplificada gracias a que el medio de ganancia es bombeado, alcanzando una inversión de población y creando ondas estacionarias las cuales dependen de la longitud de la cavidad, obteniendo como resultado emisión láser a través del acoplador de salida.

Existen varias clasificaciones que podemos hacer para los láseres, como el daño que causa, por la naturaleza del medio activo o por el tipo de radiación (continua o pulsada) que emite. Para esta tesis, es importante saber la diferencia entre los láseres continuos y pulsados. Cuando el factor de calidad  $Q$  en un resonador láser se incrementa, un intenso pulso láser puede ser generado. Por ejemplo, los láseres *Q switching* tienen la capacidad de encerrar la energía en un determinado momento, y liberarla cuando la inversión de población mas alta es alcanzada. Con altos factores de calidad  $Q$ , se puede obtener radiación láser con un muy estrecho ancho de banda.

## 2.2.4. Tipos de láseres: continuos y pulsados

Los láseres operan principalmente de dos formas: como ondas continuas (CW) donde la radiación saliente de la cavidad láser o del resonador es continua, provocando a que se formen ondas sin interrupción, ó, como un láser pulsado, donde la radiación saliente de la cavidad es en forma de pulsos muy cortos pero con una cierta tasa de repetición. Para obtener pulsos ultracortos, es indispensable trabajar con láseres que funcionen por “amarre de modos” (*mode locking* en inglés).

### Láseres pulsados : mode locking

El modo de operación “amarre de modos” es un método para obtener pulsos ultracortos desde láseres, los cuales son llamados láseres con amarre de modos. Para esto, la cavidad resonante del láser contiene un elemento activo (modulador óptico), o un elemento no lineal pasivo (un absorbente saturable, el cual permite alcanzar una elevada estabilidad y energía de emisión sin aumentar la complejidad del sistema) causante de que los pulsos ultracortos circulen en el resonador, el cual esta ilustrado en la figura 2.11.

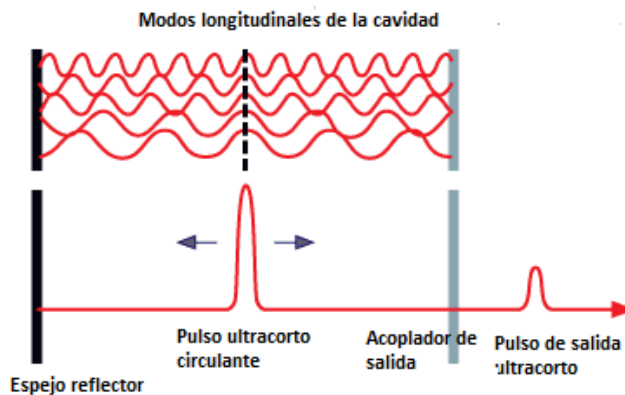


Figura 2.11: Diagrama del “amarre de modos” para un láser pulsado

Los láseres de pulsos ultracortos tienen la propiedad que poseen un medio activo que tiene un gran espectro de emisión. Cuando este medio activo es bombeado, se generan ondas monocromáticas de diferentes longitudes de onda. Cuando estas ondas interfieren constructivamente (están en fase) se dice que hay amarre de modos, generándose paquetes de onda [24]. El ancho de banda de estos paquetes de onda determina el tiempo de duración de los pulsos [25]. Estas variables para láseres de pulsos ultracortos de duración de femtosegundos



están relacionados por la siguiente ecuación [26]:

$$\Delta\nu\Delta t \geq K \quad (2.27)$$

donde  $\Delta\nu$  es el ancho de banda de frecuencia medida en *FWHM*,  $\Delta t$  es la duración del pulso, y  $K$  es una constante que depende de la forma del pulso. Para pulsos de forma gaussiana,  $K$  tiene un valor de 0.441. Esta ecuación relaciona que, mientras el pulso posea un ancho de banda mas amplio, la duración de los pulsos será menor.

La intensidad del láser de pulsos ultra cortos que incide sobre una muestra está relacionada también con la duración del pulso a través de la ecuación:

$$I_0 = \frac{E_p}{tw_0^2\pi} \quad (2.28)$$

donde  $E_p$  es la energía del haz de bombeo a una muestra,  $t$  es la duración del pulso láser,  $w_0$  es la cintura del haz.

### 2.3. Microcavidades ópticas: microláseres

Algunos láseres, tienen cavidades ópticas de gran tamaño, otros son robustas y pueden ser delicadas; como los láseres de pulsos ultra cortos, los cuales alcanzan intensidades altas dado a su funcionamiento a través del amarre de modos, provocando que para ciertas aplicaciones el uso de láseres sea complicado y poco eficiente. Para ello, últimamente se ha estado trabajando bastante para el desarrollo de la miniaturización de láseres, o microláseres (basados en microresonadores o microcavidades) como lo denominaremos de ahora en adelante.

En términos generales, las microcavidades ópticas confinan la luz en volúmenes pequeños por el mecanismo de reflexión total interna o reflexiones de distribución de Bragg, seleccionando una frecuencia de resonancia específica de la luz acoplada. Tales resonadores tienen un radio entre  $1\mu m$  a  $250\mu m$  y se pueden fabricar con una alta gama de materiales. Muchos dispositivos fotónicos basan su funcionamiento en un resonador óptico, siendo útiles para generación de luz, biosensores, para cavidades cuánticas electro-dinámicas, y en la óptica no lineal. El uso de microresonadores en esta tesis, es principalmente generar efectos no lineales a bajas intensidades de excitación.

En el desarrollo de esta sección, se describirán las características de estas microestructuras

para que funjan como microresonadores ópticos.

### 2.3.1. Microresonadores

La forma y tamaño de las microresonadores son un factor fundamental para confinar la luz dentro del resonador. Para sus diferentes aplicaciones, es muy importante entender que un microresonador de un volumen pequeño tendrá un alto factor de calidad  $Q$ . Un microresonador muy compacto establece una gran escala de integración y modos específicos para un gran rango de longitudes de onda. En aplicaciones prácticas, un alto factor  $Q$  de los modos del microresonador significa que obtenemos un ancho de banda de resonancia estrecho, largo tiempo de decaimiento y por tanto un confinamiento de radiación caracterizado por una intensidad óptica alta. Para las diferentes aplicaciones para los microresonadores, aparte de tener un alto factor  $Q$ , es conveniente construirlos en un tamaño compacto (pequeños modos de volumen,  $V$ ) y con un gran rango espectral libre (FSR por sus siglas en inglés), esto es, el espacio entre las resonancias vecinas de alto factor de calidad.

Algunos tipos de microresonadores y características como el factor de calidad son:

**1.- Resonador tipo microesfera:** Microresonadores de este tipo, como se muestra en la figura 2.12, pueden alcanzar factores de calidad  $Q$  “altos”, del orden de  $10^7 - 10^9$ ; factores de calidad sobre el orden de  $10^5$ , se consideran altos. Esta geometría posee grandes modos de volumen y tienen un espectro modal denso (todos los modos son degenerados).

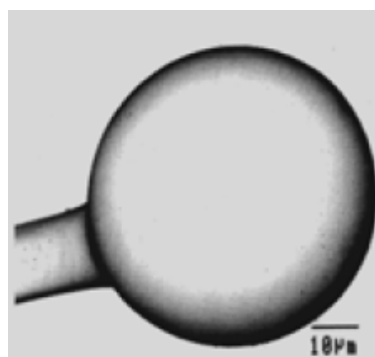


Figura 2.12: Resonador tipo microesfera [3].

La fabricación de este microresonador puede ser bastante simple. Una forma es calentar un extremo de una preforma de sílice, de la cual, gracias a la influencia de la tensión superficial, puede generarse una microesfera si la preforma se va girando adecuadamente. Dado a la alta

viscosidad del sílice, la estructura se vuelve altamente esférica, uniforme y poco rugosa como se observa en la figura 2.13, obteniendo poca pérdida por esparcimiento [27]. Este proceso se puede hacer con un láser de  $CO_2$ , cuya radiación incidente sobre la fibra sirve para fundirla.

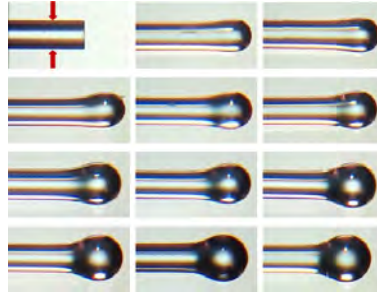


Figura 2.13: Proceso de fabricación de una microesfera por calentamiento en un extremo de la preforma de sílice. Las flechas rojas de la primera imagen indican la posición inicial de la fibra para contruir la microesfera en el extremo de esta. [4]

**2.- Resonador con forma microtoroidal:** Este microresonador, como se ilustra en la figura 2.14, puede alcanzar factores de calidad  $Q$  muy altos, del orden de  $10^8$ . Esta microestructura posee modos de volumen menores que las esferas y tienen un espectro modal reducido en el eje azimutal. Se utiliza para chip integrados.

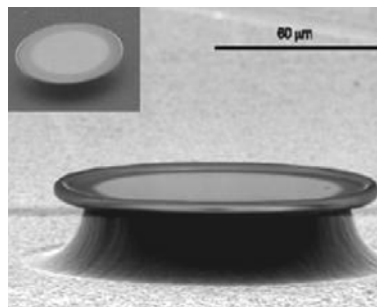


Figura 2.14: Microresonador con forma microtoroidal [3].

**3.- Resonador tipo microdisco:** El resonador tipo microdisco, mostrado en la figura 2.15, puede alcanzar factores de calidad  $Q$  altos, del orden de  $10^4 - 10^5$ . A pesar de que el factor de calidad de los modos es menor, tienen modos de volumen menores que las microesferas y microtoroidales, lo cual favorece a la generación de WGM.



Figura 2.15: Microresonador tipo disco [3].

Fabricar un microresonador con alto factor  $Q$ , significa que si tenemos una potencia de  $1\text{mW}$  acoplada dentro de la cavidad con un factor de 100 millones (la cual se puede alcanzar en microesferas de sílice), la potencia dentro de este puede llegar a ser del orden de 100 Watts, en la cual se pueden alcanzar intensidades hasta de  $1\text{GW}/\text{cm}^2$ , valor que está en el régimen donde los efectos no lineales pueden ser observados incluso en materiales de baja no linealidad, como el sílice incluso con láseres de onda continua [1].

Los modos de oscilación son generados al confinar la luz en microcavidades, donde estas últimas son muy importantes para las diferentes aplicaciones, como por ejemplo en las telecomunicaciones, biosensores, circuitos cuánticos, acoplamiento de sistemas nanomecánicos, entre otros. [28]

## Capítulo 3

# Modos de Galería Susurrante (WGM)

Las microcavidades ópticas (microresonadores) confinan la luz en pequeños volúmenes dado a la reflexión total interna producida por la diferencia de los índices de refracción de los materiales que componen esta microcavidad. Estas microcavidades soportan modos de resonancia, llamados Modos de galería susurrante, en inglés, “*Whispering Gallery Modes*” (WGM), los cuales son de gran interés por las grandes aplicaciones que se pueden obtener, como por ejemplo el reciente resultado del estado fundamental cuántico de un oscilador mecánico por acoplamiento optomecánico [5, 29] o la creación de microláseres. Múltiples aplicaciones también están siendo altamente investigadas y desarrolladas, los cuales se basan en microcavidades de diferentes geometrías, materiales, y con modificaciones en su superficie dependiendo el objetivo para el que se vaya a utilizar.

Los *WGM* son modos específicos de resonancia de un campo (por ejemplo, ondas de sonido, ondas electromagnéticas, etc.) generados en un resonador (o cavidad) con superficie suave (homogénea). Estas corresponden a ondas cíclicas ubicadas alrededor de la cavidad, soportados por reflexión total interna en la superficie de la cavidad, reuniendo las condiciones de resonancia (formando ondas estacionarias) como se ilustra en la figura 3.1. Estas resonancias dependen directamente de la geometría de la cavidad resonante [30].

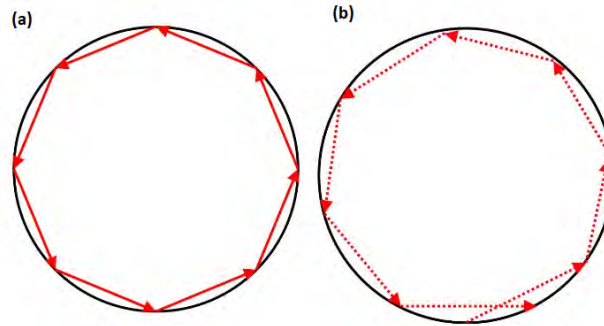
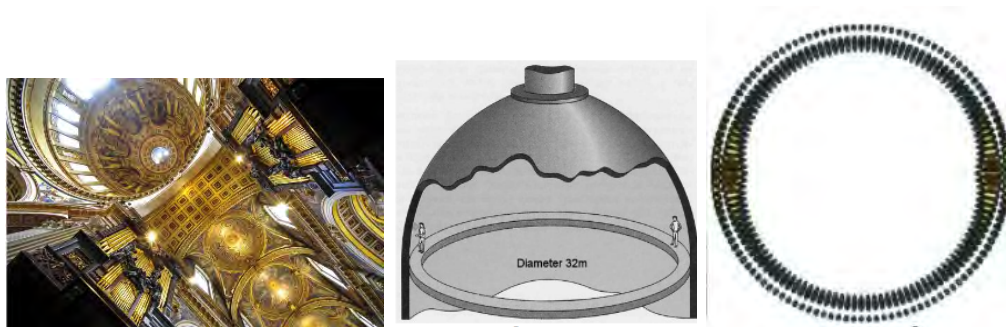


Figura 3.1: *WGM* en resonancia (a) y fuera de resonancia (b) en el límite de la geometría óptica.

El término de Whispering Gallery Modes fue usado por primera vez por Lord Rayleigh en el siglo XIX para describir el fenómeno que ocurría en la cúpula de la catedral San Paul en Londres. Él se dio cuenta de este fenómeno cuando en un extremo del cúpula alguien silbó y él, estando al otro extremo de la cúpula, sintió el silbido tan fuerte como si se hubiera originado al justo a un lado de él. Lord Rayleigh se dio cuenta que el sonido parecía “pegarse” a la superficie propagándose por dentro estrechamente a la pared cóncava, como se ilustra en la figura 3.2. En el aire la intensidad del sonido decrece proporcionalmente al cuadrado de la distancia desde la fuente, mientras que en la superficie de la cavidad, la intensidad del sonido decrece directamente proporcional a la distancia de la fuente, es decir, mucho mas lento que en el vacío, por ende, se puede escuchar mucho más fuerte a una larga distancia [31].



(a) Cúpula de la Catedral de San Pablo vista desde abajo. (b) Esquema de cómo Lord Rayleigh encontró los Modos de Galería. (c) Perfil del fenómeno de los Modos de Galería propagándose por las paredes de la cúpula

Figura 3.2: Origen de los Modos de Galería Susurrante

A los inicios del siglo XX, Rayleigh se percató que existen ondas electromagnéticas en esferas dieléctricas que pueden tener casi el mismo comportamiendo que las ondas de galería

susurrante acústicas. Pero esto no apareció hasta el año 1990, cuando se iniciaron aplicaciones en la óptica. Actualmente este campo de investigación es muy activo y de bastante interés por la combinación entre los factores de calidad, pequeños modos de volumen, y tamaños miniaturizados, utilizándose para aplicaciones ópticas, telecomunicaciones, fabricación de chips integrados [32, 33] [33], esparcimiento estimulado de Brillouin [34], entre otros [35].

Para el acoplamiento de la luz en el microresonador, es necesario destacar que el índice de refracción del material en donde se soportan los WGM debe ser mayor al índice de refracción del medio (del entorno) generando el fenómeno de reflexión total interna. La reflexión total interna ocurre cuando una onda que se propaga incide sobre un medio, a un ángulo específico (llamado ángulo crítico) y si el índice de refracción del medio de propagación de la onda es mayor a que del medio de incidencia, entonces la onda no pasará a través de este y será totalmente reflejado, como se muestra en la figura 3.3 .

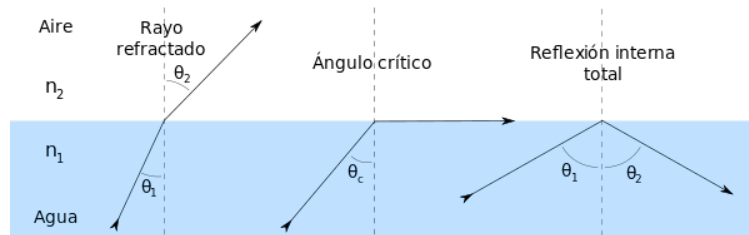


Figura 3.3: Reflexión total interna para una interface agua-aire.

Para una interfaz aire-sílice para el caso de microresonadores, la consideración importante es el cambio de índice de refracción: el índice de refracción del aire ( $n_1$ ) debe ser menor al del sílice ( $n_2$ ), produciendo la reflexión total interna en la cavidad, como se muestra en la figura 3.4.

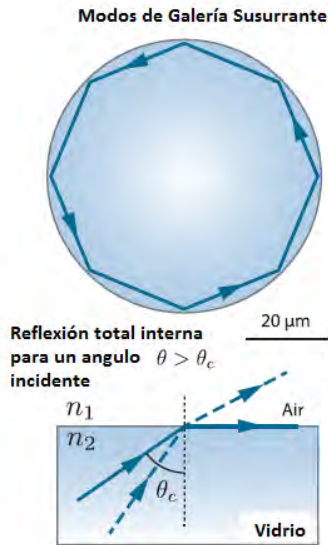


Figura 3.4: WGM soportados por reflexión total interna [5]

Para esta tesis, los microresonadores fabricados son de tipo polímero, donde las microestructuras están recubiertas por polímeros  $\pi$ -conjugados.

Materiales de este tipo utilizados como revestimiento en microcavidades semiconductoras han sido atractivo gracias a sus sobresalientes propiedades ópticas. Varias técnicas se han utilizado para esto, como deposición química a vapor a baja presión (LPCVD, por sus siglas en inglés) o por *dip coating*. Uno de los mayores problemas en estos recubrimientos es la homogeneidad en las películas que se forman sobre la microestructura. En general, el recubrimiento se puede dividir en dos categorías de acuerdo al índice de refracción: el contraste de índice de refracción dentro de la microcavidad (llamaremos núcleo) y fuera de ella. Si el índice de refracción del recubrimiento es menor, protege de perturbaciones que se puedan generar en el ambiente, pero a su vez limita la eficiencia del acoplamiento aire-capa y capa-núcleo. En cambio, si el índice de refracción del recubrimiento es mayor que la de la microcavidad, los WGM son soportados en la superficie. Un claro ejemplo, es cuando se utilizan microesferas de sílice que tienen un índice de refracción de 1.45 y un recubrimiento de polímeros  $\pi$ -conjugados, los cuales poseen un índice de refracción entre 1.6 y 1.7 [6], como se muestra en la figura 3.5.



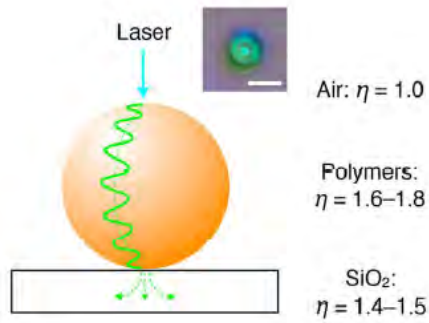


Figura 3.5: Diagrama de bombeo a una microesfera con la diferencia de índices de refracción entre el sílice y el polímero [6].

Grandes valores para el índice de refracción en el recubrimiento, promueve una estabilidad térmica así como un bajo factor  $Q$ , a diferencia de lo que sucede en las microcavidades que no lo están, ya que al estar recubiertas, existe una mayor absorción y esparcimiento en el recubrimiento. Si se logra obtener una superficie homogénea, las microesferas recubiertas pueden alcanzar factores de calidad al orden de  $10^7$  a  $10^8$  con umbrales menores a los  $200nW$  [36].

### 3.1. Caracterización de los WGM en microcavidades y microláseres.

Consideremos WGM en 2D en una microcavidad, la luz es confinada por una reflexión total interna múltiple (TIR por sus siglas en inglés) cerca en el borde de la estructura circular, como se muestra en la figura 3.6

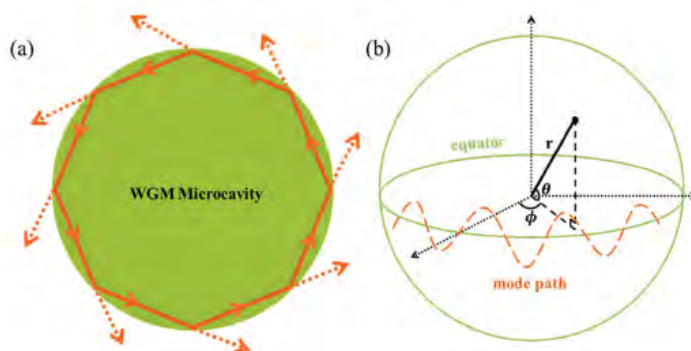


Figura 3.6: Diagrama de WGM en (a) 2D y (b) 3D en coordenadas esféricas [7]

Supongamos que las pérdidas del sistema ocurren después de que la luz viaja al menos una vuelta. Para que exista la emisión resonante, se debe cumplir que la longitud del camino óptico coincide con un múltiplo entero de la emisión de la longitud de onda. Como primera aproximación, se sigue la siguiente ecuación:

$$m\lambda = Ln_{eff} \quad (3.1)$$

donde  $m$  es el modo angular,  $\lambda$  la longitud de onda de la longitud de onda en el vacío,  $L$  es el perímetro de la circunferencia de la microcavidad y  $n_{eff}$  es el índice de refracción. Estos modos son llamados Modos de Galería Susurrante, y la ecuación 3.1 es la ecuación fundamental de los modos resonantes en microcavidades. Los WGM en microcavidades pueden confinar modos eléctricos transversales (TE) y modos magnéticos transversales (TM). Lam y colaboradores desarrollaron una gama de fórmulas por aproximaciones numéricas de las resonancias. La fórmula en la forma de longitudes de onda resonante en función del radio de la cavidad ( $R$ ), índice de refracción ( $n_1$ ), índice de refracción del ambiente ( $n_2$ ), modo radial  $r$  y modo angular  $m$ , la cual generalmente está dada por [31, 36]:

$$\lambda^{-1}(R, n_1, n_r, r, m) = \left[ \begin{array}{c} m + \frac{1}{2} + 2^{-\frac{1}{3}}\alpha(r)(m + \frac{1}{2})^{\frac{1}{3}} \\ -\frac{L}{(n_r^2-1)^{\frac{1}{2}}} + \frac{3}{10}2^{-\frac{2}{3}}\alpha^2(r)(m + \frac{1}{2})^{\frac{1}{3}} \\ -2^{-\frac{2}{3}}(n_r^2 - \frac{2}{3}L^2) + \frac{\alpha(r)(m+\frac{1}{2})^{-\frac{2}{3}}}{(n_r^2-1)^{\frac{3}{2}}} \end{array} \right] \frac{1}{2\pi R n_1} \quad (3.2)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda resonante y  $n_r = \frac{n_1}{n_2}L$  para modos TE y  $L = \frac{1}{n_r}$  para modos TM, los cuales es el coeficiente de polarización característica,  $\alpha(r)$  es la solución para la función de Airy que es igual a 2,338 si  $r = 1$ . La ecuación 3.2 puede ser trabajada con más exactitud y verídico en comparación a la ecuación 3.1. Por manipulación algebraica, sustitución y aproximación son utilizados para derivar la ecuación 3.2 a estos modos TE y TM. Para simplificar, consideraremos que el material circundante es aire ( $n_2 = 1$ ). Mientras tanto, solo los modos fundamentales ( $r = 1$ ) son considerados ya que ellos son frecuentemente observados en experimentos [37, 38]. Sustituyendo  $L = n_r$  y  $\alpha(r) = 2,338$  en la ecuación 3.2 obtenemos:

$$\lambda_{TE} = \frac{2\pi R n_1}{m + 1,856m^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{1}{2} - \frac{n_1}{\sqrt{n_1^2 - 1}}\right)} \quad (3.3)$$

de la misma forma, podemos obtener la longitud de onda de los modos de resonancia TM:

$$\lambda_{TM} = \frac{2\pi R n_1}{m + 1,856m^{\frac{1}{3}} + \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{n_1 \sqrt{n_1^2 - 1}}\right)} \quad (3.4)$$

donde  $R$  es el radio de la microcavidad. Cabe señalar que el número modal angular  $m$  se asume que debe ser más grande que los términos  $(m + \frac{1}{2})^{-\frac{1}{3}}$  y  $(m + \frac{1}{2})^{-\frac{2}{3}}$  para que estos sean despreciables. Por lo tanto, las ecuaciones 3.3 y 3.4 son expresiones explícitas para los modos circundantes resonantes (TE y TM) en el aire. El requisito para que se formen los WGM es que  $n_1 > 1$ , y que la luz sea confinada por reflexión total interna. Entonces,  $\frac{n_1}{\sqrt{n_1^2 - 1}}$  es más grande que  $\frac{1}{n_1 \sqrt{n_1^2 - 1}}$  y las longitudes de onda de los modos de resonancia TE son más grandes que las longitudes de onda de los modos TM en el mismo modo angular  $m$ . Los rayos rectos mostrados en el diagrama de la figura 3.6(a) es aplicado en un análisis en 2D. Pero para el caso en 3D (como en una microesfera) los modos de resonancia exhiben un camino en zigzag lo largo de la sección transversal circular. Bajo estas circunstancias, los WGM pueden ser caracterizados con ecuaciones características, los cuales revelan la distribución de la intensidad del campo dentro de los WGM en una microesfera en 3D. Para comprender este caso, comenzaremos con la ecuación de la luz propagándose en un material dieléctrico. Considerando que la densidad de carga libre y la densidad de corriente igual a cero, tenemos las siguientes ecuaciones de Maxwell:

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.5)$$

$$\nabla \cdot \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad (3.6)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c} \partial_t \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (3.7)$$

$$\nabla \times \vec{B}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{c^2} \partial_t \epsilon \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (3.8)$$

donde  $\vec{E}$  es el campo eléctrico,  $\vec{B}$  es el campo magnético,  $\vec{r}$  es el vector espacial,  $t$  es el tiempo y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica. El campo eléctrico puede ser expresado de la siguiente forma:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{i(k \cdot r - \omega t)} \quad (3.9)$$

Sustituyendo la ecuación 3.8 en la ecuación 3.7 y calcular el rotacional a ambos lados de la ecuación 3.7:

$$\nabla \times \nabla \times E(r, t) = \frac{n^2}{c^2} \partial_t^2 E(r, t) \quad (3.10)$$

sustituyendo la ecuación 3.9 en la ecuación 3.10, la ecuación de onda puede ser simplificada a :

$$\nabla^2 E(r, t) = -k^2 E(r, t) \quad (3.11)$$

donde  $k$  es el número de onda que está relacionado con el índice de refracción  $n$  y frecuencia angular  $\omega$  mediante a la relación:

$$k = n \frac{\omega}{c} \quad (3.12)$$

Como se dijo anteriormente, los WGM se pueden obtener en diferentes microestructuras, como microesferas, microdiscos, microtoroides, microanillos. Para simplificar el problema, consideraremos las estructuras esféricas. Las características ópticas en una esfera dieléctrica han sido estudiadas durante un largo período. La teoría de Lorentz-Mie describe el esparcimiento como la resonancia de una onda plana en una microesfera homogénea, el cual explica fenómenos naturales como el arcoíris o el color del cielo. Considerando el operador Laplaciano en coordenadas esféricas:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \phi} \frac{\partial}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2 \sin \phi} \frac{\partial}{\partial \phi} \left( \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \quad (3.13)$$

donde  $\theta$ ,  $r$  y  $\phi$  son variables de las coordenadas esféricas, como se muestra en la figura 3.6(b).

Los componentes de las amplitudes para cada campo eléctrico ( $A(E)$ ) y magnético ( $A(B)$ ) dentro de la esfera pueden ser expresados por una combinación de la función esférica de la función de Bessel de primer tipo  $j_m(x)$  y del polinomio de Legendre  $P_m^l(x)$ , donde  $m$  y  $l$  son los modos angulares y azimutales respectivamente [36]:

$$\begin{bmatrix} A(E)_r^{in} \\ A(E)_\theta^{in} \\ A(E)_\phi^{in} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} a_r \\ a_\theta \\ a_\phi \end{pmatrix} j_m(k_{in}r) P_m^l(\cos \theta) e^{il\phi} \quad (3.14)$$

$$\begin{bmatrix} A(B)_r^{in} \\ A(B)_\theta^{in} \\ A(B)_\phi^{in} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} b_r \\ b_\theta \\ b_\phi \end{pmatrix} j_m(k_{in}r) P_m^l(\cos \theta) e^{il\phi} \quad (3.15)$$

Donde  $a$  y  $b$  son coeficientes y  $k_{in}$  es el número de onda dentro de la cavidad. La reflexión total interna dentro de la microsfera no es ideal: existe pérdida de energía debido a la curvatura del borde. El campo evanescente fuera de la esfera puede describirse introduciendo la función de Hankel de primer tipo  $h_{mx}(x)$  [36, 39]

$$\begin{bmatrix} A(E)_r^{out} \\ A(E)_\theta^{out} \\ A(E)_\phi^{out} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} x_r \\ x_\theta \\ x_\phi \end{pmatrix} h_m(k_{out}r) P_m^l(\cos \theta) e^{il\phi} \quad (3.16)$$

$$\begin{bmatrix} A(B)_r^{out} \\ A(B)_\theta^{out} \\ A(B)_\phi^{out} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \Upsilon_r \\ \Upsilon_\theta \\ \Upsilon_\phi \end{pmatrix} h_m(k_{out}r) P_m^l(\cos \theta) e^{il\phi} \quad (3.17)$$

donde  $x$  y  $\Upsilon$  son coeficientes y  $k_{out}$  es el número de onda fuera de la microcavidad.

Las condiciones de frontera para los modos TE son:

$$\begin{cases} A(E)_\theta^{in} = A(E)_\theta^{out}, A(E)_\phi^{in} = A(E)_\phi^{out} \\ A(B)_\theta^{in} = A(B)_\theta^{out}, A(B)_\phi^{in} = A(B)_\phi^{out} \\ A(E)_r^{in} = A(E)_r^{out} = 0 \end{cases} \quad (3.18)$$

y las condiciones de frontera para los modos TM son:

$$\begin{cases} A(E)_\theta^{in} = A(E)_\theta^{out}, A(E)_\phi^{in} = A(E)_\phi^{out} \\ A(B)_\theta^{in} = A(B)_\theta^{out}, A(B)_\phi^{in} = A(B)_\phi^{out} \\ A(B)_r^{in} = A(B)_r^{out} = 0 \end{cases} \quad (3.19)$$

sustituyendo las ecuaciones 3.14, 3.15, 3.16, 3.17 en la ecuación 3.18 y 3.19 se obtienen las ecuaciones características para los modos en una microcavidad esférica [36]:

$$TE : H'_m(k_{out}R)J_m(k_{in}R) = nJ'_m(k_{in}R)H_m(k_{out}R) \quad (3.20)$$

$$TM : nH'_m(k_{out}R)J_m(k_{in}R) = J'_m(k_{in}R)H_m(k_{out}R) \quad (3.21)$$

Donde  $H_m(x) = xh_m(x)$ ,  $J_m(x) = xj_m(x)$ , y  $R$  es el radio de la microesfera.

Similares aproximaciones se pueden trabajar para encontrar los WGM en diferentes sistemas de coordenadas [7].

## 3.2. Parámetros de la microcavidad

El espectro de frecuencias depende crucialmente de la geometría del resonador, es adecuado definir los *parámetros del resonador*, los cuales son cantidades que cuantifican diferentes aspectos de las cavidades [31].

### 3.2.1. Factor de calidad.

Ya se describió que el factor de calidad es una de las más importantes cantidades que describen el funcionamiento de cualquier resonador (en resonancia). En cavidades, el factor de calidad es la relación que existe entre la energía almacenada dentro de la cavidad con la energía disipada; mientras mayor sea ésta última, el factor de calidad es menor. Este parámetro puede ser definido como [11]:

$$Q = \omega_0 \tau \quad (3.22)$$

donde  $\omega_0 = 2\pi\nu_0$  es la frecuencia angular y  $\nu_0$  es la frecuencia de resonancia,  $\tau$  es el tiempo requerido para que la intensidad del campo decaiga por un factor de  $e^{-1}$  y  $\Delta\omega_{FWHM} = \tau^{-1}$  es el FWHM del pico de resonancia.

En muchas aplicaciones, es requerido un gran factor  $Q$ . Un microresonador con un factor  $Q$  sobre  $10^3$  a  $10^6$  tienen un alto factor  $Q$ , los que están sobre  $10^7$  se dice que su factor  $Q$  es *ultra alto*.

### 3.2.2. Mecanismo de pérdida

El factor de calidad intrínseco  $Q_{int}$  (por ejemplo el de un resonador esférico) tiene contribución debido a las pérdidas por los varios procesos, descrito por [36]:

$$Q_{int}^{-1} = Q_{mat}^{-1} + Q_{surf}^{-1} + Q_{scatt}^{-1} + Q_{bend}^{-1} \quad (3.23)$$

Donde  $Q_{mat}$  es la contribución al factor de calidad debido a la absorción del material, la cual depende de la longitud de onda de resonancia, el índice de refracción de la microcavidad  $n$ , y del coeficiente de absorción lineal del material:

$$Q_{mat} = \frac{2\pi n}{\lambda\alpha} \quad (3.24)$$

$Q_{surf}$  es la contribución al factor de calidad debido a las pérdidas en la superficie (dado al recubrimiento o absorción del material).  $Q_{scatt}$  es la contribución al factor de calidad debido a las pérdidas por *scattering*, el cual está dada principalmente por la superficie homogénea inducida por el esparcimiento de Rayleigh durante la resonancia circulante, y está dada por

la expresión:

$$Q_{scatt} = \frac{\lambda^2 R}{\pi^2 \sigma_{rms}^2 B} \quad (3.25)$$

donde  $B$  es la longitud de correlación o longitud de inhomogeneidad,  $\sigma_{rms}$  es el tamaño de media cuadrática y  $R$  es el radio de la microcavidad. De esta expresión se determina que para radios mayores, entonces las pérdidas por esparcimiento son mayores, disminuyendo la calidad de la microcavidad y  $Q_{bend}$  es la contribución al factor de calidad debido a las pérdidas por las curvas (pérdidas por radiación).

### 3.2.3. Fineza

La fineza del microresonador es otro parámetro importante. Esta se define como la razón entre el rango espectral  $\Delta\nu_{FSR} = \frac{\Delta\omega_{FSR}}{2\pi}$  (el espacio entre las frecuencias de resonancia) y el  $FWHM$  de las resonancias.

Mientras el rango espectral nos indica la distancia entre los picos de resonancia en términos absolutos, la fineza del resonador nos indica la distancia entre los picos de resonancia en términos de ancho de banda  $FWHM$  entre dos picos de resonancia consecutivos:

$$F = \frac{\Delta\omega_{FSR}}{\Delta\omega_{FWHM}} = Q \frac{\Delta\omega_{FWHM}}{\omega_0} < Q \quad (3.26)$$

### 3.2.4. Rango espectral libre

El rango espectral libre, (FSR, por sus siglas en inglés) está definido como la diferencia entre dos número de modos angulares adyacentes  $m$  y  $m_1$ . En una microcavidad, tenemos la siguiente ecuación para modos fundamentales:

$$2n\pi R = m\lambda_m = (m-1)\lambda_{m-1} = (m-1)(\lambda_m + \Delta\lambda) \quad (3.27)$$

Esto indica que para cavidades mas pequeñas, obtenemos un rango espectral mas grande.

### 3.2.5. Modos de volumen

Los modos de volumen  $V$  indican la localización del campo electromagnético dentro de una microcavidad con WGM, y está definida por la razón entre la energía electromagnética



almacenada ( $E_T$ ) en un modo deseado y la máxima densidad de la energía electromagnética ( $E_{mx}$ ).

$$V = \frac{E_T}{E_{mx}} \quad (3.28)$$

Este parámetro es importante para los microláseres ya que las razones de emisión espontánea y estimuladas son proporcionales a  $V^{-1}$  y el umbral de láseo es proporcional a  $V$  [7]. Los WGM en microcavidades usualmente se soportan para pequeños modos de volumen, por lo cual obtener modos de volumen pequeños es deseable.

### 3.2.6. Umbral de bombeo

El umbral de bombeo define la potencia mínima necesaria para obtener láseo o ganancia óptica, siendo un factor de caracterización importante. Sin embargo, este umbral de láseo dependerá del factor de calidad de la microcavidad y de los materiales utilizados, ya que esto varía dependiendo de la forma y la configuración del bombeo a la microcavidad. En general para relativamente altos  $Q$  y grandes densidades de energía, se pueden obtener umbrales de bombeo en niveles de  $\mu J$  y  $nJ$  [40, 41].

# Capítulo 4

## Polímeros pi-conjugados.

Para esta tesis, se requiere fabricar microcavidades ópticas utilizando polímeros como medio activo. Esto es, las microcavidades de  $SiO_2$  son recubiertas con polímeros pi-conjugados, creándose una película de polímero sobre la microestructura, donde los WGM son soportados. Una ventaja de utilizar polímeros como medio activo, es el bajo costo de fabricación y sus buenas propiedades ópticas no lineales, mecánicas y térmicas.

En esta sección, se analiza el tipo de polímeros utilizados para esta tesis, los cuales tienen como característica principal, ser polímeros pi-conjugados. Los científicos Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa y Alan G. MacDiarmid ganaron el premio Nobel en Química por el descubrimiento y desarrollo de los polímeros conductores, premio debido al estudio de la conductividad de materiales aislantes que se transformaban en materiales conductores después de ser dopados. Este descubrimiento dio paso al estudio de polímeros conductores en general, y de manera particular en polímeros con alta conjugación, y por tanto con alta capacidad para generar efectos ópticos no lineales [42].

### 4.1. Estructura de los polímeros pi-conjugados

Para comprender la teoría de polímeros pi-conjugados, es importante destacar la formación de enlaces dobles de carbono.

La estructura electrónica del carbono está presente en dos tipos diferentes de “hibridación” del átomo. Al hablar de “hibridación” nos referimos a la interacción de orbitales atómicos dentro de un átomo para formar nuevos orbitales. Una de estas formas es la de la hibridación  $sp^3$  que se muestra en la figura 4.1 [43, 44]:

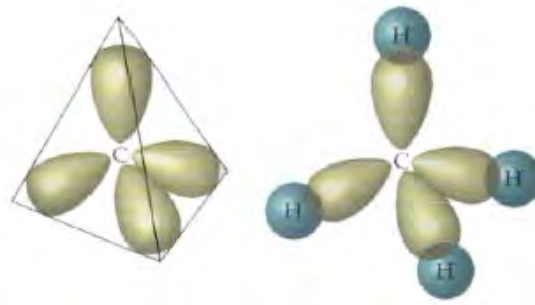


Figura 4.1: La hibridación  $sp^3$  del átomo de carbono tiene la forma de una pirámide tetragonal.

Cuando se combinan dos átomos de carbono para formar una molécula de metano con hibridación  $sp^3$  se obtiene un enlace  $\sigma$  como se muestra en la siguiente figura:

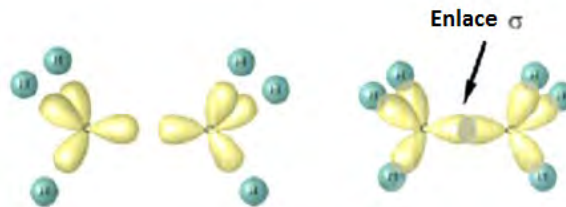


Figura 4.2: Enlace  $\sigma$  obtenido por la combinación de dos átomos de carbono con hibridación  $sp^3$ .

El enlace sigma, es el tipo mas fuerte (con mayor estabilidad) de enlace químico covalente, el cual se forma por hibridación de orbitales atómicos. Este enlace, puede formarse como producto de la hibridación de dos orbitales **s**, un orbital **s** y uno **p**, o dos orbitales **p** que se hibridan lateralmente.

La otra forma del carbono es la hibridación  $sp^2$ , donde el átomo tiene una forma trivalente plana. Cuando el orbital  $p$  de la hibridación  $sp^2$  está suficientemente cerca del otro orbital  $p$  del átomo de carbono, estos se traslapan, los electrones se aparean y forman un enlace covalente adicional denominado **enlace**  $\pi$ . Un enlace  $\pi$  y uno  $\sigma$  al mismo tiempo es un enlace doble, como se muestra en la figura 4.3 [45]:

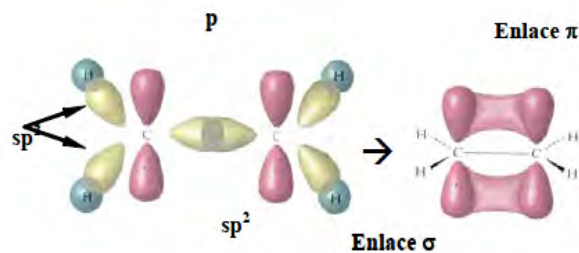


Figura 4.3: Etileno a partir de dos átomos de carbono  $sp^2$ . Debido a que sus orbitales  $p$  están cerca se traslapan formando un enlace  $\pi$ .

Los polímeros conjugados son largas cadenas de carbono que presentan enlaces simples y dobles alternados a lo largo de su columna vertebral. El polímero conjugado mas simple es el poli-acetileno, cuya estructura se muestra en la figura 4.4.



Figura 4.4: Estructura conjugada del poli-acetileno

Estos polímeros tienen una característica principal: ser semiconductores si se dopan químicamente. Se ha comprobado que en películas nanométricas preparadas con polímeros conjugados son excelentes materiales electroluminiscentes, lo que es de mucho interes para la industria electrónica. Algunos ejemplos de polímeros conductores se muestra en la figura 4.5

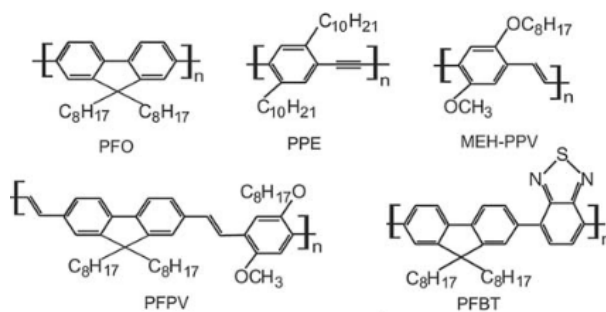


Figura 4.5: Estructura química de algunos ejemplos de polímeros conjugados.

Lo importante es conocer qué es lo que hace que un polímero conjugado sea conductor y que tenga la posibilidad luminiscente. La respuesta a esto se debe a que depende de su

estructura electrónica. Al igual que en los metales, los orbitales de los átomos se sobreponen con los orbitales equivalentes de sus átomos vecinos, formando orbitales moleculares. En los polímeros conjugados los orbitales se sobreponen de acuerdo a la estructura molecular del polímero. Esto produce que la mayoría de los casos se comporten como semiconductores, sólo en la dirección de la cadena polimérica [46].

Por lo tanto, los polímeros conjugados son semiconductores debido a que sus electrones- $\pi$  se encuentran deslocalizados a lo largo de la cadena como una nube de electrones, la cual se presenta por el traslape de orbitales  $p_z$ , como lo indica la figura 4.6.

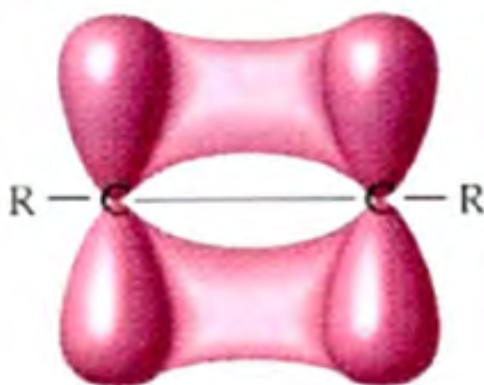


Figura 4.6: El traslape de orbitales  $p_z$  produce deslocalización de electrones- $\pi$ .

El solapamiento enlazante de estos orbitales  $p_z$  da lugar a una serie de estados electrónicos moleculares ocupados, al cual nos referiremos como una *banda de valencia* (BV), de lo contrario, se genera un estado electrónico molecular de orbitales moleculares desocupados, denominado *banda de conducción* (BC). La diferencia energética entre el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) y el orbital desocupado de menor energía (LUMO) se denomina  $E_g$ , lo cual se ilustra en la figura 4.7.



Figura 4.7: Imagen general de bandas de un aislante, semiconductor y metal y la comparación de la conductividad de los polimeros conjugados de esos materiales.

Si en una cadena conjugada se presentan elementos **aromáticos**, la deslocalización continúa a través de ellos, debido a que también presenta una deslocalización llamada resonancia [47]. Dado a que los polímeros pi-conjugados son de alta conjugación, esto es, tiene una gran deslocalización electrónica, implica que son materiales de alta no linealidad, obteniendo un gran coeficiente de susceptibilidad de tercer orden, facilitando la observación de fenómenos ópticos no lineales. Si se combinan materiales de alta no linealidad y microestructuras que amplifiquen la intensidad del campo electromagnético, la polarización de tercer orden será optimizada y estos fenómenos pueden ser observados más fácilmente.

## 4.2. Caracterización de los polímeros

Para cumplir con el objetivo de esta tesis, es muy importante conocer las propiedades y las diferentes técnicas para la caracterización de los polímeros conjugados que se van a trabajar; como índice de refracción, absorbancia, eficiencia cuántica, espectros de emisión, entre otros [48].

### 4.2.1. Emisión y absorción

La **absorción** de la radiación electromagnética es el proceso por el cual dicha radiación es captada por la materia. Todos los materiales son capaces de absorber en algún intervalo de frecuencia [49].

La espectroscopía de absorción consiste en técnicas que miden la absorción de una radiación sobre una muestra (en función de la longitud de onda) dado a la interacción con

la materia. El espectro de absorción de un material es la fracción de la radiación incidente absorbida por éste, sobre un rango de frecuencias, el cual está determinado primordialmente por la composición atómica y molecular del materia.

En óptica, existe una relación entre la absorción de la luz con las propiedades del material atravesado, la que está modelada por la ley de **Beer-Lambert**, la cual relaciona la intensidad de la luz entrante en un medio con la intensidad saliente después de que en dicho medio se produzca absorción, definida por la siguiente relación:

$$T = 10^{-A} = e^{-\alpha L} \quad (4.1)$$

donde  $T$  es la transmitancia, la cual es la fracción de luz incidente que pasa a través de una muestra a una longitud de onda específica,  $I_1$  e  $I_0$  son la intensidad de la luz saliente y entrante de la muestra, respectivamente,  $\alpha$  (en unidades de  $cm^{-1}$ ) es el coeficiente de absorción y  $A$  la absorbancia.

Para esta tesis, es necesario determinar el espectro de absorción. Obteniendo la absorbancia de la muestra, se puede calcular el coeficiente de absorción y establecer una comparación entre el comportamiento de los polímeros en sólido y en solución. Para el caso de polímeros en sólido, la relación está determinada por una derivación de la ecuación 4.1:

$$\alpha = \frac{2,3A}{L} \quad (4.2)$$

donde  $A$  es la absorbancia y  $L$  es el grosor de la película de polímero, la cual usualmente de expresa en  $cm$ .

Para el caso de polímeros en solución, es necesario determinar el espectro de absorción, absortividad molar  $\varepsilon$ , donde  $A$  es la absorbancia,  $l$  distancia por la que atraviesa la luz (en  $cm$ ) y  $c$  la concentración molar:

$$\varepsilon = \frac{A}{cl} \quad (4.3)$$

En la espectroscopia molecular, un diagrama de Jablonski es un esquema que ilustra los estados electrónicos de una molécula y sus transiciones entre ellas. Permite visualizar los

procesos que ocurren en una molécula asociados a la irradiación con luz: absorción fotónica y excitación del estado fundamental  $S_0$  a un nivel energético electrónico, vibracional o rotacional superior ( $S^*$ ) y recuperación del estado fundamental a través de diferentes estados electrónicos (singletes  $S1$  y tripletes  $T1$ ). Estos estados están ordenados por energía y agrupados por “multiplicidad de spin”. Las transiciones no radiativas están indicadas por flechas onduladas y las transiciones radiativas por flechas rectas, como se indica en la figura 4.8. Los estados base de cada estado electrónico y los estados vibracionales están indicados con líneas horizontales gruesas y delgadas respectivamente.

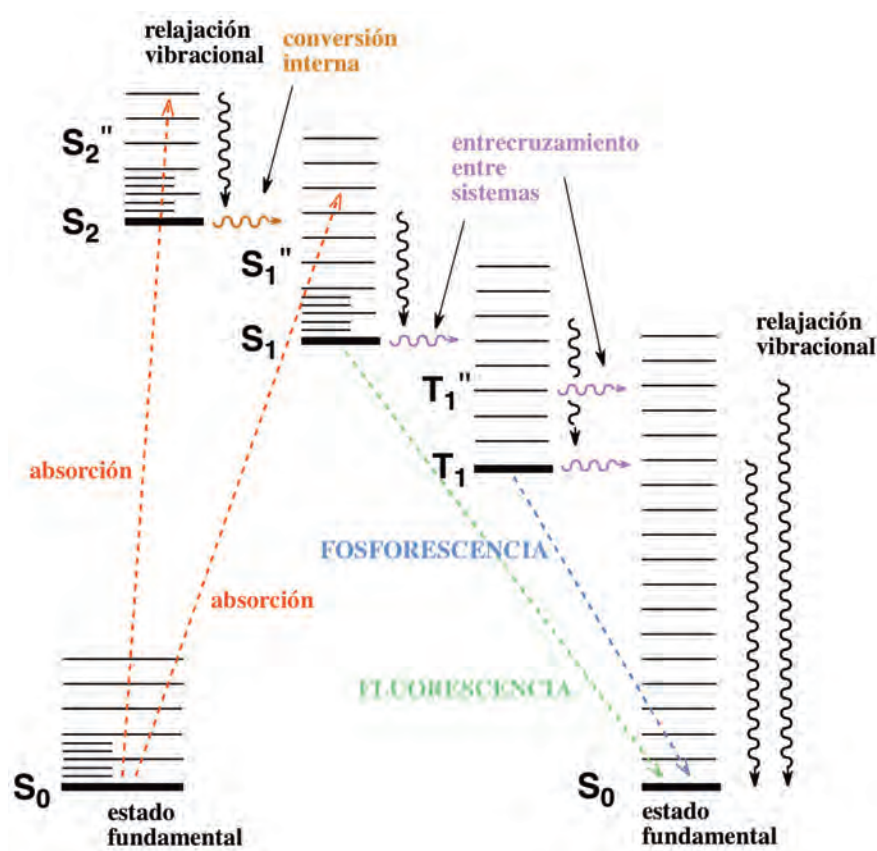


Figura 4.8: Diagrama de Jablonski [8]

La existencia de los procesos no-radiativos hacen que no toda la radiación absorbida sea emitida.

### Corrimiento de Stokes

El corrimiento de Stokes es la diferencia en longitud de onda (o en frecuencia) entre las posiciones de los respectivos máximos de los espectros de absorción y emisión de la



misma transición electrónica, la cual se ilustra en la figura 4.9. Cuando una molécula absorbe un fotón, ésta gana energía y se lleva a un estado excitado; posteriormente, entra a un estado de relajación, emitiendo un fotón. Cuando el fotón emitido tiene menor energía que el fotón absorbido, esta diferencia de energía se denomina como Corrimiento de Stokes. Este corrimiento es resultado de la relajación vibracional [50]. La absorción y la emisión de la energía son característicos de la estructura molecular de la muestra [51].

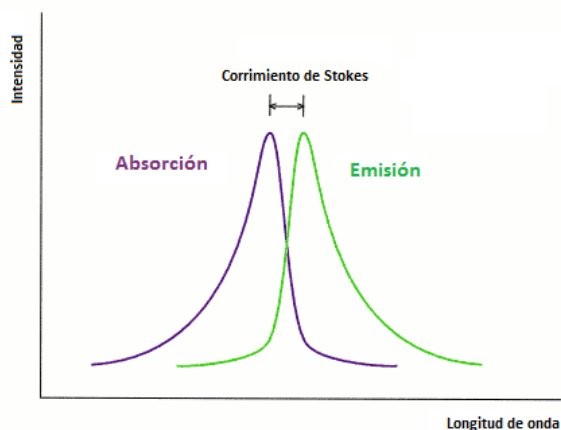


Figura 4.9: Diagrama del corrimiento entre el espectro de emisión y absorción de una misma molécula.

#### 4.2.2. Índice de refracción en polímeros

Para esta tesis es importante determinar el índice de refracción de los polímeros para el acoplamiento del campo electromagnético en la interfase polímero-superficie de la microesfera. Por ello, determinaremos el índice de refracción a través del proceso de elipsometría [52].

##### Elipsometría

La elipsometría mide el cambio en la polarización de la luz reflejada o transmitida en un material. El cambio de polarización está representado como una amplitud  $\psi$  y la diferencia de fase como  $\Delta$ . La respuesta del medio depende de las propiedades ópticas y grosor del material. La elipsometría es utilizada para determinar grosor de películas, constantes ópticas (como índices de refracción) y otras propiedades de los materiales asociados al cambio de la respuesta óptica. El uso de esta técnica se basa en cómo las componentes  $p$  y  $s$  del campo eléctrico que inciden sobre la muestra, cambian en la reflexión o transmisión debido

a la respuesta del material. Una polarización conocida es reflejada o transmitida desde la muestra y la polarización de salida es la que se mide. El cambio en la polarización es la medida del elipsómetro, la cual comúnmente se escribe como :

$$\rho = \tan(\psi)e^{i\Delta} \quad (4.4)$$

La forma en la que se mide por elipsometría se muestra en la figura 4.10. El haz incidente está linealmente polarizado . La luz reflejada experimenta cambios de fase y amplitud para ambas componentes en la polarización, y la elipsometría es la encargada de medir estos cambios.

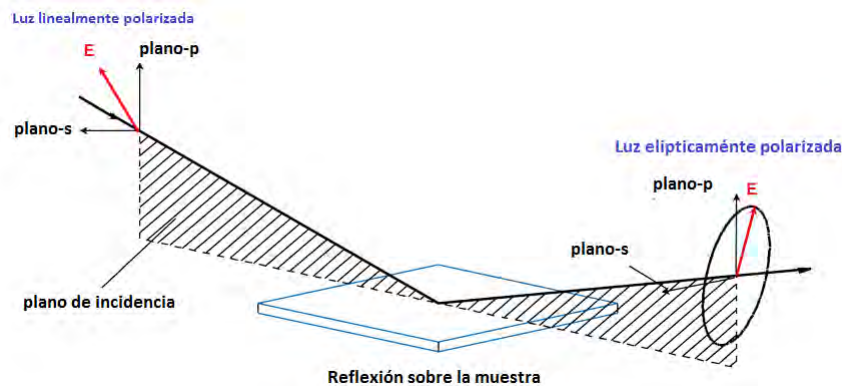


Figura 4.10: Diagrama de la medición por elipsometría.

Los principales elementos que se utilizan para un elipsómetro son: una fuente de luz, un generador de polarización, una muestra, un analizador de polarización y un detector, como se observa en la figura 4.11. El generador de polarización y el analizador están contruidos con componentes ópticos que manipulan la polarización (polarizadores, compensadores, moduladores de fase). Comúnmente los elipsómetros incluyen un analizador giratorio (RAE), polarizador giratorio (RPE), compensador giratorio (RCE) y un modulador de fase (PME).

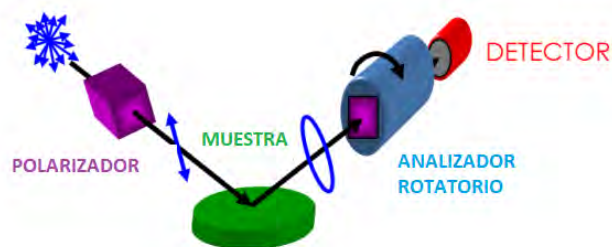


Figura 4.11: Partes de un elipsómetro.

La Fuente de luz produce una luz no polarizada la cual entra al polarizador. El polarizador permite que pase solamente una componente del campo electromagnético. El eje del polarizador es orientado entre los planos  $s$  y  $p$ , tales que ambos lleguen a la muestra. La polarización lineal de la luz se refleja desde la superficie de la muestra, y se transforma en una polarización elíptica, viajando a través del polarizador giratorio. La cantidad de luz permitida al pasar dependerá de la orientación relativa del polarizador al campo eléctrico de la “elipse” que viene desde la muestra. EL detector convierte la luz en señal eléctrica para determinar la polarización reflejada. Esta información es comparada con la polarización de entrada para determinar los cambios causados por la reflexión de la muestra.

### 4.2.3. Eficiencia cuántica de la fluorescencia.

Para determinar qué tan fluorescente es un polímero, es conveniente calcular su eficiencia cuántica.

El rendimiento cuántico es la razón entre el número de fotones emitidos y fotones absorbidos cuando se le incide un campo electromagnético a una muestra:

$$\Phi = \frac{\#F_e}{\#F_a} \quad (4.5)$$

Donde  $F_e$  son fotones emitidos y  $F_a$  fotones absorbidos. Cuando nos referimos a que las eficiencias cuánticas en los materiales son cercanas a la unidad, indicamos que cada fotón absorbido por la muestra es emitido (100% de eficiencia). Para la medición de la eficiencia cuántica, es conveniente utilizar un fluorómetro el cual mide la fluorescencia de una sustancia e identifica absorción de que se encuentran en la muestra [53].

# Capítulo 5

## Procedimiento experimental

En esta sección se describirán los procedimientos realizados para la construcción de los diferentes microresonadores, y los materiales utilizados como medios activos, para generar microláseres a partir de dichos microresonadores.

Para esta tesis se fabricaron diferentes microestructuras de sílice  $SiO_2$  el cual posee un índice de refracción de 1.45. La geometría de éstas fueron microesferas, microgotas y fibras adelgazadas de diferentes diámetros, las cuales fueron recubiertas con diferentes polímeros orgánicos  $\pi$ -conjugados. Los polímeros seleccionados para esta tesis poseen dos propiedades ópticas de interés:

- 1.- Grandes coeficientes de absorción no lineal de dos fotones.
- 2.- Exhiben ganancia óptica.

Combinando estas dos propiedades, se busca obtener microláseres de polímeros excitados con dos fotones. El propósito de generar microresonadores es obtener altos valores de  $Q$  en cavidades resonantes que den lugar a bajos umbrales de laseo.

### 5.1. Polímeros como medio activo.

En esta tesis, para poder obtener fenómenos no lineales y ganancia óptica en las microestructuras, se utilizará un medio activo (polímero) para generar la microcavidad resonante, tal que se logre la formación de los WGM. La diferencia entre los índices de refracción de los polímeros y la microestructura, así como del polímero y el aire, es crucial para la generación de modos de resonancia, gracias al acoplamiento y la reflexión total interna de la onda acoplada.

Para ello, los polímeros  $\pi$ -conjugados son una buena alternativa para la generación de estos fenómenos. Utilizaremos dos nuevos polímeros para esta investigación y un polímero comercial ya bien definido en la literatura: para el primer caso se trata de Poli(arilen oxindol) con segmentos aromáticos, pertenecientes a los grupos de benzotiadazol y benzofenantrodina, los cuales los denominaremos polímeros POH-504 y POH-505 respectivamente, y el polímero comercial MEH-PPV donde su estructura molecular está representada en la figura 5.13.

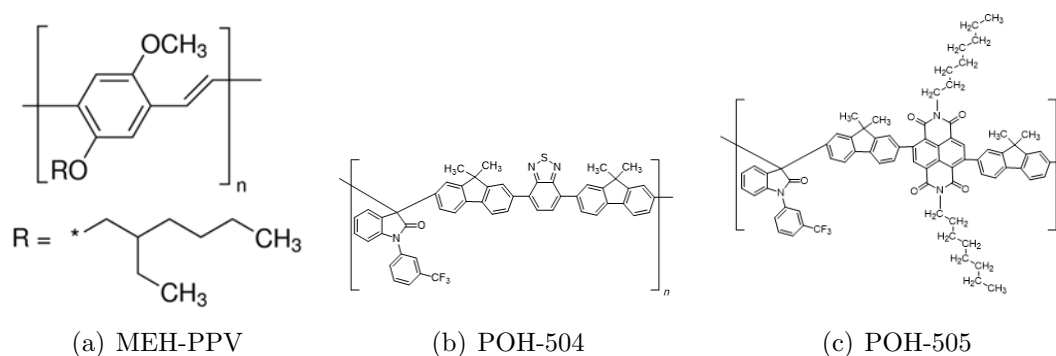


Figura 5.1: Estructuras moleculares de polímeros conjugados

Una diferencia de estos polímeros, es que el POH-504 y POH-505 tienen fragmentos de conjugación cruzada, donde la cadena polimérica se rompe en el grupo colgante, a diferencia del polímero MEH-PPV, que no tiene rompimiento en su cadena.

Estos polímeros tienen altas propiedades fluorescentes (imagen 5.2) mecánicas y térmicas, y tienden a conservar sus propiedades luminiscentes y ópticas no lineales cuando se procesan desde una solución a micro y nanoestructuras sólidas (películas y partículas). [54, 55].

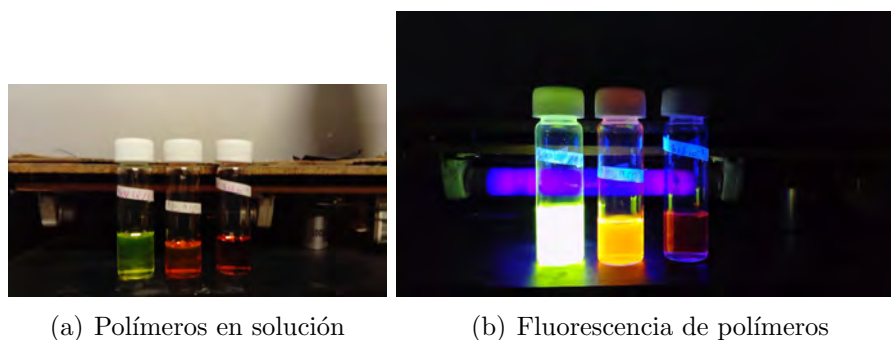


Figura 5.2: Fluorescencia para polímeros MEH-PPV, POH-505, POH-504.

Como se dijo anteriormente, el estudio y caracterización de estos polímeros es muy impor-

tante para determinar su potencial como materiales fotónicos, en particular, para generar efectos no lineales y ganancia óptica en microresonadores. Para determinar sus propiedades ópticas y mecánicas, se fabricaron películas delgadas sobre sustrato de vidrio (para su análisis en sólido) y comparar con las propiedades ópticas en solución.

Para hacer el análisis de la absorbancia, se fabricó una película delgada por el método de *spin-coating* sobre un porta objeto de microscopio. La concentración de la solución para las películas delgadas fueron de  $16\text{mg}/\text{ml}$  cuando se utilizó como solvente cloroformo, y de  $9\text{mg}/\text{ml}$  para solvente tetracloroetano.

Para el cálculo del grosor de la película delgada, se utilizó un perfilómetro marca VEECO, modelo Dektak 6M. Este equipo es utilizado para evaluar superficies, produciendo un registro continuo de la película depositada sobre el sustrato, hasta encontrar un desnivel de la superficie con respecto a una referencia horizontal. Por lo tanto, lo que lee este perfilómetro, es el desnivel entre la película delgada y el porta objeto.

El grosor de la película delgada ( $\text{nm}$ ) formada para los polímeros con diferentes solventes fueron los siguientes:

Cuadro 5.1: Tabla de grosores de las películas delgadas con los diferentes solventes.

<b>Polímero</b>	<b>Cloroformo</b>	<b>Tetracloroetano</b>
MEH-PPV	$178.59\text{nm}$	$95.63\text{nm}$
POH-504	$726.06\text{nm}$	$180.71\text{nm}$
POH-505	$640.02\text{nm}$	$151.40\text{nm}$

Las películas obtenidas en todos los casos fueron de buena calidad óptica. Esto indica que los polímeros en estudio se autoensamblan en forma de película gracias a sus buenas propiedades mecánicas. Esta propiedad mecánica de autoensamble está relacionada con el peso molecular del polímero. Para el caso del polímero MEH-PPV (polímero comercial) el cual posee una masa molar de 40000 a 70000 unidades. Para el caso de los demás polímeros (no comerciales) que han sido sintetizados recientemente, no se conoce su masa molar pero se encuentran en el mismo rango. Debido al empaquetamiento de la cadena de los polímeros (configuración de los polímeros en películas) y a su densidad, las películas formadas con el polímero MEH-PPV fueron de menor grosor a que las de los polímeros POH-504 y POH-505. Lo que si se conoce de cada polímero, es la masa molecular de la unidad repetitiva. Para

el polímero MEH-PPV, el valor de esta es de  $260.216 \frac{g}{mol}$ , para el polímero POH-504 es de  $793.0 \frac{g}{mol}$  y para el polímero POH-505 es de  $1148.56 \frac{g}{mol}$ . Estos datos son necesarios para calcular la concentración ( $\frac{Mol}{L}$ ) de los polímeros para determinar el espectro de absorción en función del coeficiente de absorción de los polímeros en soluciones.

La absorbancia obtenida para estas películas es importante para determinar el coeficiente de absorción,  $\alpha$ , de los polímeros con diferentes solventes. Dicho coeficiente para polímeros en sólido, se pueden calcular mediante la relación 4.2. Para el caso de polímeros en soluciones, se utiliza la expresión 4.3.

Los coeficientes de absorción de películas de estado sólido de los diferentes polímeros preparadas a partir de diferentes soluciones con dos solventes diferentes (cloroformo y tetracloroetano) se ilustran en las figuras 5.14(a) y 5.14(b):

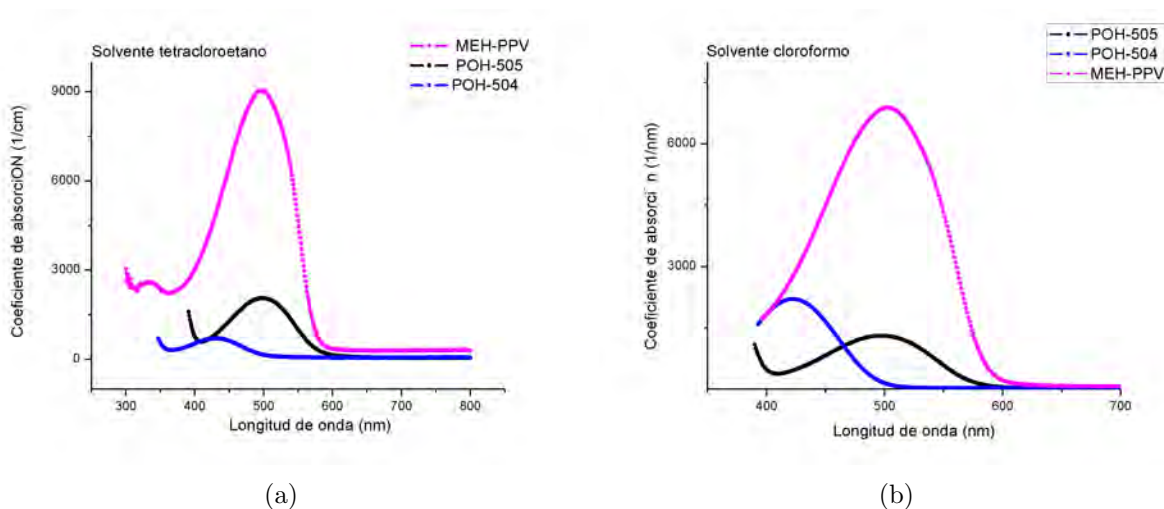


Figura 5.3: Espectros de absorción en películas sólido de los polímeros utilizando como solvente (a) tetracloroetano y (b) cloroformo

En sólido, para el solvente tetracloroetano, el coeficiente de absorción mas alto fue para el polímero MEH-PPV, a una longitud de onda a  $497nm$ , con  $\alpha = 216,2 \times 10^2 \frac{1}{cm}$ . Para el polímero POH-505 se obtiene el mayor coeficiente de absorción para la longitud de onda de  $498nm$  con  $\alpha = 46 \times 10^2 \frac{1}{cm}$ . El polímero con menor coeficiente de absorción fue el POH-504, ya que su valor máximo fue de  $\alpha = 16 \times 10^2 \frac{1}{cm}$  a una longitud de onda en  $425nm$ . Para el cloroformo, el coeficiente de absorción mas alto fue para el polímero MEH-PPV en la longitud de onda de  $504nm$ , con un valor de  $\alpha = 158,24 \times 10^2 \frac{1}{cm}$ . Para el polímero POH-504, el coeficiente de absorción mas alto fue de  $\alpha = 50,6 \times 10^2 \frac{1}{cm}$  en una longitud de onda en

422nm. El polímero POH-505, fue el polímero que exhibió un coeficiente de absorción menor,  $\alpha = 29,9 \times 10^2 \frac{1}{cm}$  a una longitud de onda de 497nm.

Los picos de mayor absorción para el polímero POH-505 y MEH-PPV coinciden en la longitud de onda estando en estado sólido o solución cuando se utiliza como solvente tetracloroetano. Las longitudes de onda de los picos de absorción de los polímeros MEH-PPV y POH-505 cuando se utiliza solvente como cloroformo, hay un corrimiento de 3nm y 2nm respectivamente en estado sólido y solución de las muestras. El polímero POH-504 es el que tiene un corrimiento mayor en el pico de absorción, ya que utilizando solvente como cloroformo, en estado sólido y líquido el pico de absorción está desplazado en 6nm y para el solvente tetracloroetano, el desplazamiento del pico de absorción es de 70nm

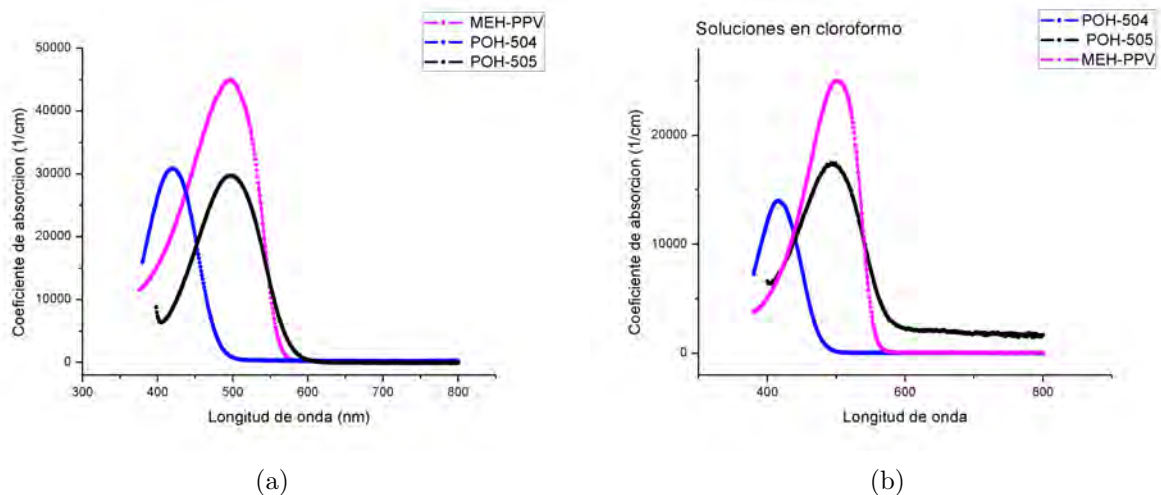


Figura 5.4: Espectros de absorción en soluciones de los polímeros utilizando como solvente (a) tetracloroetano y (b) cloroformo

Para el caso del coeficiente de absorción en soluciones de cloroformo, donde la longitud de la celda utilizada es de 0.2 cm, se obtuvo que para el polímero MEH-PPV tiene el pico de mayor absorción en la longitud de onda de 501 nm con un valor del coeficiente de absorción de  $\alpha = 57,04 \times 10^3 \frac{1}{cm}$ . Para el polímero POH-504 el coeficiente de absorción mayor fue de  $\alpha = 31,97 \times 10^3 \frac{1}{cm}$  a una longitud de onda de 416nm. Para el polímero POH-505, la longitud de onda de mayor absorción fue en 495nm, con un valor de  $\alpha = 40,02 \times 10^3 \frac{1}{cm}$ . Para las soluciones en tetracloroetano, para el polímero MEH-PPV el valor máximo del coeficiente de absorción fue de  $\alpha = 103,27 \times 10^3 \frac{1}{cm}$  a una longitud de onda de 497nm; para el polímero POH-



504, la absorción mayor fue en la longitud de onda de  $420nm$  con valor de  $\alpha = 70,84 \times 10^3 \frac{1}{cm}$  y para el polímero POH-505 se obtuvo el menor valor del coeficiente de absorción, el cual fue de  $\alpha = 68,31 \times 10^3 \frac{1}{cm}$  a una longitud de onda de  $420nm$ .

Se puede determinar que el polímero MEH-PPV tiene una mayor absorción que los polímeros POH-504 y POH-505 cuando están en sólido y la tendencia de absorción de estos polímeros se conservan al trabajar con diferentes solventes, en este caso, para cloroformo y tetracloroetano. El espectro de absorción obtenido, define las propiedades de las transiciones electrónicas del materia, las cuales se ven afectadas por la distribución de las moléculas (sólido y solución). Existe un corrimiento en el espectro de absorción; cuando se realiza el estudio en sólido, se observa que los espectros tienen un leve corrimiento hacia el infrarrojo, lo cual indica que no hay pérdidas de propiedades no lineales.

Los polímeros absorben energía en cierto intervalo de longitudes de onda emitiendo fotones en otro. Es importante determinar a qué longitud de onda la emisión de fotones es mayor. Obteniendo el espectro de emisión, se pueden calcular la eficiencia cuántica y la sección de absorción transversal.

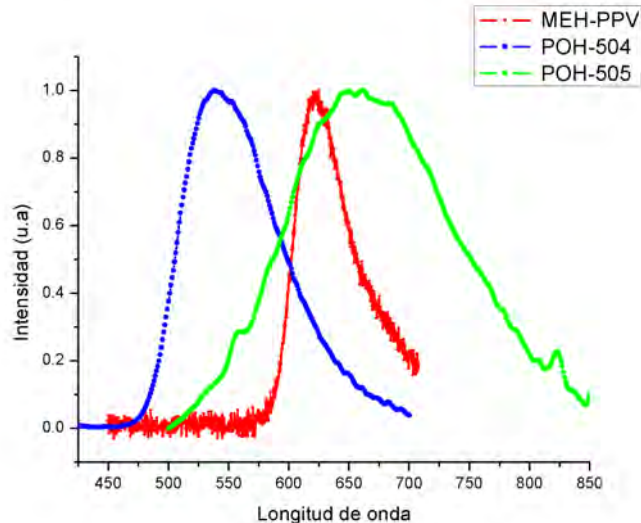


Figura 5.5: Espectros de emisión de los polímeros MEH-PPV, POH-504, POH-505 en solución

Es importante conocer las longitudes de onda donde la emisión es mayor, ya que es en estos rangos donde los modos oscilantes en un microresonador serán soportados. Por esto, conociendo las longitudes de onda donde la emisión es mayor, se pueden determinar los

índices de refracción respectivos.

El polímero comercial MEH-PPV tiene mayor emisión a la longitud de onda de  $624\text{nm}$ , para el polímero POH-504, a una longitud de onda de  $538\text{nm}$  y para el polímero POH-505 a una longitud de onda de  $662\text{nm}$ . Al conocer la emisión de los polímeros a estas longitudes de onda, es importante determinar el índice de refracción de ellos para resolver si efectivamente la luz será acoplada a los microresonadores.

De ahora en adelante se estudiarán las propiedades de los polímeros en sólido, fase que se utiliza para formar microestructuras. Propiedades como calidad óptica del polímero autoensamblado, absorción, emisión, propiedades no lineales, índice de refracción, entre otras, todas ellas en forma de película, determinan el buen funcionamiento de un microláser. Describimos ahora la caracterización del índice de refracción, ya que es un factor determinante para el acoplamiento de la luz dentro la microcavidad. Para la caracterización del índice de refracción de películas de polímeros preparadas a partir de soluciones de diferentes solventes, se utilizó el método de elipsometría. Con este método se obtuvo el índice de refracción de los polímeros a diferentes longitudes de onda, resultados ilustrados en los gráficos 5.6 y 5.7.

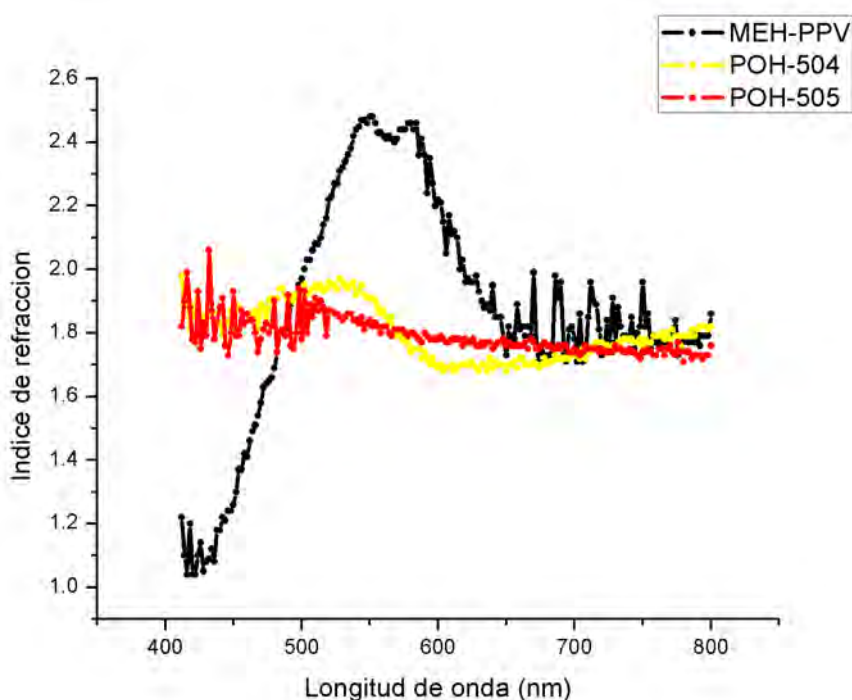


Figura 5.6: Índices de refracción de películas sólidas de polímero procesadas por *spin-coating* con soluciones de tetracloroetano

Los valores de los índices de refracción para los polímeros cuando se utiliza como solvente tetracloroetano fueron los siguientes:

Cuadro 5.2: Tabla de índices de refracción a diferentes longitudes de onda para los polímeros MEH-PPV, POH-504 y POH-505 en solvente tetracloroetano.

Longitud de onda	MEH-PPV	POH-504	POH-505
400 nm	1.14	1.98	1.48
538 nm	2.42	1.96	1.84
624 nm	1.96	1.71	1.77
662 nm	1.82	1.72	1.76
800 nm	1.86	1.82	1.57

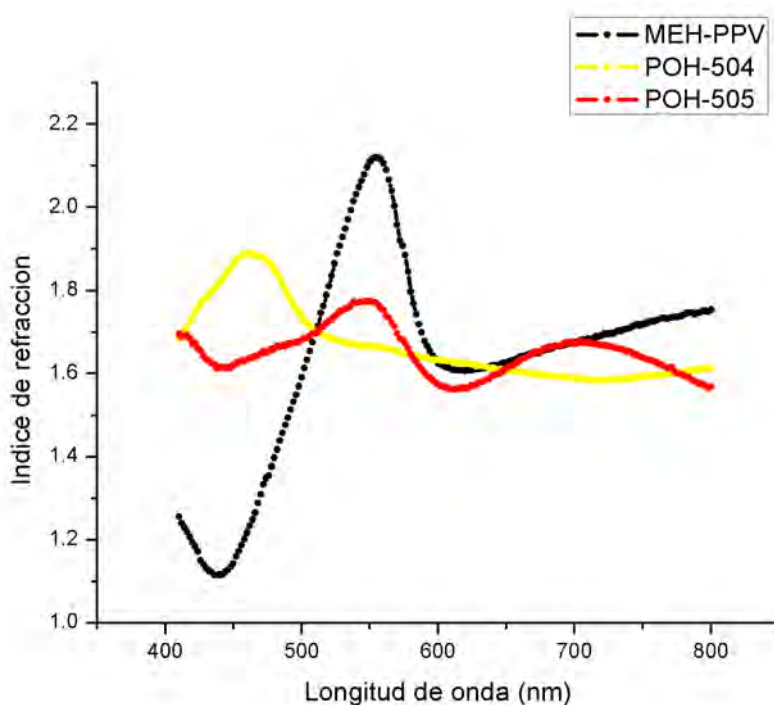


Figura 5.7: Índices de refracción de películas sólidas de polímero procesadas por *spin-coating* con soluciones de cloroformo.

Debido a que con el solvente cloroformo se obtienen espectros de índice de refracción más definidos, continuaremos el estudio con este solvente. Para el polímero MEH-PPV, siendo su longitud de onda de mayor emisión a 624 nm, su índice de refracción es de 1.6. Para el polímero POH-504, su longitud de onda de mayor emisión fue en 538nm donde el índice de refracción es de 1.62. Para el polímero POH-505, el índice de refracción a la longitud de

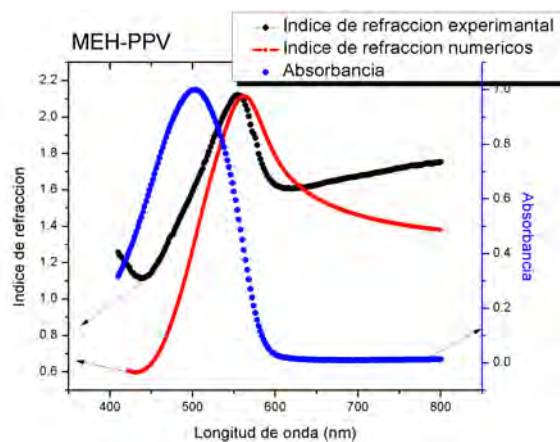
Cuadro 5.3: Tabla de índices de refracción a diferentes longitudes de onda para los polímeros MEH-PPV, POH-504 y POH-505 con solvente cloroformo.

<b>Longitud de onda</b>	<b>MEH-PPV</b>	<b>POH-504</b>	<b>POH-505</b>
400 <i>nm</i>	1.14	1.98	1.48
538 <i>nm</i>	2.01	1.67	1.77
624 <i>nm</i>	1.6	1.62	1.57
662 <i>nm</i>	1.64	1.6	1.63
800 <i>nm</i>	1.86	1.82	1.57

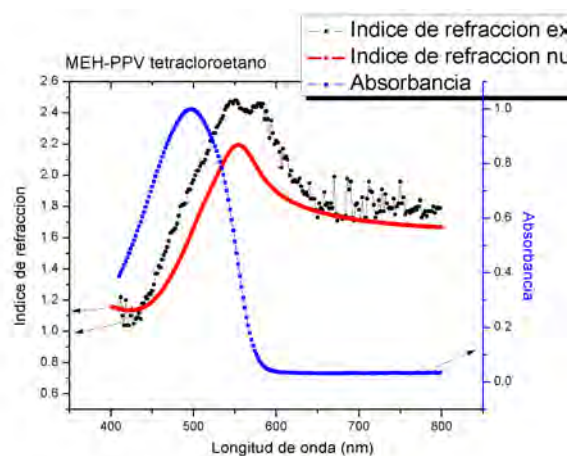
onda donde la emisión fue mayor (en 662nm) es de 1.77. Estos valores son importantes, ya que serán utilizados para las simulaciones realizadas para tener una idea previa de lo que deberíamos observar experimentalmente.

Para el acoplamiento de la luz dentro de la microcavidad se debe establecer la relación de reflexión total interna. Esta relaciona los índices de refracción entre las interfaces aire-polímero y polímero-sílice. Mientras mayor sea la diferencia entre los índices de refracción entre la película de polímero sobre la microestructura y el sílice, el acoplamiento de la luz en el polímero será mas favorable, aumentando la posibilidad de obtener modos de oscilación y ganancia óptica. Debemos destacar, que para los tres casos el valor del índice de refracción es mayor a que el sílice (1.45). Esta es la primera condicion que se debe cumplir para el acoplamiento de la luz.

El índice de refracción y el coeficiente de absorción como se mencionó anteriormente, están vinculados a través de las relaciones de Kramer-Kronig. Los espectros de absorción e índice de refracción fueron obtenidos experimentalmente, pero a su vez, con las ecuaciones 2.15 y 2.16, se puede determinar numéricamente una variable en función de la otra. En esta ocasión, se calculó el índice de refracción en base a la absorción de forma numérica.

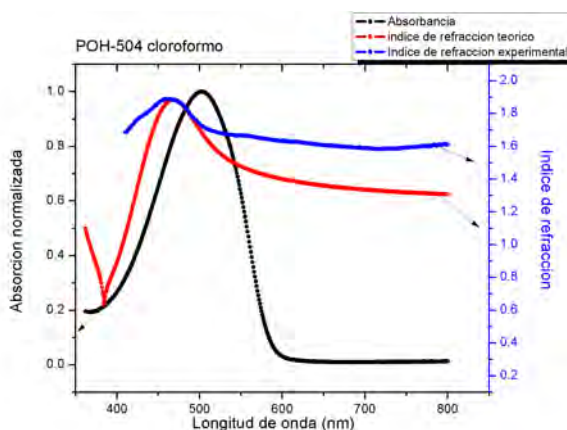


(a) Espectros para polímero MEH-PPV en cloroformo.

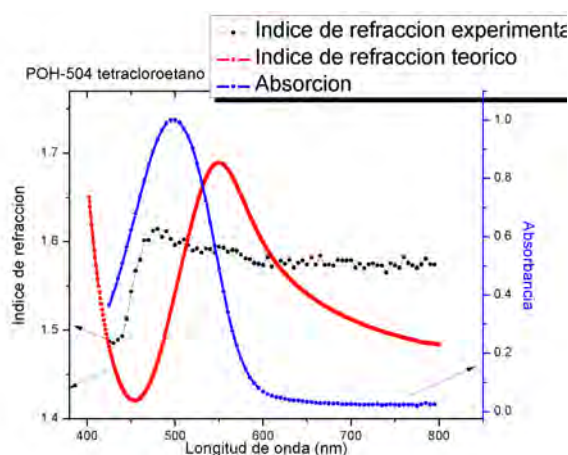


(b) Espectros para polímero POH-504 en tetrachloroetano.

Figura 5.8: Espectros de índice de refracción teórico (curva roja) y experimental (curva azul) y espectro de absorción para polímero MEH-PPV en sólido.

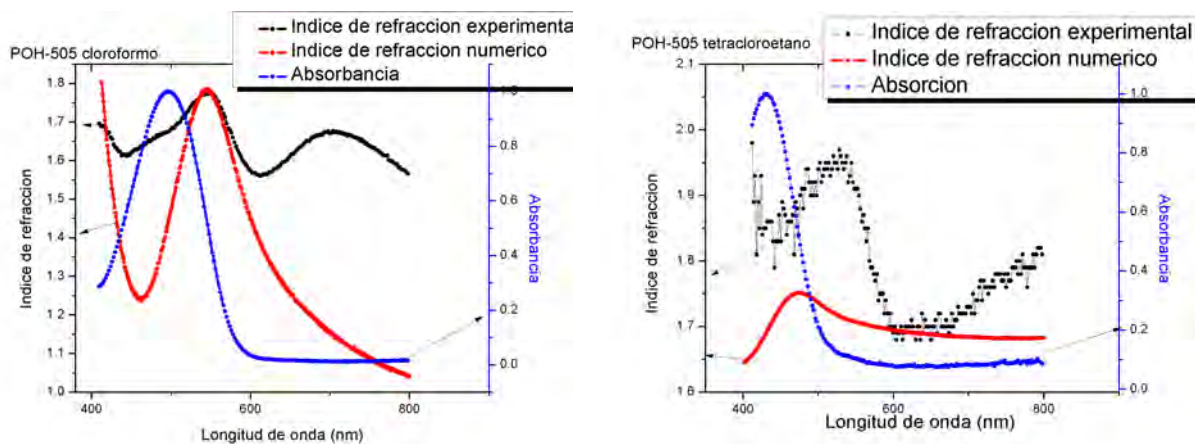


(a) Espectros para polímero POH-504 en cloroformo.



(b) Espectros para polímero POH-504 en solvente tetrachloroetano.

Figura 5.9: Espectros de índice de refracción teórico (curva roja) y experimental (curva azul) y espectro de absorción para polímero POH-504 en sólido.



(a) Espectros para polímero POH-505 en solvente cloroformo. (b) Espectros para polímero POH-505 en solvente tetracloroetano.

Figura 5.10: Espectros de índice de refracción teórico (curva roja) y experimental (curva azul) y espectro de absorción para polímero POH-505 en sólido.

La curva experimental de los índices de refracción siguen una tendencia parecida a la curva teórica cuando se utiliza como solvente el cloroformo. Por lo tanto, continuaremos trabajando con este solvente.

Determinaremos la eficiencia cuántica del material para el estudio de estos polímeros, esto es, establecer una relación de qué porcentaje de los fotones absorbidos son emitidos. El estudio de la eficiencia cuántica se realizó con el fluorómetro marca Edinburg instruments modelo FS5. Los valores para la eficiencia cuántica para los polímeros en sólido y en soluciones se indican en la tabla 5.4.

Para establecer una relación de qué porcentaje de los fotones absorbidos son emitidos, es imprescindible determinar la eficiencia cuántica del material para el estudio de estos. El estudio de la eficiencia cuántica se realizó con el fluorómetro marca Edinburg Instruments, modelo FS5. Los valores para la eficiencia cuántica para los polímeros en sólido y en soluciones se indican en la tabla 5.4.

Por lo tanto, el polímero que tiene un mayor porcentaje de fotones emitidos en relación a los absorbidos es el polímero POH-504, seguido por el polímero MEH-PPV y el que tiene menor eficiencia cuántica, el polímero POH-505.

Una vez caracterizados los polímeros, se procede a la construcción de las microcavidades.

Cuadro 5.4: Tabla de eficiencias cuánticas para polímeros depositados en película y en soluciones.

	<b>MEH-PPV</b>	<b>POH-504</b>	<b>POH-505</b>
Película	6.6 %	90 %	4.13 %
Solución	10 %	95.2 %	1.65 %

Para ello, se utilizarán diferentes técnicas dependiendo de la microcavidad que se desee construir. Además, se describirán los procesos de cómo se realizaron el recubrimiento de las microestructuras.

## 5.2. Construcción de microcavidades

Las microestructuras esán hechas a base de sílice; se utilizó fibra óptica SMF-28 ( $125 \mu m$  de diámetro), la cual fue modificada para la construcción de las micro estructuras. Para ello se utilizaron dos procesos diferentes para su elaboración, los cuales se basan principalmente en calentar la fibra mediante a un láser de  $CO_2$  y adelgazamiento de fibras utilizando ácido fluorhídrico.

Las microestructuras construidas para esta tesis fueron microesferas, microgotas y fibras adelgazadas (*tapers*); todas ellas de difetentes diámetros. A continuación, detallamos los procesos utilizados para la construcción de estas.

### 5.2.1. Maquina procesadora de vidrio

Para la construcción de microesferas y el adelgazamiento de fibras se utilizó la máquina empalmadora LAZER Master, de la empresa Fujikura; específicamente el modelo LZM-100, la cual su diseño interno esta esquematizado en la figura 5.11. Esta maquina está diseñada para procesar fibras ópticas, el cual está consituido por un láser de  $CO_2$  con una potencia de  $30W$ . El haz láser se divide en dos caminos para calentar la fibra en lados opuestos con un ángulo para evitar el acoplamiento de la radiación. La potencia láser restante es completamente absobida por dos termo-pilas para la seguridad y medida de la potencia, tamaño y la posición del haz, la cual esta ultima debe estar alineada a la fibra y las cámaras precisamente para el funcionamiento óptimo.

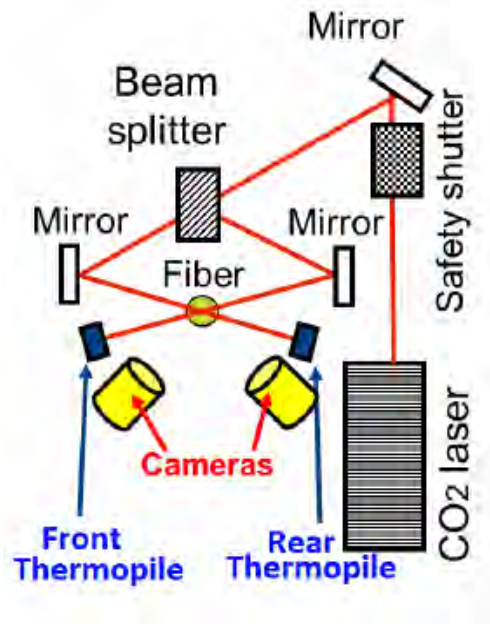


Figura 5.11: Estructura interna sobre el funcionamiento de la máquina LZM-100

Para el uso de ésta, se necesita la alineación previa de la máquina, como asegurarse sobre la posición, ajustarla y alinearla al centro; calibrar la potencia (la cual no es la misma para cada vez que se inicializa), y realizar una prueba de empalme con una fibra de modelo SMF-28. Una vez realizado este proceso, la máquina esta lista para realizar sus funciones. Las mas utilizadas en esta tesis son la construcción de microesferas y *tapers*.

### 5.2.2. Microesferas de sílice

Para la construcción de **microesferas** existe una función especial de la máquina empalmadora, en la cual los parámetros como el diámetro, pueden ser modificadas (esquematisado en la figura 5.12). Para la creación de estas estructuras, se debe considerar que la potencia de incidencia debe ser con el 70 % de la potencia del haz con el que fue inicializado y que la relación para la creación de la microesfera con respecto al diámetro de la fibra es 4 a 1, por lo que el mínimo diámetro posible para una microesfera está determinado por el diámetro mínimo de la fibra. La fibra debe estar sin el recubrimiento y bien limpia, cortada de un extremo lo mas parejo posible; en caso contrario, la máquina no realizará dicho procedimiento.



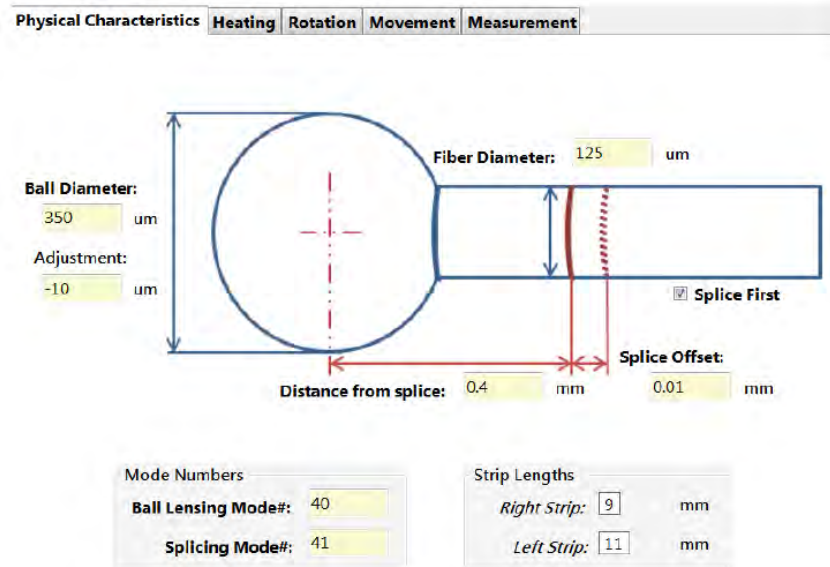


Figura 5.12: Parámetros para la construcción de la microesfera.

Las microesferas y microgotas construidas con esta máquina se muestran en las figuras 5.13, 5.14 y 5.15.

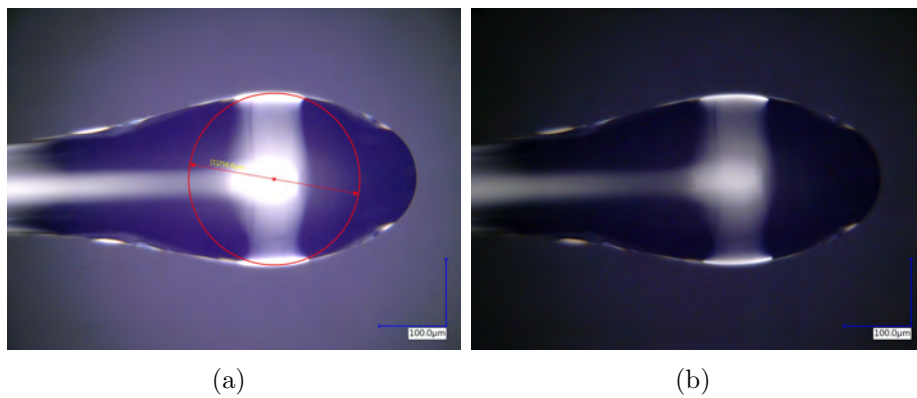


Figura 5.13: Microestructuras de 250  $\mu\text{m}$  de diámetro

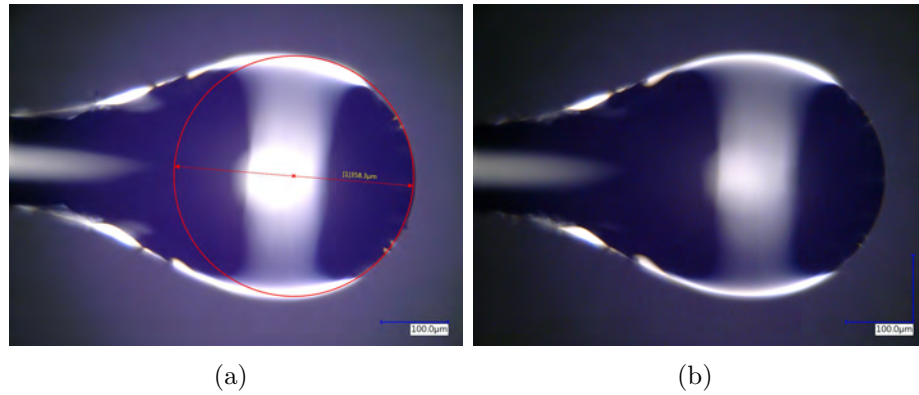


Figura 5.14: Microestructuras de  $350 \mu m$  de diámetro

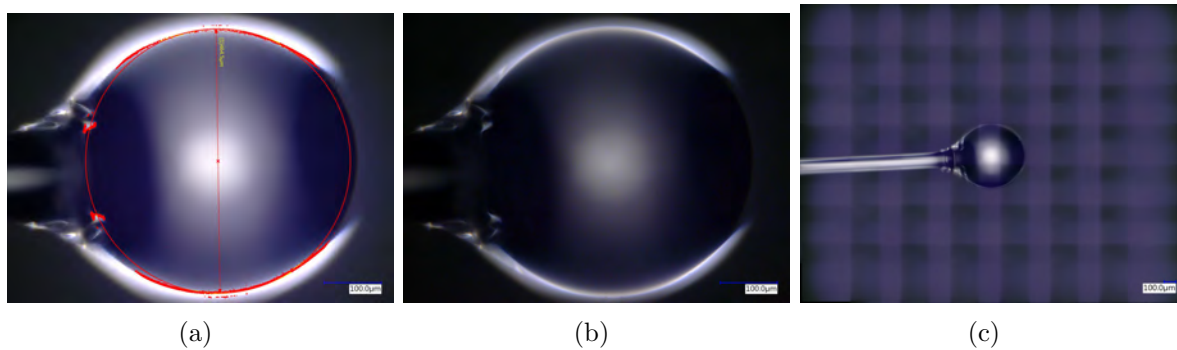


Figura 5.15: Microestructuras de  $500 \mu m$  de diámetro

Dado que la relación para la fabricación de microesferas tiene una relación de 4:1 (diámetro microesfera y diámetro fibra), esta geometría esférica solo se logra para diámetros de microesferas de  $500 \mu m$ , ya que el diámetro que se utilizó para su fabricación fue de  $125 \mu m$  como se ilustra en la imagen 5.15. Si se deseara obtener microesferas de radio menor, se necesitan diámetros de fibras menores; en caso contrario, lo que se obtiene son microgotas, como se muestra en las figuras 5.13 y 5.14. El tamaño de la microesfera se ve afectado de acuerdo a otros parámetros, como el desplazamiento de la fibra, la velocidad de rotación y la potencia del láser, produciendo variaciones en el diámetro de la microesfera en orden de pocas micras. La velocidad con la que la fibra es desplazada hacia los haces enfocados

La cantidad de la fibra fundida para generar la microesferas y microgotas dependerá de la velocidad del desplazamiento de la fibra. Para la fabricación de estas microestructuras, se utilizó una velocidad de  $0.03 \mu m/ms$ . Si se configura a una velocidad menor, estas no logran construirse, ya que se funde el extremo de la fibra antes de que se formen; en cambio, si la

velocidad es mayor, el haz no incide el tiempo suficiente sobre el extremo de la microesfera, construyendo en vez de una microesfera, una microgota "caída" o "ladeada" hacia abajo. Otro parámetro importante, es la rotación de la fibra. Este parámetro le da la simetría a la esfera, por lo que, si se configura a que la construcción sea sin rotación, sólo se calentará el área donde incide la fibra directamente. Por esto, la configuración debe incluir la rotación, para que las microestructuras logren adquirir la simetría específica. Para esto, la velocidad adecuada después de varios intentos, se determinó que utilizando una velocidad de rotación de  $150^\circ/s$ , la microesfera y microgota construida obtienen simetría. En cuanto a la potencia del láser utilizada, para la microesfera se utilizó una potencia de  $21,56W$  y para la microgota una potencia de  $22,23W$ , las cuales corresponden al 70 % de la potencia configurada a la máquina. Cabe destacar que esta potencia con la que se incide a la fibra depende directamente de la inicialización del día en que se trabajó con la máquina, ya que no siempre es calibrada a una misma potencia.

Dado a que la máquina procesadora de vidrio tiene los parámetros de configuración establecidos, es un equipo práctico para la fabricación de microestructuras.

### 5.2.3. Fibras adelgazadas

Además de la construcción de microesferas, con la misma máquina procesadora de vidrio se pueden fabricar fibras adelgazadas, pero la limitante de esta máquina es que tiene un diámetro límite para la fabricación, es decir, no logra fabricar *tapers* con menor diámetro a  $30 \mu m$ . Para lograr obtener *tapers* de diámetros menores, se optó por el uso de **ácido fluorhídrico**, el cual al hacer contacto con el vidrio, este lo corroe, provocando un efecto de adelgazamiento alcanzando diámetros apropiados para la construcción de microcavidades.

Para generar **tapers** con la máquina procesadora, esta debe ser configurada de la misma forma para hacer las microesferas, modificando apropiadamente los parámetros de acuerdo al diámetro que se desee alcanzar. Algunos parámetros están representados en la figura 5.16. Los parámetros más importantes para la construcción de fibras adelgazadas, es la velocidad de rotación, la velocidad con la que la fibra está siendo estirada y la potencia con la que se está trabajando. La velocidad de rotación, al igual que en para las microestructuras anteriores, es necesaria para tener una fibra adelgazada simétricamente homogénea en todo el *taper*. La velocidad de rotación fue de  $50 \frac{\mu m}{s}$ . Uno de los principales problemas para construir fibras

adelgazadas con la máquina, es encontrar la configuración entre la velocidad con la que la fibra se esta estirando y la potencia del haz incidente sobre la fibra, ya que en caso contrario, la fibra se corta. La velocidad con la que se estiró para la fabricación de *tapers* fue de  $0.1 \frac{\mu m}{s}$  a una potencia de  $18.7 W$ . Otro parámetro importante es la distancia antes de la de la fibra adelgazada, la cual es la transición para llegar al diámetro que se necesita. Por ejemplo, para el caso de la construcción de un taper de  $60 \mu m$  de diámetro, se necesita que la transición desde diámetro original ( $125 \mu m$ ) hasta el final ( $60 \mu m$ ) de  $1 cm$ . Si esa distancia es menor, la transición es muy rápida, provocando el rompimiento de la fibra. Por lo tanto, mientras más sea esa distancia, la fibra tiene menos probabilidad de que se rompa (siempre condicionado a la potencia del láser incidente).

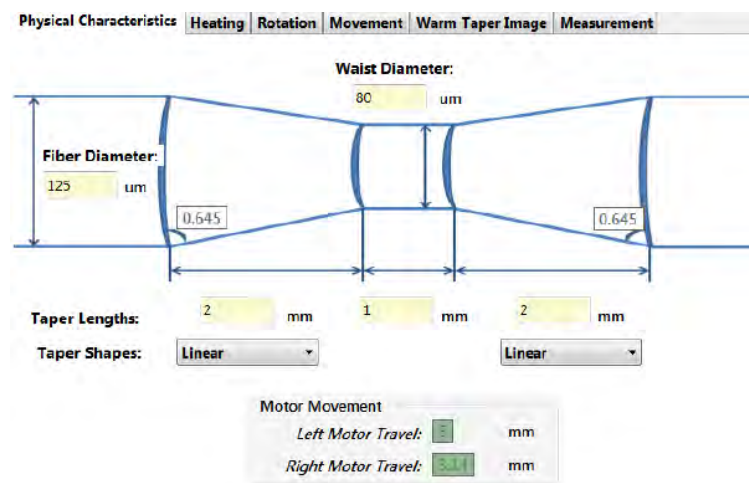


Figura 5.16: Configuración para fabricación de taper con máquina LAZER Master.

Con esta máquina, se lograron obtener fibras de  $60 \mu m$ ,  $40 \mu m$  y  $30 \mu m$ , las cuales están representadas en las figuras 5.17 y 5.18.

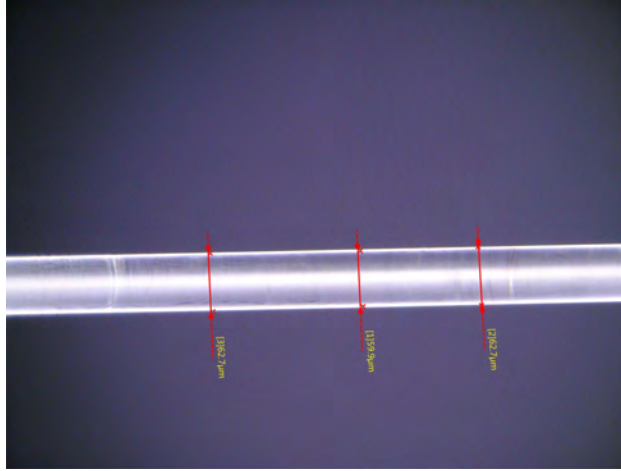


Figura 5.17: Fibra adelgazada de  $60 \mu m$  de diámetro.

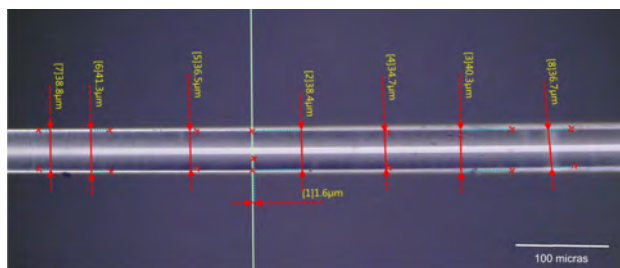


Figura 5.18: Fibra adelgazada de  $40 \mu m$  de diámetro.

Sin embargo, el proceso para fabricar estas fibras es mucho mas delicado, ya que al utilizar una potencia no adecuada o si la transición de adelgazamiento de la fibra es abrupta, la fibra se corta, por lo que después de numerosass pruebas, se logró dar a la configuración de la máquina para la fabricación de estas:

Para la fabricación de fibras de  $60 \mu m$  y  $40 \mu m$  de diámetro (como se muestran en las figuras 5.17 y 5.18, se utilizó una potencia de  $15.4 W$ , con una velocidad de rotación de  $50^\circ/s$  y con longitud de transición para el adelgazamiento de  $0.3 cm$ .)

Para la fabricación de fibras de  $30 \mu m$  se utiliza una lente, la cual enfoca el haz del láser directo sobre la fibra, por ende se necesita menor potencia para lograr el adelgazamiento; sin embargo, al usar esta lente, no se logran hacer fibras adelgazadas con menor diámetro a  $30 \mu m$ . Para su fabricación, se utilizó una potencia de  $8,06W$ , con una velocidad de rotación de  $50^\circ/s$  y con longitud de transición para el adelgazamiento de  $0.5 cm$ .

Por lo tanto, con esta máquina sólo se pueden fabricar fibras adelgazadas hasta  $30 \mu m$ ,

siendo limitante para la fabricación de microresonadores, ya que el factor  $Q$  de la microcavidad depende directamente del tamaño de esta. Para solucionar este problema, se trabajó con una forma alternativa para el adelgazamiento de esta: a través de ácido fluorhídrico.

#### 5.2.4. Adelgazamiento de fibras utilizando ácido fluorhídrico.

Este ácido es un compuesto químico altamente peligroso el cual está formado por hidrógeno y flúor. Este ácido corroe al vidrio, lo que hace un buen candidato para el proceso de adelgazamiento de fibras.

Se utilizaron soportes y un recipiente hecho de polipropileno (tipo de plástico), el cual se introdujo la fibra sin recubrimiento de forma vertical como se ilustra en la figura 5.19. Con una solución de 100% de ácido, la fibra fue introducida en dicha solución por un tiempo de 30 minutos, alcanzando un diámetro de  $15 \mu m$  como se muestra en la figura 5.20.

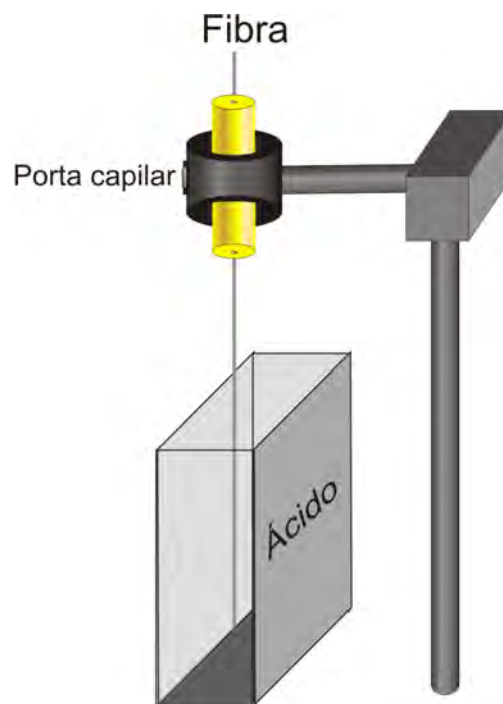


Figura 5.19: Montaje experimental del proceso para adelgazar fibras con ácido.

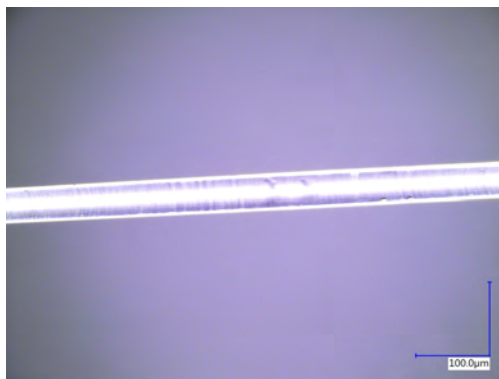


Figura 5.20: fibra adelgazada con ácido a  $15 \mu m$

Este proceso fue realizado en un lugar apropiado, con una campana de extracción de aire y con una mascarilla ya que el vapor que emana de la solución son altamente corrosivas para el humano. Las fibras adelgazadas fabricadas por este método resultaron bastante adecuadas para su propósito, ya que su superficie era homogénea y mantenía un diámetro constante; sin embargo, por el diámetro alcanzado, eran difíciles de manipular.

Una vez fabricadas nuestras microestructuras, necesitan ser recubiertas por el medio activo para la fabricación de los microresonadores. Los medios activos utilizados para este proceso son los polímeros descritos al inicio de esta sección.

### 5.2.5. Recubrimiento de las microestructuras.

Una vez obtenido las diferentes microestructuras se decoraron con los polímeros POH-504, POH-505, MEH-PPV a través del proceso “dip coating” para construir las microcavidades ópticas. Este proceso se basa en el proceso de inmersión de la microestructura en el polímero, el cual se muestra en la figura 5.21.

La primera estructura recubierta fueron las microesferas y posteriormente la fibra adelgazada, la cual al sumergirse al polímero, se crearon microanillos, estructuras utilizadas como microresonadores.

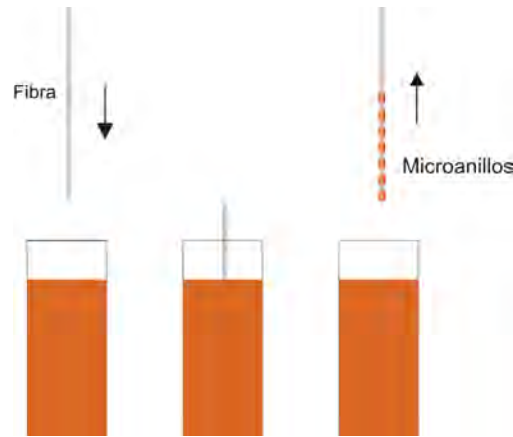


Figura 5.21: Esquema del procedimiento *dip coating* para la formación de los microanillos y microesferas.

Para el polímero MEH-PPV se utilizaron fibras con 3 diámetros: las fibras adelgazadas de  $50\ \mu\text{m}$  y  $40\ \mu\text{m}$  se construyeron con la máquina procesadora de vidrio, y la fibra adelgazada de  $15\ \mu\text{m}$  con el proceso de inmersión en ácido, las cuales fueron recubiertas a través del proceso *dip coating*, formándose los microanillos que se muestran en las figuras 5.22 y 5.23. El grosor del microanillo formado para la fibra de  $60\ \mu\text{m}$  es de  $1.45\ \mu\text{m}$ , para la de  $40\ \mu\text{m}$  es de  $1.1\ \mu\text{m}$  y para la de  $15\ \mu\text{m}$  de diámetro, fue de  $0.75\ \mu\text{m}$ .

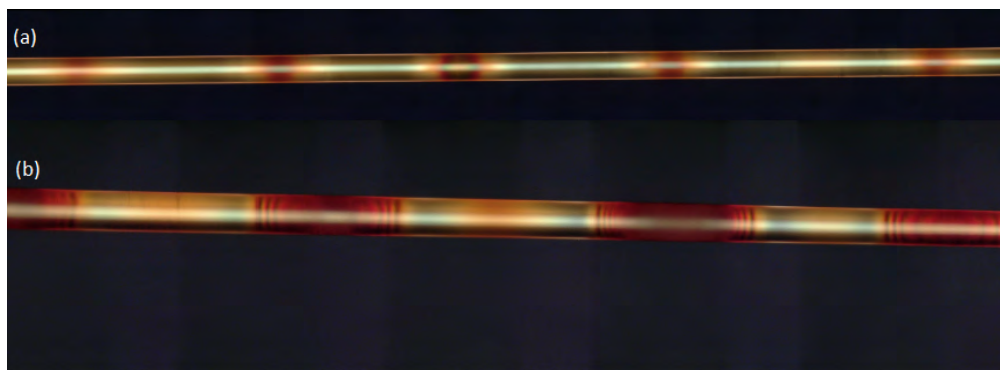


Figura 5.22: Fibras dopadas con polímero MEH-PPV de diámetro  $60\ \mu\text{m}$

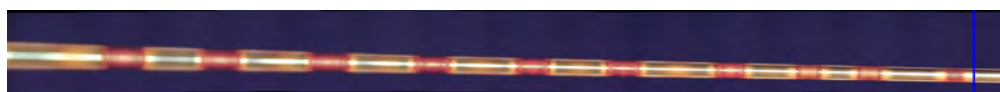


Figura 5.23: Fibra dopada con MEH-PPV de diámetro  $40\ \mu\text{m}$

Para estas microestructuras, se utilizó una solución con una concentración de  $10\text{mg}/\text{ml}$ , ya que con esa concentración el polímero se adhiere a la fibra y se logran obtener microanillos



de forma periódica. La concentración utilizada es importante ya que determina el grosor de la película que se forma. Cuando la concentración es menor, el polímero no logra adherirse a la fibra, por lo tanto, no se forman los microanillos. Si la concentración es muy alta (sobre  $20\text{mg}/\text{ml}$ ), se obtiene una fibra recubierta por polímero de manera continua (un microanillo de gran largo), como se muestra en la figura 5.24

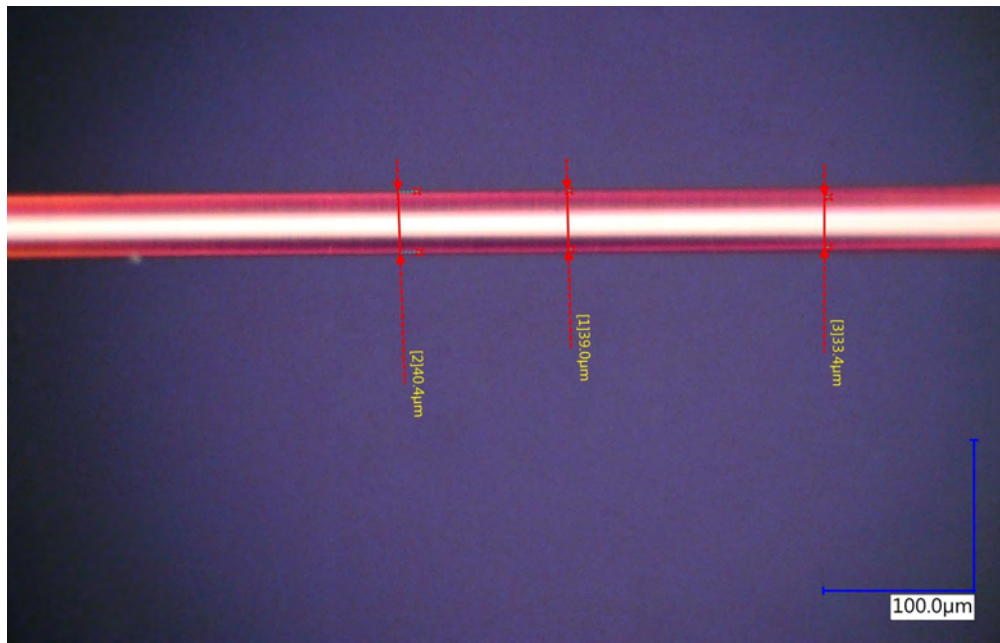
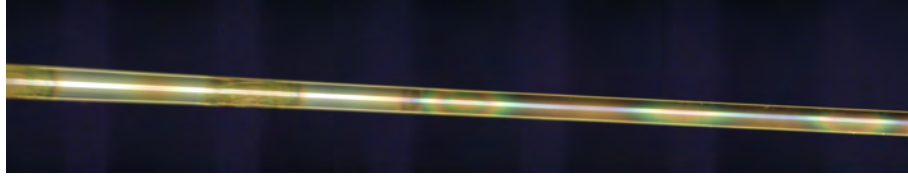


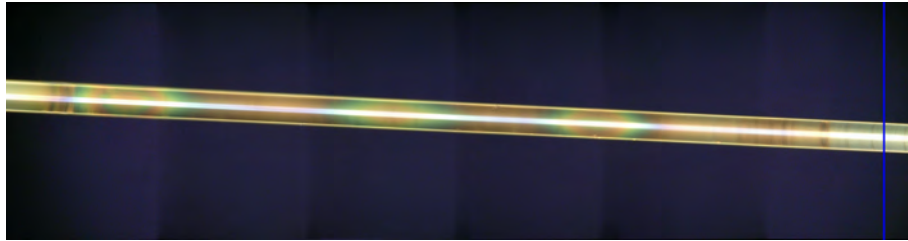
Figura 5.24: Fibra dopada con POH-505 de diámetro  $40\ \mu\text{m}$  con una concentración mayor a  $20\text{mg}/\text{ml}$ .

Mientras mas delgada sea la fibra, el polímero se adhiere con mayor dificultad y con una periodicidad menos homogénea.

Para el polímero POH-504, se fabricaron fibras adelgazadas con la máquina procesadora de vidrio de  $60\ \mu\text{m}$ ,  $40\ \mu\text{m}$  y con corrosión por ácido, fibras de  $15\ \mu\text{m}$ . Posteriormente se sumergieron en la solución del polímero con solvente cloroformo a una concentración de  $10\text{mg}/\text{ml}$  y se formaron los microanillos de un grosor de  $0.775\ \mu\text{m}$  para la fibra de  $15\ \mu\text{m}$  de diámetro. Estos microanillos se muestran en la figura 5.25



(a) Microanillos de  $60 \mu m$  de diámetro.



(b) Microanillo de  $40 \mu m$  de diámetro.



(c) Microanillos de  $15 \mu m$  de diámetro.

Figura 5.25: Microestructuras de microanillos de diferentes diámetros de polímero POH-504.

Para el polímero POH-505, se fabricaron fibras adelgazadas con la máquina procesadora de vidrio de  $40 \mu m$ . Posteriormente se sumergieron en la solución del polímero con solvente cloroformo a una concentración de  $10 mg/ml$  y se formaron los microanillos con un grosor de  $0.4 \mu m$ , los cuales se muestran en la figura 5.26

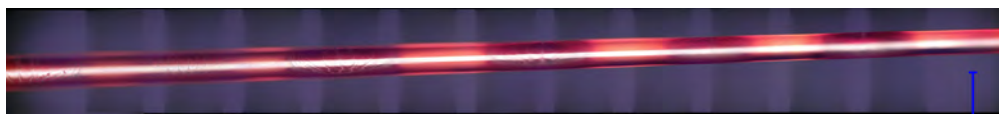


Figura 5.26: Fibra dopada con POH-505,  $40 \mu m$

Para los microanillos formados en la figura 5.26, se utilizó una concentración de  $15 mg/ml$ , permitiendo la adherencia del polímero a la fibra adelgazada.

Una vez fabricados los microresonadores, continuamos con el montaje experimental para la caracterización de modos de oscilación y espectros de emisión en microcavidades.

### 5.3. Montaje experimental para excitación de microresonadores

Para la caracterización de modos de oscilación en los microresonadores construidos, el esquema original es el representado en la figura 5.27. Este montaje fue utilizado para excitar el medio activo de los microresonadores mediante la absorción de uno (longitud de onda a  $400\text{ nm}$ ) o dos fotones (longitud de onda a  $800\text{nm}$ ). Para los resultados obtenidos por medio de absorción de un fotón, la única diferencia con el esquema de la figura 5.27, es que se insertó un cristal de tipo BBO entre los *filtros neutros* y *lente 1*, como se muestra en la figura 5.28 (a). Para las muestras con microesferas, se utilizó el montaje de la figura 5.28 (b) y para los microanillos se utilizó el montaje indicado en la figura 5.28 (c).

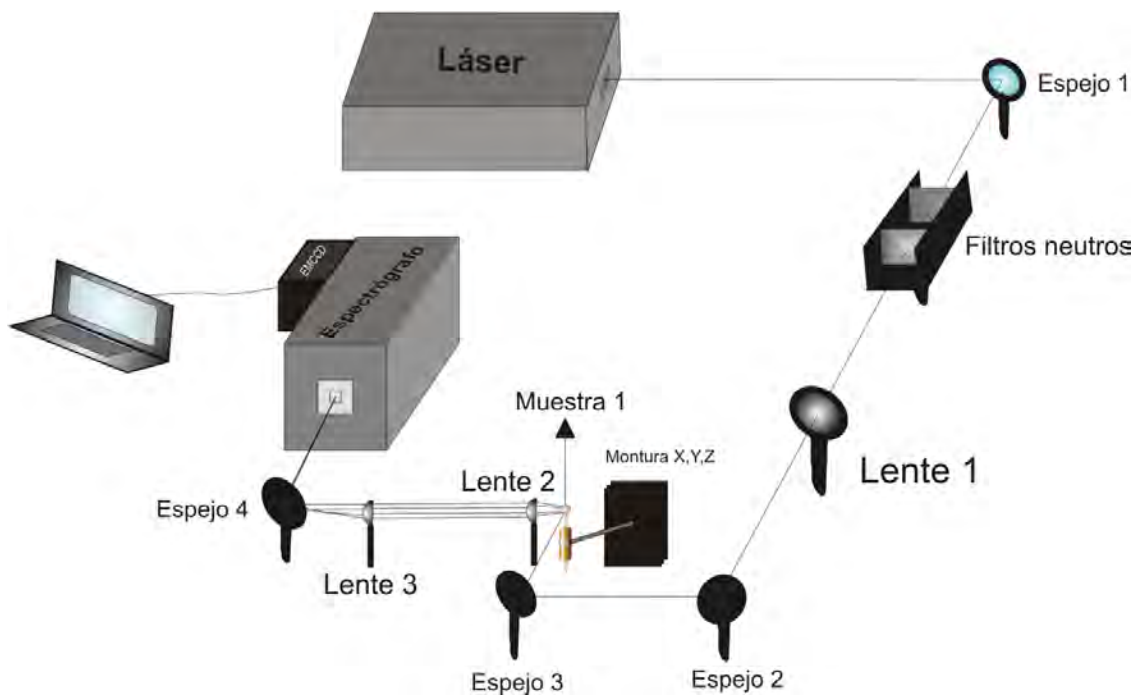


Figura 5.27: Montaje experimental para absorción de dos fotones.

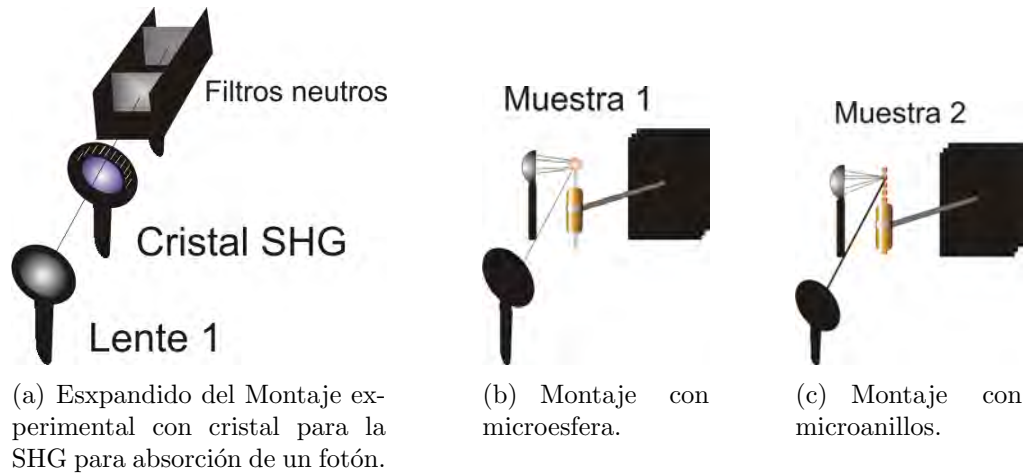


Figura 5.28: Montajes con muestras

El láser que se utilizó para bombear la muestra, es un láser pulsado de 350 femtosegundos, de marca COHERENT, modelo LIBRA-HE utilizando un medio de amplificación un cristal de Ti:safiro a una longitud de onda central de  $800 \text{ nm}$ , energía y fotones por pulso a la salida del láser de  $3.8 \text{ mJ}$  y  $1.53 \times 10^{16}$  respectivamente y con una frecuencia de repetición de  $1 \text{ kHz}$ . En el esquema del arreglo experimental se observa que el haz láser es reflejado en el *espejo 1*, para redireccionarlo a los filtros neutros atenuando la intensidad del haz, el cual incide sobre la *lente 1* de distancia focal  $20 \text{ cm}$  enfocando el haz sobre la muestra que está montada sobre un capilar y a su vez sobre la montura *XYZ* la cual tiene movimiento en los tres ejes. La luz es acoplada dentro de la microcavidad y la luz saliente de ésta es capturada por la *lente 2* (distancia focal  $3 \text{ cm}$ ), encargada de recolectar y colimar parte de la luz proveniente de la muestra hasta la *lente 3* (distancia focal  $10 \text{ cm}$ ), la cual enfoca el haz colimado a la entrada el espectrógrafo. Una vez que la información ingresa al espectrógrafo, la cual es leída por una cámara Pro-EM EMCCD 1024.

La duración del pulso se midió a través de autocorrelación óptica de segundo armónico, con el montaje mostrado en la figura ??, la cual consiste en medir la intensidad del haz no colineal de segundo armónico generado por los pulsos de bombeo y prueba como función del retraso demporal  $\tau$  entre ambos.

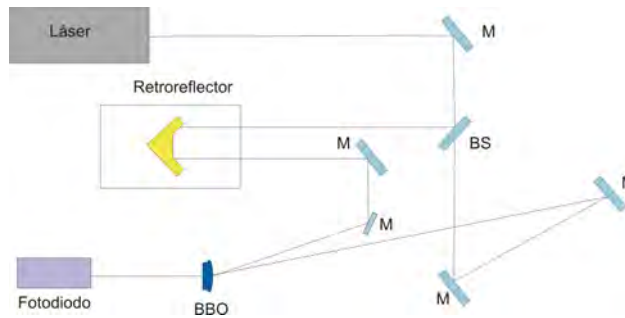


Figura 5.29: Montaje experimental para medición del pulso

La señal de intensidad de segundo armónico no colineal en la figura ??, se obtiene al incidir el haz de bombeo y prueba sobre el cristal BBO, la cual sólo se presenta cuando ambos pulsos se encuentran superpuestos espacial y temporalmente. Cuando el retardo  $\tau$  es igual a cero, entonces obtenemos un máximo de señal.

EL módulo del amplificador del láser está dañado, por lo cual, es necesario tener la medición del pulso. La duración del pulso nominal del láser es alrededor de  $80\text{ fs}$ , pero el láser por problemas físicos (rejilla compresora del pulso), la duración del pulso aumentó, provocando a que se necesitaran energías mas altas para la observación de modos y ganancia óptica, provocando la degradación de los polímeros. La función principal de la rejilla dentro de la cavidad láser, es impedir la dispersión del haz. Esta rejilla funciona como un compresor del pulso, como lo indica la figura 5.29; al estar dañada impide que el pulso vuelva a ser comprimido, aumentando la duración de este, provocando dismunción de la energía por pulso.

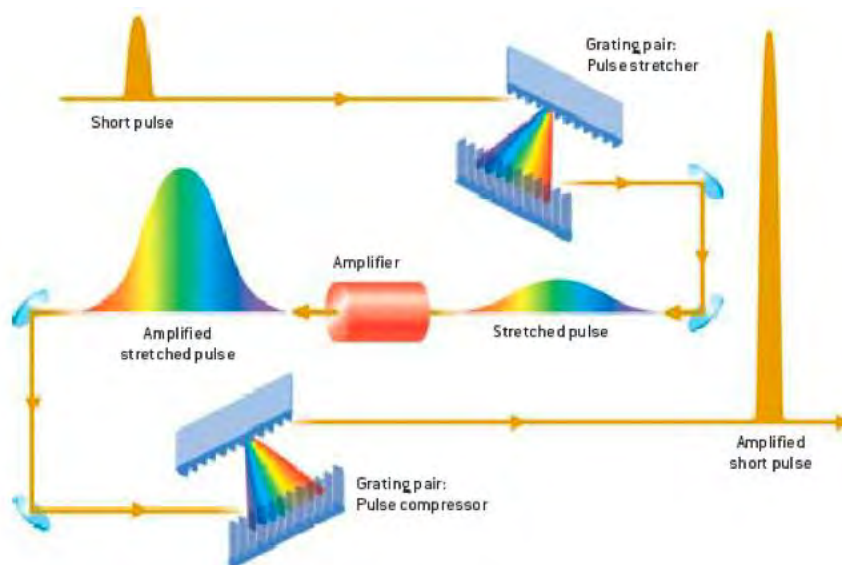


Figura 5.30: Diagrama de rejillas dentro de una cavidad láser.

En la figura 5.31 se muestra una señal de correlación. La medición temporal del pulso láser,  $\Delta\tau_p^{FWHM}$ , se definió por medio del criterio de ancho medio de intensidad (FWHM, por sus siglas en inglés). Dicha medición se puede relacionar con el FWHM de la autocorrelación,  $\Delta\tau_\Lambda^{FWHM}$ , por medio de la forma temporal de los pulsos [56].

Suponiendo que el pulso tiene forma gaussiana, el FWHM se relaciona:

$$\sqrt{2}\Delta\tau_p^{FWHM} = \Delta\tau_\Lambda^{FWHM} \quad (5.1)$$

De esta relación, se determinó el punto de retardo  $\tau_0$ , y se calculó la duración del pulso que fueron  $256\text{ fs}$

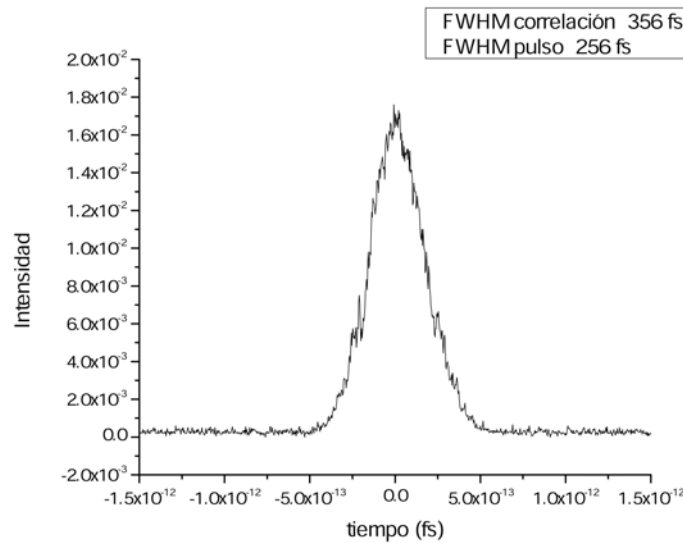


Figura 5.31: Señales de autocorrelación

La resolución y sensibilidad del espectrógrafo es fundamental para la observación de los fenómenos no lineales. En esta ocasión se trabajaron con dos espectrógrafos fabricados por Princenton Instruments, de modelos Acton SoetraPro SP1250 y Acton SP2500, con diferentes resoluciones y sensibilidades la cual se muestran en la siguiente tabla 5.5:

Si la cantidad de líneas por milímetro en una rejilla es mayor, la resolución es mayor; es decir, el espectro estará espacialmente más distribuido obteniéndose resultados de mayor resolución, favoreciendo la observación de modos. Para utilizar una rejilla con mayores líneas, es necesario que la luz recorra una distancia suficiente, permitiendo una mayor difracción

Cuadro 5.5: Especificaciones de los espectrógrafos **SP2150** y **SP2500**.

	<b>Modelo SP2150</b>	<b>Modelo SP2500</b>
Distancia focal	150 <i>mm</i>	500 <i>mm</i>
Radio de apertura	f/4.0	f/6.5
Rango de escaneo	0-1400 <i>nm</i>	0-1400 <i>nm</i>
Dispersión lineal*	178.59 <i>nm/mm</i>	1.42nm/mm
Resolución sobre la CCD **	0.4 <i>nm</i>	0.09 <i>nm</i>
Resolución del fotomultiplicador *	0.4 <i>nm</i>	0.05 <i>nm</i>
Exactitud de longitud de onda	± 0.25 <i>nm</i>	± 0.2 <i>nm</i>
Tamaño	178 <i>mm</i> x 178 <i>mm</i> x 165 <i>mm</i>	534 <i>mm</i> x 280 <i>mm</i> x 203 <i>mm</i> <sup>a</sup>

<sup>a</sup>\*Dispersión lineal medida con una rejilla de 1200 *g/mm* a 435.8 *nm*. La resolución del PMT es medido a 12 *g/mm* a 435nm, 10  $\mu$ m de ancho de abertura y 4nm de altura de la rendija.

\*\*Resolución de la CCD medida con una rejilla de 1200 *g/mm* a 435.8nm, a 20  $\mu$  de ancho de la rendija y 20  $\mu$ m por pixel.

como es en el caso para el espectrógrafo **SP2500**, siendo físicamente mas grande y donde se utiliza una rejilla de difracción de 1200 *G/mm*. La desventaja de utilizar este espectrógrafo, es que al estar las longitudes de onda con mayor distribución espacial, la cantidad de luz por pixel captada por la cámara es menor, produciéndose una disminución en la sensibilidad. Si se utiliza un espectrógrafo que disperse menos espacialmente la luz (de menor tamaño y con una rejilla de difracción con menores rendijas), la sensibilidad del arreglo experimental aumenta, pero se pierde resolución, como es en el caso para el espectrógrafo **SP2150** donde se utiliza una rejilla de 600 *G/mm*.

# Capítulo 6

## Resultados

### 6.1. Simulaciones

Para tener una idea generalizada sobre qué parámetros obtenemos los modos de resonancia, se realizaron simulaciones con el software COMSOL. La simulación consistió en simular la microcavidad de  $15 \mu m$  de diámetro con índice de refracción de 1.45, la cual corresponde a la del sílice. El índice de refracción del entorno de la microestructura es 1, haciendo referencia que esta se encuentra en el aire. Posteriormente, se recubrió con los diferentes polímeros, de acuerdo al índice de refracción mostrado en la tabla 5.2. El grosor de la película fue modificado a través del parámetro *Parametric Sweep*, el cual consiste en generar una variación automáticamente en el programa, configurando el grosor inicial y final de la película el cual va variando cada cierto intervalo; en este caso, el paso de variación del grosor fue de  $0.001 \mu m$ ; de esta forma, los espesores de las películas delgadas fueron seleccionadas. Posteriormente de la configuración de los parámetros físicos del sistema, se incide una onda plana electromagnética a la longitud de onda donde la emisión de cada polímero es máxima: para el polímero MEH-PPV la longitud de onda de excitación es de  $624 nm$ , para el polímero POH-504 fue de  $538 nm$  y para el polímero POH-505, la longitud de onda de excitación fue de  $662 nm$ . Esta aproximación es ideal, ya que no se está tomando en cuenta las pérdidas que pueden ocurrir por dispersión, ni tampoco la absorción por parte del polímero; sin embargo, se puede obtener una referencia de los grosores necesarios para la observación de los modos de oscilación.

Por limitaciones computacionales, las simulaciones fueron hechas con microanillos de  $15 \mu m$ .



Para el polímero **MEH-PPV** a una longitud de onda de emisión a  $624 \text{ nm}$  con un índice de refracción de 1.6, los modos son soportados para películas depositadas con un grosor de  $0.155 \mu\text{m}$  y  $0.14 \mu\text{m}$ , como se muestra en la figura 6.1.

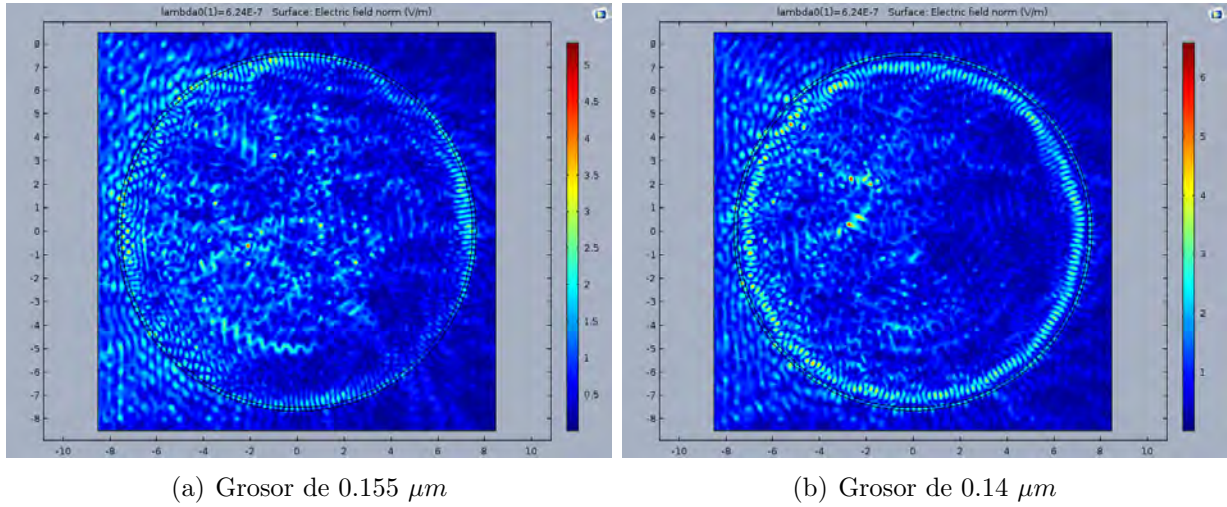
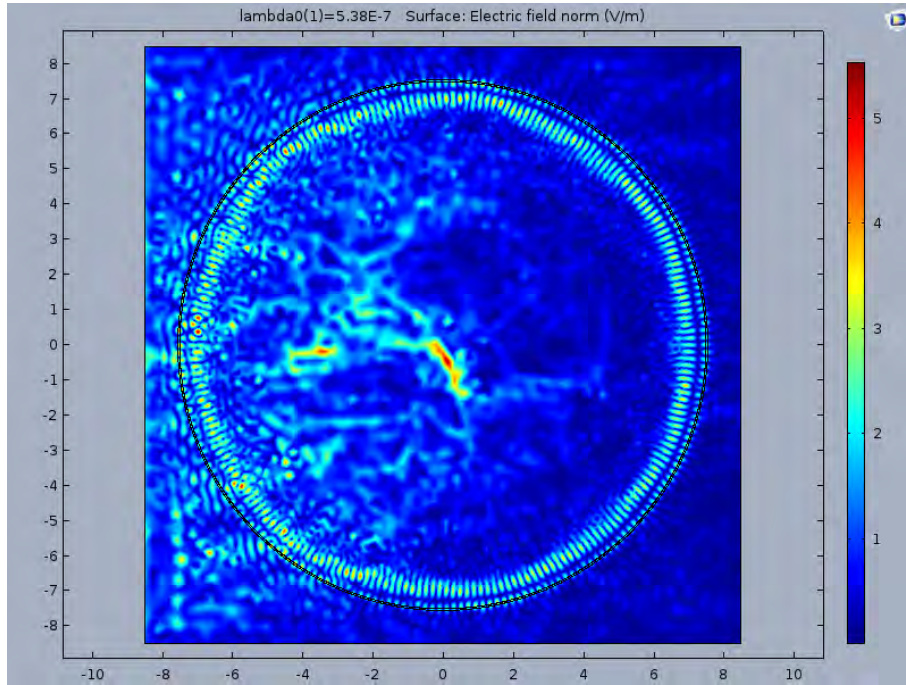
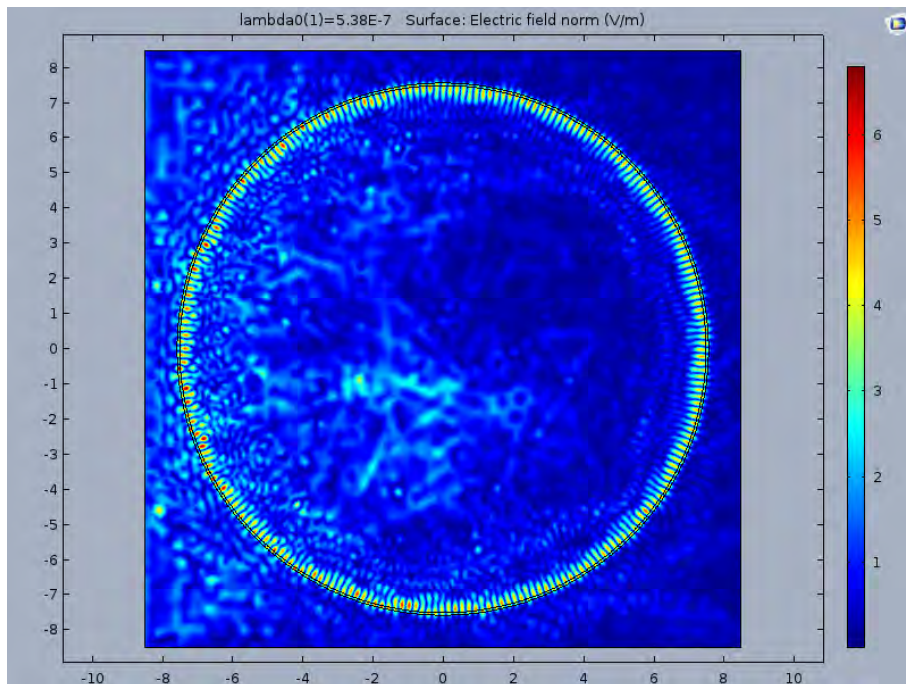


Figura 6.1: Modos de resonancia para una microcavidad de  $15 \mu\text{m}$  de diámetro, recubiertos con polímero MEH-PPV con un grosor de  $0.14 \mu\text{m}$  y  $0.155 \mu\text{m}$ .

Microanillos de  $15 \mu\text{m}$  de diámetro de polímero POH-504 , su índice de refracción es de 1.67 a una longitud de onda de emisión de  $538 \text{ nm}$ , los modos son soportados cuando el grosor de la película es de  $0.05 \mu\text{m}$   $0.07 \mu\text{m}$ , como se muestra en la figura 6.2



(a) Grosor de  $0.05 \mu m$



(b) Grosor de  $0.07 \mu m$

Figura 6.2: Modos de oscilación para microanillo de  $15 \mu m$  recubierta con polímero POH-504 simulados en programa COMSOL con grosores  $0.05 \mu m$   $0.07 \mu m$ .

Para el polímero POH-505, la longitud de onda de emisión a  $662 \text{ nm}$  tiene un índice de refracción de 1.63. Los modos fueron acoplados para grosores de  $0.105 \mu m$ ,  $0.11 \mu m$ ,  $0.13$

$\mu m$ ,  $0.19 \mu m$ , como se muestra en la figura 6.3

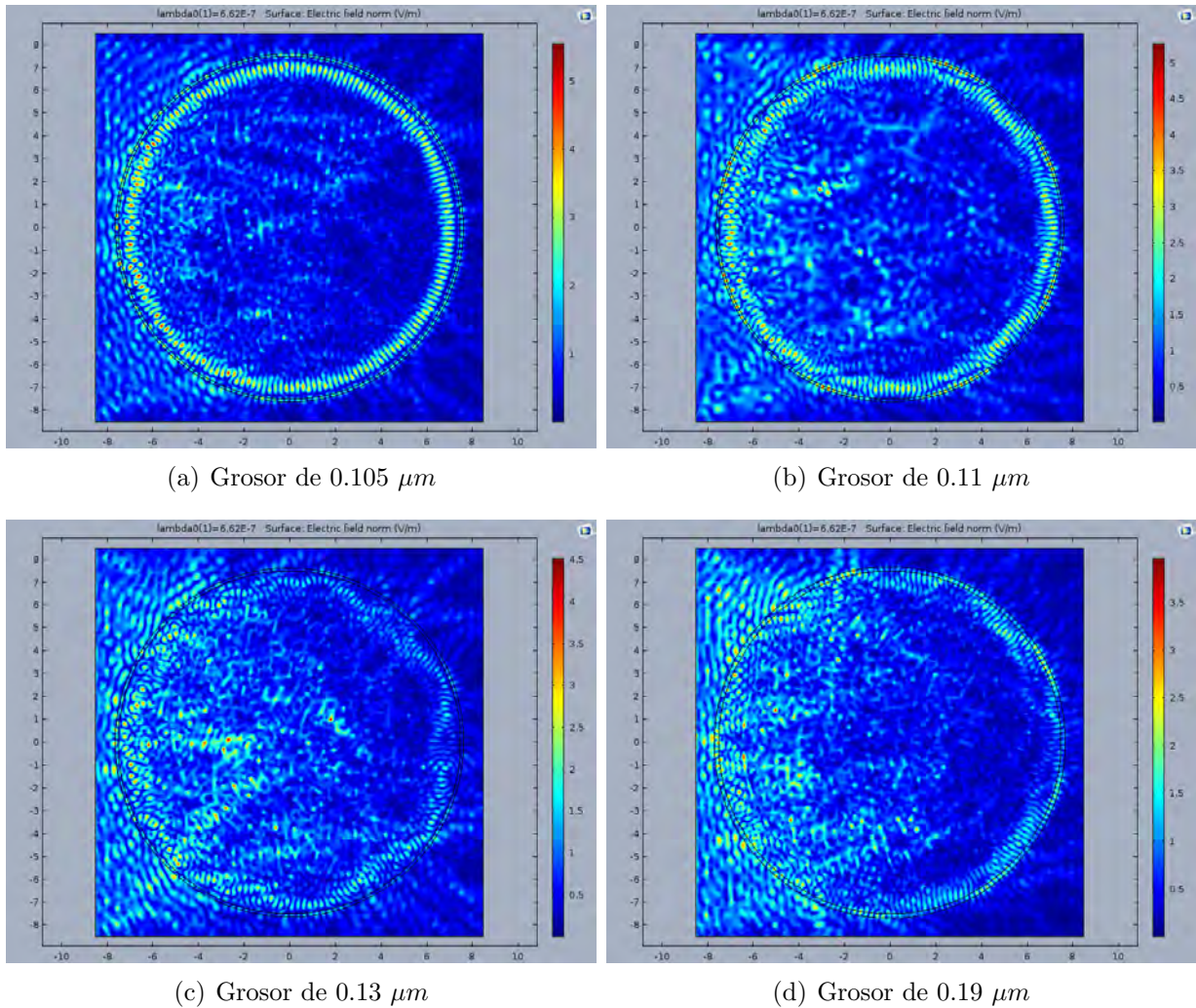


Figura 6.3: Modos de oscilación para microanillo de  $15 \mu m$  recubierta con polímero POH-505 simulados en programa COMSOL de grosores  $0.105 \mu m$ ,  $0.11 \mu m$ ,  $0.13 \mu m$ ,  $0.19 \mu m$ .

Por lo tanto, para poder generar los modos de oscilación debemos considerar el grosor de las películas. Para los polímeros MEH-PPV y POH-505, se necesitan obtener un grosor de la película delgada entre  $0.1 \mu m$  y  $0.2 \mu m$  aproximadamente y para el polímero POH-504, un grosor entre  $0.05 \mu m$  y  $0.07 \mu m$

Se ha reportado en la literatura que para microesferas de  $3.5 \mu m$  de diámetro, recubiertas con polímero pi-conjugado utilizando índices de refracción entre 1.6 y 1.8 excitadas a una longitud de onda de  $405 nm$ , los grosores obtenidos para generar *WGM* son aproximadamente de  $0.02 \mu m$  [36]. Modos de oscilación en microresonadores de forma de microdisco pueden

alcanzar factores de calidad con películas de grosor de  $40 \text{ nm}$  hasta  $Q > 10^7$  [57].

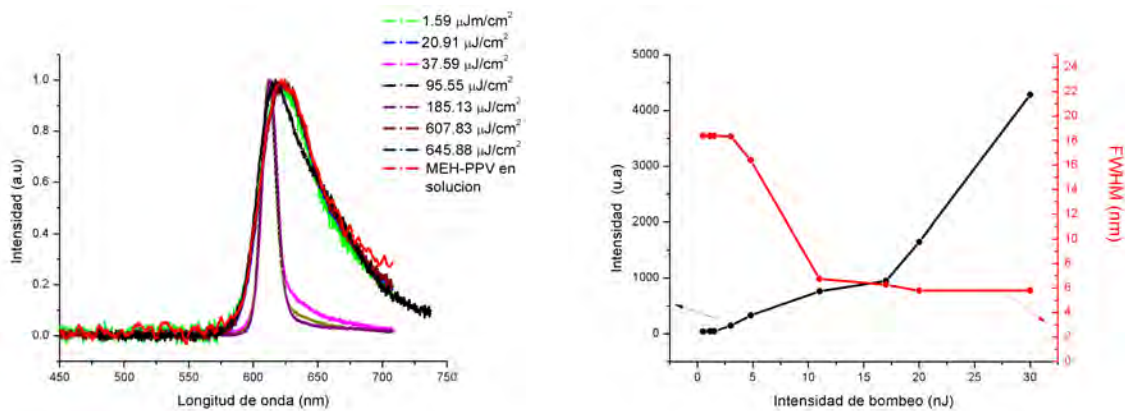
Teniendo en cuenta esto, proseguimos a los resultados obtenidos experimentalmente.

## 6.2. Microestructuras recubiertas con polímero MEH-PPV

Microresonadores de diferentes diámetros fueron recubiertos con los polímeros bajo estudio. Por primera parte, se estudiaron los microresonadores con polímero MEH-PPV.

Estos resultados fueron adquiridos utilizando el montaje de la figura 5.28(a), por absorción de un fónon, excitando la muestra a una longitud de onda de  $400 \text{ nm}$  utilizando el espectrógrafo SP-2150. La película ensamblada a la microcavidad, se obtuvo a partir de una solución de  $10 \text{ mg/ml}$ . Para distinguir el angostamiento del espectro, como referencia en las gráficas se utiliza el polímero MEH-PPV en solución en una concentración molar de  $10^{-5}$ .

### 6.2.1. Microesfera de $500 \mu\text{m}$



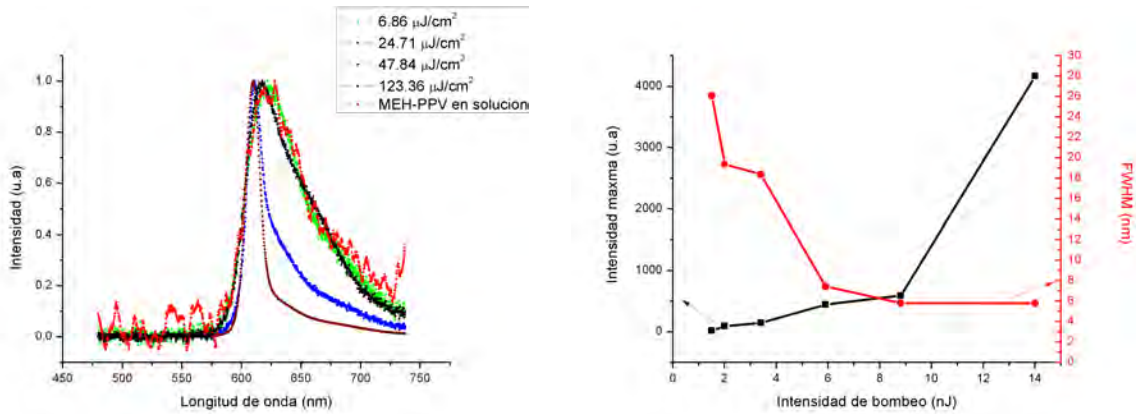
(a) Espectros de emisión para una microesfera de  $500 \mu\text{m}$  a diferentes fluencias, cubierta por polímero MEH-PPV.

(b) Gráfica umbral de láser a diferentes intensidades de excitación. El umbral de láser se obtiene a una fluencia de  $54.14 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$  a  $17 \text{ nJ}$

Figura 6.4: Microesferas de  $500 \mu\text{m}$

El umbral de láser para esta microcavidad se obtiene a los  $17 \text{ nJ}$ , con una fluencia de  $54.14 \frac{\mu\text{J}}{\text{cm}^2}$  (gráfica negra). Esto indica, que a medida que la energía de excitación aumenta, obtenemos un adelgazamiento del espectro (gráfica roja). El valor mínimo para el FWHM es de  $30 \text{ nm}$ .

### 6.2.2. Microgota 350 $\mu m$



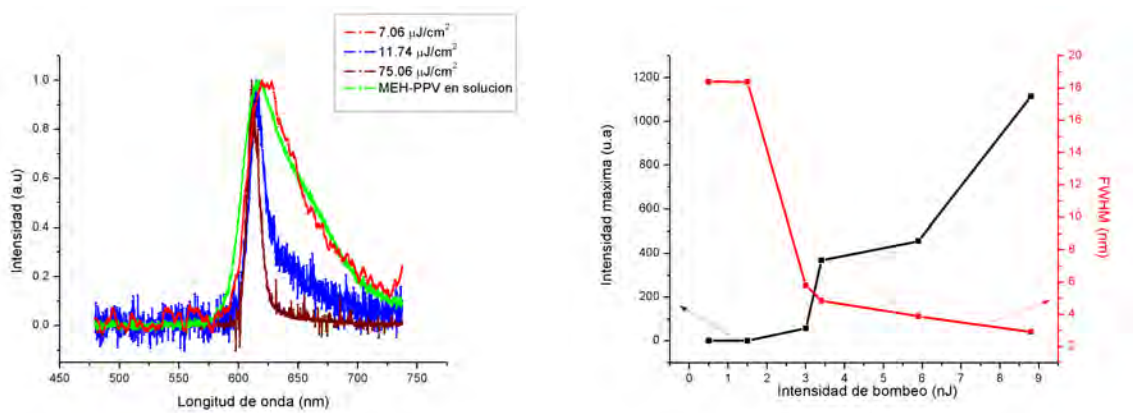
(a) Espectros de emisión para una microgota de 350  $\mu m$  a diferentes fluencias, cubierta con una película de polímero MEH-PPV.

(b) Comparación entre el adelgazamiento y FWHM a diferentes fluencias. La ganancia óptica es observable a partir de  $28.02 \frac{\mu J}{cm^2}$  (bombeando a 8.8 nJ)

Figura 6.5: Microgota de 350  $\mu m$

Para una microgota de 350  $\mu m$  el umbral de láser es alcanzado para una fluencia de  $28.02 \frac{\mu J}{cm^2}$ , la cual es menor a la fluencia para una microesfera de 500  $\mu m$ . En este caso, el FWHM menor es de 14 nm, menor al obtenido para la microesfera de 500  $\mu m$

### 6.2.3. Microanillo 40 $\mu m$ de diámetro



(a) Espectros de emisión para microanillos de 40  $\mu m$  de diámetro cubierta con polímero MEH-PPV.

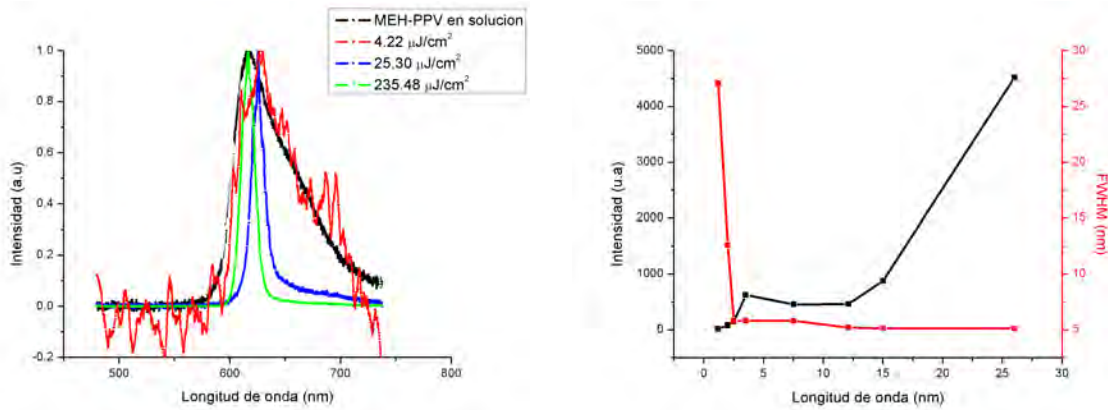
(b) Comparación entre en el adelgazamiento y FWHM a diferentes fluencias. La ganancia óptica se obtiene a una fluencia de  $10.82 \frac{\mu J}{cm^2}$ , o a una intensidad de bombeo de 3.4 nJ

Figura 6.6: Microesferas de 40  $\mu m$

Para un microanillo en una fibra adelgazada de  $40\mu m$  de diámetro, la fluencia umbral donde se comienza a tener ganancia óptica es a  $10.82 \frac{\mu J}{cm^2}$ , la cual es menor que para la obtenida para una microgota de  $350\mu m$ .

#### 6.2.4. Microanillo $15 \mu m$ de diámetro

Estos resultados fueron adquiridos utilizando el montaje de la figura 5.28(a) (por excitación de un fotón a  $400nm$ ) y 5.28(b) (la muestra fueron microanillos). La información obtenida fue capturada por el espectrógrafo SP-2150, y procesada por la cámara EMCCD, logrando observar un adelgazamiento mayor del espectro, obteniendo un FWHM de  $2,5nm$ , menor valor al obtenido para la fibra de  $40\mu m$ . La película ensamblada a la microcavidad, se obtuvo a partir de una solución con una concentración  $20mg/ml$ .



(a) Espectros de emisión para microanillos de polímero MEH-PPV de  $15 \mu m$  de diámetro.

(b) Comparación entre en el adelgazamiento y FWHM a difetentes fluencias. La ganancia óptica comienza a observar a una fluencia de  $7.96 \frac{\mu J}{cm^2}$  ( $2.5 nJ$  de bombeo)

Figura 6.7: Microanillo de  $15 \mu m$

La fluencia alcanzada para este microanillo a  $15 \mu m$  de diámetro es el menor umbral alcanzado por las microestructuras, a  $7.96 \frac{\mu J}{cm^2}$ , es decir a  $2.5 nJ$  de bombeo.

A medida que que la microestructura disminuye de diámetro, el factor de calidad aumenta, disminuyendo el umbral para el que se alcanza la ganancia óptica. Estos umbrales de láser coinciden con la literatura para los diferentes microresonadores de polímeros conjugados, encontrándose en el orden de fluencias de  $0,5 \frac{\mu J}{cm^2}$  hasta  $200 \frac{\mu J}{cm^2}$  [58].

Según las simulaciones para los polímeros bajo estudio, el grosor que se debe obtener para

el acoplamiento de modos están en el rango entre  $0.14 \mu m$  y  $0.2 \mu m$ . Modos de oscilación son vistos para microanillos de polímero MEH-PPV a  $15 \mu$  de diámetro, como se muestran en las gráficas 6.8, 6.9:

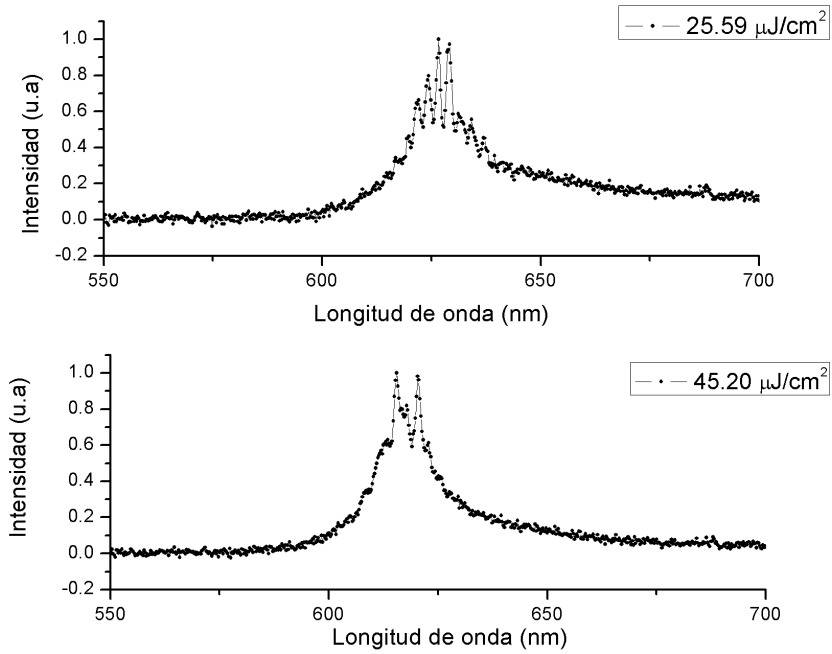


Figura 6.8: Modos de oscilación a fluencias de  $25.49 \frac{\mu J}{cm^2}$  y  $45.20 \frac{\mu J}{cm^2}$

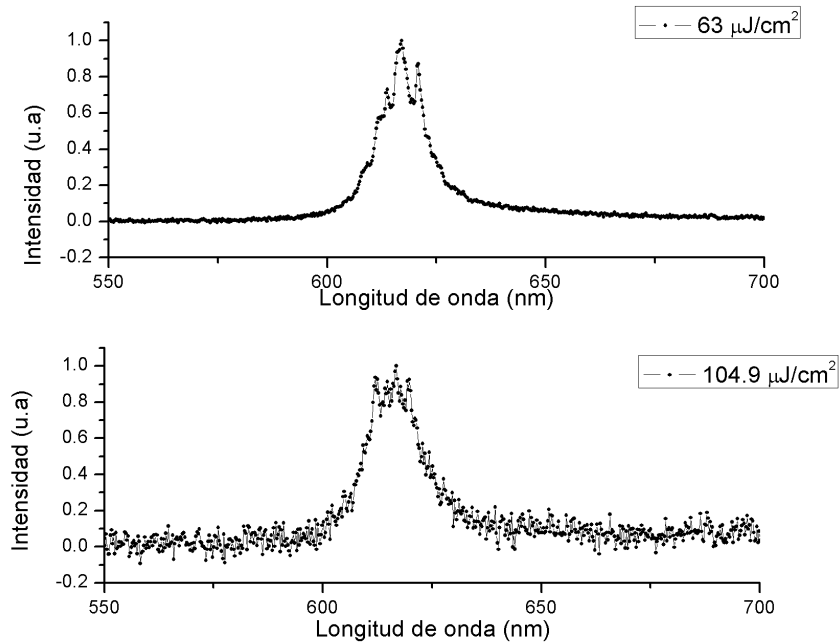


Figura 6.9: Modos observados a fluencias de  $63 \frac{\mu J}{cm^2}$  y  $104.9 \frac{\mu J}{cm^2}$

El factor de calidad de los modos, fue calculado al igual que en [11]. La ecuación utilizada fue la referenciada en 2.22,  $Q = \frac{\lambda}{\Delta\lambda}$ . Para ello, se utilizó el modo de mayor intensidad y se calculó el ancho espectral, obteniéndose los valores de los factores de calidad de los modos de los diferentes espectros a diferentes fluencias. Los datos obtenidos de los anchos espectrales y la separación entre los modos adyacentes se muestran en la siguiente tabla:

Cuadro 6.1: Factores de calidad para microanillos de  $15 \mu m$  de diámetro para polímero MEH-PPV.

Fluencia ( $\frac{\mu J}{cm^2}$ )	Longitud de onda ( $\lambda$ )	Ancho espectral ( $\Delta\lambda$ ) (nm)	Separación entre modos (nm)	Factor de calidad Q
25.59	626.63 nm	0.566	1.1	$Q > 1 \times 10^3$
45.20	615.55nm	0.3026	1.55	$Q > 2 \times 10^3$
63	617.06nm	2.277	1.56	$Q > 2 \times 10^2$
104.9	616.81nm	0.745	0.39	$Q > 8 \times 10^2$

Los factores de calidad de los modos obtenidos que están en el orden de  $\times 10^3$ , los cuales están en el mismo orden para microresonadores de polímero de  $50 \mu$  y  $110 \mu$  de diámetro [12]. Esto quiere decir, que el factor de calidad obtenido experimentalmente no es muy favorable en comparación con el diámetro de la microestructura. Un factor que puede alterar este resultado se debe a que la superficie de la microestructura y la película depositada no es lo suficientemente homogénea, ya que hay microanillos que poseen mayor homogeneidad que otros, generando pérdidas en el microresonador y disminuyendo la calidad de los modos de resonancia, como se muestra en la siguiente figura, de una fibra adelgazada de  $60 \mu m$  de diámetro y con un grosor de  $3.15 \mu m$ , recubierta por el proceso de *dip coating* con polímero MEH-PPV:

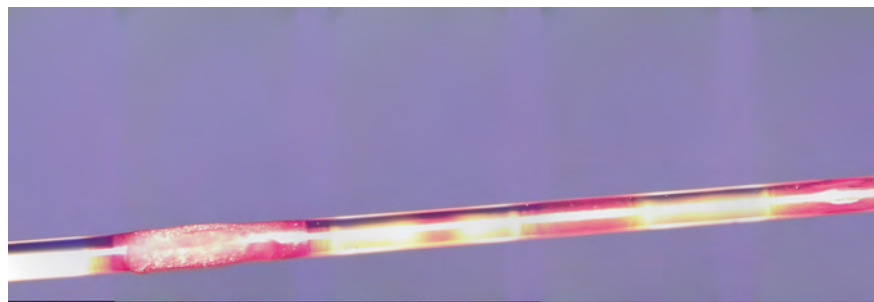


Figura 6.10: Microanillo de polímero MEH-PPV no homogéneo formado en una fibra adelgazada de  $60 \mu m$ .



Una vez observado los modos de oscilación con absorción de un fotón ( $400\text{ nm}$ ), el montaje se modificó a absorción de dos fotones (bombeo a  $800\text{ nm}$ ), como se muestra en el montaje de la figura 5.27. No se observaron modos de oscilación, pero si un leve angostamiento del espectro al aumentar la fluencia, como se ilustra en la figura 6.11

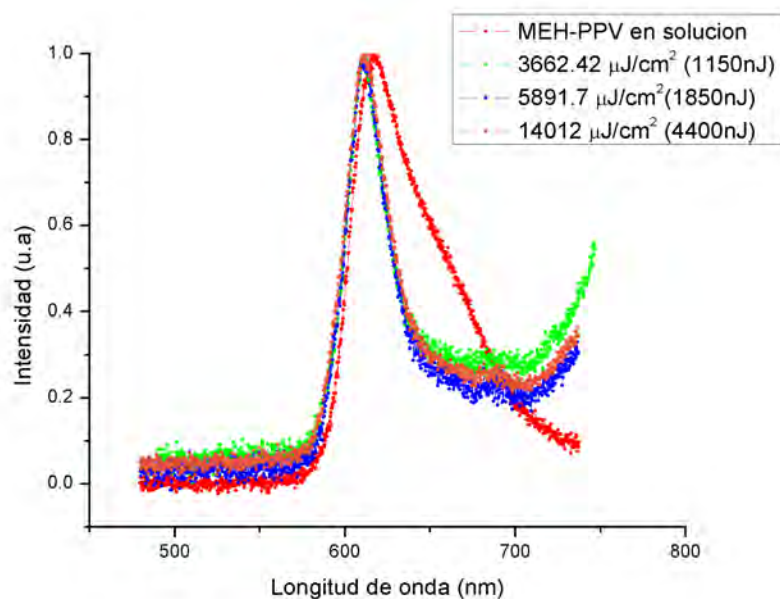


Figura 6.11: Modos observados a diferentes fluencias y el espectro del polímero MEH-PPV en solución como referencia.

Las energías a las que se bombean al microanillo para obtener el adelgazamiento del espectro son muy altas (ya que se necesita una mayor fluencia por ser absorción de dos fotones), produciendo la degradación del polímero, limitando la observación de fenómenos no lineales. Una razón por la que no se alcanza a ver ganancia óptica, es por que la duración del pulso es muy alta ( $250\text{ fs}$ ), se necesita una energía de bombeo mucho mayor para poder mantener la fluencia (ecuación 2.28).

### 6.3. Microestructuras recubiertas con polímero POH-504

Microesfera de  $500\ \mu\text{m}$  y microanillos de  $15\ \mu\text{m}$  de diámetro fueron construidas con este polímero. Mediante al proceso de absorción de un fotón, no se observan ni adelgazamiento del espectro ni modos de oscilación (figuras 6.13 y 6.12).

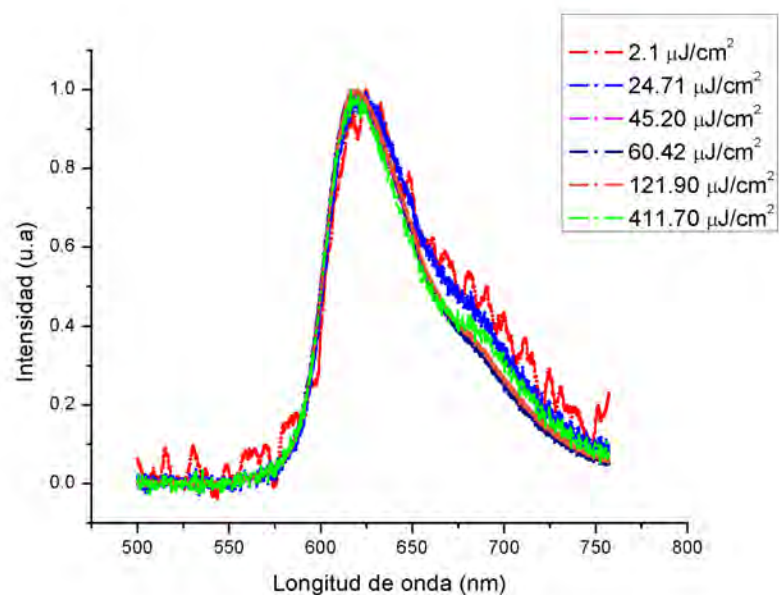


Figura 6.12: Espectro de emisión a diferentes fluencias con una microesfera de 500  $\mu m$  cubierta con polímero POH-504

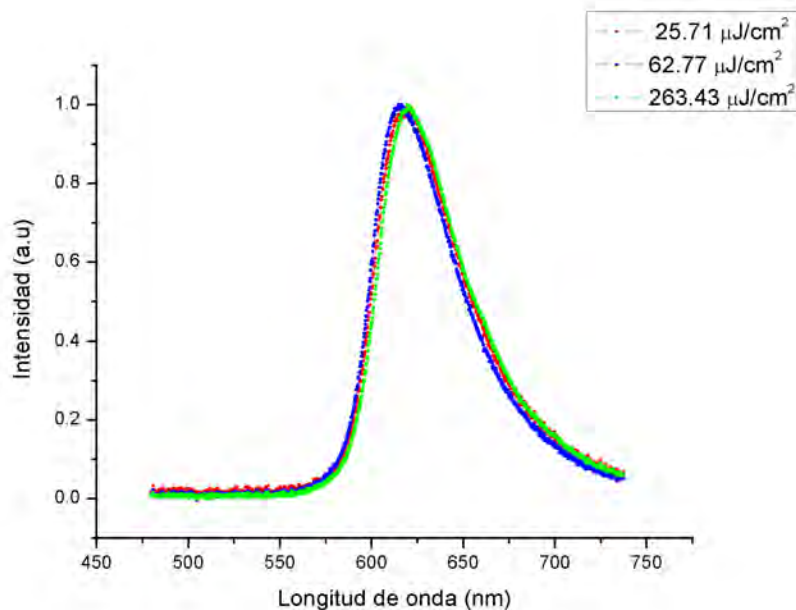


Figura 6.13: Espectro de emisión a diferentes fluencias en microanillos de 15  $\mu m$  cubierta con polímero POH-504

El polímero MEH-PPV como el polímero POH-504 son polímeros  $\pi$ -conjugados, pero la diferencia con el último es que posee un rompimiento en la cadena polimérica, pudiendo

afectar a la conductividad de este, y produciendo que se necesiten altas energías para poder ver el adelgazamiento. Por otra parte el índice de refracción en el rango de emisión del polímero POH-504 es alrededor de 1.65, y para el polímero MEH-PPV es de 1.6; lo cual puede indicar que un factor importante para obtener el angostamiento del espectro, se debe a la estructura molecular del sistema y no al índice de refracción.

Debido a la gran eficiencia cuántica de este polímero (90%), es conveniente calcular absorción de sección transversal (figura 6.14). Para esto, se debe utilizar una muestra de referencia bien estudiada y que posea alta eficiencia cuántica, por lo cual la Rhodamina 6G es un buen candidato, ya que su eficiencia cuántica es 100% y es un material bien caracterizado en la literatura.

Para esto, se calculó el área bajo la curva de diferentes espectros de emisión a diferentes longitudes de onda de excitación de la referencia y de la muestra, mediante a la ecuación 6.1:

$$\sigma_{TPA} = G_R \frac{F_s C_R \phi_R n_R}{F_R C_S \phi_S n_S} \quad (6.1)$$

La concentración molar para cada muestra respectivamente fue de  $1 \times 10^{-5} \frac{mol}{L}$  y  $3,14 \times 10^{-4} \frac{mol}{L}$  respectivamente.

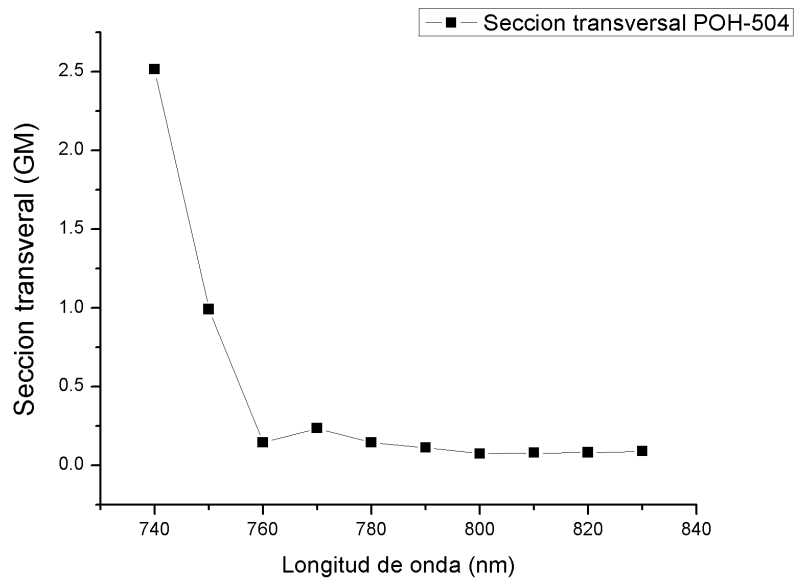


Figura 6.14: Absorción de la sección transversal calculada para el polímero POH-504.

## 6.4. Microestructuras recubiertas con polímero POH-505

El estudio realizado sobre el polímero POH-505, se basó en buscar modos de oscilación. Para este caso, se trabajó con el espectrógrafo SP-2500 ya que tiene mayor resolución. Los gráficos mostrados a continuación son los espectros obtenidos a diferentes intensidades incidiendo sobre un microanillo de diámetro  $40\mu m$ . La microestructura fue bombeada con excitación de dos fotones, como en la figura 5.27. La concentración utilizada para estos resultados fue de  $5ml/mg$ . Bajo estas características, modos de oscilación fueron observados, como se muestran en las figuras 6.15 y 6.16.

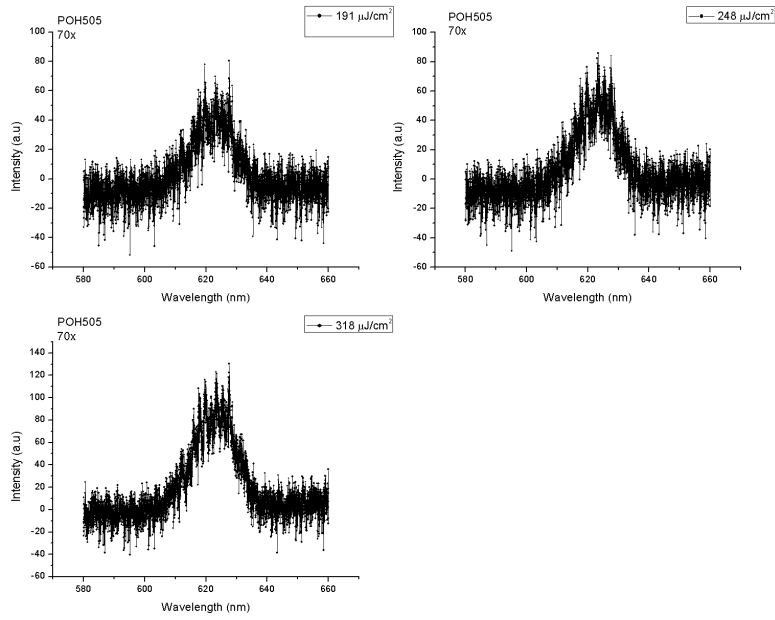


Figura 6.15: Espectro de emisión para bombeos de excitación de (a)  $318,4 \frac{\mu J}{cm^2}$ , (b)  $248 \frac{\mu J}{cm^2}$ , (c)  $191 \frac{\mu J}{cm^2}$

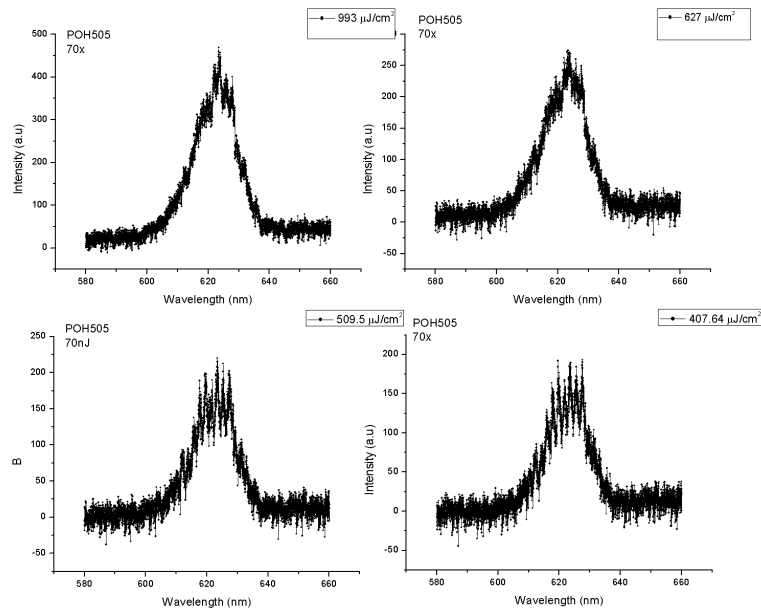


Figura 6.16: Espectro de emisión para bombeos de (a)  $993 \frac{\mu J}{cm^2}$ , (b)  $627 \frac{\mu J}{cm^2}$ , (c)  $509,5 \frac{\mu J}{cm^2}$ , (d)  $407,64 \frac{\mu J}{cm^2}$

Para estas gráficas, los modos de oscilación se lograron distinguir con mayor resolución para fluencias de  $318,4 \frac{\mu J}{cm^2}$ ,  $407,64 \frac{\mu J}{cm^2}$  y  $509,5 \frac{\mu J}{cm^2}$ , modos a los cuales se les calculó el factor

de calidad. Estos modos se calcularon con la ecuación 2.22, al igual que en la publicación [11]:

Fluencia ( $\frac{\mu J}{cm^2}$ )	Longitud de onda	Separación entre modos (nm)	Factor de calidad
318.4	627.64nm	0.482	$Q > 8 \times 10^3$
407.64	619.53 nm	0.42	$Q > 1,8 \times 10^4$
509.5	623.41nm	0.39	$Q > 1,3 \times 10^3$

Cuadro 6.2: Factores de calidad para microesferas de  $40\mu m$  de diámetro para polímero MEH-PPV.

El mayor factor de calidad obtenido fue para el espectro cuando se bombeó a  $407,64 \frac{\mu J}{cm^2}$ , es de  $1,8 \times 10^4$ . Estos modos se distinguen ya que el espectrógrafo utilizado tiene mayor resolución ( $0.09 nm$ ), permitiendo la observación de estos modos.

Los factores de calidad mas altos alcanzados son para las menores fluencias obtenidas. Para el caso de los modos de oscilación en los microanillos de  $15 \mu m$ , los mayores factores de calidad alcanzados fueron para fluencias de  $25,59 \frac{\mu J}{cm^2}$  y  $45,2 \frac{\mu J}{cm^2}$ , alcanzando un valor en orden a la  $10^3$ . Para la calidad de los modos obtenidos para los microanillos con el polímero POH-505 en fibras adelgazadas de  $40\mu m$ , tienen un valor en el mismo orden para fluencias de  $318,4 \frac{\mu J}{cm^2}$ .

# Capítulo 7

## Discusiones y conclusiones

Se lograron caracterizar los polímeros pi-conjugados para utilizarlos como medios activos. Se construyeron microestructuras, las cuales fueron recubiertas con los polímeros estudiados, obteniéndose ganancia óptica y la observación de modos de oscilación para ciertas estructuras.

Las simulaciones teóricas coinciden con los resultados experimentales, ya que los grosores obtenidos de las películas delgadas formadas sobre las microestructuras son del mismo orden para las fibras de  $15 \mu m$ . Sin embargo, bajo las mismas condiciones, experimentalmente no se logran obtener modos para todos los polímeros, ya que se necesitaban altas energías, provocando la degradación de estos. Los grosores obtenidos experimentalmente son aproximadamente de  $0.15 \mu m$ , lo cual coincide con la literatura y lo reportado experimentalmente.

Con la máquina procesadora de vidrio, se construyeron microestructuras (microesferas) de  $500 \mu m$ ,  $350 \mu m$  de diámetro y fibras adelgazadas de  $60 \mu m$  y  $40 \mu m$ . Además por método de corrosión con ácido, se construyeron fibras adelgazadas de  $15 \mu m$  para ser utilizadas con microcavidades.

Los polímeros de nueva generación (polímeros POH-504 y POH-505) fueron caracterizados, logrando determinar sus propiedades ópticas como índice de refracción, coeficiente de absorción, eficiencia cuántica.

Los espectros de emisión para el polímero POH-504 está en el rango de  $480nm$  y  $650nm$ , rango en donde los modos de oscilación podrían ser soportados. En este intervalo, el índice de refracción promedio del polímero es aproximadamente de 1.7. Para el polímero POH-505,

el rango en donde se soportarían los modos de oscilación es entre  $550nm$  y  $800nm$ , el cual el índice de refracción fluctúa entre 1.5 y 1.7. Para el polímero MEH-PPV, el índice de refracción en el intervalo donde la fluorescencia es mayor, fluctúa entre 1.7 y 2.1. Considerando que el índice de refracción del  $SiO_2$  es de 1.45 aproximadamente, los modos se acoplarían más eficientemente con el polímero MEH-PPV, justamente donde se obtienen mejores resultados para ganancia óptica y modos de resonancia. Para el polímero POH-505, es posible observar modos de oscilación ya que el índice de refracción es diferente al de la microestructura, pero no se logra observar ganancia óptica, por el requerimiento de altas energías, superando el umbral de degradación del polímero.

Con las relaciones de Kramers-Kronig, se logró establecer una comparación numérica y teórica para el índice de refracción de los diferentes polímeros con diferentes solventes. Las curvas obtenidas teóricamente se ajustaron mejor a las obtenidas con el solvente cloroformo, por lo que se siguió trabajando con ese solvente, lográndose obtener ganancia óptica y modos de oscilación.

Debido a que el polímero MEH-PPV es un polímero completamente pi-conjugado y tiene un índice de refracción apropiado, es posible observar ganancia óptica en microestructuras de  $500\ \mu m$ ,  $350\ \mu m$ ,  $40\ \mu m$  y  $15\ \mu m$  de diámetro, obteniendo umbrales de ganancia óptica cada vez menores. Se lograron observar modos de oscilación para polímero MEH-PPV sólo cuando la microestructura fue de  $15\ \mu m$  de diámetro bombeado con un haz de  $400\ nm$  usando el espectrógrafo SP-2150; esto se debe a que el índice de refracción de este polímero es mucho mayor (1.753) (a diferencia de los demás polímeros), al índice de la microesfera de  $SiO_2$  (1.45), facilitando el fenómeno de reflexión total interna.

Se logró observar modos de oscilación para microanillos de  $40\ \mu m$  de diámetro con el polímero POH-505 al ser bombeado con un haz de  $800\ nm$  con el espectrógrafo **SP2500**, ya que este espectrógrafo cuenta con mayor resolución ( $0.09\ nm$ ), permitiendo distinguir claramente los modos de oscilación. La distancia entre los modos adyacentes es de  $0.39\ \mu m$ , por lo tanto, los modos de oscilación pueden resolverse con este espectrógrafo. Si hubieramos utilizado el espectrógrafo de modelo SP-2150, cuya resolución mínima es de  $0.4nm$ , los modos no se podrían distinguir, ya que su resolución es mayor que la separación de los modos. El



índice de refracción del polímero es de 1.568, mayor al que el índice de refracción del sílice, por lo cual la observación de modos fue posible. Sin embargo, con el polímero POH-504 los modos no fueron posibles de ver. Esto puede ser por un problema físico del láser, ya que al momento de realizar ambas mediciones, no fueron bajo las mismas condiciones físicas del sistema. No se logró ver ganancia óptica para los polímeros POH-504 y POH-505, ya que la energía de bombeo superó el umbral de degradación de las películas, por ende, no se logró observar angostamiento del espectro ya que los polímeros comenzaban a degradarse.

La generación de modos no sólo depende del índice de refracción, sino que también del grosor de la película delgada que cubre la microestructura. Ya que la capa calculada en la simulación de polímero en POH-504 fue de  $0.05 \mu m$  y  $0.02 \mu m$ , no se logró generar los modos de galería susurrante; ya que las capas obtenidas experimentalmente fueron de mayor grosor.

Los factores de calidad obtenidos están en el orden de  $10^3$  y para que se consideren buenos factores de calidad, estos deben estar sobre  $10^5$ . Las técnicas para mejorar esto, es la creación de microestructuras más pequeñas, y con superficies de polímero totalmente homogéneas. Además, es necesario considerar que las limitaciones físicas del sistema pueden afectar considerablemente en los resultados, sobre todo en este caso, la degradación del polímero debido a la necesidad de aumentar la energía de bombeo dado al inestable funcionamiento del láser que se utilizó.

Por lo tanto, para esta tesis se alcanzaron los objetivos principales, ya que se logró obtener ganancia óptica y se visualizaron los modos especiales que se soportan en microcavidades: *Whispering Gallery Modes*. Sin embargo, solamente se pudo obtener ganancia óptica para el polímero MEH-PPV mediante al proceso de absorción de un fotón. Para el proceso de absorción de dos fotones, solo se logró distinguir un pequeño angostamiento del espectro, ya que las energías que se necesitaban eran muy altas, provocando la degradación del medio activo. Para el polímero POH-504, determinamos que posee una alta fluorescencia y eficiencia cuántica; aún así, los modos no se pudieron observar con el espectrógrafo SP-2150. Para el análisis del polímero POH-505, se buscaron modos de oscilación, los cuales se observaron utilizando el espectrógrafo con mayor resolución. Factores de calidad obtenidos, no fueron

los que se esperaban, sin embargo por el rango en el que se encuentran, se consideran buenos factores.

Para próximos estudios, es conveniente trabajar con diferentes microcavidades, de menor tamaño y utilizar diferentes métodos de deposición de películas delgadas sobre la microestructura, para asegurar que la superficie será suficientemente homogénea y permitir el buen acoplamiento de modos y ganancia óptica. Es sugerible también utilizar otros métodos para determinar el láser en polímeros (como por ejemplo, en celdas) para determinar si efectivamente con el polímero POH-504 y POH-505 se puede obtener efectos ópticos no lineales.

# Apéndice A

## Ecuaciones de Maxwell

El objetivo de este apéndice, es deducir las expresiones matemáticas para el coeficiente de absorción no lineal e índice de refracción. Para ello, se resolverá la ecuación de onda para diferentes casos, como la propagación de una onda en el vacío y en un medio dieléctrico. Para esto, comenzamos con las ecuaciones de Maxwell [59]:

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{A.4})$$

donde la ecuación A.1 es conocida como la Ley de Faraday-Lenz; la ecuación A.2, conocida como Ley de Ampere-Maxwell; la ecuación A.3 se denomina Ley de Gauss para el campo eléctrico y por último, la última ecuación A.4 es conocida como Ley de Gauss para campo magnético, donde  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$  y  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ ;  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica en el vacío,  $\vec{J}$  la densidad de corriente,  $\vec{P}$  la polarización del material,  $\vec{D}$  la densidad de flujo eléctrico,  $\vec{E}$  y  $\vec{B}$ , campo eléctrico y magnético, respectivamente. Estas ecuaciones relacionan las propiedades de la materia al interactuar con los campos electromagnéticos a nivel microscópico.

Tomando el rotacional de la ecuación A.1 y utilizando identidades vectoriales, se puede

determinar la ecuación de onda del campo eléctrico  $\vec{E}$ , obteniendo lo siguiente:

$$\nabla^2 \vec{E} - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}}{\partial t^2} \quad (\text{A.5})$$

La cual, la ecuación A.5 representa la ecuación de una onda electromagnética. La contribución de cargas libres y las cargas ligadas del material están relacionados con las expresiones de la derecha de la ecuación, respectivamente, en donde viaja la onda electromagnética. Esta ecuación indica que las cargas presentes en el medio afectan en la propagación de la onda electromagnética en el mismo. Por lo tanto las propiedades ópticas del medio están determinadas por las cargas. Esto es debido a que los medios materiales están compuestos por moléculas, y las moléculas de los dieléctricos son afectadas por la presencia de un campo eléctrico. Para la solución de la ecuación de onda monocromática propagándose en el vacío, consideramos  $\vec{J} = \vec{P} = 0$ , por lo que la ecuación A.5 resulta:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \varepsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{A.6})$$

donde la relación que existe entre  $c$  y  $\varepsilon_0$  y  $\mu_0$  es  $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ , la cual es la velocidad con la que la onda electromagnética viaja en el vacío. Haciendo referencia a una onda monocromática oscilando a una frecuencia  $\omega$ , podemos encontrar la solución de la ecuación A.6. Esta onda monocromática está dada por la expresión:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} E(\vec{r}, \omega) e^{i\omega t} + c.c \quad (\text{A.7})$$

donde  $c.c$  representa el complejo conjugado. Sustituyendo la ecuación A.7 en A.6, obtenemos la conocida ecuación de Helmholtz:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, \omega) - \frac{(i\omega)^2}{c^2} \vec{E}(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (\text{A.8})$$

tomando como solución una onda plana a una frecuencia  $\omega$  propagándose en la dirección  $+z$  está dada por la expresión:

$$\vec{E}(\vec{r}, \omega) = \vec{E} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad (\text{A.9})$$

donde  $\vec{k}$  es el vector de onda y  $\vec{E}$  es una constante vectorial distinta de cero. Utilizando esta condición y considerando el caso unidireccional a lo largo del eje  $z$ , se sustituye la ecuación A.9 en la ecuación A.8, obteniéndose:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} \quad (\text{A.10})$$

donde  $k$  representa el número de onda.

Para el caso de una onda monocromática propagándose en un dieléctrico, es decir, nos referimos a un medio conductor, entonces hay cargas libres ( $\vec{J} = 0$ ), por lo que la ecuación A.5 resulta:

$$\nabla^2 \vec{E}(\vec{r}, t) - \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} = \mu_0 \frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r}, t)}{\partial t^2} \quad (\text{A.11})$$

donde  $\vec{P}$  es la polarización del material dependiente de la intensidad del campo  $\vec{E}$ .

Uno de los objetivos de esta sección, es el estudio de la respuesta óptica del material, la cual puede ser descrita expresando la polarización como serie de potencias dependientes de la intensidad del campo  $\vec{E}$ :

$$P(r, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\vec{r}, t) + \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(\vec{r}, t) + \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3(\vec{r}, t) \quad (\text{A.12})$$

donde las variables  $\chi_{(1)}$ ,  $\chi_{(2)}$  y  $\chi_{(3)}$  son las susceptibilidades eléctricas del material de la parte lineal, y no lineal de segundo y tercer orden, respectivamente. El segundo y tercer término de la parte derecha de la ecuación A.12 representan la polarización de segundo y tercer orden.

La solución de la ecuación A.11, asumiendo una onda monocromática y un medio con respuesta lineal, está dada por:

$$\nabla^2 E(\vec{r}, \omega) - \left[ \frac{(i\omega)^2}{c^2} E(\vec{r}, \omega) \right] [1 + \chi^{(1)}] = 0 \quad (\text{A.13})$$

donde se utilizan los mismos procedimientos que A.8 para dar solución a la ecuación A.13, obteniéndose la relación de dispersión:

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} [1 + \chi^{(1)}] \quad (\text{A.14})$$

Para el caso de la solución de la ecuación de onda con contribución de polarización no lineal cúbica, debemos considerar que la polarización total del material está compuesto por:

$$P(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi^{(1)} E(\vec{r}, t) + 3\epsilon_0 \chi^{(3)} E^2(\vec{r}, t) E(\vec{r}, t) \quad (\text{A.15})$$

Considerando nuevamente la como solución para la ecuación [A.11](#) una onda en el dominio de frecuencia de una onda monocromática y un medio con respuesta lineal cúbica, obtenemos:

$$\nabla^2 E(\vec{r}, \omega) - \frac{(i\omega)^2}{c^2} E(\vec{r}, \omega) = \frac{(i\omega)^2}{c^2} \chi^{(1)} E(\vec{r}, \omega) - 3 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \chi^{(3)} E^2(\omega) E(\omega) \quad (\text{A.16})$$

donde la ecuación [A.16](#) es la ecuación de onda expresada en el dominio de la frecuencia con contribución de polarización no lineal cúbica. Recordando que estamos en el caso unidireccional a lo largo del eje  $z$ , agrupando términos y sustituyendo en ella la ecuación [A.9](#) obtenemos:

$$-k_T^2 E(\omega) + (1 + \chi^{(1)}) \frac{\omega^2}{c^2} E(\omega) = -3k_b^2 \chi^{(3)} E^2(\omega) E(\omega) \quad (\text{A.17})$$

donde  $k_T$  es el vector de onda total,  $k_b$  es el vector de onda en el vacío y se define como:

$$k_b^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 [1 + \chi^{(1)}] \quad (\text{A.18})$$

Agrupando la ecuación [A.17](#), y asumiendo que  $E \neq 0$  y despejando  $k_T^2$  obtenemos la relación:

$$k_T^2 = k_b^2 + 3k_b^2 \chi^{(3)} E^2(\omega) \quad (\text{A.19})$$

donde se visualiza una contribución no lineal cúbica del material al interactuar con un

campo electromagnético intenso  $3k_v^2\chi^{(3)}\vec{E}^2(\omega)$

Una vez obtenido la ecuación A.19, podemos deducir los parámetros  $n_2$  y  $\beta$  los que están relacionados con la parte real e imaginaria de la susceptibilidad de tercer orden, respectivamente. Teniendo en consideración la relación A.10 y reemplazandola en la ecuación A.19 obtenemos:

$$n_T^2 \frac{\omega^2}{c^2} = n_b^2 \frac{\omega^2}{c^2} + 3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} \vec{E}^2(\omega) \quad (\text{A.20})$$

donde  $n_T$  es el índice de refracción total,  $n_b$  índice de refracción lineal y  $\omega$  la frecuencia de oscilación. Al despejar  $n_T$  y desarrollando la serie de Taylor tomando los dos primeros términos obtenemos el coeficiente de refracción no lineal para el campo. Considerando que la intensidad está dada por  $I = \frac{E^2(\omega)}{2\mu v}$ , la ecuación A.20 se puede escribir como:

$$n_T = n_b + 3 \frac{\chi^{(3)}}{\varepsilon_0 c n_b^2} I(\omega) \quad (\text{A.21})$$

donde renombrando, definimos el índice de refracción no lineal:

$$n_I = 3 \frac{\chi^{(3)}}{\varepsilon_0 c n_b^2} \quad (\text{A.22})$$

Para determinar el coeficiente de absorción no lineal  $\beta$ , reescribimos la ecuación A.15, con el caso unidireccional a lo largo del eje  $z$ , resultando:

$$\left[ \frac{d^2}{dz^2} + k_b^2 \right] E(\vec{z}, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(z, \omega) E(z, \omega) \quad (\text{A.23})$$

donde tomando la expresión  $E(z, \omega) = E(z)e^{ik_b z}$ , reemplazando en la ecuación A.23, y utilizando la aproximación de la envolvente de variación lenta obtenemos la expresión:

$$\frac{d}{dz} E(z) = 3 \frac{ik_v^2 \chi^{(3)}}{2k_b} \langle E \rangle^2 E(z) \quad (\text{A.24})$$

donde si utilizamos el término  $k_b^2 = \frac{\omega^2}{c^2} n_b^2$ , la ecuación A.24 resulta de la siguiente forma:

$$\frac{d}{dz}E(z) = 3\frac{ik_v\chi^{(3)}}{2n_b}\langle E \rangle^2 E(z) \quad (\text{A.25})$$

Tratando la frecuencia como una cantidad compleja  $\omega = \omega_{Re} + i\omega_{Im}$  y expandiendo la ecuación A.25:

$$\frac{d}{dz}(E(z)) = \frac{3ik_v}{2n_b} \text{Re}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z) - \frac{3k_v\chi^{(3)}}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 E(z) \quad (\text{A.26})$$

Utilizando esta ecuación y considerando sólo su contribución imaginaria, haciendo referencia a la expresión  $k = k_{Re} + ik_{Im}$  y tomando solo la parte imaginaria  $ik_{Im} = \beta$ , tenemos la expresión:

$$\beta = -\frac{3k_v}{2n_b} \text{Im}[\chi^{(3)}] \langle E \rangle^2 \quad (\text{A.27})$$

haciendo el cambio de  $n_b = n_L$  como se dijo es el índice de refracción lineal, y con la expresión  $I = 2n_L\epsilon_0 c \langle E \rangle^2$ , reescribimos la expresión A.27 obteniendo el coeficiente de absorción no lineal:

$$\beta = -\frac{3\pi}{2\epsilon_0 n_L^2} \text{Im}[\chi^{(3)}] I \quad (\text{A.28})$$

Para la parte real de la ecuación A.26 y considerando  $k_r$ , obtenemos la relación para el índice de refracción no lineal  $n_2$ :

$$n_2 = -\frac{3\pi}{4\epsilon_0 n_L^2 c} \text{Re}[\chi^{(3)}] I \quad (\text{A.29})$$



# Bibliografía

- [1] R. W. Boyd, *Nonlinear optics*. Academic press, 2003.
- [2] Rudiger Paschotta, “Photonics, phase matching,” 2010.
- [3] C. Zou, C. Dong, J. Cui, F. Sun, Y. Yang, X. Wu, Z. Han, and G. Guo, “Whispering gallery mode optical microresonators: fundamentals and applications,” *SCIENTIA SINICA Physica, Mechanica & Astronomica*, vol. 42, no. 11, p. 1155, 2012.
- [4] M. S. Ferreira, J. L. Santos, and O. Frazão, “Silica microspheres array strain sensor,” *Optics letters*, vol. 39, no. 20, pp. 5937–5940, 2014.
- [5] M. R. Foreman, J. D. Swaim, and F. Vollmer, “Whispering gallery mode sensors,” *OSA*, 2015.
- [6] K. Tabata, D. Braam, S. Kushida, L. Tong, J. Kuwabara, T. Kanbara, A. Beckel, A. Lorke, and Y. Yamamoto, “Self-assembled conjugated polymer spheres as fluorescent microresonators,” *Scientific reports*, vol. 4, 2014.
- [7] Y. Ido, Y. Masumoto, F. Sasaki, M. Mori, S. Haraichi, and S. Hotta, “Reduced lasing threshold in thiophene/phenylene co-oligomer crystalline microdisks,” *Applied physics express*, vol. 3, no. 1, p. 012702, 2009.
- [8] Rudinger Paschotta, “Técnicas y operaciones avanzadas en el laboratorio químico (talq), grupo gidolquim.,” 2010.
- [9] D. E. Spence, P. N. Kean, and W. Sibbett, “60-fsec pulse generation from a self-mode-locked ti: sapphire laser,” *Optics letters*, vol. 16, no. 1, pp. 42–44, 1991.
- [10] N. A. Vainos, *Laser growth and processing of photonic devices*. Elsevier, 2012.

- [11] C. Linslal, S. Mathew, P. Radhakrishnan, V. Nampoore, C. Girijavallabhan, and M. Kailasnath, “Laser emission from the whispering gallery modes of a graded index fiber,” *Optics letters*, vol. 38, no. 17, pp. 3261–3263, 2013.
- [12] M. Lebental, J.-S. Lauret, R. Hierle, and J. Zyss, “Highly directional stadium-shaped polymer microlasers,” *Applied Physics Letters*, vol. 88, no. 3, p. 031108, 2006.
- [13] S. M. Spillane, *Fiber-coupled ultra-high-Q microresonators for nonlinear and quantum optics*. PhD thesis, California Institute of Technology, 2004.
- [14] A. Tulek, *Laser action from microcavities of pi-conjugated polymers*. 2008.
- [15] S. Romero-Servin, L.-A. Lozano-Hernández, J.-L. Maldonado, R. Carriles, G. Ramos-Ortíz, E. Pérez-Gutiérrez, U. Scherf, and M. G. Zolotukhin, “Light emission properties of a cross-conjugated fluorene polymer: Demonstration of its use in electro-luminescence and lasing devices,” *Polymers*, vol. 8, no. 2, p. 43, 2016.
- [16] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Elsevier, 2013.
- [17] E. Hecht, “Optics, 4th,” *International edition, Addison-Wesley, San Francisco*, vol. 3, 2002.
- [18] Melinda Rose, “A history of the laser: A trip through the light fantastic. A laser history,” 2010.
- [19] R. Barba, “Absorción no lineal en moléculas semiconductoras orgánicas y su estudio mediante absorción transitoria,” 2016.
- [20] F. Bretenaker, *Laser Physics*. 2015.
- [21] R. S. Quimby, *Photonics and lasers: an introduction*. John Wiley & Sons, 2006.
- [22] P. W. Milonni and J. H. Eeberly, *LASERS*. 1988.
- [23] M. R. Foreman, J. D. Swaim, and F. Vollmer, “Whispering gallery mode sensors,” *Advances in optics and photonics*, vol. 7, no. 2, pp. 168–240, 2015.

- [24] Centro de láseres pulsados, “funcionamiento de un láser,” 2007.
- [25] Rudiger Paschotta, “photonics, mode locking,” 2010.
- [26] C. Rulliere *et al.*, *Femtosecond laser pulses*. Springer, 2005.
- [27] J.-P. Laine *et al.*, *Design and applications of optical microsphere resonators*. Helsinki University of Technology, 2003.
- [28] J. Zmuidzinas, “Superconducting microresonators: Physics and applications,” *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, vol. 3, no. 1, pp. 169–214, 2012.
- [29] E. V. an S. Deléglise, S. Weis, A. Schliesser, and T. J. Kippenberg, “Quantum-coherent coupling of a mechanical oscillator to an optical cavity mode,” *Nature* 482, 63–67, 2012.
- [30] X. ZHAN, H. XU, and H. SUN, “Femtosecond laser processing of microcavity lasers,” *Laser Photonics Rev*, 2013.
- [31] M. Gomilsek, “Whispering gallery modes,” 2011.
- [32] S.-X. Qian and R. K. Chang., “Multiorder stokes emission from micrometer-size droplets,” *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):926929,.
- [33] H. B. Lin, A. L. Huston, J. D. Eversol, and A. J. Campillo., “Double-resonance stimulated raman scattering in micrometer-sized droplets,” *J. Opt. Soc. Am. B*, 7:20792089, year = 1990.
- [34] J. Z. Zhang and R. K. Chang., “Generation and suppression of stimulated brillouin scattering in single liquid droplets,” *J. Opt. Soc. Am. B*, 6:151153,.
- [35] G. P. Agrawal., “Nonlinear fiber optics,” *J. Opt. Soc. Am. B*, 6:151153, year = 1989.
- [36] S. Yang, Y. Wang, and H. Sun, “Advances and prospects for whispering gallery mode microcavities,” *Advanced Optical Materials*, vol. 3, no. 9, pp. 1136–1162, 2015.
- [37] V. D. Ta, R. Chen, D. Nguyen, and H. Sun, “Application of self-assembled hemispherical microlasers as gas sensors,” *Applied Physics Letters*, vol. 102, no. 3, p. 031107, 2013.

- [38] V. Duong Ta, R. Chen, L. Ma, Y. Jun Ying, and H. Dong Sun, “Whispering gallery mode microlasers and refractive index sensing based on single polymer fiber,” *Laser and Photonics Reviews*, vol. 7, no. 1, pp. 133–139, 2013.
- [39] A. N. Oraevsky, “Whispering-gallery waves,” *Quantum Electronics*, vol. 32, no. 5, pp. 377–400, 2002.
- [40] V. Sandoghdar, F. Treussart, J. Hare, V. Lefevre-Seguin, J.-M. Raimond, and S. Haroche, “Very low threshold whispering-gallery-mode microsphere laser,” *Physical Review A*, vol. 54, no. 3, p. R1777, 1996.
- [41] Y.-F. Xiao, C.-H. Dong, C.-L. Zou, Z.-F. Han, L. Yang, and G.-C. Guo, “Low-threshold microlaser in a high-q asymmetrical microcavity,” *Optics letters*, vol. 34, no. 4, pp. 509–511, 2009.
- [42] H. Shirakawa, A. McDiarmid, and A. Heeger, “Twenty-five years of conducting polymers,” *Chemical Communications*, vol. 2003, no. 1, pp. 1–4, 2003.
- [43] R. C. Cabriaes Gómez, “Luminiscencia en polímeros semiconductores,” *Ingenierías*, vol. 7, no. 23, pp. 12–16, 2004.
- [44] M. Leclerc and J.-F. Morin, *Design and synthesis of conjugated polymers*. John Wiley & Sons, 2010.
- [45] T. A. Skotheim and J. Reynolds, *Conjugated polymers: theory, synthesis, properties, and characterization*. CRC press, 2006.
- [46] G. W. Castellan, *Fisicoquímica*. Pearson Educación, 1987.
- [47] A. Sarı, C. Alkan, A. Biçer, and A. Karaipekli, “Synthesis and thermal energy storage characteristics of polystyrene-graft-palmitic acid copolymers as solid–solid phase change materials,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 95, no. 12, pp. 3195–3201, 2011.
- [48] M. Klessinger and J. Michl, *Excited states and photochemistry of organic molecules*. Wiley-VCH, 1995.

- [49] NASA, KHANACADEMY, “Absorption/emission lines <https://www.khanacademy.org/>,” 2010.
- [50] K. M. Kadish, K. M. Smith, and R. Guilard, *The Porphyrin Handbook: Inorganic, organometallic and coordination chemistry*, vol. 3. Elsevier, 2000.
- [51] F. W. Rost, *Fluorescence microscopy*, vol. 2. Cambridge University Press, 1992.
- [52] J.A. Woollam, “What is ellipsometry <https://www.jawoollam.com/>,” 2010.
- [53] Rudinger Paschotta, “Quantum efficiency,” 2010.
- [54] G. Ramos-Ortíz, J. Maldonado, M. Hernández, M. Zolotukhin, S. Fomine, N. Fröhlich, U. Scherf, F. Galbrecht, E. Preis, M. Salmon, *et al.*, “Synthesis, characterization and third-order non-linear optical properties of novel fluorene monomers and their cross-conjugated polymers,” *Polymer*, vol. 51, no. 11, pp. 2351–2359, 2010.
- [55] E. V. Anslyn and D. A. Dougherty, *Modern physical organic chemistry*. University Science Books, 2006.
- [56] E. P. González and P. L. Álvarez, *Caracterización de pulsos de luz láser ultracortos*. 2003.
- [57] H. S. Choi, X. Zhang, and A. M. Armani, “Hybrid silica-polymer ultra-high-q microresonators,” *Optics letters*, vol. 35, no. 4, pp. 459–461, 2010.
- [58] U. Scherf, S. Riechel, U. Lemmer, and R. Mahrt, “Conjugated polymers: lasing and stimulated emission,” *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 5, no. 2, pp. 143–154, 2001.
- [59] R. C. Beltrán, G. R. Ortiz, and M. en Ciencias, “Estudio de efectos no lineales cúbicos en moléculas orgánicas mediante la técnica de z-scan con láseres continuos y pulsados de nanosegundos,”