

Centro de Investigaciones en Óptica, A. C.



---

---

**Síntesis y caracterización del índice de refracción no lineal y  
coeficiente de absorción no lineal en puntos cuánticos de ZnO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS (ÓPTICA)

P R E S E N T A:

RAFAEL OMAR TORRES MENDIETA

DIRECTORES DE TESIS:

DR. ELDER DE LA ROSA CRUZ Y DR. RAMÓN CARRILES JAIMES

(2013)

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Ramón Carriles Jaimes, y al Dr. Elder de la Rosa Cruz por enseñarme y guiarme con paciencia en la elaboración de esta tesis, además de brindarme en todo momento su apoyo y confianza.

Al Dr. Gabriel Ramos Ortiz, que gracias a su consejo este trabajo pudo llegar a niveles que no hubiera imaginado.

A mis compañeros del posgrado y los grupos de investigación en los que estuve involucrado por apoyarme y contribuir de manera directa o indirecta a la elaboración de esta tesis a través de consejos, referencias y estima.

A mi comité sinodal conformado por el Dr. Marco Antonio Meneses Nava y el Dr. Bernardo Mendoza Santoyo, por revisar este trabajo y enriquecerlo con sus valiosos consejos.

Un especial agradecimiento a mis padres Marina Mendieta Saavedra y Rafael Torres Torres, por todo su amor, por siempre creer en mí, por su paciencia y apoyo incondicional.

Por supuesto para mi hermana Laila Anaid Torres Mendieta, Manuel Alejandro Lugo, Andrea Ceja Fernández, Miguel Ángel Navarro Rodríguez, Daniel Omar Olvera y a todos mis queridos amigos que siempre me han apoyado en los buenos y malos momentos, que siempre han creído en mí y me han sabido enseñar el valor de la amistad.

Al Centro de Investigaciones en Óptica A.C. por haberme facilitado el uso de sus instalaciones, el apoyo humano de cada uno de sus trabajadores y el apoyo brindado por los miembros de la Dirección de Formación Académica.

Se agradece el apoyo técnico al Dr. Alejandro Torres Castro (TEM) y a los técnicos Quím. Martín Olmos López y Dra. Tzarara López Luke.

Y por supuesto al Centro de Investigaciones en Óptica A. C. y al CONACYT, que me brindaron la posibilidad de estudiar una maestría para así ser un profesional que ayude al crecimiento de nuestro país.

# ÍNDICE

	Página
<b>Índice.....</b>	<b>2</b>
<b>Resumen.....</b>	<b>3</b>
<b>Capítulo 1: Introducción .....</b>	<b>4</b>
1.1 Estructuras nanométricas.....	5
1.2 Puntos cuánticos.....	6
1.3 Crecimiento de puntos cuánticos de óxido de zinc.....	9
1.4 Susceptibilidad óptica no lineal.....	9
1.5 Dependencia en intensidad del coeficiente de refracción.....	11
1.6 Coeficiente de absorción no lineal.....	13
1.7 Técnica de Z-scan.....	14
1.8 Técnica y relaciones simples.....	15
Referencias.....	22
<b>Capítulo 2: Dispositivo y desarrollo experimental.....</b>	<b>24</b>
2.1 Espectrofotómetro UV-visible.....	25
2.2 Fluorómetro.....	26
2.3 Aparato de Z-scan bombeado con láser de pulsos ultracortos .....	27
2.4 Z-scan manipulado térmicamente.....	30
2.5 Beneficios al usar un láser de pulsos ultracortos .....	31
2.6 Automatización del sistema .....	33
2.7 Método experimental .....	33
Referencias.....	35
<b>Capítulo 3: Análisis de resultados.....</b>	<b>36</b>
3.1 Análisis de espectros de absorción.....	39
3.2 Análisis de espectros de emisión.....	48
3.3 Análisis de datos obtenidos del experimento de Z-scan.....	51
3.4 Comparación de propiedades ópticas entre muestras.....	59
Referencias.....	61
<b>Capítulo 4: Conclusiones.....</b>	<b>62</b>
4.1 Conclusiones.....	63
4.1 Trabajo futuro.....	64
<b>Apéndice A .....</b>	<b>65</b>
Referencias.....	71

## RESUMEN

En la actualidad se tiene un gran interés en las propiedades ópticas no lineales de los materiales debido a que gracias a éstas se prevén grandes avances tecnológicos, ejemplo de ello resulta ser la creación de interruptores ópticos, guías de onda, almacenamiento de información en zonas cada vez más pequeñas de los materiales, e incluso se vislumbra la posibilidad de sustituir los actuales dispositivos electrónicos por dispositivos ópticos.

En particular un par de no linealidades que juegan un rol clave en el desarrollo y entendimiento de estos avances son el índice de refracción y coeficiente de absorción no lineal de los materiales, ya que son responsables de manera directa o indirecta de fenómenos como, el efecto Kerr y el efecto Pockels entre otros. Existen varias formas de medir estas propiedades no lineales como lo es la técnica de barrido en z, mezcla de cuatro ondas, etc.

Los materiales que presentan propiedades no lineales de esta clase son aquellos en donde se presentan cambios a nivel molecular o incluso atómico a causa de la interacción con la luz, como es el caso de los nanomateriales que en general exhiben propiedades y comportamientos diferentes a los observados en materiales en bulto, ya que las partículas que tienen un menor tamaño tienen propiedades químicas y físicas que dependen del tamaño.

Un material que tenga organización a escala nanométrica de gran interés es el óxido de Zinc (ZnO) ya que es un semiconductor con una banda de energía prohibida de 3.3eV a temperatura ambiente, y en los últimos años los semiconductores con una brecha electrónica grande han sido objeto de extensos estudios, debido al creciente interés en el desarrollo de nuevos materiales no lineales con potenciales aplicaciones en el campo de la óptica integrada.

La estructura nanométrica que se eligió para trabajar en esta tesis fue puntos cuánticos, esto debido a sus propiedades ópticas. Por ejemplo, al ser iluminados estos re-emiten la luz en una longitud de onda específica y esta depende del tamaño del punto cuántico. Esta propiedad puede ser explotada para usarse en marcado de células a través de un método químico llamado bisulfito de conversión como lo hacen ahora en Johns Hopkins [1] o incluso desarrollar televisores transparentes a nuestra vista cuando estos estén apagados y visibles cuando estén prendidos como lo hace ahora mismo Samsung Advanced Institute of Technology [2], también pueden ser usados para mejorar la eficiencia de celdas solares a través de la generación de multi-excitones como lo hacen ahora en escuela de Minas de Colorado [3].

En esta tesis no se pudo llegar a alcanzar alguna de estas aplicaciones pero se sintetizaron puntos cuánticos de ZnO y se determinó su coeficiente de absorción no lineal e índice de refracción no lineal.

## **Capítulo 1**

### **Introducción**

En este trabajo se realizará la caracterización óptica de los puntos cuánticos de ZnO mediante la técnica de barrido en z.

En el capítulo 1 se hablará de las estructuras nanométricas y por qué son importantes, se hablará de la teoría que hay tras las nanoestructuras llamadas puntos cuánticos y se hablará del método que se utilizó en este trabajo para sintetizarlos, posteriormente se abordará el tema de la óptica no lineal y en particular la relación que guardan las propiedades ópticas no lineales que piensan medirse en esta tesis con la descripción matemática de los efectos ópticos no lineales, y finalmente se hablará de la técnica utilizada para medir el coeficiente de absorción no lineal e índice de refracción no lineal y los detalles que esta técnica envuelve.

En el capítulo 2 se hablará de los aparatos experimentales que fueron usados en esta tesis y el procedimiento que se siguió para realizar este trabajo. En el capítulo 3 se presentarán los resultados obtenidos en este trabajo y el análisis que se llevó a cabo para determinar el significado físico de lo que se observó en el trabajo. Finalmente se presentarán en el capítulo 4 las conclusiones a las que se llega tras el análisis y comprensión de lo que se obtuvo en el trabajo.

## 1.1 Estructuras nanométricas

En años recientes la nanotecnología y la nanociencia se han convertido en unos de los campos más importantes y vanguardistas de la Física, Química, Ingeniería y Biología. Estos campos presentan la promesa de proveernos de grandes parteaguas en un futuro cercano y así mismo cambiará la dirección de los avances tecnológicos.

El creciente interés en la nanotecnología data desde los años 1996 a 1998 cuando en un panel bajo el auspicio del Centro Mundial de Evaluación de Tecnología o WTEC (por sus siglas en inglés) se tomó la iniciativa de investigar en el área de la nanotecnología, con el propósito de evaluar su potencial en tecnología e innovación. La Nanotecnología está basada en partículas cuyo tamaño sea menor a 100 nanómetros, y se estudian las propiedades y comportamiento de estructuras que se ordenen a nivel nanométrico.

En general en materiales nanoestructurados se tienen propiedades y comportamientos diferentes a los observados en materiales en bulto por que las partículas que tienen un menor tamaño generalmente muestran diferentes propiedades químicas y físicas que dependen del tamaño. Por ejemplo, la estructura electrónica, conductividad, reactividad, temperatura de fusión e incluso se ha observado que las propiedades mecánicas cambian cuando el tamaño de las partículas se vuelve más pequeño que un cierto tamaño crítico. La influencia del tamaño de la partícula en su comportamiento nos da la posibilidad de gestionar sus propiedades. Los estudios de la WTEC concluyeron que este tipo de tecnología tiene un enorme potencial para contribuir con avances significativos en un amplio y diverso rango en áreas de la tecnología para producir por ejemplo materiales más fuertes y brillantes, para acortar el tiempo de distribución de fármacos nano estructurados al sistema circulatorio en el cuerpo humano, para incrementar la capacidad de almacenamiento digital, para proveer interruptores de computadora más rápidos, etc [4].

Antes de entrar en detalles haremos un pequeño análisis del porqué las escalas de unos cuantos nanómetros no interfieren con las leyes fundamentales de la óptica, pero si arrojan resultados muy interesantes.

En el espacio libre, la propagación de la luz está determinada por la relación de dispersión  $\hbar\omega = c\hbar k$ , que contiene la magnitud del vector de onda  $k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2}$  de un fotón con una frecuencia angular  $\omega$  que se propaga con una velocidad  $c$ . La relación de incertidumbre de Heisenberg indica que el producto de la probabilidad de determinar la posición espacial de una partícula microscópica en una cierta dirección por la probabilidad de determinar las componentes de su momento en dicha dirección no puede ser menor que  $\hbar/2$ . Para fotones ésta relación se escribe

$$\Delta \hbar k_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (1.1.1)$$

que puede ser escrita como

$$\Delta x \geq \frac{1}{2\Delta k_x} . \quad (1.1.2)$$

La interpretación de esta relación es la siguiente: El confinamiento espacial que puede alcanzar un fotón es inversamente proporcional a la expansión en magnitud de los componentes del vector de onda en cada dirección espacial, en este caso  $x$ . Como ocurre por ejemplo en un campo óptico que converge hacia un foco por acción de una lente. En este ejemplo el campo puede ser representado a través de una superposición de ondas planas viajando a diferentes ángulos. La máxima expansión de los componentes del vector de onda será la distancia total del vector de onda en el espacio libre  $k = 2\pi/\lambda$ . Que nos conduce a

$$\Delta x \geq \frac{\lambda}{4\pi} . \quad (1.1.3)$$

Una expresión que es muy similar a la conocida relación de límite de difracción de Rayleigh. Lo cual indica que teóricamente es posible confinar la luz tanto como se desee y aun así este resultado no se opone a las leyes fundamentales de la óptica [5].

Este hecho nos conduce naturalmente a la noción de que el confinamiento espacial acarrea la manipulación de la luz. Más específicamente nos indica que si podemos controlar espacialmente la emisión de fotones, por ejemplo, la emisión de un fotón que se da cuando un electrón pasa de un cierto estado excitado a su estado base, entonces podemos controlar que tipo de luz puede ser emitida.

Esta idea es uno de los grandes avances que presentan los puntos cuánticos o quantum dots por su nombre en inglés. Los puntos cuánticos son estructuras nanométricas semiconductoras que confinan el movimiento, en las tres direcciones espaciales a los electrones de la banda de conducción y los huecos de la banda de valencia, promoviendo así el control de la luz absorbida y emitida por el material.

## 1.2 Puntos cuánticos

La idea más fundamental para describir el comportamiento de los puntos cuánticos se encuentra en uno de los primeros problemas de los que se echa mano para entender la naturaleza cuántica de la energía en el estudio de la mecánica cuántica, el pozo infinito de potencial, ya que este es el sistema más sencillo en el que aparecen estados cuantizados. Los posibles valores de la energía de una partícula dentro del pozo infinito vienen dados por la siguiente expresión

$$E_n = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \quad (1.2.1)$$

donde  $a$  representa el ancho del pozo de potencial,  $m$  corresponde a la masa del electrón y  $n$  al número cuántico principal o al nivel energético en el que nos encontremos. Esta ecuación nos muestra que la energía del estado fundamental del pozo aumenta cuando disminuimos la anchura, este resultado es consecuencia del

principio de incertidumbre ya que cuando intentamos localizar una partícula encerrándola en una región muy pequeña, aumenta la indeterminación de su momento y por lo tanto aumenta su energía cinética.

Esto nos indica que entre menor sea el espacio en que confinamos a nuestro electrón mayor será la energía que obtengamos o bien, menor será la longitud de onda que podrá emitir dicha nanoestructura.

Los puntos cuánticos comienzan a ser considerados como tales a partir de una cota dimensional. De hecho existen dos casos límite que dependen de la relación entre el radio del punto cuántico y el radio de Bohr efectivo para el material. Si se tiene una relación de la forma [6]

$$\frac{r_0}{a_B} \gg 1 \quad (1.2.2)$$

donde  $r_0$  representa el radio del punto cuántico o bien, el radio del pozo de potencial al que se encuentra confinado un par electrón hueco, y  $a_B$  el radio de Bohr efectivo para el material, entonces hay un pequeño incremento en la energía del excitón (par electrón hueco) debido al confinamiento cuántico. En cambio, si tenemos una relación de la forma

$$\frac{r_0}{a_B} \leq 1 \quad (1.2.3)$$

el efecto del confinamiento es más intenso y el excitón siente con mayor fuerza el efecto de las barreras, entonces podrían considerarse al electrón y al hueco como partículas individuales, una negativa y la otra positiva respectivamente, confinadas a moverse e interactuar una con otra dentro de una cierta geometría.

En conclusión, si el radio de la nanoestructura es comparable al radio de Bohr efectivo del excitón entonces tendremos un punto cuántico muy eficiente y si no es así entonces tendremos una nano estructura que no puede ser llamada propiamente “punto cuántico”.

Para estudiar de manera formal el efecto que sufren los excitones debido al confinamiento espacial, se pueden seguir dos vías, ambas igualmente válidas:

1) Se considera que la forma geométrica que confina espacialmente al excitón es un sólido y el comportamiento del excitón confinado se toma como una interacción entre el excitón y la barrera de potencial, esto se traduce en deformaciones en el sólido y por tanto el caso se reduce a estudiar el tensor de deformación del sólido en cuestión.

2) Se supone el caso ideal en donde solo se tiene un electrón y un hueco, después se considera la ecuación de eigenvalores para la energía del sistema y a través de la aproximación del excitón de Wannier, de la masa efectiva y considerando que la interacción entre el electrón y el hueco es de naturaleza coulombiana, se obtiene un hamiltoniano en donde se separa la parte electrónica de la parte que depende del hueco y finalmente el potencial es en donde se encuentra la información geométrica de confinamiento espacial, es decir, este problema se reduce a un problema de dos cuerpos que interactúan entre sí de forma coulombiana y además se encuentran confinados espacialmente en el exterior de una barrera de potencial de alguna geometría. Por lo general se supone que se tiene una geometría en forma de esfera en donde hay dos medios el que está dentro de la esfera y el que está fuera de la esfera.

La vía que suele utilizarse es la segunda debido en gran medida a su simplicidad matemática, a través de las aproximaciones antes mencionadas se puede llegar a la ecuación de onda de los puntos cuánticos [7]



$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_e^2 + \frac{-\hbar^2}{2m_h} \nabla_h^2 + V(\bar{S}_e, \bar{S}_h) \right] \phi(\bar{S}_e, \bar{S}_h) = E \phi(\bar{S}_e, \bar{S}_h). \quad (1.2.4)$$

Donde el potencial está dado por

$$V(\bar{S}_e, \bar{S}_h) = \mp \frac{e^2}{\varepsilon_2 |\bar{S}_e - \bar{S}_h|} + P(\bar{S}_e) + P(\bar{S}_h) \mp P_M(\bar{S}_e, \bar{S}_h), \quad (1.2.5)$$

que representa el potencial debido a una esfera de radio  $R$  y constante dieléctrica  $\varepsilon_2$  rodeada por un medio con constante dieléctrica  $\varepsilon_1$ ,  $\bar{S}_e$  representa el vector que indica la posición del electrón desde un origen arbitrario y  $\bar{S}_h$  representa el vector que indica la posición del hueco desde el mismo origen, la expresión  $P(\bar{S}_e)$  representa la pérdida de energía en el dieléctrico cuando el radio de la esfera  $R$  es muy grande e implica la existencia de una fuerza débil que atrae a las cargas al centro de la esfera, este término se puede escribir de la siguiente forma:

$$P(\bar{S}_a) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \left[ \frac{|\bar{S}_a|}{R} \right]^{2n} \frac{e^2}{2R} \quad ; \quad a = e, h \quad (1.2.6)$$

donde  $a_n = (\varepsilon - 1)(n + 1) / [\varepsilon_2(\varepsilon n + n + 1)]$  y  $\varepsilon = \varepsilon_2 / \varepsilon_1$ . La expresión  $P_M(\bar{S}_e, \bar{S}_h)$  representa la interacción de una carga con la superficie de polarización creada por la otra carga y desarrollada toma la forma

$$P_M(\bar{S}_e, \bar{S}_h) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \frac{e^2 |\bar{S}_e|^n |\bar{S}_h|^n}{R^{2n+1}} P_n(\cos\theta) \quad (1.2.7)$$

donde  $P_n(\cos\theta)$  representa los polinomios de Legendre cuyo argumento es  $\cos\theta$  y  $\theta$  representa el ángulo que forman los vectores  $\bar{S}_e$  y  $\bar{S}_h$ .

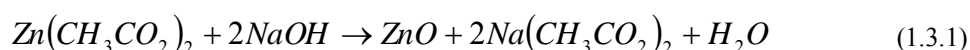
La ecuación (1.2.4) puede ser resuelta mediante la técnica de separación de variables, llegando así a la ecuación que relaciona la energía del sistema con las dimensiones de los puntos cuánticos.

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\varepsilon_2 R} + \frac{e^2}{R} \overline{\sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{|\bar{S}_e|^{2n} + |\bar{S}_h|^{2n}}{R^{2n}}} \quad (1.2.8)$$

la barra que está sobre el tercer término de la ecuación representa el promedio sobre las posibles funciones  $\phi$  que llevan al cálculo de esta energía. Lo anterior nos ayuda a entender que existe una relación entre el espacio en el que se confina el movimiento del par electrón hueco y la energía que puede alcanzar el sistema. En particular se observa que el confinamiento espacial influye en la energía de los fotones que despedirá el sistema.

### 1.3 Crecimiento de puntos cuánticos de óxido de zinc

Para la fabricación de los puntos cuánticos usados en esta tesis se utilizó la técnica de síntesis por precipitación por su simplicidad, reproducibilidad y un alto grado de confiabilidad para la obtención de puntos cuánticos [8, 9, 10, 11]. Esta consiste en preparar partículas por precipitación a partir de una solución de acetato de zinc dihidrato  $Zn(CH_3CO_2)_2$  (ZAD por sus siglas en inglés) en un medio básico utilizando hidróxido de sodio NaOH, la reacción tiene lugar en un solvente, en este caso se utilizó etanol  $C_2H_6O$  y la reacción se lleva a cabo a una temperatura dada. Típicamente se utiliza 1 mmol de ZAD y se disuelve en 80 ml de solvente en un frasco cubierto, bajo agitación vigorosa a  $50^\circ C$ . Una vez que se enfría a temperatura ambiente, 8 ml de la solución transparente de ZAD son sumados a 64 ml de solvente puro. Por otro lado, una solución 0.02M de NaOH se prepara sumando el NaOH al solvente puro en un frasco cubierto, bajo agitación vigorosa a  $60^\circ C$ . Una vez que se enfría a temperatura ambiente, 8 ml de la solución de NaOH son sumados a 20 ml de solvente puro. Los frascos cubiertos conteniendo las soluciones de Zn y NaOH son calentados a la temperatura de crecimiento ( $60^\circ C$ ), en un baño de agua. Entonces, la solución de NaOH es sumada a la solución de Zn bajo agitación vigorosa, resultando un volumen total de 100 ml con concentraciones 0.1 mmol de ZAD y 0.16 mmol de NaOH. La síntesis es realizada con un exceso de 25% de Zn(II) [8]. La reacción tomará la forma:



Una vez mezcladas las soluciones de Zn y NaOH, en etanol a la temperatura de síntesis, empieza a darse el proceso de nucleación entre una sal divalente  $ZnX_2$  e iones hidroxilo. El engrosamiento (dinámica de evolución de un sistema fuera de equilibrio hacia la relajación siguiendo el descenso más agudo en un panorama energético o bien engrosamiento de las partículas) y agregación pueden competir con la nucleación y crecimiento, modificando el tamaño de partícula. Luego de que la sobresaturación ha disminuido y el crecimiento ha sido completado, el tamaño de partícula continúa incrementándose debido al engrosamiento de las partículas. Tras mezclar las soluciones se retiran alícuotas (parte que se toma de un volumen total) de 3.5 ml (a los 5, 30, 60 y 120 min.), y se almacenan en tubos cerrados y se colocan en un baño de agua/hielo a  $0^\circ C$  para detener el crecimiento de las partículas. Al retirar alícuotas a diferentes tiempos de reacción obtendremos tamaños de partículas diferentes.

### 1.4 Susceptibilidad óptica no lineal

Como ya se mencionó, en este trabajo se estudian las propiedades no lineales de puntos cuánticos de óxido de zinc las cuales son de gran interés por su potencial aplicación en el campo de la óptica integrada, ya que este material en particular presenta un ancho en la brecha electrónica muy amplio.

La óptica no lineal es el estudio de los fenómenos que ocurren como consecuencia de la modificación de las propiedades ópticas de un sistema material gracias a la interacción con luz muy intensa.

Típicamente, solo la luz láser es suficientemente intensa para modificar las propiedades ópticas de un sistema material. Los fenómenos ópticos no lineales son “no lineales” en el sentido de que estos ocurren cuando la respuesta de un sistema material depende de una manera no lineal con la intensidad del campo óptico aplicado.

Para describir precisamente a que nos referimos con una no linealidad óptica, veremos de qué manera depende el momento dipolar por unidad de volumen, o polarización  $\tilde{P}(t)$ <sup>1</sup> en un sistema material con la amplitud del campo óptico aplicado  $\tilde{E}(t)$ . En el caso de la óptica convencional (es decir, óptica lineal), la polarización inducida depende linealmente de la amplitud del campo eléctrico de manera que puede ser descrito mediante la siguiente relación matemática

$$\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \tilde{E}(t) \quad (1.4.1)$$

donde la constante de proporcionalidad  $\chi^{(1)}$  se conoce como la susceptibilidad lineal y  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el espacio libre. En la óptica no lineal, la respuesta óptica puede ser descrita mediante la generalización de la ecuación (1.4.1) expresando la polarización  $\tilde{P}(t)$  como una serie de potencias en  $\tilde{E}(t)$

$$\tilde{P}(t) = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \tilde{E}(t) + \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t) + \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t) + \dots] = \tilde{P}^{(1)}(t) + \tilde{P}^{(2)}(t) + \tilde{P}^{(3)}(t) + \dots \quad (1.4.2)$$

Las cantidades  $\chi^{(2)}$  y  $\chi^{(3)}$  se conocen como susceptibilidades ópticas no lineales de segundo y tercer orden respectivamente. Por simplicidad, hemos tomado los campos  $\tilde{P}(t)$  y  $\tilde{E}(t)$  como cantidades escalares tanto en la ecuación (1.4.1) como en la ecuación (1.4.2). Sin embargo, formalmente estas cantidades deben ser tratadas de forma vectorial en donde  $\chi^{(1)}$  se convierte entonces en un tensor de segundo grado,  $\chi^{(2)}$  se convierte en un tensor de tercer grado y así sucesivamente.

Nos referiremos en lo sucesivo a  $\tilde{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \tilde{E}^2(t)$  como polarización no lineal de segundo orden y a  $\tilde{P}^{(3)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t)$  como polarización no lineal de tercer orden. Los procesos físicos que ocurren como resultado de la polarización de segundo orden son distintos de los que ocurren como resultado de la polarización de tercer orden y en particular en esta tesis se estudiarán procesos de tercer orden, se estudiará el cambio en el índice de refracción no lineal y el cambio en el coeficiente de absorción no lineal [12].

La razón por la que la polarización juega un papel clave en la descripción de los fenómenos ópticos no lineales es que la variación en tiempo de la polarización puede actuar como fuente de nuevos componentes del campo eléctrico. La ecuación de onda para un medio óptico no lineal usualmente adquiere la forma

$$\nabla^2 \tilde{E} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \tilde{E}}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2} \frac{\partial^2 \tilde{P}^{NL}}{\partial t^2} \quad (1.4.3)$$

donde  $n$  es el índice de refracción lineal y  $c$  es la velocidad de la luz en el vacío. Se puede interpretar esta expresión como una ecuación de onda inhomogénea en donde la polarización  $\tilde{P}^{NL}$  asociada con la respuesta no lineal actúa como fuente del campo eléctrico  $\tilde{E}$ . Como  $\partial^2 \tilde{P}^{NL} / \partial t^2$  es una medida de la aceleración de las cargas que constituyen el medio, esta ecuación es consistente con el teorema de Larmor para el electromagnetismo que implica que cargas aceleradas generan radiación electromagnética.

---

<sup>1</sup> Se utiliza el tilde ( $\sim$ ) para denotar una cantidad que varía rápidamente en el tiempo

## 1.5 Dependencia en intensidad del coeficiente de refracción

El índice de refracción de la mayoría de los materiales puede ser descrito mediante la siguiente relación [12]:

$$n = n_0 + \bar{n}_2 \langle \tilde{E}^2 \rangle \quad (1.5.1)$$

donde  $n_0$  representa el índice de refracción lineal y  $\bar{n}_2$  es una constante de proporcionalidad entre el incremento del índice de refracción como función de la intensidad óptica. Los paréntesis “ $\langle \rangle$ ” que encierran al campo eléctrico elevado a cuadrado  $\tilde{E}^2$  representan un promedio temporal. Entonces, si el campo eléctrico de una onda incidente es de la forma

$$\tilde{E}(t) = \bar{E}(\omega) e^{-i\omega t} + c.c. \quad (1.5.2)$$

entonces [13]

$$\langle \tilde{E}^2(t) \rangle = 2E(\omega)E^*(\omega) = 2|\bar{E}(\omega)|^2 \quad (1.5.3)$$

que con (1.5.1) da:

$$n = n_0 + 2\bar{n}_2 |\bar{E}(\omega)|^2. \quad (1.5.4)$$

El cambio en el índice de refracción descrito por la ecuación (1.2.4) se conoce usualmente como efecto Kerr óptico [12]. Buscando relacionar  $n_2$  con  $\chi^{(3)}$  recordamos que la interacción de un haz de luz con un medio óptico no lineal puede ser descrita en términos de la polarización no lineal. Se propone que la parte de la polarización no lineal de tercer orden que influye en la propagación de un solo haz de frecuencia  $\omega$  es

$$\bar{P}^{NL}(\omega) = 3\varepsilon_0 \chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) |\bar{E}(\omega)|^2 \bar{E}(\omega). \quad (1.5.5)$$

Estamos suponiendo por simplicidad que el material es centro simétrico, por lo que no hay contribuciones de segundo orden, y que el haz incidente estará linealmente polarizado, por lo que los índices del tensor  $\chi^{(3)}$  no figuran. La polarización total del material estará entonces descrita por

$$\bar{P}^{TOT}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \bar{E}(\omega) + 3\varepsilon_0 \chi^{(3)} |\bar{E}(\omega)|^2 \bar{E}(\omega) \equiv \varepsilon_0 \chi_{eff} \bar{E}(\omega) \quad (1.5.6)$$

donde se ha introducido la susceptibilidad efectiva

$$\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |\bar{E}(\omega)|^2. \quad (1.5.7)$$

Para relacionar la susceptibilidad no lineal con el índice de refracción no lineal  $\bar{n}_2$  notamos con base en la relación de dispersión que en general es cierto que [12]

$$n = \sqrt{\varepsilon} = \sqrt{1 + \chi_{eff}} \quad (1.5.8)$$

donde  $\varepsilon$  representa la constante dieléctrica del material. Ahora, introduciendo la ecuación (1.5.4) por el lado izquierdo de la igualdad anterior y la ecuación (1.5.7) del lado derecho obtenemos

$$\left[ n_0 + 2\bar{n}_2 |E(\omega)|^2 \right]^2 = 1 + \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)} |E(\omega)|^2. \quad (1.5.9)$$

Desarrollando el cuadrado y considerando al campo  $|E(\omega)|$  como variable, y tomando los términos hasta segundo orden, relacionamos los términos constantes y los términos que comparten el término cuadrático  $|E(\omega)|^2$  llegando a las relaciones

$$n_0 = (1 + \chi^{(1)})^{1/2} \quad (1.5.10)$$

y

$$\bar{n}_2 = \frac{3\chi^{(3)}}{4n_0}. \quad (1.5.11)$$

Una manera alternativa para definir la dependencia del coeficiente de refracción con la intensidad es mediante la relación [14]

$$n = n_0 + n_2 I. \quad (1.5.12)$$

Donde se denota al promedio temporal de la intensidad de un campo óptico como [13]:

$$I = 2n_0 \varepsilon_0 c |E(\omega)|^2. \quad (1.5.13)$$

Como el índice de refracción total  $n$  debe ser el mismo ya sea usando la descripción de la contribución no lineal o no, notamos que al comparar las ecuaciones (1.5.4) y (1.5.12) se obtiene

$$2\bar{n}_2 |E(\omega)|^2 = n_2 I. \quad (1.5.14)$$

Por lo que la constante  $\bar{n}_2$  y el coeficiente de refracción no lineal  $n_2$  están relacionados mediante la siguiente expresión

$$n_2 = \frac{\bar{n}_2}{n_0 \varepsilon_0 c}. \quad (1.5.15)$$

Y por lo tanto

$$n_2 = \frac{3}{4n_0^2 \epsilon_0 c} \chi^{(3)}. \quad (1.5.16)$$

Y desde ahora nos referiremos a la ecuación (1.5.16) como índice de refracción no lineal.

### 1.6 Coeficiente de absorción no lineal

Suponiendo que tenemos una onda monocromática oscilando a la frecuencia  $\omega$ , el campo que describe a dicha onda será de la forma

$$\tilde{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2} \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{i\omega t} + c.c. \quad (1.6.1)$$

donde  $c.c.$  representa el complejo conjugado. Introduciendo este campo explícitamente en la expresión para la polarización no lineal de tercer orden  $\tilde{P}^{(3)}(t) = \epsilon_0 \chi^{(3)} \tilde{E}^3(t)$  se llega a

$$P^{(3)}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{\epsilon_0 \chi^{(3)}}{8} \left[ \left( \tilde{E}^3(\mathbf{r}, \omega) e^{3i\omega t} + c.c. \right) + \left( 3 \left| \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega) \right|^2 \tilde{E}(\mathbf{r}, \omega) e^{i\omega t} + c.c. \right) \right]. \quad (1.6.2)$$

El primer término de la derecha describe la generación de tercer armónico y el segundo describe el efecto Kerr.

Por lo cual nuevamente observamos que la polarización total del medio estará descrita según la ecuación (1.5.6), y entonces la ecuación de onda no lineal tomará la forma

$$\left[ \nabla^2 + \frac{\omega^2}{c^2} (1 + \chi^{(1)}) \right] E(\mathbf{r}, \omega) = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} |E(\mathbf{r}, \omega)|^2 E(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.6.3)$$

Renombrando a  $(\omega^2/c^2)(1 + \chi^{(1)})$  como  $k_a$  el vector de onda en el material y considerando la aproximación de onda plana y además haciendo la suposición de que la magnitud del campo eléctrico  $E(\mathbf{r}, \omega)$  solo varía en la dirección  $z$  siendo éste un número real, es decir,

$$E(z, \omega) = E(z) e^{ik_a z}; \quad (1.6.4)$$

la ecuación (1.6.3) tomará la forma

$$-k_a^2 E(z) e^{ik_a z} + 2ik_a \frac{d}{dz} E(z) e^{ik_a z} + \frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_a z} + k_a^2 E(z) e^{ik_a z} = -3 \frac{\omega^2}{c^2} \chi^{(3)} E^2(z) E(z) e^{ik_a z}. \quad (1.6.5)$$

Considerando que la segunda derivada en  $z$  del campo eléctrico es mucho menor que la primera derivada se puede hacer uso de la aproximación de variación de la envolvente lenta (SVEA por sus siglas en inglés), ya que esta aproximación indica que si en una ecuación hay dos términos que varían en la misma variable y uno

es mucho mayor que el otro, se puede omitir el menor pues el término mayor gobernará la ecuación. En nuestro caso esto implica que [15]

$$\left| 2ik_a \frac{d}{dz} E(z) e^{ik_a z} \right| \gg \left| \frac{d^2}{dz^2} E(z) e^{ik_a z} \right| \quad (1.6.6)$$

y así llegamos a que

$$\frac{d}{dz} E(z) = \frac{3i\omega^2}{2c^2 k_a} \chi^{(3)} E^2(z) E(z) \quad (1.6.7)$$

Aplicando la transformada de Fourier y recordando la ecuación (1.5.3) llegamos a

$$k = \frac{3i\omega^2}{4c^2 k_a} \chi^{(3)} \langle E^2(k) \rangle \quad (1.6.8)$$

Al tratar a la frecuencia  $\omega$  como una cantidad compleja, en general el tensor de susceptibilidad dieléctrica de tercer orden  $\chi^{(3)}$  tomará la forma

$$\chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) = \chi_R^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) + i\chi_{Im}^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega) \quad (1.6.9)$$

y por otra parte el vector de onda también tomará la forma  $k = k_r + ik_{im}$ , haciendo uso de la parte imaginaria  $ik_{im} = \beta$  [16] tendremos una expresión para el coeficiente de absorción no lineal.

$$\beta = -\frac{3\omega^2}{4c^2 k_a} \text{Im}(\chi^{(3)}) \langle E^2 \rangle \quad (1.6.10)$$

La parte real de la ecuación (1.6.8) estará asociada al índice de refracción y se llega a una expresión equivalente a la expresión (1.5.16).

## 1.7 Técnica de Z-scan

Es de especial interés encontrar materiales con una alta y rápida respuesta no-lineal. Lo anterior por que pueden tener aplicaciones como interruptores ópticos y protección de sensores, en ambos casos es de gran relevancia el coeficiente de absorción no-lineal o NLA (por sus siglas en inglés Nonlinear Absorption) y el índice de refracción no lineal o NLR (por sus siglas en inglés Nonlinear Refraction). Cabe destacar que existen diferentes fuentes que pueden dar origen a este tipo de no linealidades, entre las que se destacan las electrónicas que corresponden a respuestas casi instantáneas y las térmicas que corresponden a respuestas acumulativas. Las bases de datos de las propiedades ópticas no lineales de los materiales [17, 18, 19] en muchos casos suelen contener muy poca información de las propiedades no lineales de los materiales, a veces información necesaria para determinar tendencias para guiar los esfuerzos de síntesis de materiales. Por lo que se vuelve una necesidad expandir estas bases de datos.

La técnica de Z-scan o “barrido en z” es un método con el cuál rápidamente se puede medir tanto NLA como NLR en líquidos, sólidos y soluciones líquidas [20, 21]. Existen muchas variantes en esta técnica como lo es Z-scan eclipsado o EZ-scan [22] (por sus siglas en inglés eclipsing Z-scan), Z-scan de dos colores [23], Z-scan resuelto en tiempo con excitación-prueba [24, 25, 26] y Z-scan con haz de perfil de sombrero de copa [27]. Sin embargo en esta tesis se tratará la configuración clásica y la configuración de Z-scan manipulado térmicamente. Estas configuraciones serán descritas posteriormente.

El método Z-scan ha ganado rápidamente aceptación entre la comunidad que se dedica a la óptica no lineal como una técnica estándar para determinar por separado los cambios no lineales, tanto en el índice de refracción como en el coeficiente de absorción. Esto debido a la simplicidad de la técnica y la interpretación de los valores obtenidos. En la mayoría de los experimentos el cambio en el índice de refracción  $\Delta n$  y el cambio en el coeficiente de absorción  $\Delta\alpha$  pueden ser determinados directamente de los datos sin recurrir a un ajuste de curva a los datos experimentales.

### 1.8 Técnica y relaciones simples

La configuración estándar de apertura cerrada para determinar la refracción no-lineal se ilustra en la figura 1.8.1. La transmitancia de la muestra es monitoreada en campo lejano como función de la posición de la muestra “Z” en la vecindad de la posición del foco del haz. El rango de escaneo requerido en un experimento depende de los parámetros del haz y del grosor de la muestra “L”. Un parámetro crítico que hay que tomar en cuenta es la distancia de difracción  $Z_0$  (o parámetro de Rayleigh), del haz enfocado que se define como  $\pi w_0^2/\lambda$  para un haz gaussiano donde  $w_0$  es la cintura del haz enfocado (en todo momento en este trabajo deberá entenderse por cintura del haz a la anchura media a  $1/e^2$  del máximo de irradiancia). Para muestras delgadas (i.e.  $L \leq n_0 Z_0$  donde  $n_0$  es el índice de refracción lineal de la muestra en cuestión), toda la información teóricamente está contenida en un rango de escaneo de  $\pm Z_0$ , pero es preferible escanear la muestra en un rango de a lo menos  $\pm 5Z_0$ . Este requerimiento simplifica la interpretación de los datos obtenidos cuando la superficie de la muestra no es completamente lisa o cuando imperfecciones en el haz introducen ruido de fondo en el sistema. En la mayoría de los casos prácticos cuando el láser presenta fluctuaciones en la potencia durante el escaneo, un detector de referencia (igual o con una respuesta temporal similar al usado para medir la señal) puede ser usado para monitorear y normalizar la transmitancia (Fig. 1.8.1). Para eliminar el ruido debido a fluctuaciones espaciales del haz, este brazo de referencia puede ser modificado incluyendo una lente idéntica a la utilizada en el brazo donde se encuentra la muestra y un diafragma igual al utilizado en el brazo en donde se encuentra la muestra, ambos colocados en la misma configuración del brazo en el que se encuentra la muestra.



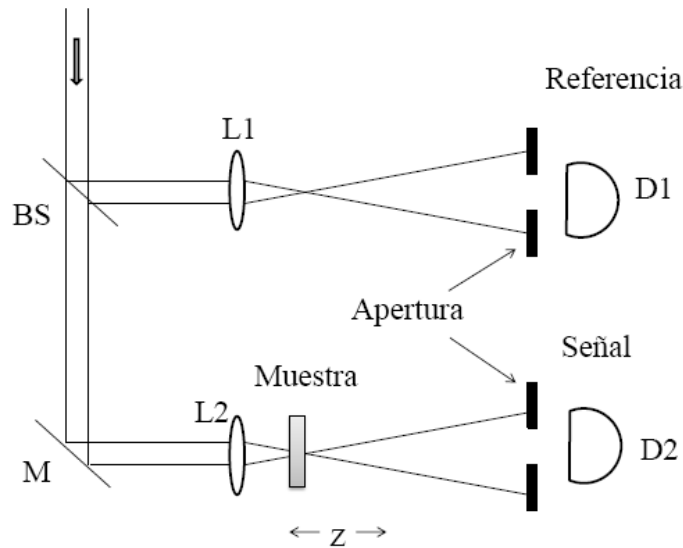


Figura 1.8.1. Configuración de la técnica Z-scan utilizada para reducir el ruido, donde L1 y L2 son lentes convergentes iguales, BS es un divisor de haz, M es un espejo y D1 y D2 son foto detectores.

La posición de la apertura puede colocarse de manera arbitraria siempre y cuando la distancia  $d$  a la que se coloque desde el foco cumpla con  $d \gg Z_0$ . Típicamente el rango que se toma es desde  $20Z_0$  hasta  $100Z_0$ . Considerando que  $S$  representará el porcentaje de luz que deja pasar la apertura en el campo lejano, en la mayoría de los experimentos reportados se ha utilizado  $0.1 < S < 0.5$  (donde 0.1 corresponde a un 10% y 0.5 corresponde a 50%) para determinar la refracción no lineal. El caso en que  $S = 1$  corresponde a la configuración en que se colecta toda la luz transmitida proveniente de la muestra, por lo cual este caso no es sensible a las distorsiones no-lineales del haz provenientes de la refracción no-lineal.

La figura 1.8.2 sirve para ilustrar la típica traza de una muestra delgada que exhibe índice de refracción no lineal cuando se considera la configuración de Z-scan con apertura cerrada. En este caso una no-linealidad de auto-enfoque  $\Delta n > 0$  (siendo  $\Delta n$  el cambio en el índice de refracción total de la muestra) se visualiza como un valle seguido de un pico en la traza de transmitancia normalizada cuando la muestra es desplazada de la lente que enfoca el haz hacia el detector (ver Fig. 1.8.1). La intensidad se normaliza de manera que la transmitancia para cuando la muestra está lejos del foco se iguala a uno (i.e., para  $|Z| \gg Z_0$ ) pues en esta zona la no-linealidad es pobre. Cuando la muestra es colocada antes del foco, ésta actúa como una lente positiva moviendo así el foco de haz hacia la muestra y en consecuencia se obtiene un haz de mayor tamaño en el campo lejano y una señal de transmitancia más reducida. Por otro lado, si se coloca a la muestra después del foco ésta vuelve a actuar como una lente positiva pero en esta ocasión se reduce el tamaño del haz en el campo lejano para permitir una señal de transmitancia más grande. Ocurre lo contrario para una no-linealidad de auto desenfoque,  $\Delta n < 0$  (Fig. 1.8.2 Línea punteada).

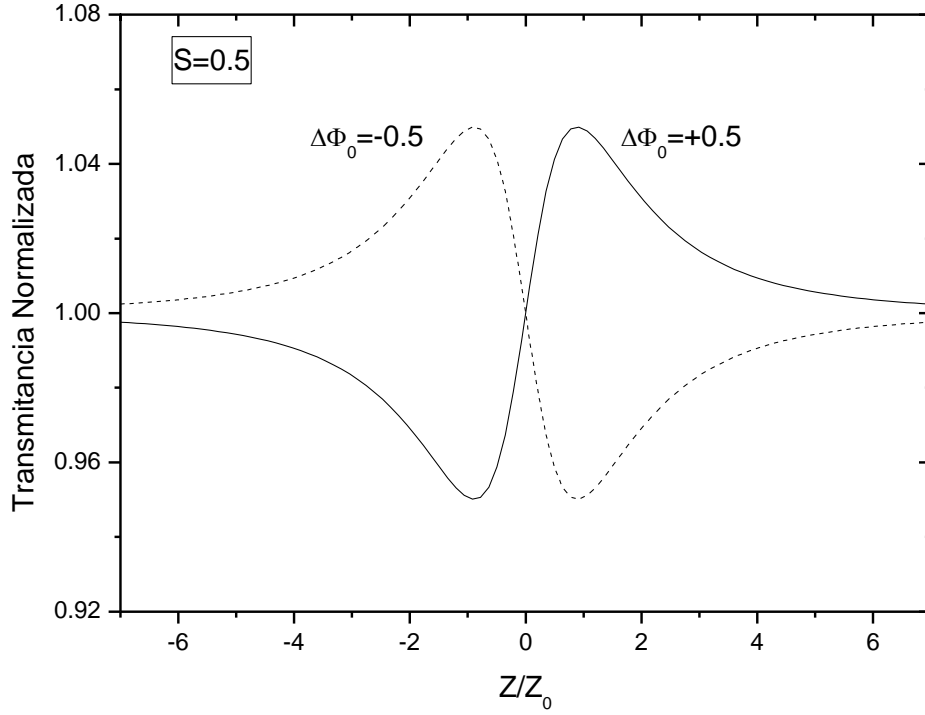


Figura 1.8.2. Una traza típica de z-scan con apertura parcialmente cerrada para refracción no-lineal de tercer orden positiva (línea sólida) y negativa (línea punteada).

Una vez que un tipo específico de no-linealidad se asume (por ejemplo una respuesta ultra rápida de  $\chi^{(3)}$ ) entonces la respuesta para la técnica de Z-scan puede ser modelada rigurosamente para cualquier forma de haz láser y espesor de muestra resolviendo las ecuaciones de Maxwell apropiadas. Sin embargo, se necesitarán numerosas aproximaciones para obtener expresiones analíticas simples, tales como las aproximaciones de SVEA, en donde se considera que la muestra no lineal es delgada por lo cual ni la difracción ni la refracción del material causarán una alteración o un cambio en el perfil del haz dentro de la muestra. Esto implica que  $L \ll n_0 Z_0$  y por lo tanto  $L \ll Z_0 / \Delta\Phi_0$ , donde  $L$  es la longitud de la muestra y  $\Delta\Phi_0$  representa la diferencia de fase en el foco.

Considerando la geometría dada en a figura 1.8.1 puede hacerse un análisis de los barridos en z. Para una no-linealidad cúbica en índice de refracción  $n_2$  (esu) donde éste se expresa a través de

$$n = n_0 + \left\{ \frac{n_2}{2} |E|^2 \right\}_{Gauss} = n_0 + \{n_2 I\}_{MKS} = n_0 + \Delta n \quad (1.8.1)$$

donde  $n_0$  es el índice de refracción lineal,  $E$  es el campo eléctrico expresado en unidades Gaussianas,  $I$  denota la irradiancia en (MKS) se observa que:

$$\Delta n = \left\{ \frac{n_2}{2} |E|^2 \right\}_{Gauss} = \{n_2 I\}_{MKS}, \quad (1.8.2)$$

y como se están suponiendo no-linealidades de tercer orden, se observa que

$$\Delta \alpha = \beta I. \quad (1.8.3)$$

Suponiendo un haz Gaussiano que viaja en la dirección +z, se puede escribir la magnitud del campo eléctrico  $E$  como

$$|E(r, z, t)| = |E_0(t)| \frac{w_0}{w(z)} e^{-\frac{r^2}{w^2(z)}} \quad (1.8.4)$$

donde  $w^2(z) = w_0^2(1 + z^2/z_0^2)$  es el diámetro del haz en la posición  $z$ ,  $w_0$  es la cintura del haz,  $z_0$  es la distancia de Rayleigh y  $E_0(t)$  denota la amplitud del campo eléctrico y contiene la envolvente temporal del pulso láser.

Al suponer que la muestra en cuestión es delgada entonces el cambio en la fase no lineal  $\Delta\phi$  y la amplitud del campo eléctrico dentro de la muestra son gobernados en la aproximación SVEA por el siguiente par de ecuaciones simples [20]:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n(I) \quad \text{y} \quad \frac{dI}{dz'} = -\alpha(I)I \quad (1.8.5)$$

Donde  $z'$  denota la profundidad de propagación dentro de la muestra, la cual no es la misma que la posición de la muestra  $Z$ , y  $\alpha(I)$  es el coeficiente de absorción no-lineal. Las ecuaciones (1.8.5) se resuelven para el corrimiento de fase  $\Delta\phi$  en la superficie de salida de la muestra, la cual simplemente sigue la variación radial de la irradiancia incidente en una posición  $z$  dada de la muestra.

$$\Delta\phi(r, z, t) = \frac{\Delta\Phi_0}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} e^{-\frac{2r^2}{w^2(z)}} \quad (1.8.6)$$

donde

$$\Delta\Phi_0 = k\Delta n_0 L_{eff} \quad (1.8.7)$$

es la diferencia de fase en el foco,  $\Delta n_0$  es el cambio del índice de refracción total sobre el foco en el eje  $z$  donde el foco está situado en  $z = 0$  y  $L_{eff}$  la longitud efectiva que está dada por:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (1.8.8)$$

donde  $l = \frac{L}{n_0 Z_0}$ ,  $L$  es la longitud de la muestra,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción lineal y  $n_0$  el índice de refracción lineal.

El campo eléctrico  $E'$  en la superficie de salida de la muestra (en  $z_1$ ) contiene ahora la distorsión de fase no-lineal [21, 28]:

$$E'(r, z_1, t) = E(r, z_1, t) e^{-\frac{\alpha L}{2}} e^{i\Delta\phi(r, z, t)}. \quad (1.8.9)$$

Ahora, gracias al principio de Huygens se puede conocer el patrón de campo lejano del haz en el plano de la apertura, pues en general para sistemas que presentan simetría radial (como es este caso), la transformación de Hankel a orden cero del campo en cuestión, en este caso  $E'$  nos da la distribución del campo en el plano de la apertura, misma que se encuentra a una distancia  $d$  del plano focal. Al usar el método de descomposición Gaussiana usado por primera vez por Wearie et al [29]. Se obtiene la transmitancia instantánea normalizada tras calcular el perfil del campo eléctrico en la apertura  $E_a$ .

$$T(Z, t) = \frac{\int_0^{r_a} |E_a(\Delta\Phi_0, r, Z, t)|^2 r dr}{S \int_0^\infty |E_a(0, r, Z, t)|^2 r dr}. \quad (1.8.10)$$

Donde  $r_a$  representará el radio de la apertura y  $S$  la transmitancia de la apertura en el régimen lineal definida

como  $S = 1 - e^{-\frac{2r_a}{w_a^2}}$ , donde  $w_a = w_0 \left(1 + \frac{d^2}{Z_0^2}\right)^{\frac{1}{2}}$  representa el diámetro del haz en la apertura. Al

considerar que el perfil temporal del pulso también es gaussiano, es decir

$$T(Z, t) = T(Z) f(t) = T(Z) e^{-t^2}. \quad (1.8.11)$$

Se puede integrar la ecuación (1.8.10) y suponiendo el caso más general en que se tiene una muestra gruesa, es decir,  $L > Z_0$ , se obtiene una curva teórica para la transmitancia [28, 30].

$$T(Z) \approx 1 + \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right) n_2 I_0 Z_0 \left( \frac{1}{4} \ln \left[ \frac{\left[ \left( \frac{Z}{Z_0} + \frac{l}{2} \right)^2 + 1 \right] \left[ \left( \frac{Z}{Z_0} - \frac{l}{2} \right)^2 + 9 \right]}{\left[ \left( \frac{Z}{Z_0} - \frac{l}{2} \right)^2 + 1 \right] \left[ \left( \frac{Z}{Z_0} + \frac{l}{2} \right)^2 + 9 \right]} \right] \right) \quad (1.8.12)$$

Adicionalmente se puede definir una relación empírica que puede ser determinada rápidamente a partir de los datos  $\Delta T_{p-v}$  como la diferencia de transmitancias entre pico normalizado (máximo) y valle (mínimo), o bien

$\Delta T_{p-v} = T_p - T_v$ . La relación empírica que se determinó con un  $\pm 3\%$  de exactitud para materiales que presentan un proceso refractivo no lineal de tercer orden en ausencia de NLA es [20]

$$\Delta T_{p-v} \approx 0.406(1-S)^{0.27} |\Delta\Phi_0| \quad (1.8.13)$$

donde

$$\Delta\Phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (1.8.14)$$

En este caso  $S$  solamente denotará la transmitancia de la apertura en ausencia de muestra. Esta ecuación empírica también revela la alta sensibilidad que puede estar presente en la técnica de Z-scan. Por ejemplo, si el dispositivo experimental es capaz de resolver cambios en la transmitancia ( $\Delta T_{p-v}$ ) del orden de 1%, los cambios en la fase correspondiente a distorsiones del frente de onda de  $\lambda/250$  pueden ser detectables.

Una característica de la traza de Z-scan que puede ser de ayuda es que la distancia entre el pico y el valle  $\Delta Z_{p-v}$  es una medida directa de la longitud de difracción. Para el caso de materiales que presentan una no-linealidad cúbica la separación es de orden de  $|\Delta Z_{p-v}| \approx 1.71Z_0$ .

Si en la ecuación (1.8.10) consideramos que  $S = 1$ , entonces solamente estaremos midiendo la absorción no-lineal pues al remover la apertura, la transmitancia que se obtiene es insensible a la distorsión del haz y por tanto la traza de Z-scan solamente está en función de la absorción no-lineal. La transmitancia total puede ser obtenida al integrar la parte espacial de la ecuación (1.8.10) recordando la condición de la ecuación (1.8.11) y que  $S = 1$

$$T(Z, S = 1) = \frac{1 + \frac{Z^2}{Z_0^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln \left[ 1 + q_0 \frac{e^{-t^2}}{1 + Z^2/Z_0^2} \right] dt}{q_0 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-t^2} dt}, \quad (1.8.15)$$

para  $|q_0| < 1$ , donde  $q_0 = \alpha(I)I_0 L_{eff}$ . Resolviendo ambas integrales se llega a:

$$T(Z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-q_0)^m}{\left(1 + Z^2/Z_0^2\right)^m (m+1)^{3/2}}. \quad (1.8.16)$$

Si solo tomamos la aproximación a primer orden, es decir,  $m = 1$  obtendremos

$$\Delta T(Z) \approx -\frac{q_0}{2\sqrt{2}} \frac{1}{\left[1 + Z^2/Z_0^2\right]}. \quad (1.8.17)$$

Este resultado toma la forma de una distribución Lorentziana para un haz Gaussiano enfocado como se puede ver en la figura 1.8.3.

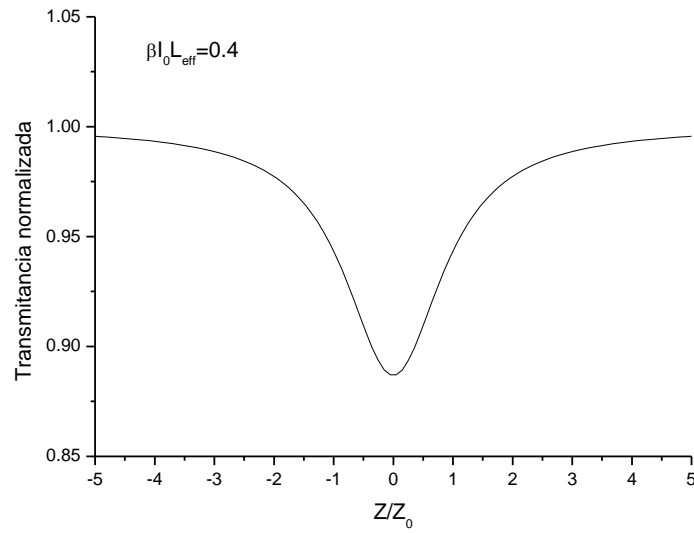


Figura 1.8.3. Traza típica de Z-scan para apertura abierta en un material que presenta absorción no-lineal de tercer orden.

En conclusión se puede decir que a través de la implementación de la técnica de barrido en  $z$  se pueden obtener tanto  $n_2$  como  $\beta$  de puntos cuánticos que exhiban propiedades ópticas no lineales con, relativa facilidad.

## Referencias

- [1] [http://www.hopkinsmedicine.org/kimmel\\_cancer\\_center/](http://www.hopkinsmedicine.org/kimmel_cancer_center/)
- [2] [http://www.sait.samsung.co.kr/saithome/02\\_research/qdot.jsp](http://www.sait.samsung.co.kr/saithome/02_research/qdot.jsp)
- [3] A. J. Nozik, M. C. Beard, J. M. Luther, M. Law, R. J. Ellingson, J. C. Johnson, *Chem. Rev.*, Vol. 110, (2010), PP. 6873-6890.
- [4] Charles P. Poole Jr., Frank J. Owens, "Introduction to nanotechnology", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., (2003), PP. 1-3.
- [5] Lukas Novotny, Bert Hecht, "Principles of Nano-Optics", Cambridge University Press, United Kingdom, (2006), PP. 3-5.
- [6] A. Corella-Madueño, R. A. Rosas, J. L. Marin y R. Riera, *Rev. Mexicana de Física*, Vol. 50, (2004), PP. 412-421.
- [7] L. E. Brus, *J. Chem. Phys.*, Vol. 80, (1984), PP. 4403-4409.
- [8] Zeshan Hu, Gerko Oskam, Peter C. Searson, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 263, (2003), PP. 454-460.
- [9] R. Sreeja, Jobina John, P. M. Aneesh, M.K. Jayaraj, *Optics Communications* Vol. 283 (2010) PP.2908-2913.
- [10] Eva M. Wong, J.E. Bonevich, P.C. Searson, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 102, (1998), PP. 7770-7775.
- [11] Detlef W. Bahnemann, Claudius Kormann, Michael R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, Vol. 91, (1987), PP. 3789-3798.
- [12] Robert W. Boyd, "Nonlinear Optics", Third Edition, Academic press, U. S. A., (2008).
- [13] Eugene Hecht, "Óptica", Tercera edición, Addison Wesley Iberoamericana, España, (2008).
- [14] Nicolaas Bloembergen, "Nonlinear Optics" 4<sup>th</sup> Edition, World Scientific Publishing Co., U. S. A., (1996), PP. 147-148.
- [15] Fred Ma, *Journal of Lightwave Technology*, Vol. 15, No. 10, (1997), PP. 1974-1985.
- [16] Jean-Pierre Galaup, "Curso de óptica no-lineal", Laboratoire Aimé Cotton, Francia, (2007), PP. 27-42.
- [17] Mark G. Kuzyk, Carl W. Dirk, "Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials", Marcel Dekker Inc., U. S. A., (1998), PP. 674-680.
- [18] C. S. Winter, R. J. Manning, S. N. Oliver, C. A. S. Hill, *Optics Communications*, Vol. 90, (1992), PP.139-143.
- [19] S. N. Oliver, C. S. Winter, R. J. Manning, J. D. Rush, C. A. S. Hill, A. Underhill, *Proc. SPIE*, Vol. 1775, (1992), PP. 110-120.
- [20] Sheik-Bahae M., Said A. A., Van Stryland E. W., *Opt. Lett.*, Vol. 14, (1989), PP. 955-957.

- [21] Sheik-Bahae M., Said A. A., Wei T. H., Hagan D. J., Van Stryland E. W., JQE, QE26, (1990), PP. 760-769.
- [22] Xia T., Hagan D. J., Sheik-Bahae M., Van Stryland E. W., Opt. Lett., Vol.19, (1994), PP. 317-319.
- [23] Sheik-Bahae M., Wang J., DeSalvo J. R., Hagan D. J., Van Stryland E. W., Opt. Lett., Vol.17, (1992), PP.258-260.
- [24] Wang J., Sheik-Bahae M., Said A. A., Hagan D. J., Van Stryland E. W., JOSA B11, (1994), PP. 1009-1017.
- [25] Kozich V. P., Marcano A., Hernandez F., Castillo J., Applied Spectroscopy Vol. 48, (1994), PP. 1506-1512.
- [26] Castillo J., Kozich V., Marco A., Opt. Lett., Vol. 19, (1994), PP. 171-173.
- [27] Zhao W., Palffy-Muhoray P., Appl. Phys. Lett., Vol. 65, (1994), PP. 673-675.
- [28] Hermann J. A., McDuff R. G., J. Opt. Soc. Am. B, Vol. 10, (1993), PP. 2056-2064.
- [29] Waire D., Wherrett B. S., Miller D. A. B., Smith S. D., Opt. Lett., Vol.4, (1974), PP. 331-333.
- [30] Tian J.-G., Zang W.-P., Zhang C.-Z., Zhang G., Appl. Opt., Vol.34, (1995), PP. 4331-4336.



## **Capítulo 2**

### **Dispositivo y desarrollo experimental**

En este capítulo se realizara la descripción de los equipos y técnicas experimentales usadas, dejando la descripción de las muestras utilizadas de puntos cuánticos de ZnO para el capítulo siguiente. El equipo experimental que se utilizó para el estudio de las propiedades ópticas y físicas de las muestras, así como para la medición del índice de refracción no lineal y coeficiente de absorción no lineal consistió en: Espectrofotómetro UV-visible, Fluorómetro, Microscopio Electrónico de Barrido y Aparato de Z-scan bombeado con láser de pulsos ultracortos.

## 2.1 Espectrofotómetro UV-visible

Con el objetivo de determinar tanto el coeficiente de absorción lineal como el band gap de las muestras, se hizo un análisis de espectroscopía de absorción óptica UV-visible. Empleando un espectrofotómetro Perkin Elmer Instruments modelo Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer se obtuvieron los espectros de absorbancia óptica de las muestras. Como se observa en la figura 2.1.1. El modelo Lambda 900 UV/VIS/NIR Spectrometer está provisto de dos lámparas para iluminación en el intervalo de longitudes de onda UV-visibles (de luz no polarizada), y dos fotodetectores que determinan la intensidad de la luz que es transmitida a través de una muestra del material de interés a distintas longitudes de onda, entre las lámparas y detectores hay una cavidad con dos monturas en donde se pueden colocar las muestras a estudiar. Para la correcta medición del espectro de absorción, se coloca una celda de cuarzo con el material en una de las monturas de la cavidad y la muestra se fija entre la lámpara y el detector, el solvente puro en que están inmersos los puntos cuánticos se coloca al igual que la muestra en una celda de cuarzo en la montura contigua.

La operación del equipo se realiza por medio del software del fabricante UV WinLab a través de una computadora. En la computadora se indican los parámetros necesarios para la adquisición de datos: el intervalo de longitudes de onda entre los cuales se quiere tomar el espectro y la velocidad de barrido. Los espectros de absorción fueron adquiridos en el intervalo de longitudes de onda que va de los 250nm a los 900nm.

El espectro de absorbancia óptica UV-visible resultante es la comparación cuantitativa entre la intensidad de luz incidente en un material y la intensidad de la luz transmitida a través del mismo, para cada longitud de onda comprendida en la región UV-visible. El espectro de absorción óptica que obtendremos se representara en gráficas de Absorbancia (A) vs. longitud de onda.

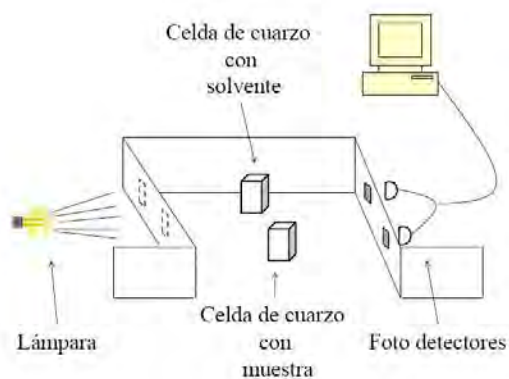


Figura 2.1.1. Esquema del espectrofotómetro.

## 2.2 Fluorómetro

Con el objetivo de determinar tanto la intensidad como la distribución de longitudes de onda en las que emiten los puntos cuánticos, se midió su espectro de emisión después de ser excitados a una longitud de onda (en este caso 350nm). Estos parámetros nos ayudan a identificar la presencia y la cantidad de moléculas específicas en un medio (en este caso ZnO) y al igual que en el caso del espectrofotómetro, del espectro de emisión se puede extraer el band gap de las muestras.

Los espectros de emisión óptica fueron obtenidos empleando un fluorómetro hecho en casa por el grupo de Nanofotónica del Centro de Investigaciones en Óptica A.C. El fluorómetro se esquematiza en la figura 2.2.1. El equipo cuenta con una cavidad para colocar muestras, un par de monocromadores ACTON RESEARCH CORP. Modelo Spectra Pro 2300i, colocados uno antes de la muestra para seleccionar la longitud de onda con que se excitará a la muestra y otro tras la muestra para hacer un barrido en un rango amplio de longitudes de onda para conocer el espectro, una lámpara de xenón ACTON RESEARCH CORP. Modelo 66902-ACT y un foto detector ACTON RESEARCH CORP. Modelo PD471, que se encuentra tras el segundo monocromador y es usado para detectar la intensidad de la luz entrante.

Para la correcta medición del espectro de emisión, se coloca una celda de cuarzo con una de las muestras y primero se hace un barrido entre diferentes longitudes de onda con el primer monocromador y se deja el segundo monocromador en una longitud de onda fija, esto se hace para diferentes longitudes de onda en el segundo monocromador. De esta manera se puede saber a qué longitud de onda de excitación esperamos obtener la mayor emisión de las muestras, una vez identificada la longitud de onda de excitación se deja fijo el primer monocromador en la longitud de onda de excitación y se hace un barrido en longitudes de onda con el segundo monocromador para así obtener el espectro de emisión, esto mismo se hace con el solvente puro en el que se vierten los puntos cuánticos para eliminar la contribución del solvente. La operación del equipo se realiza por medio del software Spectra Pro 2300i del fabricante a través de una computadora. En la computadora se indican los parámetros necesarios para la adquisición de datos: el intervalo de longitudes de onda que recorrerán los monocromadores y la ganancia del detector (esto puede ser de mucha ayuda en el caso en que se tienen señales muy bajas). Los espectros de emisión fueron adquiridos en el intervalo de longitudes de onda que va de los 400nm a los 900nm. Las longitudes de onda de excitación fueron de los 346nm a los 350nm dependiendo de la muestra.

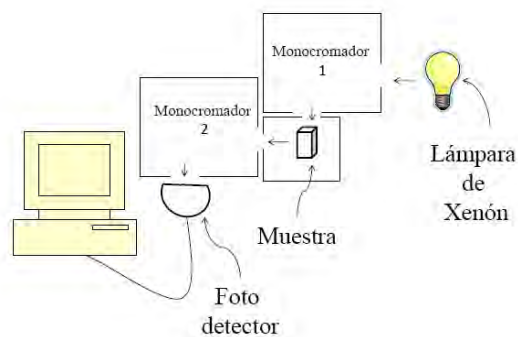


Figura 2.2.1. Esquema del fluorómetro.

### 2.3 Aparato de Z-scan bombeado con láser de pulsos ultracortos

Con base en la configuración experimental utilizada por primera vez por Eric W. Van Stryland y Mansoor Sheik-Bahae [1], por su simplicidad y alcance se montó un dispositivo experimental para medir tanto el índice de refracción no lineal (NLR) como el coeficiente de absorción no lineal (NLA).

En el arreglo típico de z-scan, se utiliza el conjunto de componentes ópticos mostrado en la figura 2.3.1. En este arreglo se tiene un haz fundamental de un amplificador láser pulsado en femtosegundos con un perfil gaussiano (Láser  $Ti:Al_2O_3$ , repetición  $1kHz$ , anchura  $50fs$ , longitud de onda  $800nm$ ), esto con la finalidad de observar la respuesta puramente electrónica del material, este haz pasa por un filtro de densidad óptica neutra (F1) para tener control sobre la potencia suministrada a la muestra y posteriormente este haz es enfocado por una lente positiva (en este caso fue una lente con una distancia focal de  $20cm$ ) que en el esquema se representa por L1. Una muestra del material a caracterizar está montada sobre una plataforma que le permite moverse en la vecindad del foco de la lente en la dirección de la propagación del haz (la plataforma da pasos de  $250\mu m$ ), a dicha dirección se le nombrará  $z$ . Posteriormente se coloca un filtro de densidad óptica neutra (F2) para evitar la saturación del detector que se usará, después de este filtro se coloca una apertura variable (A) seguida de una segunda lente positiva (L2) que concentrara la luz en un foto detector (FD) de área grande ( $75.4mm^2$ , tiempo de respuesta  $233.3ns$  y su curva de respuesta se muestra en la figura 2.3.2). La señal que proviene del foto detector llega a un osciloscopio para observar la señal que se obtiene y transformar la señal analógica que viene del detector en una señal digital, misma que es enviada a una computadora para su posterior análisis. También se realizó el mismo experimento conservando las mismas características y el mismo material empleado excepto el haz fundamental. En esta ocasión se utilizó un haz fundamental de un oscilador láser pulsado en femtosegundos con un perfil gaussiano (Láser  $Ti:Al_2O_3$ , repetición  $80MHz$ , anchura  $30fs$ , longitud de onda  $800nm$ ), con el fin de observar la respuesta no lineal debida tanto a efectos térmicos como a efecto electrónicos.

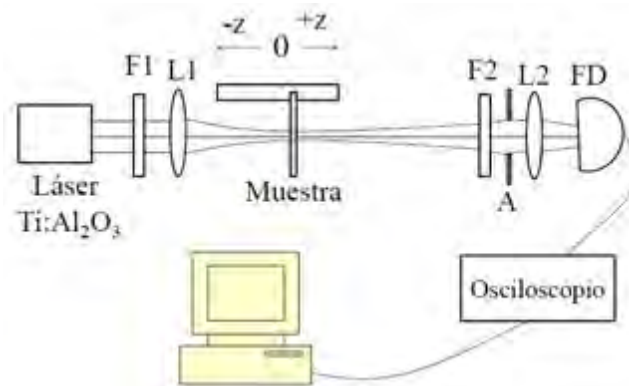


Figura 2.3.1. Dispositivo experimental utilizado para determinar el coeficiente de absorción no lineal y el índice de refracción no lineal.

Las gráficas obtenidas con este arreglo son de transmitancia de la muestra medida a través de la apertura y normalizada contra su valor muy lejos del foco como función de la posición  $z$  de la muestra; la posición  $z$  se mide respecto al plano focal de la lente, donde el foco se toma como  $z = 0$ .

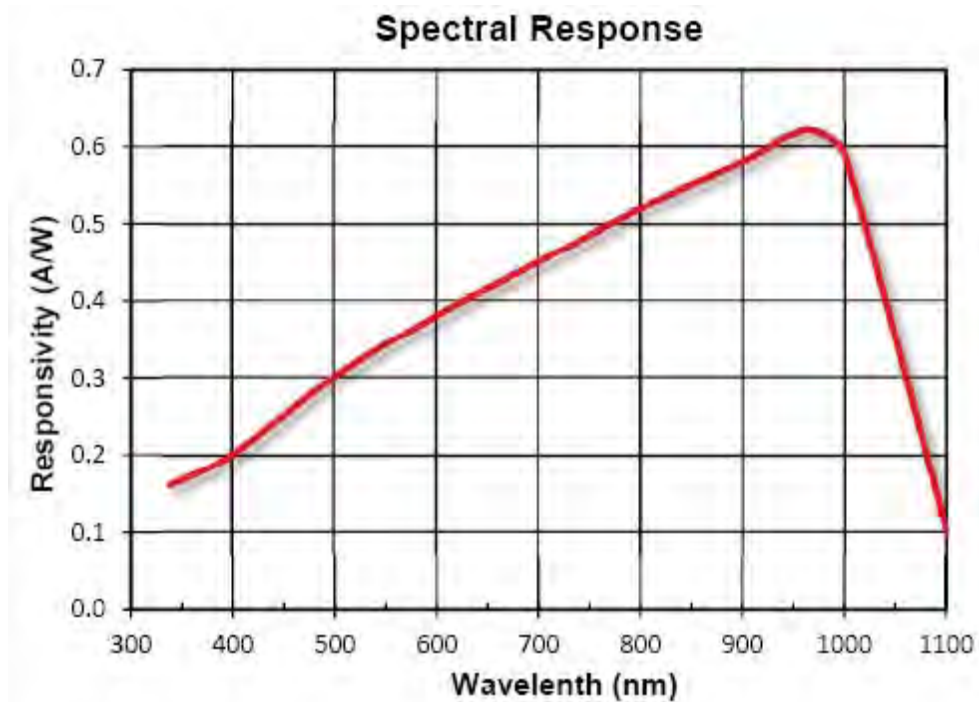


Figura 2.3.2. Curva de respuesta espectral para el foto detector PDA 100A Si de ganancia conmutable de Thorlabs.

Cuando un haz Gaussiano es enfocado en materiales que presentan una respuesta óptica no lineal de tercer orden, el índice de refracción no lineal varía en forma gradual en la dirección radial, debido a la variación de intensidad, y en consecuencia el efecto que se percibe es la formación de una lente positiva o negativa en la región de incidencia del haz, dependiendo del material. Al mover la muestra a lo largo del eje  $z$ , el haz convergente será reenfocado, y de esta manera la luz que llega al foto detector dependerá de la posición de la misma. Si la muestra en cuestión presenta una no linealidad negativa ocurrirá lo siguiente: cuando la muestra se encuentra en posición anterior al foco y es muy lejana a él, los efectos no lineales son despreciables, debido a la baja intensidad, y el valor del cociente de la transmitancia medida por el foto detector con apertura cerrada, sobre el valor de la transmitancia que se mide con apertura abierta es del orden de uno. Al acercarse al foco, la lente inducida, que supondremos negativa por ahora, tiende a colimar el haz y la irradiancia que llega a la apertura se incrementa pero cuando la muestra se acerca demasiado a  $z = 0$  el efecto de la lente generada tiende a desaparecer debido a una saturación de la absorción del material. Esto induce una transparencia máxima de la muestra que no influye en el auto enfoque del haz; llegando de esta manera a  $z = 0$  con valor de transmitancia unitario [1].

Al pasar la muestra al lado posterior del foco, el efecto de auto enfoque producido por la lente inducida negativa genera un decremento en la irradiancia sobre la apertura pues el haz se abrirá y se perderá irradiancia. Para posiciones  $z$  posteriores al foco muy alejadas de éste, los efectos no lineales vuelven a ser despreciables y el valor del cociente de la transmitancia medida por el foto detector con apertura cerrada, sobre el valor de la transmitancia que se mide con apertura abierta nuevamente es del orden de uno.

Una no linealidad positiva provoca un efecto opuesto, disminuye la transmitancia de la muestra para posiciones anteriores al foco y se incrementa para posiciones posteriores al foco.

La figura 2.3.3 muestra los gráficos para el barrido en  $z$  para una lente inducida tanto positiva como negativa. Las lentes inducidas positivas presentan una curva de transmitancia análoga a la obtenida con lentes inducidas negativas pero difieren en la configuración valle-pico. Permitiendo determinar el signo de la lente por simple observación de las gráficas.

Configuración pico-valle  $\rightarrow$  lente negativa

Configuración valle-pico  $\rightarrow$  lente positiva.

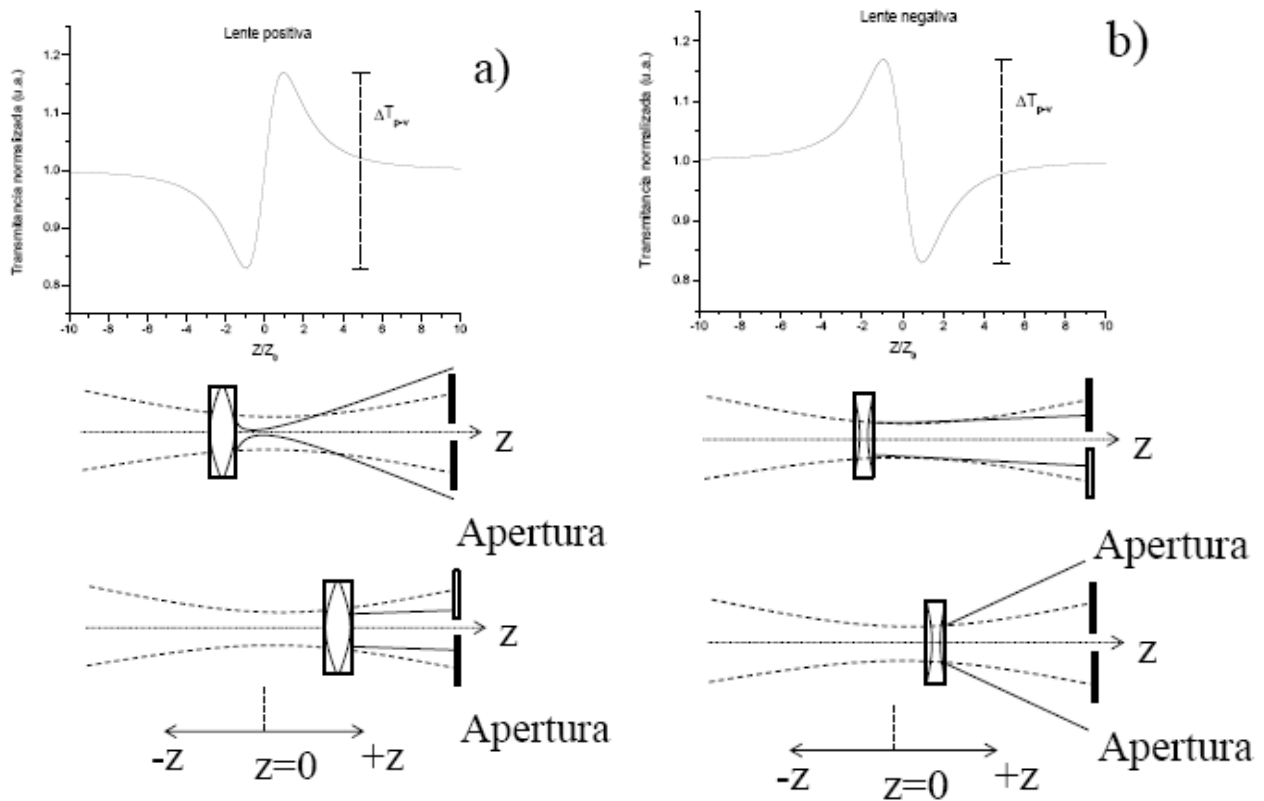


Figura 2.3.3. Gráficas z-scan para apertura cerrada con lente inducida positiva (a) y con una lente inducida negativa (b). En ambos casos las líneas punteadas corresponden al haz fundamental y las líneas continuas corresponden al haz después de sufrir el fenómeno de enfoque inducido por la muestra.

Tras la obtención de estas curvas se puede calcular el valor de  $n_2$  y si se considera una configuración con apertura abierta se podrá obtener el valor de  $\beta$ .

## 2.4 Z-scan manipulado térmicamente

La técnica de Z-scan manipulado térmicamente o TMZ-scan por sus siglas en inglés consiste en estudiar la evolución temporal de la respuesta no lineal de la muestra. Esta técnica es utilizada cuando la muestra a estudiar presenta propiedades ópticas no lineales cuya fuente es un proceso acumulativo que evoluciona en el tiempo, como lo es la acumulación de calor.

La técnica consiste en colocar un chopper antes de la lente que enfoca el haz hacia la muestra con la intención de que actúe como un obturador. La idea es exponer la muestra a la radiación electromagnética durante intervalos de tiempo bien definidos; es decir, dejar una ventana de tiempo de por lo menos  $1ms$  en que la muestra estará expuesta a la radiación electromagnética y una ventana de  $80ms$  en que la muestra no estará expuesta a esta radiación. Lo anterior provocará que la muestra tenga al menos 80 veces más tiempo para disipar el calor acumulado cuando estuvo expuesta. Este ciclo de iluminación es suficiente para poder observar la evolución temporal de la señal. Podremos observar la evolución con ayuda de un osciloscopio, un detector cuyo tiempo de respuesta se encuentre por lo menos en los cientos de nanosegundos y típicamente una potencia pico de algunas decenas de gigawatts (en algunos casos la evolución se puede ver también con potencias pico por debajo de las decenas de gigawatts).

Para realizar este experimento primero se debe capturar la señal completa que se observa en el osciloscopio en un ciclo de “apagado-encendido” debido al chopper, y no solo el valor de la amplitud o el valor de la diferencia que hay entre pico y pico o el máximo de la señal, etc. Se realiza el experimento ordinario de Z-scan antes presentado con la salvedad de que ahora se grabará la evolución temporal en dos posiciones  $z$  de interés como se explica más adelante.

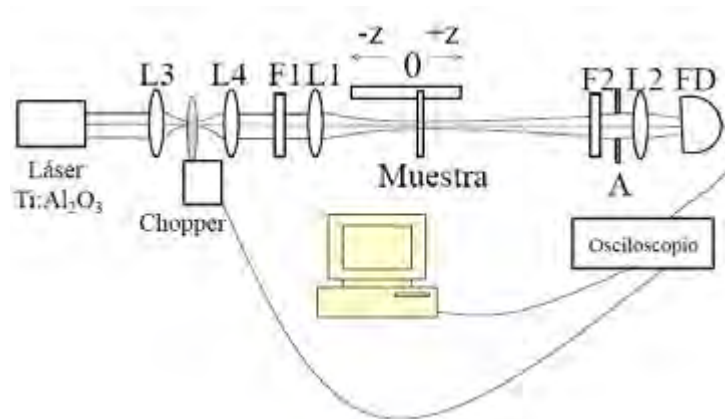


Figura 2.4.1. Aparato experimental utilizado en la técnica de Z-scan manipulado térmicamente. En el esquema  $L3$  representa una lente convergente con una distancia focal de  $10cm$  al igual que  $L4$ ,  $F1$  representa al igual que  $F2$  un filtro de densidad óptica neutra,  $L1$  representa una lente convergente con una distancia focal de  $0cm$ ,  $L2$  una lente convergente con una distancia focal de  $15cm$ ,  $A$  representa un iris y  $FD$  un fotodetector.

Como se observa en la figura 2.4.1. El obturador se construye con el uso de un telescopio Kepleriano y un chopper. Primero se coloca una lente convergente ( $L3$ ) por la cual pasa el haz y después se coloca otra lente convergente ( $L4$ ) justo a la distancia focal de la misma. En el foco de la lente ( $L3$ ) se coloca un chopper cuyos ciclos permitan enviar a la muestra el haz durante a lo más  $1ms$  y eviten que el haz llegue a la muestra durante un tiempo de aproximadamente  $80ms$ . Una vez obtenida la evolución temporal de la señal debemos colocarnos tanto en el máximo del pico como en el mínimo del valle de la traza de Z-scan y se estudiará la

dependencia temporal del máximo del pico y del mínimo del valle graficando dicha dependencia en transmitancia normalizada contra tiempo.

## 2.5 Beneficios al usar un láser de pulsos ultra cortos

Con el objetivo de eliminar la contribución térmica al fenómeno de auto enfocamiento se utilizó un láser con un ancho temporal de  $50fs$  y una tasa de repetición de  $1kHz$ , ya que esto permite enviar a la muestra pulsos cortos cada  $1ms$  y como más adelante se explicará este es un tiempo suficiente para poder observar efectos puramente electrónicos sin contribución térmica.

Los procesos térmicos pueden acarrear un incremento sustancial en los efectos ópticos no lineales (usualmente se quieren evitar estos fenómenos cuando se estudia la dinámica electrónica). El origen de los efectos térmicos ópticos no lineales estriba en que parte de energía del haz incidente es absorbida a través de su paso por un material óptico. La temperatura de la porción del material que es iluminada se incrementa y esto provoca un cambio en el índice de refracción de dicha porción. Para gases por ejemplo, el índice de refracción decrece invariablemente cuando se incrementa la temperatura (a volumen constante), pero para materia condensada el índice de refracción puede incrementar o decrecer cuando se cambia la temperatura dependiendo de la estructura interna del material. La escala temporal de los cambios en la temperatura del material es mucho más larga que la escala de los efectos electrónicos.

Los efectos térmicos pueden ser descritos matemáticamente suponiendo que el índice de refracción  $\tilde{n}$  varía con la temperatura de acuerdo a la siguiente relación

$$\tilde{n} = n_0 + \left( \frac{dn}{dT} \right) \tilde{T}_1 \quad (2.5.1)$$

donde  $(dn/dT)$  representa la dependencia en la temperatura del índice de refracción de un material dado y  $\tilde{T}_1$  describe el cambio en temperatura inducido por el haz láser.  $\tilde{T}_1$  satisface la ecuación de transporte de calor

$$(\rho_0 C) \frac{\partial \tilde{T}_1}{\partial t} - \kappa \nabla^2 \tilde{T}_1 = \alpha \tilde{I}(r) \quad (2.5.2)$$

donde  $(\rho_0 C)$  representa la capacidad calorífica por unidad de volumen,  $\kappa$  representa la conductividad térmica,  $\alpha$  representa el coeficiente de absorción lineal del material e  $\tilde{I}(r)$  representa la intensidad del campo óptico aplicado[2].

Para la gran mayoría de los láseres pulsados, el cambio inducido en el índice de refracción es proporcional a la energía del pulso  $Q = \int \tilde{P}(t) dt$  en lugar de la potencia instantánea  $\tilde{P}(t)$  [2]. Por ello  $\Delta \tilde{n}$  crece o decrece monótonamente durante el tiempo que dura el pulso. Ahora veremos las condiciones bajo las cuales es apreciable el cambio en el índice de refracción debido a efectos térmicos. En particular, consideremos las condiciones bajo las cuales el cambio térmico del índice de refracción

$$\Delta n^{térmico} = \left( \frac{dn}{dT} \right) T_1^{máx} \quad (2.5.3)$$



es mayor o igual al cambio en el índice de refracción de la respuesta puramente electrónica

$$\Delta n^{electrónico} = n_2^{electrónico} I . \quad (2.5.4)$$

Estimaremos cuál es el cambio máximo en la temperatura  $T_1^{máx}$  inducido por el haz láser de la siguiente manera: Para un láser de pulsos cortos la ecuación de transporte de calor (2.5.2) es

$$(\rho_0 C) \frac{\partial \tilde{T}_1}{\partial t} = \alpha \tilde{I}(r) , \quad (2.5.5)$$

donde se ha suprimido el término  $-\kappa \nabla^2 \tilde{T}_1$  porque se está considerando que el ancho del pulso es mucho menor al tiempo de respuesta térmica y por lo tanto la energía que transmite el pulso tiene el tiempo suficiente para difundirse fuera de la región de interacción. Para nuestros propósitos basta con hacer una estimación de la magnitud que alcanza la temperatura máxima  $T_1^{máx}$  en el centro del haz [2]. Para hacer esto se reemplaza  $\partial \tilde{T}_1 / \partial t$  por  $T_1^{máx} / t_p$ , donde  $t_p$  es el tiempo que dura el pulso, y finalmente se tiene que

$$T_1^{máx} = \frac{\alpha I^{máx} t_p}{(\rho_0 C)} . \quad (2.5.6)$$

Combinando las ecuaciones (2.5.3) y (2.5.6) se llega a que la contribución térmica al cambio del índice de refracción excederá a la contribución electrónica si la duración del pulso satisface la desigualdad

$$t_p \geq \frac{n_2^{electrónico} (\rho_0 C)}{(dn/dT) \alpha} . \quad (2.5.7)$$

Si evaluamos esta expresión asumiendo que tenemos los valores típicos  $n_2^{electrónico} = 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 / \text{W}$ ,  $(\rho_0 C) = 1.91 (\text{J} / \text{cm}^3)$ ,  $(dn/dT) = 1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha = 1 \text{ cm}^{-1}$ , encontramos que la condición para que los efectos térmicos cobren importancia es

$$t_p \geq 5 \times 10^{-10} \text{ s} . \quad (2.5.8)$$

Por lo tanto, observamos que para evitar tener efectos térmicos que contribuyan de manera importante a la respuesta óptica no lineal necesitamos que el pulso del láser tenga un ancho temporal mucho menor a  $500 \text{ ps}$ . No obstante, si un láser cuyo ancho temporal sea menor a  $500 \text{ ps}$  tiene una tasa de repetición alta podríamos seguir observando una contribución de efectos térmicos debido principalmente a la acumulación de energía en la muestra. En el capítulo correspondiente al análisis se discutirá este punto con mayor detalle.

## 2.6 Automatización del sistema de Z-scan.

Con el objetivo de ser más eficientes al realizar la captura de datos se automatizó el sistema de Z-scan. Eso se hizo a través del control de una plataforma Zaber Technologies modelo T-LSR 300B la cual se movió en pasos de  $250\mu m$  y el control de un osciloscopio Tektronix TDS 3052 B el cual sirvió para transformar la señal analógica proveniente de un foto detector THORLABS modelo PDA 100 Si Switchable Gain a una señal digital que puede ser capturada en la computadora para su posterior análisis.

Tras cada paso de la plataforma se capturó la amplitud de la señal mostrada en el osciloscopio, considerando que la plataforma debe estar completamente estática para evitar ruido proveniente del movimiento de la plataforma.

En caso de realizar el experimento de TMZ-scan en lugar de capturar la amplitud de la señal mostrada en el osciloscopio, se capturo la señal completa que se muestra en el osciloscopio. El software que se encarga de dar las ordenes fue desarrollado en el lenguaje de programación python

## 2.7 Método experimental

El objetivo de las medidas llevadas a cabo es analizar el comportamiento del índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción no lineal como función de algunos parámetros de síntesis de puntos cuánticos de óxido de zinc diluidos en un solvente de etanol y en algunas ocasiones agua. Los puntos cuánticos fueron obtenidos mediante la técnica de síntesis por precipitación en el laboratorio de nanofotónica del CIO (la técnica se revisa con detalle en la introducción).

El tamaño de los puntos cuántico fue determinado a través de la ecuación de Brus y ratificados con un microscopio electrónico de barrido marca FEI modelo Titan 80-300 keV en el laboratorio central de microscopía de la Universidad Autónoma de Nuevo León con la asistencia del Dr. Alejandro Torres Castro (la fotografías se muestran en el siguiente capítulo).

El coeficiente de absorción lineal y el Band-Gap fueron determinados a partir del espectro de absorción de las muestras. El Band-Gap se obtuvo para ratificar que el material que tuviéramos fuese ZnO y además sirvió para estimar el tamaño de los puntos cuánticos.

La determinación tanto del coeficiente de absorción no lineal como del índice de refracción no lineal se realizó mediante la técnica de Z-scan. El experimento de z-san, si bien es conceptualmente sencillo en su implementación, se convierte en un experimento en donde se debe prestar suma atención a todos los detalles para su adecuado uso. Por lo anterior, a continuación se describen los pasos a seguir para su correcta implementación con mayor detalle del usualmente encontrado en la literatura.

Primero se debe alinear el haz, evitando colocar componentes ópticas a su paso, con dos diafragmas, uno cercano a la fuente y otro muy alejado del primero (de preferencia a una distancia  $\approx 100Z_0$ ). El diafragma que se encuentre alejado de la fuente servirá como apertura; cuando éste se encuentre completamente abierto se podrá medir NLA y cuando se encuentre parcialmente cerrado (de tal forma que solo entre el 50% y el 90% del haz pase por él) se podrá medir NLR. Tras el segundo diafragma se debe colocar el foto detector perfectamente alineado con el haz y entre el foto detector y diafragma se debe colocar una lente positiva (L2, ver Fig.2.3.1) que servirá para coleccionar toda la luz transmitida a través del iris en el foto detector, aproximadamente a una distancia de  $50Z_0$  del diafragma más lejano a la fuente, se debe colocar otra lente

positiva (en el experimento se utilizó una lente con  $f = 20\text{cm}$ , L1 en Fig.2.3.1) entre ambos diafragmas y posteriormente se debe medir la cintura del haz con el que se trabajará. Esto se hace utilizando la técnica de la navaja (el desarrollo completo de esta técnica se explica en el apéndice A) en al menos dos puntos entre la lente y el foco de ésta. Entre la lente y el diafragma lejano a la fuente se colocará una plataforma considerando que en al menos 200 pasos la muestra que se montará sobre la plataforma pueda recorrer una distancia de  $\pm 5Z_0$  en la vecindad del foco de la lente. Tras el diafragma más cercano a la fuente se coloca un filtro F1 (ver Fig.2.3.1) de densidad óptica neutra para controlar la potencia de la luz que llega a la muestra y entre la plataforma y el diafragma más lejano a la fuente se coloca un segundo filtro F2 (ver Fig.2.3.1) de densidad óptica neutra para evitar la saturación del foto detector.

Antes de comenzar a medir se deben reproducir los datos tanto de NLR como de NLA de una sustancia que haya sido reportada bajo las mismas condiciones (en este caso se utilizó bisulfuro de carbono como muestra patrón) para saber que el aparato funciona de forma correcta y así tener certeza de la confiabilidad de nuestros datos. Una vez verificado el sistema se procede a seleccionar una potencia, de preferencia se comienza con una potencia grande para poder observar el fenómeno claramente y entonces se realiza la primera medición con apertura abierta. Después se hace una medición con apertura cerrada a la misma potencia. Posteriormente se selecciona una potencia más baja y se siguen los pasos anteriores. Esto se repite para al menos 4 potencias con el fin de obtener un valor estadístico para  $n_2$  y  $\beta$ .

En caso de realizar la técnica de TMZ-scan se debe alinear de la misma forma en que se alinea para la técnica de Z-scan normal con la salvedad de que el telescopio Kepleriano y el chopper deben ser colocados y alineados antes de colocar el fotodetector para evitar problemas posteriores con la alineación del sistema.

Para alinear el telescopio Kepleriano se debe colocar la lente convergente L3 (ver Fig. 2.4.1) entre el diafragma más cercano a la fuente y el más lejano a ella, a una distancia de  $f_3 + f_4$  ( $f_3$  corresponde a la distancia focal de la lente L3 y  $f_4$  corresponde a la distancia focal de la lente L4) debe colocarse la lente convergente L4 (ver Fig. 2.4.1) y el disco del chopper se coloca justo en donde esté el foco del telescopio Kepleriano. Finalmente se analizan los datos.

## **Referencias**

[1] Mark G. Kuzyk, Carl W. Dirk, "Characterization Techniques and Tabulations for Organic Nonlinear Optical Materials", Marcel Deeker Inc., U. S. A., (1998), PP. 657.

[2] Robert W. Boyd, "Nonlinear Optics", Third Edition, Academic press, U. S. A., (2008).

**Capítulo 3**  
**Análisis de resultados**

En este capítulo se presentan los resultados a los que se llegó en el trabajo, y se les analiza desde el punto de vista de la óptica.

Al no saber con exactitud qué tanto podrían cambiar las propiedades ópticas de las nano partículas sintetizadas con el método de precipitación tras el paso del tiempo, se sintetizaron 3 grupos de muestras en diferentes fechas (el proceso de síntesis fue idéntico en cada caso, y como se mencionó en la introducción es un proceso altamente reproducible) para así, tras la aplicación de pruebas ópticas, determinar si ciertas propiedades ópticas de las muestras sufren algún cambio debido al paso del tiempo. La nomenclatura correspondiente a los datos es la siguiente:

Lote 1 corresponde a muestras sintetizadas en Octubre del 2012.

Lote 2 muestras sintetizadas en Diciembre del 2012.

Lote 3 muestras sintetizadas en Enero del 2013.

Con el objetivo de determinar de qué manera depende el tamaño en las partículas sintetizadas con el tiempo de reacción, se produjeron partículas a 4 diferentes tiempos de reacción.

5min corresponde a un tiempo de reacción de 5 minutos y así sucesivamente para los demás tiempos.

De esta forma, una muestra con la siguiente nomenclatura: Lote1- 5min corresponderá a una muestra cuya síntesis se llevó a cabo en Octubre del 2012 y su tiempo de reacción fue de 5 minutos.

Con el fin de observar la relación que hay entre la concentración de partículas en un medio (etanol) y también en otro (agua des ionizada) se variaron las concentraciones de puntos cuánticos en algunas muestras (la concentración normal fue de 0.0349% en peso y la concentración diferente fue de 0.0116% en peso), es decir, se dispersaron los puntos cuánticos en dos volúmenes de solvente (se hace lo mismo en agua y en etanol), uno mayor (se calculó que aquí hubo menor concentración en peso de puntos cuánticos) y uno menor (se calculó que aquí hubo mayor concentración en peso de puntos cuánticos) y también se cambió el medio en el que se dispersaron los puntos cuánticos de la siguiente forma:

Lote1- 5min: misma concentración pero se cambió el medio en donde se dispersaron los puntos cuánticos a agua.

Lote2- 5min: no se varió concentración ni medio de dispersión, se mantuvo como solvente al etanol

Lote3- 5min: se varió concentración pero no medio de dispersión

Lote1- 30min: se varió concentración pero no se varió el medio de dispersión

Lote3- 60min: no se varió concentración pero se cambió el medio de dispersión por agua

Para las demás muestras no se varió concentración o medio de dispersión. Considerando estas condiciones se comparará el efecto del tamaño en el Lote2.

Para las muestras cuyo tiempo de reacción fue de 5 minutos se comparará tanto variación en la concentración como cambio en el medio en que se dispersaron los puntos cuánticos.

Para las muestras cuyo tiempo de reacción fue de 30 minutos solo se comparará la variación en la concentración y el tiempo en el que fueron preparadas las muestras. Finalmente para las muestras cuyo tiempo de reacción fue de 60 minutos se comparará la variación del medio en que fueron dispersados los puntos cuánticos.

El manejo de los datos experimentales corresponde a 3 estudios fundamentales:

- i) Por medio del espectro de absorción se puede determinar el coeficiente de absorción lineal y la Brecha energética de las muestras, esto nos puede ayudar para determinar el tamaño de los puntos cuánticos en cada muestra, además de verificar que a partir de la síntesis utilizada se obtuvieran puntos cuánticos de ZnO.
- ii) Mediante el análisis del espectro de emisión de las muestras, además de determinar en qué longitudes de onda emiten los puntos cuánticos, estos espectros nos pueden arrojar información necesaria para saber si de la síntesis de puntos se obtuvo ZnO.
- iii) De los resultados correspondientes al experimento de Z-scan obtenemos tanto el índice de refracción no lineal como el coeficiente de absorción no lineal que presentan las muestras, en principio este estudio puede ser complementado con la información del tamaño de los puntos cuánticos para verificar si hay influencia del tamaño de partícula en el cambio del índice de refracción no lineal o bien en el cambio del coeficiente de absorción no lineal del ZnO.

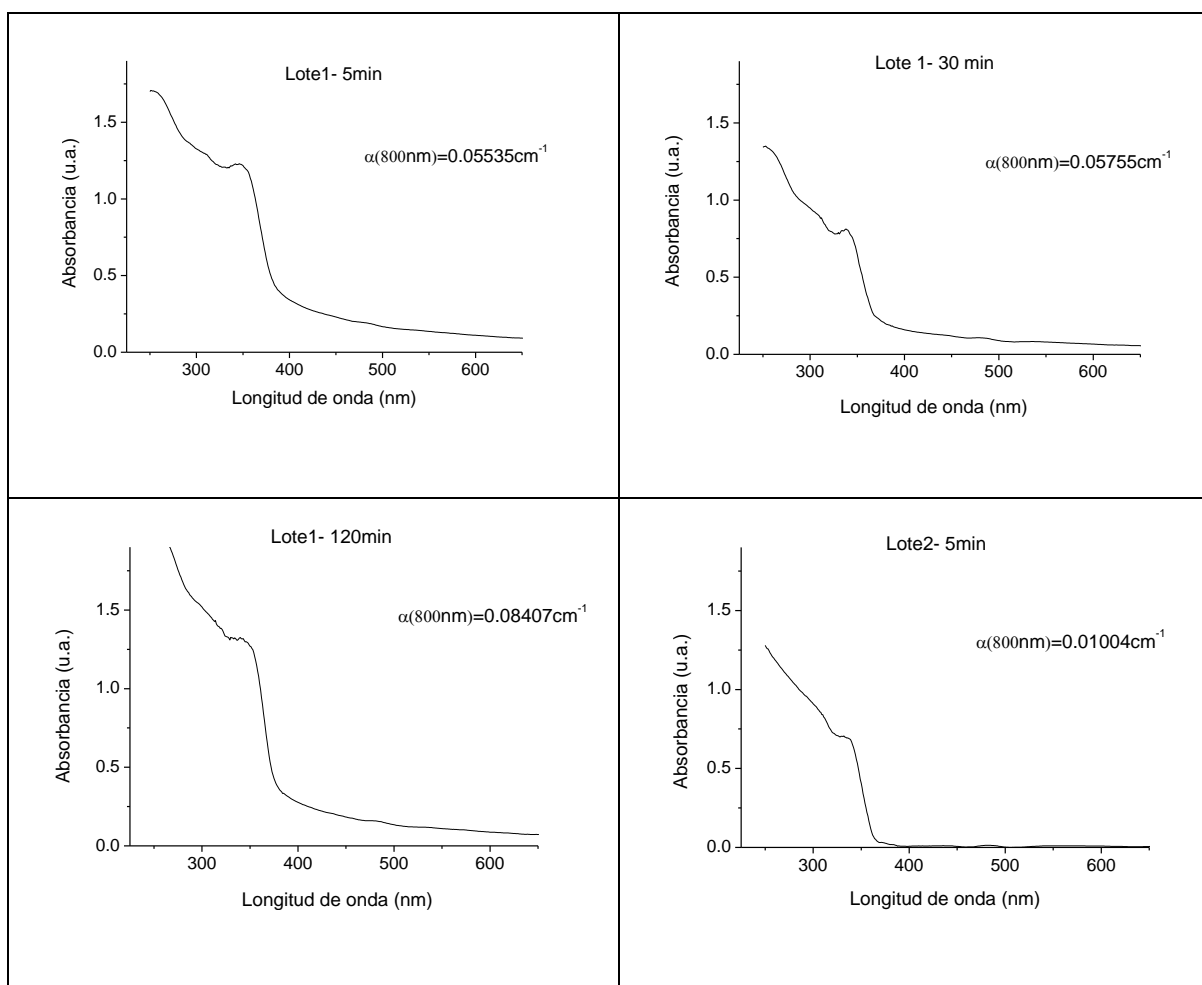
### 3.1 Análisis del espectro de absorción

De los espectros de absorción se obtuvo el coeficiente de absorción lineal a través de la relación

$$A = \frac{\ln(e^{\alpha(\lambda)L})}{\ln(10)} = \frac{\alpha(\lambda)L}{2.302585} \quad (3.1.1)$$

donde  $A$  representa la absorbancia a una longitud de onda  $\lambda$  específica,  $\alpha(\lambda)$  el coeficiente de absorción lineal a dicha longitud de onda y  $L$  representa el grosor de la muestra.

Al observar los espectros de absorción notamos que se presenta un pico que puede deberse a un excitón en cada caso entre  $332.47\text{nm}$  y  $341.79\text{nm}$  (ver tabla 3.1.1). Esto implica que nuestras muestras exhiben un pico de absorción en un rango espectral de aproximadamente  $10\text{nm}$  y además de los datos tabulados en la tabla 3.1.1 parece observarse la tendencia de que a mayor tiempo de reacción el pico de absorción parece correrse hacia longitudes de onda mayores.





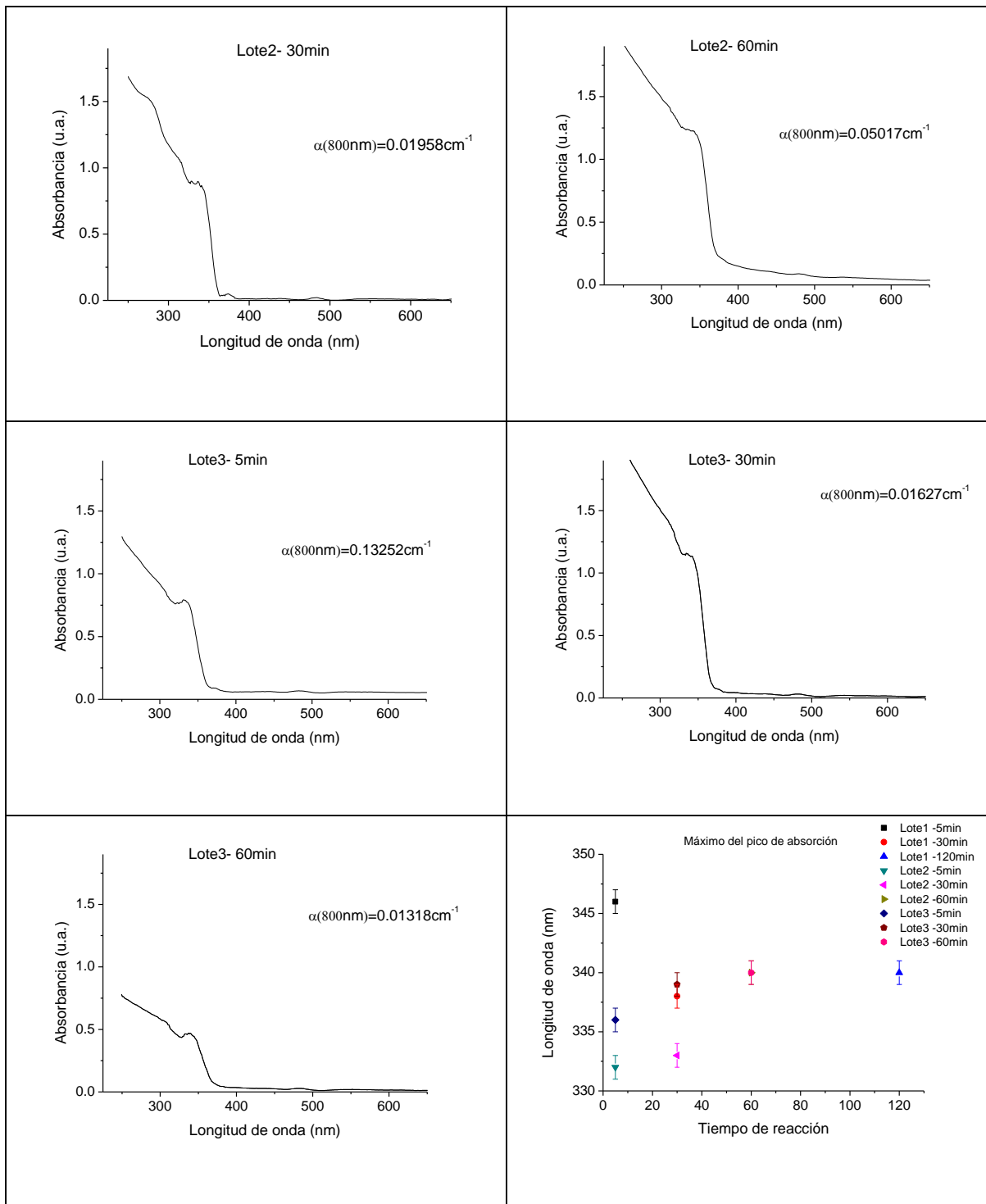


Figura 3.1.1. Espectros de Absorción de las muestras en donde antes se ha eliminado la contribución del solvente y gráfica en donde se comparan los máximos en absorbanza que alcanzan las muestras.

Los resultados del coeficiente de absorción lineal a  $\lambda = 800nm$  en las muestras que se estudiaron se tabulan en la tabla 3.1.1. Estos deben tomarse en cuenta para el análisis de los datos obtenidos para el experimento de Z-scan, pues si  $\alpha(\lambda)$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda del láser, es mayor que 1 debe considerarse que la distancia efectiva en la que se da el fenómeno de auto-enfocamiento es  $L_{eff} = (1 - e^{-\alpha(\lambda)L})/\alpha(\lambda)$  donde  $L$  es el grosor de la muestra, y en el caso en que  $\alpha(\lambda) < 1$  se debe considerar que  $L_{eff} = L$ . Adicionalmente se tabulan las longitudes de onda en donde se encuentra un pico de máxima absorbancia.

Tabla 3.1.1. Coeficiente de absorción lineal a una longitud de onda de 800nm y máximo en el pico de absorción.

Muestra	Pico de absorción [nm]	$\alpha(800\text{ nm})$ [ $cm^{-1}$ ]
Lote1- 5min	346±1	0.136±0.25
Lote1- 30min	338±1	0.057±0.21
Lote1- 120min	340±1	0.084±0.22
Lote2- 5min	332±1	0.010±0.18
Lote2- 30min	333±1	0.019±0.19
Lote2- 60min	340±1	0.050±0.20
Lote3- 5min	336±1	0.132±0.25
Lote3- 30min	339±1	0.016±0.19
Lote3- 60min	340±1	0.013±0.19

Además de poder determinar a cada longitud de onda el coeficiente de absorción lineal del medio material, los espectros de absorción pueden arrojar otro resultado de interés, es decir, de estos espectros se puede calcular el Band-Gap del medio material.

Tauc y Davis Mott [1] derivaron independientemente una expresión que relaciona el coeficiente de absorción  $\alpha(\omega)$  con la energía fotónica ( $\hbar\omega$ ) de la siguiente forma

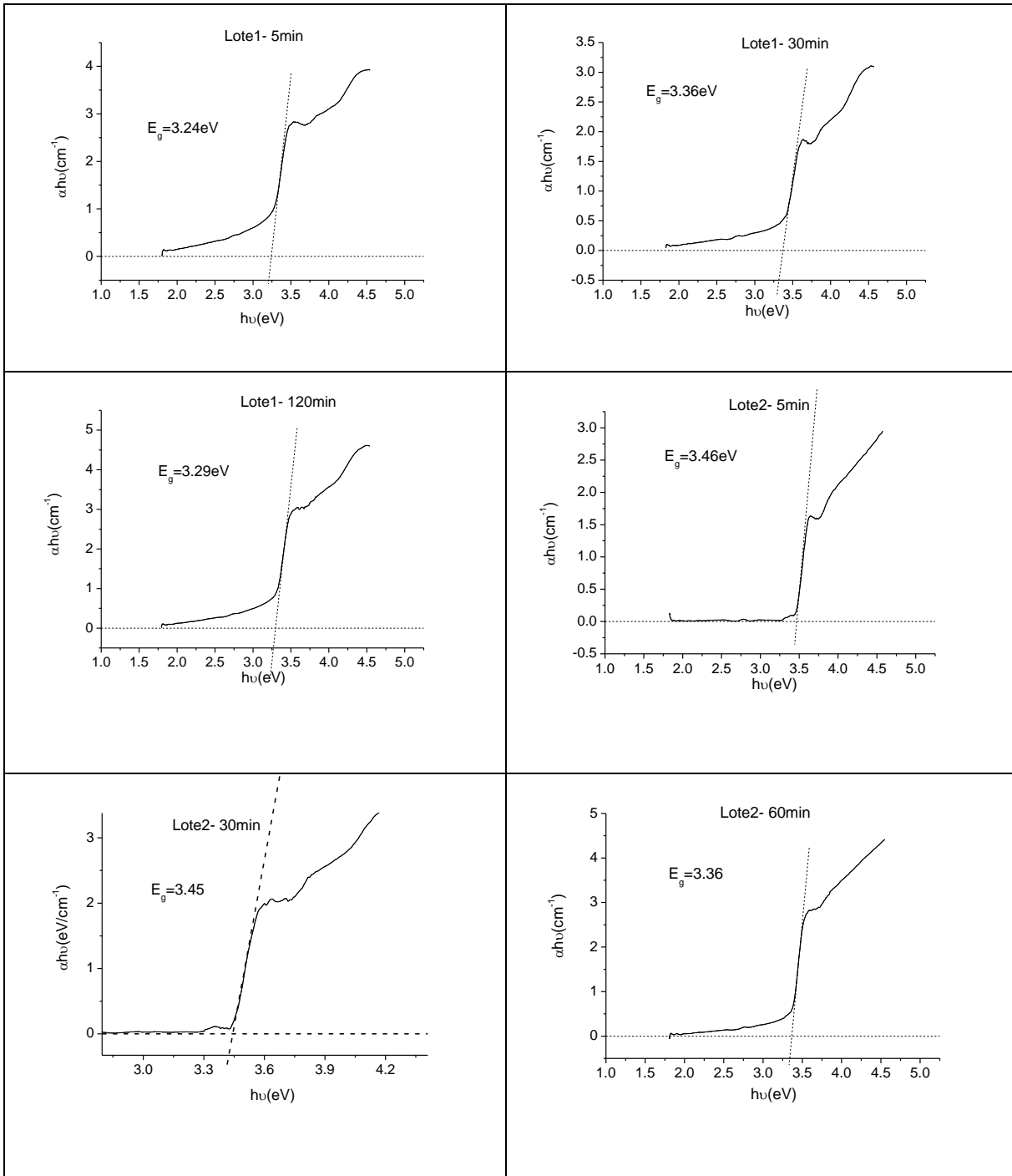
$$\alpha \hbar \omega = \frac{4\pi\sigma_0}{n_b c E_e} (\hbar \omega - E_{opt})^n \quad (3.1.4)$$

donde  $E_{opt}$  es la brecha de energía óptica y  $n$  es un número que representa el tipo de transición electrónica que da lugar al proceso de absorción. Hay diferentes valores para cada tipo de transición, por ejemplo:  $n = 1/2$  es utilizado para una transición permitida directa,  $n = 1$  para materiales no metálicos,  $n = 3/2$  para una transición prohibida directa,  $n = 2$  para transiciones permitidas indirectas y  $n = 3$  para transiciones prohibidas indirectas. En la ecuación (3.1.4),  $4\pi\sigma_0/n_b c E_e$  representa una constante, aquí  $c$  representa la velocidad de la luz,  $n_b$  es el índice de refracción del material y  $\sigma_0$  es la conductividad  $dc$  extrapolada a  $T = 0^\circ K$  y  $E_e$  representa el ancho de las colas de los estados localizados en la brecha de energía derivada de la falta de orden de largo alcance. El límite de absorción en muchos materiales desordenados en la región de baja absorción  $\alpha(\omega) < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  sigue la regla de Urbach [2] que está dada por:

$$\alpha(\omega) \propto e^{\left(\frac{\hbar\omega}{E_e}\right)} \quad (3.1.5)$$

Tauc y colaboradores sugirieron que el comportamiento exponencial surge de la transición electrónica entre estados localizados cuya densidad depende exponencialmente de la energía fotónica. Por ello podemos obviar la constante y simplemente al notar que la ecuación (3.1.4) realmente es una recta cuya pendiente es  $4\pi\sigma_0/n_b c E_e$  y  $E_{opt}$  representa la ordenada al origen se puede realizar una gráfica de  $(\alpha \hbar \omega)^{\frac{1}{n}}$  vs  $\hbar \omega$  y a través de una extrapolación de la recta, el cruce con la abscisa será el valor buscado  $E_{opt}$ .

En la figura 3.1.2. Se observan las gráficas de  $(\alpha \hbar \omega)^{\frac{1}{n}}$  vs  $\hbar \omega$  en donde se puede obtener el valor de  $E_{opt}$  que representa el Band-Gap de las muestras que se tienen.



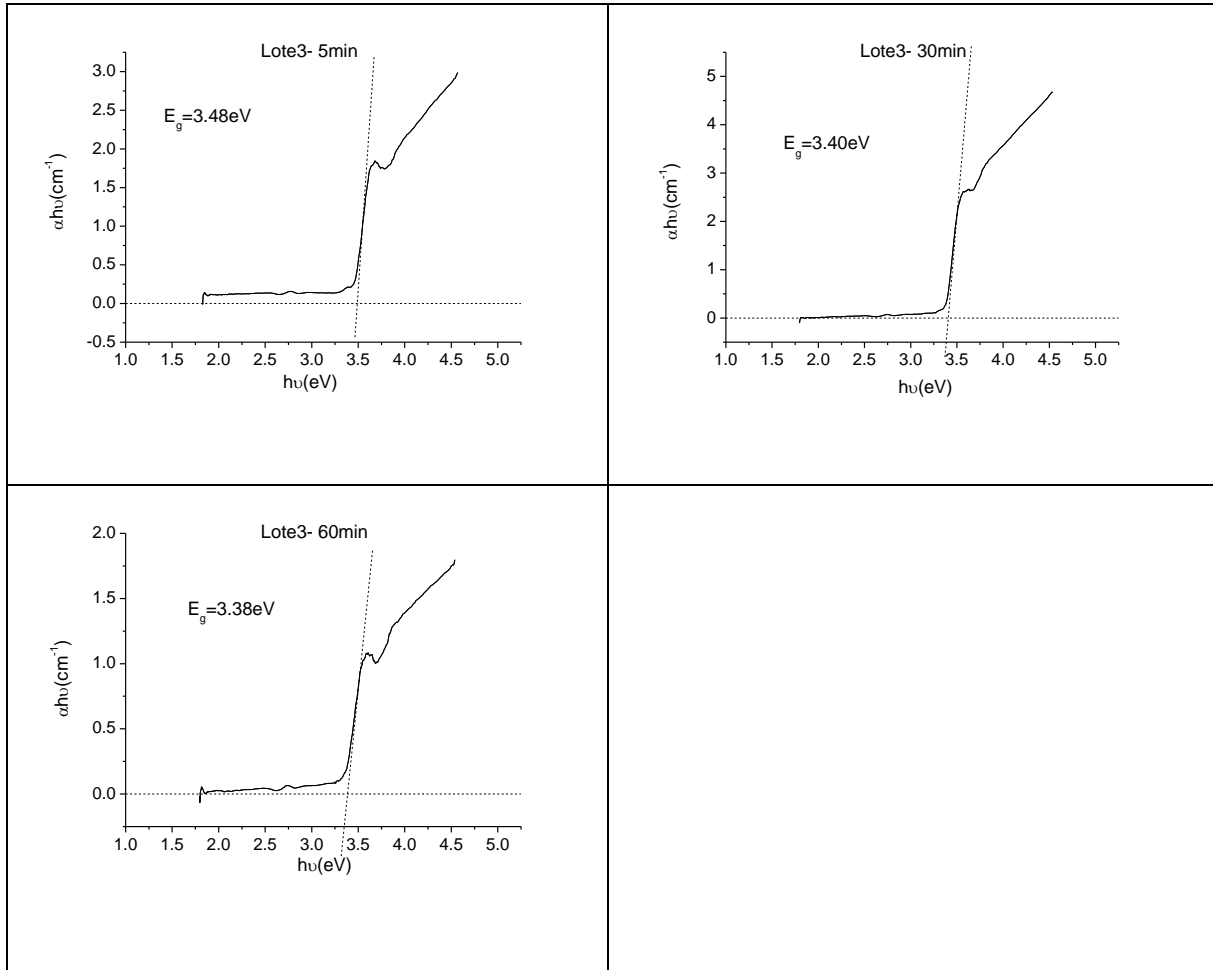


Figura 3.1.2. Band-Gap para cada muestra,  $(\alpha\hbar\omega)^{\frac{1}{n}}$  vs  $\hbar\omega$ .

Aquí se puede observar que la tendencia general del Band-Gap en las muestras con excepción de la muestra Lote1- 120min es disminuir mientras el tiempo de reacción en la síntesis aumenta y esto nos puede dar un indicio del tamaño de las partículas según la teoría de Louis Brus presentada en la introducción y además nos habla de un confinamiento espacial, es decir, si la dimensión de las partículas cambia de la misma forma en que cambia el corrimiento en el pico de emisión entonces efectivamente tendremos un efecto de confinamiento cuántico.

Siguiendo la ecuación de Brus [3]

$$E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[ \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.8e^2}{\epsilon_2 R} + \frac{e^2}{R} \sum_{n=1}^{\infty} a_n \frac{|\bar{S}_e|^{2n} + |\bar{S}_h|^{2n}}{R^{2n}} \quad (3.1.6)$$

Considerando que  $E$  corresponde a la energía del Band-Gap de las muestras podremos conocer una estimación del tamaño de las partículas Tomando la aproximación a primer orden, y que  $m_e = 2.550627215 \times 10^{-31} \text{ kg}$  la masa efectiva de los electrones,  $m_h = 5.374535917 \times 10^{-31} \text{ kg}$  la masa efectiva de los huecos,  $h = 1.054571628 \times 10^{-34} \text{ Js}$  la constante de Planck,  $e = 1.602176 \times 10^{-19} \text{ C}$  la carga del electrón,  $\epsilon_2 = 8.5 \text{ F/m}$  la constante dieléctrica del ZnO [4] y la distancia  $\left( \left| \overline{S}_e \right|^{2n} + \left| \overline{S}_h \right|^{2n} \right) / R^{2n}$  será igual a uno si consideramos que nuestro sistema de referencia está centrado en la esfera de potencial que confina a nuestro excitón. La constante  $a_n = 0.064549713$  ya que  $a_n = (\epsilon - 1)(n + 1) / [\epsilon_2(\epsilon n + n + 1)]$  donde  $n = 1$  y  $\epsilon = \epsilon_2 / \epsilon_1$  donde  $\epsilon_1 = 24 \text{ F/m}$  para el etanol y  $\epsilon_1 = 82 \text{ F/m}$  para el agua.

Tabla 3.1.2. Band-Gap y tamaño de partícula para cada muestra según la teoría de Louis Brus.

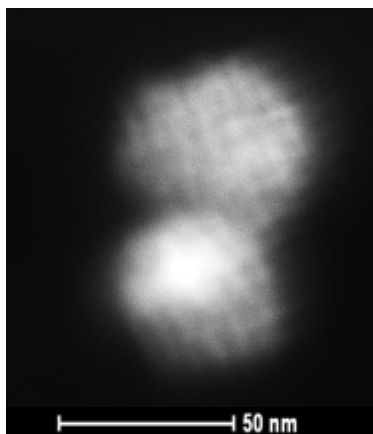
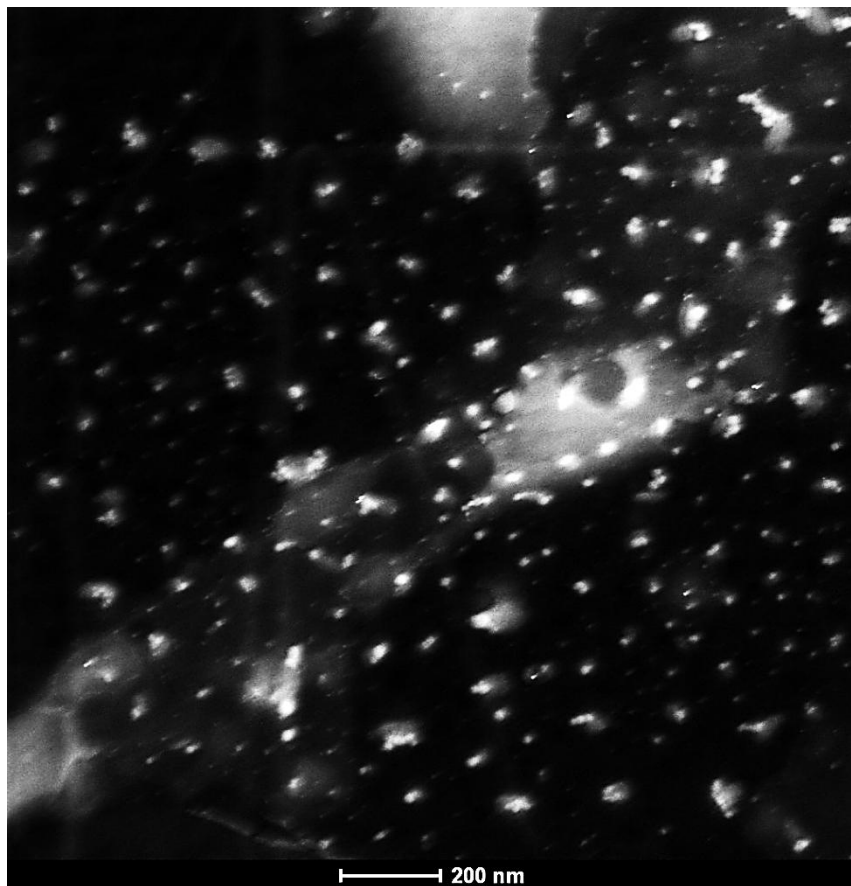
Muestra	Band-Gap (eV)	Tamaño de partícula estimado [nm]
Lote1- 5min	3.24±0.02	48.4±4.5
Lote1- 30min	3.36±0.01	5.6±0.45
Lote1- 120min	3.29±0.02	30.6±4.7
Lote2- 5min	3.46±0.01	3.5±0.11
Lote2- 30min	3.45±0.01	3.7±0.15
Lote2- 60min	3.36±0.02	5.7±0.7
Lote3- 5min	3.48±0.01	3.3±0.09
Lote3- 30min	3.40±0.02	4.5±0.35
Lote3- 60min	3.38±0.01	5±0.15

Observando la tabla 3.1.2 se puede notar que hay varios datos que indican la tendencia de que entre mayor sea el tiempo de reacción menor es la brecha energética, debido a lo que se reporta en la literatura [5,6] creemos que las muestras (Lote1 -5min y Lote1 -120min) que no siguen dicha tendencia pudieron tener algunos problemas. Ya que se usó la ecuación de Brus es de esperar que al disminuir la brecha energética tiendan a

aumentar los tamaños de partículas. Sin embargo, se debe tomar en cuenta que de los tamaños obtenidos se refleja una tendencia de crecimiento muy marginal al aumentar el tiempo de reacción.

A partir de este punto se dejará de hacer referencia a las muestras Lote1 -5min y Lote1 -120min debido a su atípico comportamiento.

Adicionalmente se obtuvieron imágenes de una muestra (Lote1 -30min) con un microscopio electrónico de transmisión para ratificar que se tuviera un material estructurado a nivel nanométrico. En la figura 3.1.4 a) se puede observar un gran número de cúmulos de puntos cuánticos, en la figura 3.1.4 b) se puede observar que en un cúmulo hay varios puntos cuánticos de entre 3 y 4nm, y en la figura 3.1.4 c) se puede observar una proyección en 3D con una escala de colores cálidos a fríos del cumulo formado por los puntos cuánticos. Es importante destacar que aun cuando los puntos cuánticos se hayan acumulado en grupos, parece que fue posible medir tanto la brecha energética en cada muestra como el tamaño de los puntos cuánticos individuales.



(b)

(c)

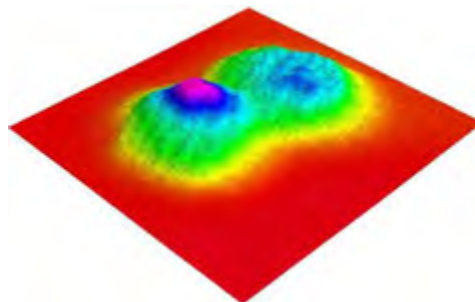


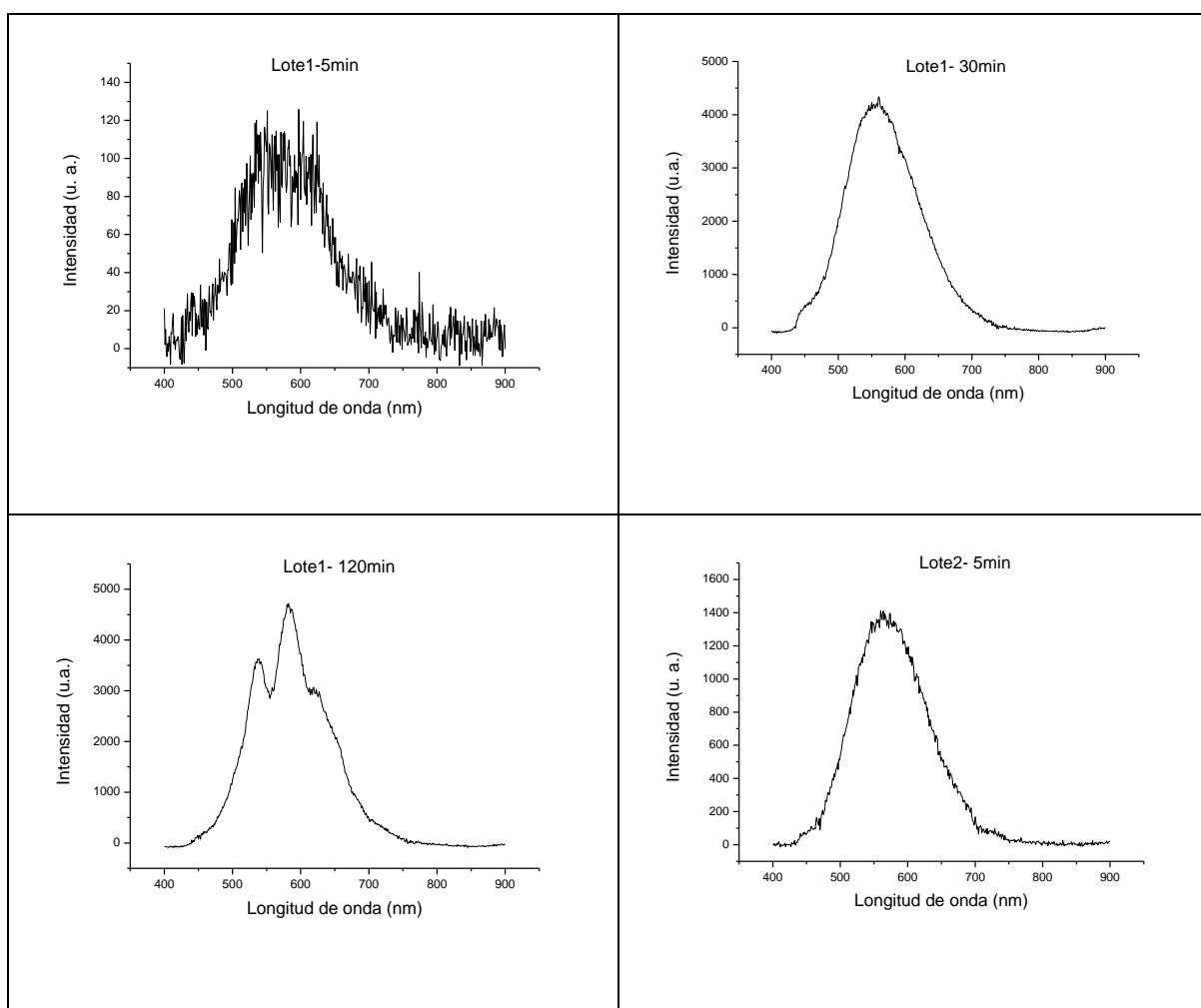
Figura 3.1.4. Fotos del microscopio electrónico de barrido de la muestra Lotel -30min, a) aquí se puede ver un gran número de cúmulos de puntos cuánticos, b) aquí se puede ver que en un cúmulo hay varios puntos cuánticos, c) aquí se observa una proyección en 3d con una escala de colores cálidos a fríos (colores cálidos corresponden a las zonas oscuras y colores fríos a zonas más claras) del cumulo formado por los puntos cuánticos.



### 3.2 Análisis de espectro de emisión

Como se comentó en la descripción del experimento y desarrollo experimental, la técnica de emisión óptica permite estimar tanto la longitud de onda de excitación máxima como el rango espectral al que emite la muestra. Comúnmente el espectro de emisión de un material nos indica los niveles energéticos que pueden alcanzar los electrones de las moléculas que conforman dicho material.

Al confinar las funciones de onda electrónicas de un semiconductor en nanocristales o bien, como se hace en este caso en puntos cuánticos, se producen efectos interesantes en la fluorescencia. Uno de los más importantes es que se puede observar que el máximo de emisión depende fuertemente del tamaño de la partícula, el máximo debe desplazarse espectralmente hacia el color rojo conforme aumenta el tamaño de la partícula. Experimentalmente esto ha sido observado con puntos cuánticos de CdSe, CdTe y CdS [7]. Este fenómeno nuevamente puede ser descrito mediante la teoría de Brus expuesta en la introducción pues al aumentar la energía del Band-Gap de la muestra aumenta la energía que puede ser emitida en forma de un fotón a través de una emisión espontánea.



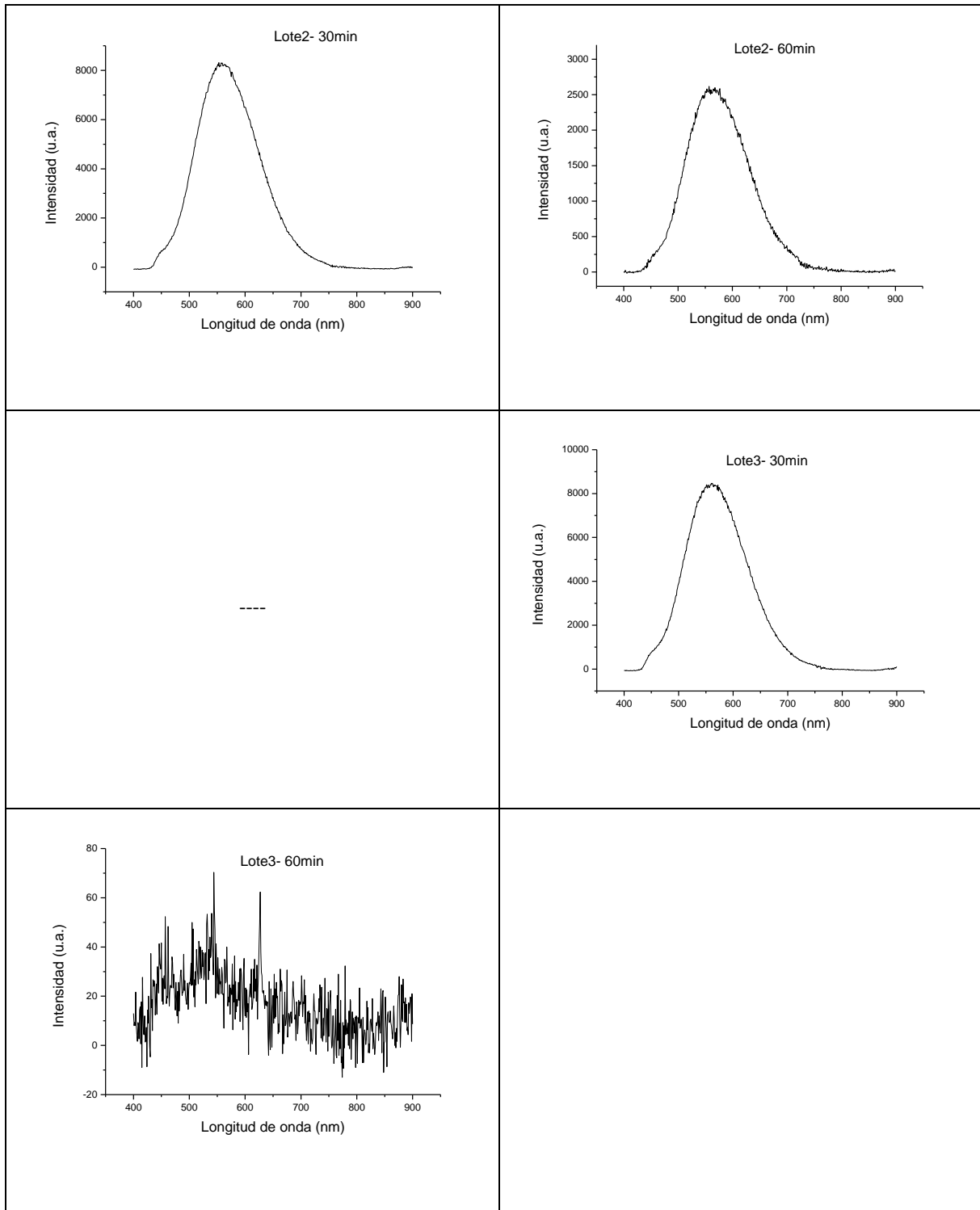


Figura 3.2.1. Espectros de emisión de cada muestra, excitándolas a una misma longitud de onda (365nm).

Se observa que en general las muestras presentan un ancho espectral (FWHM) en emisión de por lo menos 125nm, lo cual resulta de interés para la fabricación de láseres de pulsos ultra cortos pues uno de los

requerimientos necesarios es que el ancho espectral del medio activo sea grande. Otra cosa que puede notarse al observar estos espectros, es que las intensidades van variando dependiendo del medio en que se dispersan los puntos cuánticos y en la concentración de los mismos, además de que las muestras en agua presentaron espectros más ruidosos. (Nota: El espectro de emisión de la muestra Lote3- 5min no se tomó debido a que al momento de intentar tomar el espectro la muestra se contaminó).

Tabla 3.2.1. Máximos en intensidad que alcanza cada muestra y longitud de onda a la que se alcanzan dichos máximos

Muestra	Intensidad máxima (u.a.)	Longitud de onda a la que se alcanza el máximo (nm)	FWHM (nm)
Lote1- 5min	98.3	580±2.00	129.02±2.62
Lote1- 30min	4126.2	564±0.25	108.86±0.52
Lote1- 120min	4720.6	582±0.50	96.86±0.52
Lote2- 5min	1289.3	560±1.00	108.48±1.02
Lote2- 30min	8186.6	562±0.70	107.79±0.78
Lote2- 60min	2513.6	566±1.20	111.27±1.29
Lote3- 5min	-	-	-
Lote3- 30min	8403.7	562±0.70	109.98±0.85
Lote3- 60min	29.2	535±4.00	149.79±10.48

De la comparación entre la tabla 3.1.2 y la tabla 3.2.1 se puede observar que en el Lote2 donde se comparan tiempos de reacción en la síntesis, se presenta un ligero corrimiento hacia longitudes de onda mayores en el máximo de emisión de los puntos cuánticos mientras aumenta el tiempo de reacción, y así mismo hay una disminución en el Band Gap. La teoría de Brus predice que conforme disminuye el Band Gap aumenta el tamaño de los puntos cuánticos y la emisión de los mismos debe tender a longitudes de onda mayores. De ser ciertas estas tendencias para nuestras muestras, el comportamiento debería ser descrito a través de la teoría de Brus. Con el fin de ilustrar la relación que guardan el tamaño de las partículas y la longitud de onda en donde las partículas alcanzan su máximo de emisión, se graficó en la figura 3.2.2 el tamaño de las partículas contra longitud de onda solo en el Lote2, pues este lote fue utilizado para comparar tamaños.

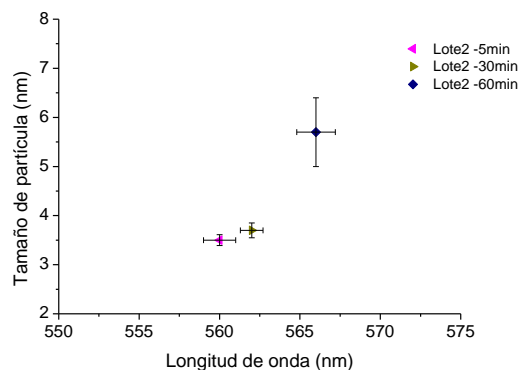


Figura 3.2.2. Tamaño de partícula contra longitud de onda.

Para los puntos cuánticos en el Lote2 se observa que mientras el tamaño tiende a aumentar, el máximo de emisión tiende a correrse ligeramente hacia longitudes de onda mayores. Si bien no se observa un corrimiento muy intenso hacia longitudes de onda mayores como se reporta en la literatura [7] al menos se puede observar que hay una tendencia hacia longitudes de onda mayores al aumentar el tamaño de partícula.

Para los puntos cuánticos cuyo tiempo de reacción fue de 60min se observa en la tabla 3.2.1 que la muestra en donde se cambió el medio por agua (Lote3 -60min) presenta un Band-Gap mayor, un tamaño de partícula menor (no mucho menor) y una longitud de onda de emisión menor, lo cual debería ser al contrario según la observación de las tendencias en los datos obtenidos para las demás muestras.

### 3.3 Análisis de datos obtenidos del experimento de Z-scan

Como se comentó en la introducción, la técnica de z-scan nos permite conocer tanto el índice de refracción no lineal como el coeficiente de absorción no lineal de forma directa y sencilla.

Si se cuenta como en nuestro caso con un láser pulsado en femtosegundos, no se tendrán efectos térmicos como ya se demostró teóricamente en el capítulo correspondiente a la descripción del experimento y desarrollo experimental; sin embargo se deben cumplir ciertas condiciones para que esto se cumpla, de otra manera se presentan efectos térmicos ya sea por un cambio en la densidad del material debido a la propagación de una onda acústica o bien por la baja conductividad térmica del material. En ambos casos aun cuando se utilice un haz laser pulsado de femtosegundos, si la repetición de dicho pulso es grande (decenas de megahertz [8, 9]) se obtendrá el efecto de una lente térmica y esto se reflejará en las gráficas como un cambio de signo en  $\Delta n$ . Si el objetivo es observar puramente la respuesta electrónica del material entonces debe considerarse que alguno de los efectos antes mencionados podría presentarse, dando como resultado la observación de la respuesta térmica.

Si se trata de un cambio de densidad del material debido a la propagación de una onda acústica, debemos tener en cuenta que el tiempo que se tarda una onda acústica en propagarse por un medio, por ejemplo el

Bisulfuro de Carbono (material que se utilizó para verificar el buen funcionamiento del sistema de Z-scan montado), tarda en promedio  $14ns$ . Pero considerando la tasa de repetición del oscilador laser ( $90MHz$ ) entonces nosotros estamos introduciendo pulsos en la muestra cada  $11.1ns$ . Esto significa que, a la tasa de repetición utilizada deberían presentarse cambios en la densidad del material, lo cual contribuirá al cambio en el índice de refracción. Por otro lado también podría haber baja conductividad del medio. El tiempo necesario para que haya disipación de calor en la sección transversal del foco del haz es [8, 10, 11]:

$$\tau = \frac{w_0^2 \rho c_p}{4\kappa} \quad (3.3.1)$$

donde  $c_p$  es la capacidad calorífica,  $\rho$  es la densidad,  $\kappa$  es la conductividad térmica.

Nuevamente utilizaremos las características del Bisulfuro de Carbono, ya que fue el material utilizado para verificar el buen funcionamiento del sistema, dichas características son las siguientes  $\rho = 1.263 gcm^{-3}$ ,  $c_p = 0.995 Jg^{-1}K^{-1}$ ,  $\kappa = 0.16 Wm^{-1}K^{-1}$  y en nuestro caso  $w_0 = 24.29 \mu m$ , por lo que el tiempo necesario para que nuestro sistema de calibración pueda dispersar el calor es de cuando menos  $\tau = 1.15ms$  pero cuando estamos utilizando un láser pulsado a  $90MHz$  inevitablemente estamos introduciendo pulsos cada  $11.1ns$  y por lo tanto tiene que haber calor acumulado.

El objetivo original del trabajo era discriminar tanto la respuesta puramente electrónica como la respuesta puramente térmica pero por fallas técnicas en una de las fuentes de poder del amplificador ultrarrápido se optó por obtener la respuesta no lineal sin discriminar parte térmica de la parte electrónica. Para discriminar efectos térmicos de efectos electrónicos haciendo uso de un láser de repetición en decenas de megahertz se puede hacer uso de la técnica Z-scan manipulado térmicamente o TMZ-scan por sus siglas en inglés, que previamente fue presentada en el capítulo 2.

Para analizar los datos obtenidos en el experimento de TMZ-scan, una vez obtenida la señal del osciloscopio se debe ubicar tanto el máximo del pico como el mínimo del valle de la traza de Z-scan y se grabará la evolución temporal de la transmitancia normalizada. Se considera que típicamente tanto el aumento gradual del máximo del pico como la disminución gradual del valle seguirán una tendencia exponencial [12] de la siguiente forma:

$$f(x) = 1 + A(1 - e^{-x}) + B(1 - e^{-x}) \quad (3.3.2)$$

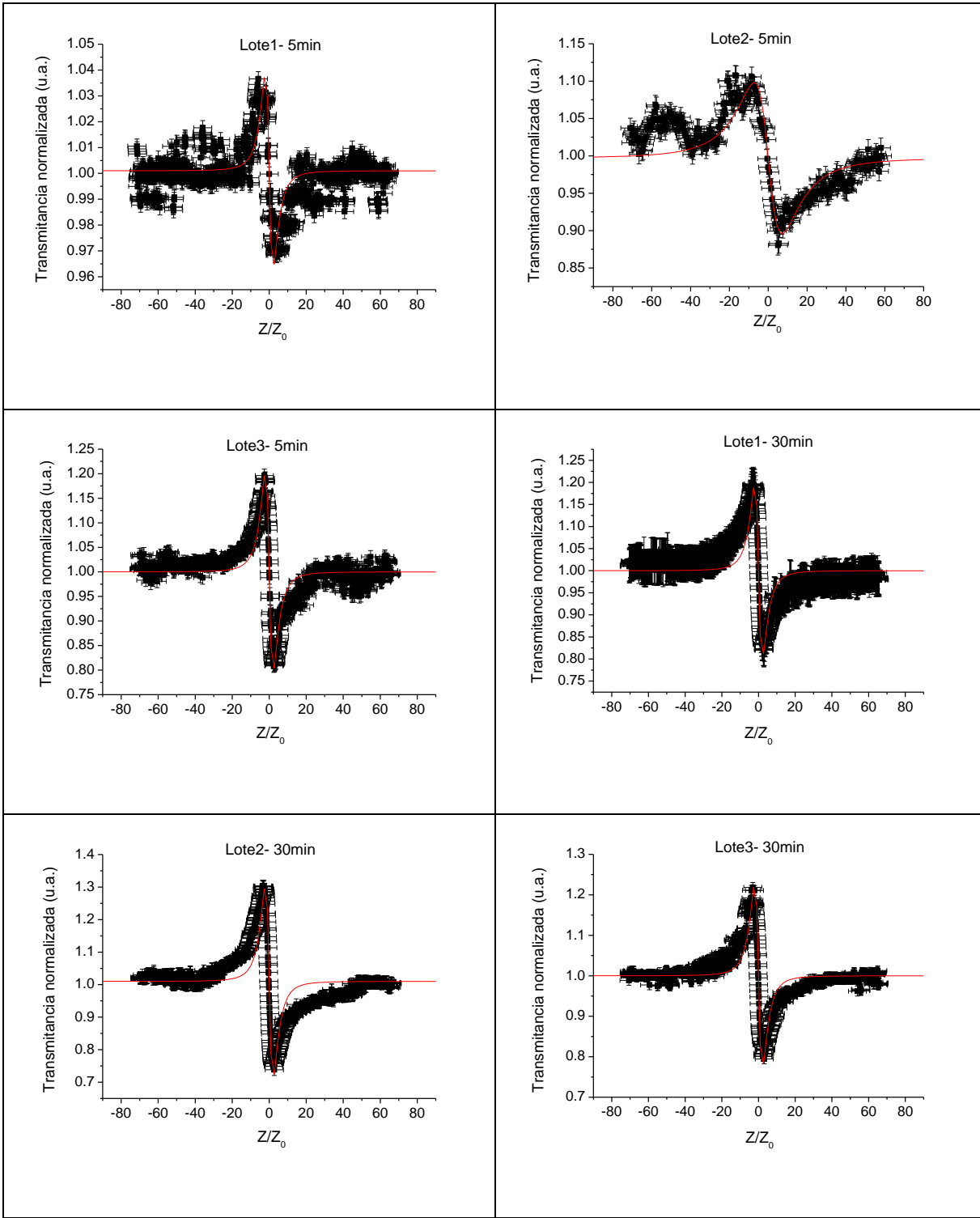
En esta función  $A$  y  $B$  son los parámetros que sirven para ajustar esta función a los datos experimentales. Si se ajusta dicha curva a los datos del aumento y la disminución de señal, se puede extrapolar esta curva hasta  $t = 0$ , en este tiempo es en donde se debe dar la respuesta electrónica pues dicha respuesta es casi

instantánea. Al extrapolar estas dos evoluciones temporales de la señal encontraremos que la diferencia en transmitancia normalizada a  $t = 0$  será la  $\Delta T_{p-v}$  de la respuesta electrónica, y a través de las ecuaciones (1.8.13) y (1.8.14) se obtiene el valor puramente electrónico de  $n_2$ .

En caso de contar con un láser cuya repetición sea menor a los kilohertz se debe realizar el experimento convencional de Z-scan, donde uno de los puntos más importantes a considerar para el análisis es el grosor de la muestra pues al momento de resolver la integral (1.8.10), en la ecuación (1.8.9) el valor  $L$  puede adquirir mayor importancia debido a efectos dispersivos y por lo tanto la solución de dicha integral cuando se tiene una muestra delgada ( $L < Z_0$ ) puede ser escrita simplemente como [13]:

$$T(z) = 1 + \frac{4x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \Delta\Phi_0 \quad (3.3.3)$$

donde  $x = z/Z_0$  con  $Z_0$  la distancia de Rayleigh,  $\Delta\Phi_0 = (2\pi/\lambda)n_2 I_0 L_{eff}$ , siendo  $L_{eff} = [1 - e^{-\alpha_0 L}]/\alpha_0$  el espesor efectivo de la muestra y  $\alpha_0$  el coeficiente de absorción lineal. Dicha ecuación no es más que una aproximación al efecto Kerr óptico. En caso de contar con una muestra gruesa se debe utilizar la ecuación (1.8.12) para describir el comportamiento de la transmitancia. Una vez que se hayan ajustado las curvas teóricas a los valores experimentales se puede obtener  $n_2$ .



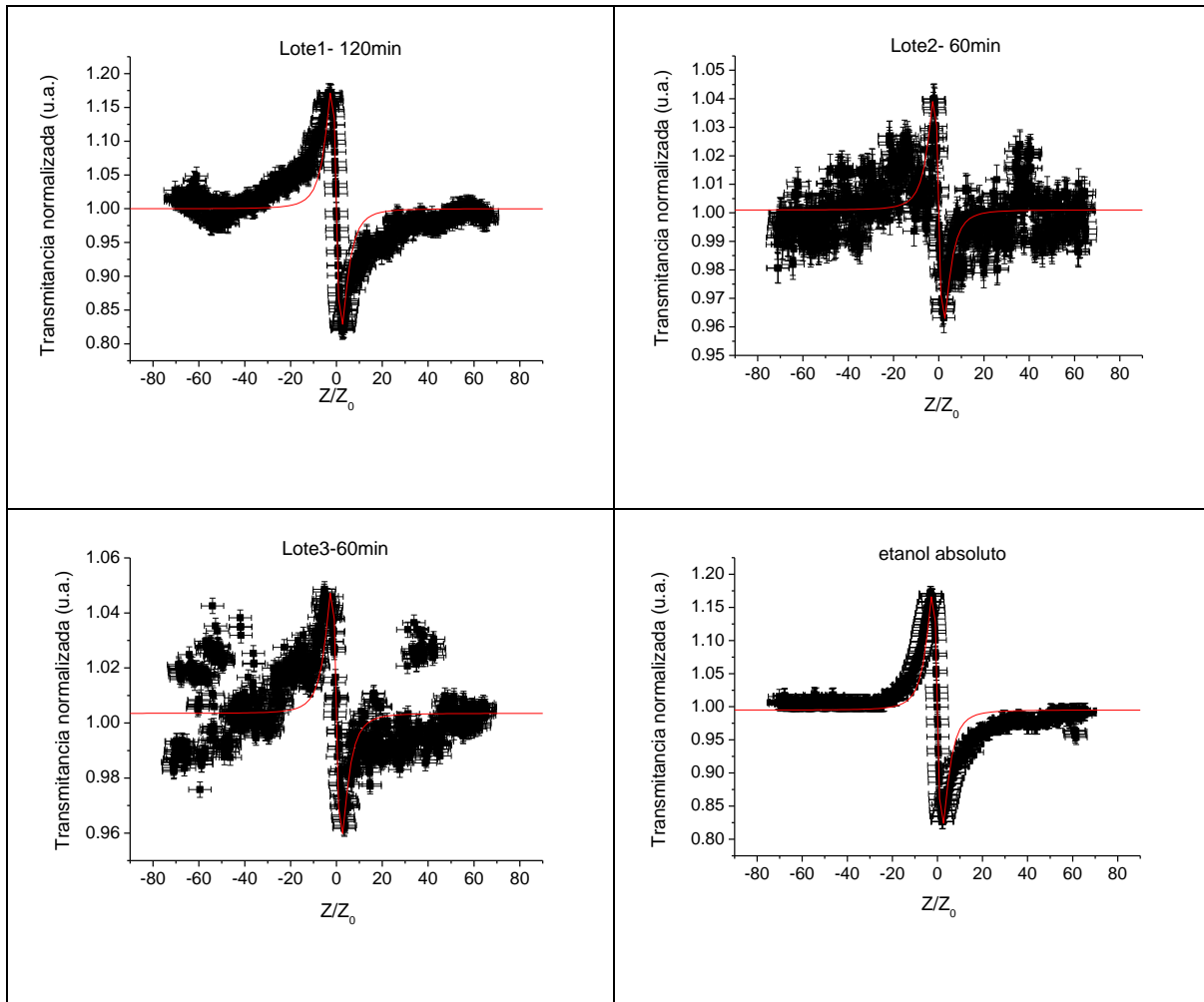


Figura 3.3.1. Trazas obtenidas para las diferentes muestras en el experimento de Z-scan con apertura cerrada en donde no se discrimina entre efectos no lineales debidos únicamente a la respuesta electrónica o térmica del material.

Para obtener los valores del índice de refracción no lineal debidos tanto a la respuesta térmica como a la respuesta electrónica se hizo uso de un láser pulsado en femtosegundos (ancho temporal del pulso 50fs, repetición del pulso 90MHz, máxima potencia promedio 252mW, distancia de Rayleigh 0.2318cm). Para obtener la respuesta puramente electrónica de los materiales bajo estudio se probaron dos configuraciones, en la primera se hizo uso de un haz láser proveniente de un amplificador pulsado en femtosegundos (ancho temporal del pulso 50fs, repetición del pulso 1kHz, máxima potencia promedio utilizada 136 $\mu$ W, distancia de Rayleigh 0.226cm) con el cual solo se pudo determinar la respuesta de una muestra antes de la falla del equipo y en la segunda configuración con el fin de implementar el método se utilizó la técnica de TMZ-scan para determinar el índice de refracción no lineal del bisulfuro de carbono (muestra que se utilizó para calibrar el experimento de Z-scan convencional) y el índice de refracción no lineal de una muestra.



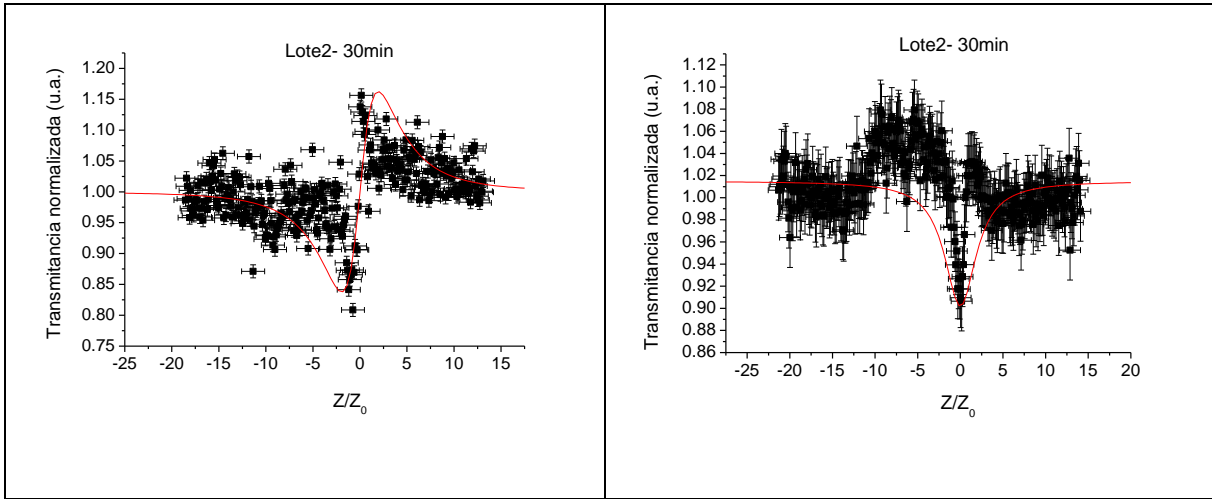


Figura 3.3.2. Trazas de  $n_2$  y  $\beta$  haciendo uso del haz laser amplificado.

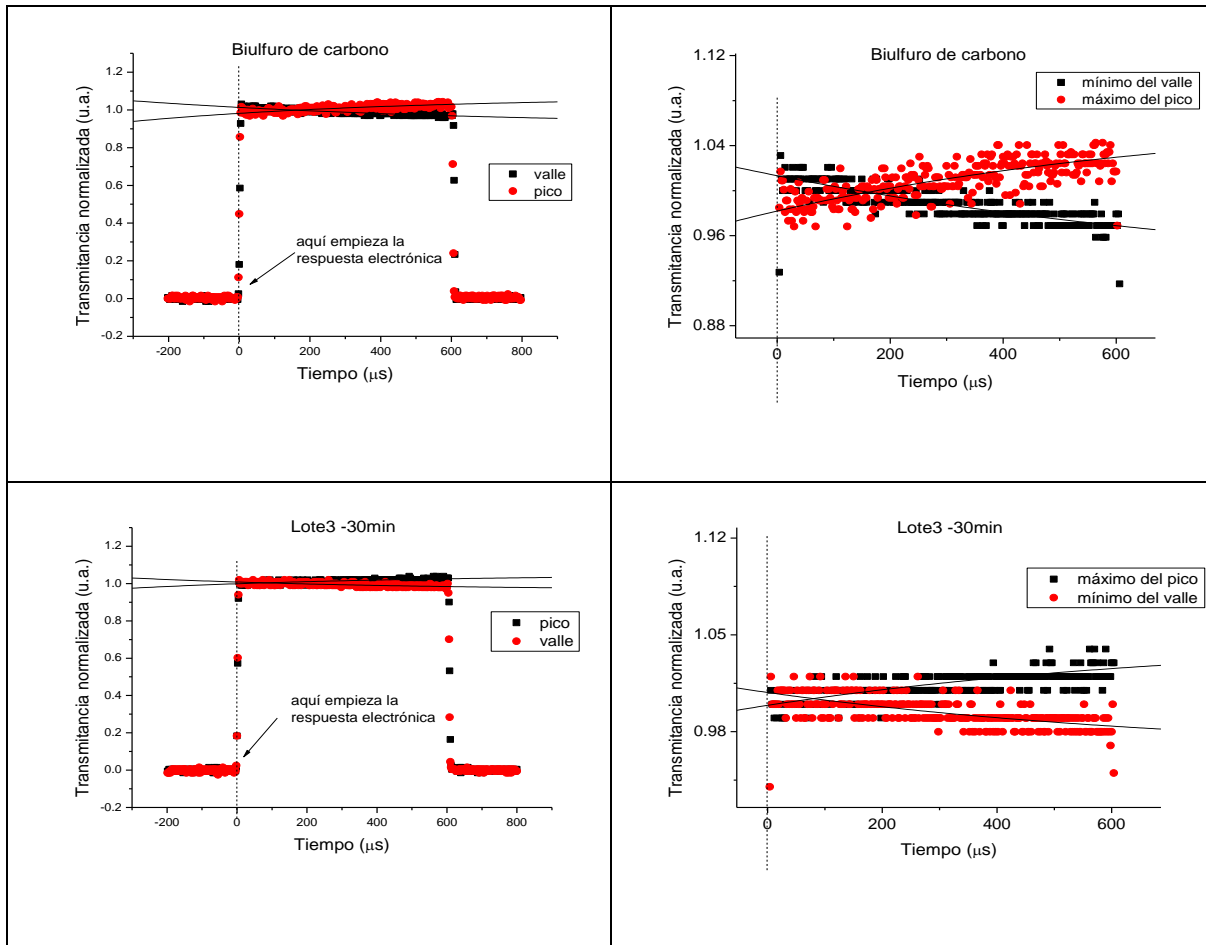


Figura 3.3.3. Evolución temporal de la transmitancia normalizada en la técnica de TMZ-scan, para el bisulfuro de carbono y para la muestra Lote3 -30min. La potencia promedio utilizada fue de  $245mW$ , la cintura del haz en la configuración de TMZ-scan fue de  $w_0 = 32 \mu m$ .

En caso de contar con un láser de femtosegundos a baja potencia cuya repetición alcance los  $MHz$ , será muy difícil poder visualizar la absorción óptica no lineal, es por ello que solamente se reporta el valor de  $n_2$ , el cual, para el bisulfuro de carbono es  $n_2 = 2.2 \pm 0.4 \times 10^{-15} cm^2/W$  y usualmente se reporta en la literatura  $n_2 = 3 \pm 0.6 \times 10^{-15} cm^2/W$  [13], por lo que podemos decir que estamos dentro del error experimental. Para el caso en que se hizo uso de un amplificador láser pulsado en femtosegundos cuya repetición es de  $kHz$  se pudo observar tanto  $n_2$  como  $\beta$ , pues su potencia pico alcanzó los cientos de  $GW$  mientras que en el caso del láser con repetición de  $MHz$  solamente se alcanzan potencias pico de a lo más una decena de  $GW$ . Finalmente se hace una comparación entre los valores obtenidos mediante el método en donde no se discrimina respuestas térmica y electrónica contra el método en donde se caracterizó puramente la respuesta electrónica.

Tabla 3.3.1. Valores de tamaño de partícula,  $n_2$  térmico,  $n_2$  electrónico, y  $\beta$  para cada muestra.

Muestra	$n_2$ térmico [ $cm^2/W$ ]	$n_2$ electrónico TMZ-scan [ $cm^2/W$ ]	$n_2$ electrónico Amplificador [ $cm^2/W$ ]	$\beta$ Amplificador [ $cm/W$ ]	Tamaño de partícula estimado [ $nm$ ]
Lote1- 5min	$-4.5 \pm 0.2 \times 10^{-16}$	---	---	---	48.4±4.5
Lote1- 30min	$-2.1 \pm 0.1 \times 10^{-15}$	---	---	---	5.6±0.45
Lote1- 120min	$-2.1 \pm 0.1 \times 10^{-15}$	---	---	---	30.6±4.7
Lote2- 5min	$-5.8 \pm 0.6 \times 10^{-15}$	---	---	---	3.5±0.11
Lote2- 30min	$-2.8 \pm 0.1 \times 10^{-15}$	$8.9 \pm 1.8 \times 10^{-17}$	$5.4 \pm 1.4 \times 10^{-17}$	$1.1 \pm 0.4 \times 10^{-12}$	3.7±0.15
Lote2- 60min	$-8.5 \pm 0.3 \times 10^{-16}$	---	---	---	5.7±0.7
Lote3- 5min	$-1.9 \pm 0.1 \times 10^{-15}$	---	---	---	3.3±0.09
Lote3- 30min	$-1.9 \pm 0.1 \times 10^{-15}$	$5.9 \pm 1 \times 10^{-16}$	---	---	4.5±0.35
Lote3- 60min	$-4.6 \pm 0.1 \times 10^{-16}$	---	---	---	5±0.15
Etanol Absoluto	$-1.7 \pm 0.1 \times 10^{-15}$	---	---	---	

Haciendo la comparación del valor absoluto de  $n_2$  entre una muestra de etanol puro y las muestras con puntos cuánticos dispersos en etanol, se puede observar que en cada caso hubo un incremento en  $n_2$ , esto nos indica que hay una contribución en  $n_2$  debida a los puntos cuánticos. Para fines de comparación se cita el valor de ZnO en bulto  $n_2 = 5 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{W}$  [14], y notamos que en general los valores obtenidos en este trabajo son menores de los que presenta el material en bulto. En este trabajo se disminuyó la concentración (0.0116% en peso) de puntos cuánticos en dos muestras (Lote3 -5min y Lote1 -30min), si comparamos con las muestras Lote2 -5min y Lote2 -30min que en principio son muestras con el mismo tiempo de reacción pero con mayor concentración (0.0349% en peso) de puntos cuánticos, podemos observar que para estas muestras la respuesta no lineal tiende a disminuir ligeramente cuando menor es la concentración. En la literatura [15,16,17] se ha observado que al tener concentraciones mayores de material se tiene un valor mayor para  $n_2$ , lo cual coincide ligeramente con las observaciones que hicimos.

### 3.4 Comparación de propiedades ópticas entre muestras

Como se comentó al inicio de este capítulo, se realizará la comparación de la respuesta óptica no lineal entre las diferentes muestras con el fin de determinar si el tamaño de los puntos cuánticos o el medio en que están dispersos influye en su respuesta no lineal de tercer orden. Con este fin en la figura 3.4.1 se muestra una gráfica de comparación entre tamaño de partículas y respuesta no lineal, en donde solo se presentan muestras con la misma concentración en peso y medio de dispersión para observar la tendencia de la respuesta no lineal debido al tamaño de partículas. Se observa que la respuesta no lineal tiende a disminuir mientras aumenta el tamaño de las partículas.

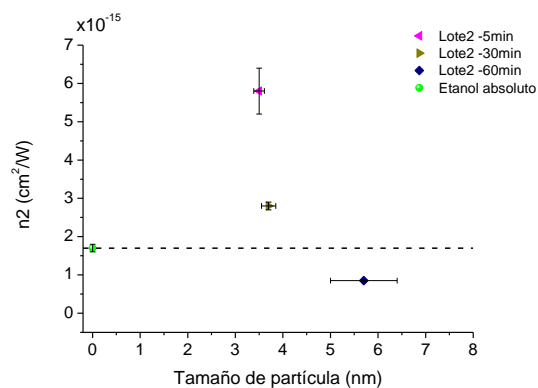


Figura 3.4.1. Respuesta óptica no lineal térmica contra tamaño de las partículas. La línea punteada representa el valor del índice de refracción no lineal que alcanza el etanol absoluto sin puntos cuánticos.

De la comparación entre las tablas 3.1.2, 3.2.1 y 3.3.1 se observa que el Lote2 presenta un ligero corrimiento hacia longitudes de onda mayores en el máximo de emisión de los puntos cuánticos, mientras los puntos cuánticos tienden a crecer (Según la teoría de Brus un comportamiento con la misma tendencia pero más drástico que el que aquí se observa indica que hay confinamiento cuántico). El valor absoluto de la respuesta no lineal tiende a disminuir con forme el tamaño de los puntos cuánticos aumenta, esto puede deberse a que, al cambiar el tamaño de partícula se modifican las propiedades posiblemente tanto térmicas como electrónicas de las partículas. Para ratificar que las propiedades ópticas no lineales debidas a efectos electrónicos se modifican, se podría medir la respuesta puramente electrónica del Lote2 con el amplificador laser cuya tasa de repetición es de  $1kHz$  y compararla con el tamaño de partícula, al igual que se hizo con la respuesta en donde no se discriminan efectos térmicos de efectos puramente electrónicos.

El valor de  $n_2$  resulta ser menor en las muestras donde se dispersaron los puntos cuánticos en agua (en la tabla 3.3.1 comparar Lote3 -60min con Lote2 -60min), y esto puede deberse a que el etanol no disipa el calor tan rápido como lo hace el agua. Recordando la ecuación (2.3.1) y tomando en cuenta que para el etanol  $\rho = 789.3 kg/m^3$ ,  $c_p = 2428 J/kgK$ ,  $\kappa = 0.17 W/mK$  y para el agua  $\rho = 1000 kg/m^3$ ,  $c_p = 4190 J/kgK$ ,  $\kappa = 0.6 W/mK$  [17,18] y en ambo casos  $w_0 = 24.29 \mu m$ , para el etanol tenemos un tiempo necesario para la disipación de calor de  $\tau = 1.66 ms$  y para el agua de  $\tau = 1.03 ms$ . Entonces al presentarse en el etanol un mayor tiempo para la disipación del calor, los efectos térmicos acumulados en las muestras con etanol pueden contribuir en mayor medida a la respuesta no lineal que los efectos térmicos en las muestras con agua. Si se quisiera obtener la respuesta puramente electrónica de los puntos cuánticos y no se cuenta con un láser de femtosegundos con una repetición de  $kHz$  entonces se recomienda que al realizar la técnica de TMZ-scan se utilicen muestras en donde los puntos cuánticos hayan sido dispersados en agua y no en etanol para favorecer la disipación térmica.

La respuesta puramente electrónica obtenida con el láser cuya repetición fue de  $kHz$  como era de esperarse fue mucho menor que la respuesta en donde no se discriminan fenómenos no lineales debidos a la contribución térmica, se obtuvo  $\Delta n > 0$ , y al utilizar una mayor potencia pico se pudo observar el coeficiente de absorción no lineal, que en comparación al valor reportado para nano cristales de 130nm a una concentración de 18% dispersados en etanol [15]  $\beta = 1.333 \pm 0.1 \times 10^{-12} cm/W$ , la muestra Lote2 -30min presentó un coeficiente de absorción parecido, es decir, los puntos cuánticos sintetizados en este trabajo, con concentraciones en peso muy por debajo de las reportadas para partículas mayores, presentan un coeficiente de absorción muy similar.

Finalmente se puede decir que en este capítulo se analizaron propiedades ópticas no lineales, en particular índice de refracción  $n$  lineal y coeficiente de absorción no lineal de diferentes muestras, presumiblemente con tamaños diferentes.

## Referencias

- [1] Mohammad Elahi, Dariush Souri, Indian Journal of Pure & Applied Physics, Vol. 44, (2006), PP. 468-472.
- [2] M. H. Brodsky, "Topics in applied physics: Amorphous semiconductors", 2da Edición, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, Tokyo, Vol. 36, (1976).
- [3] L. E. Brus, J. Chem. Phys., No. 80, (1984), PP. 4403-4409.
- [4] Ramón Tena Zaera, "El óxido de zinc: crecimiento cristalino mediante transporte en fase gaseosa y caracterización de propiedades físicas." Tesis Doctoral Departament de Física Aplicada I Electromagnetisme, Universitat de València, (2004), PP. 11.
- [5] R. Sreeja, Jobina John, P. M. Aneesh, M. K. Jayaraj, Optics Communications Vol. 283, (2010), PP. 2908-2913.
- [6] Zeshan Hu, Gerko Oskam, Peter C. Searson, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 263, (2003), PP. 454-460.
- [7] V. L. Colvin, M. C. Schlamp & A. P. Alivisatos, Nature Vol. 370, (1994), PP. 354-357.
- [8] M. Falconieri & G Salvetti, Appl. Phys. B. Vol. 69 Issue 2, (1999) PP. 133-136.
- [9] S. Couris, M. Renard, O. Faucher, et al., Chem. Phys. Lett. Vol. 369, (2003), PP. 318-324.
- [10] J. Gordon, R. C. C. Leite, R. C. Moore, et al., J. Appl. Phys. Vol. 36, (1965), PP. 3-8.
- [11] J. Shen & R. D. Snook, J. Appl. Phys., Vol. 73, (1993) PP. 5286-5288.
- [12] Andrea Gnoli, Luca Razzari and Marcofabio Righini, Optics Express, Vol.13, (2005), PP. 7976-7981.
- [13] R. A. Ganeev, A. I. Ryasnyanskii & H. Kuroda, Optics and Spectroscopy, Vol. 100, (2006), PP. 108-118.
- [14] Ming Yin, Xuan Sun, Sing Hai Tang & Wei Ji, IEEE, Vol. 99, (1999), PP. 873-879.
- [15] Litty Irimpan, Bindu Krishnan, V. P. N. Nampoori, P. Radhakrishnan, Journal of Colloid and Interface Science Vol. 324, (2008), PP.99-104.
- [16] Geon Joon Lee, YoungPak Lee, Hyunjin Lim, Hyeonsik Cheong, Byung-Ho Kil, Sung-Hwan Han, J. of the Korean Physical Society, Vol. 58, (2011), PP. 1290-1294.
- [17] Soon-Ki Min, Cha-Hwan h, Geon Joon Lee, YoungPak Lee, Sun-I Min, Sung-Hwan Han, J. of the Korean Physical Society, Vol. 55, (2009), PP. 1005-1008.
- [18] Osney Pérez Ones, Jorge Díaz Rodríguez, Lourdes Zumala Cárregui, Osvaldo Gozá León, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquía, No. 52, (2010), PP. 62-74.
- [19] Raymond A. Serway, John W. Jewett Jr., Física para ciencias e ingenierías, Vol. 1, Ed. 6, Thomson Learning, U.S.A., (2004), PP. 607-610.

**Capítulo 4**  
**Conclusiones**

#### 4.1 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos, se puede concluir que se implementó la técnica de barrido en z con un láser amplificado de femtosegundos pulsado a  $1kHz$ , observando que esta técnica puede servir para determinar tanto índice de refracción como coeficiente de absorción no lineal, debidos a efectos electrónicos. También se implementó la técnica de barrido en z con un oscilador láser de femtosegundos pulsado a  $90MHz$ , donde se observó que no es posible discriminar entre efectos térmicos y efectos electrónicos para la obtención del índice de refracción y el coeficiente de absorción no lineal. Adicionalmente se observó que éstas propiedades no lineales debidas a efectos térmicos son dominantes. Para poder discriminar entre las propiedades no linealidades debidas a efectos electrónicos y efectos térmicos se implementó la técnica de TMZ-scan usando un oscilador láser pulsado a  $90MHz$ .

Los resultados obtenidos en esta tesis revelan que se puede medir tanto índice de refracción no lineal como coeficiente de absorción no lineal con el armado experimental utilizado en este trabajo, y los datos obtenidos en este trabajo lo comprueban ya que se obtuvieron valores comparables a las referencias.

Los estudios de absorción óptica mostraron que en general las muestras presentan un pico de absorción en cada caso entre 332.47nm y 341.79nm, valores típicos para el óxido de zinc. Aunado a ello los estudios del Band Gap revelan que en todos los casos se obtiene un valor entre 3.24 y 3.48 eV lo cual corresponde igualmente al óxido de zinc. Adicionalmente los estudios de emisión óptica revelaron junto con los estudios del Band gap que las muestras presentan ciertas tendencias que de acuerdo a la teoría de Brus sugieren un comportamiento muy parecido al que resulta del confinamiento cuántico ante la excitación de luz. Por lo que se puede concluir que de la síntesis realizada en este trabajo se obtuvieron partículas con un comportamiento similar a los puntos cuánticos de ZnO.

Se observó de los datos obtenidos para  $n_2$  que el tamaño de las partículas puede afectar en el caso en que se obtenga la respuesta no lineal debida a la contribución térmica obteniendo así para el Lote2 en donde se compararon tamaños  $n_2 = -5.8 \pm 0.6 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/W$  para la muestra con el tamaño más pequeño en dicho lote ( $3.5 \pm 0.1 \text{ nm}$ ) y  $n_2 = -8.5 \pm 0.3 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/W$  para la muestra más grande de ese lote ( $5.7 \pm 0.7 \text{ nm}$ ), es decir, se observó una tendencia en donde el valor absoluto del índice de refracción se incrementa mientras el tamaño de las partículas es más pequeño.

Tras la comparación entre partículas cuyo tiempo de reacción fue el mismo pero se prepararon en fechas diferentes, se tiene la sospecha de que tras el paso del tiempo las partículas pudieron haber sufrido cambios tanto en tamaño como en propiedades ópticas.

Al cambiar el medio en el que se dispersaron los puntos cuánticos se observó que en las muestras con etanol, la respuesta  $n_2$  fue mayor que en las muestras en donde se hizo la dispersión en agua debido a que el etanol



acumula más calor que el agua y esto podría influir en la respuesta no lineal. Por lo que, para medir no linealidades debidas a efectos electrónicos se recomienda agua como solvente ya que favorece la disipación térmica.

La respuesta puramente electrónica en el caso en que ésta se obtuvo fue mucho menor que la respuesta en donde no se discriminan fenómenos no lineales debidos a la contribución térmica (de dos órdenes de magnitud) y además se observó que  $\Delta n > 0$  y al utilizar una mayor potencia pico se pudo observar el coeficiente de absorción no lineal, que en comparación a la reportada para nano cristales de 130nm a una concentración de 18% dispersados en etanol  $\beta = 1.333 \pm 0.1 \times 10^{-12} \text{ cm/W}$ , es decir, para la muestra Lote2 -30min se obtuvo un coeficiente de absorción mayor que en muestras cuyo tamaño de partícula es mayor y hay mayor concentración.

#### **4.2 Trabajo a futuro**

Para realizar un trabajo que complemente lo que se hizo en esta tesis se recomienda establecer qué tan reproducible es la síntesis de puntos cuánticos de ZnO utilizada en este trabajo, determinar tanto índice de refracción no lineal como coeficiente de absorción no lineal en las muestras en donde no se obtuvieron dichos valores, utilizar concentraciones de puntos cuánticos más elevadas con el fin de obtener una respuesta del índice de refracción no lineal mucho mayor. También sería bueno recubrir los puntos cuánticos de ZnO con una capa de  $\text{SiO}_2$  como comúnmente se hace para mejorar la estabilidad de los puntos cuánticos y evitar así que conforme pasa el tiempo se engrosen. Se recomienda además realizar la técnica de Z-scan (con discriminación de contribución electrónica y sin discriminación) a diferentes longitudes de onda para tener una caracterización más completa de las propiedades ópticas no lineales de esta clase de materiales. Finalmente se recomienda estudiar esta clase de materiales en otras configuraciones como en películas delgadas para su posterior implementación en celdas solares.

## Apéndice A

En este apéndice se describirá la técnica de la navaja y su fundamento teórico. Ésta fue utilizada para determinar la cintura de los haces láser utilizados en este trabajo de tesis.

Considerando que el haz láser se propaga en el espacio con un perfil gaussiano se utilizó la teoría de Fresnel para modelar la propagación del haz y así medir el diámetro de la cintura del haz tras pasar por una lente positiva.

En general cualquier descripción matemática de un haz es solución a las ecuaciones de Maxwell y si se considera la naturaleza oscilatoria armónica de las ondas electromagnéticas esta descripción matemática es la solución a la ecuación de Helmholtz, dada por  $\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0$ , donde  $\psi$  es la solución de la ecuación,  $k$  es el número de onda ( $k = 2\pi/\lambda$ ), y  $\nabla^2$  es el operador Laplaciano ( $\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ ). Considerando que el haz es una onda cuya propagación es altamente direccional, se hace uso de la aproximación paraxial en la que se considera que las variaciones del campo electromagnético en la dirección transversal son muy pequeñas comparadas con la dirección de propagación. Al aplicar esta aproximación la ecuación de Helmholtz se reduce a la ecuación paraxial, dada por

$$\nabla_t^2 \psi - i2k \frac{\partial \psi}{\partial z} = 0 \quad (\text{A.1})$$

donde  $\nabla_t^2 \equiv \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$  es el Laplaciano transversal. Una solución común de esta ecuación son los llamados haces Gaussianos, dados por:

$$\psi(x, y, z) = \frac{w_0}{w(z)} e^{\frac{-r^2}{w^2(z)}} e^{-ikz + i \tan^{-1}\left(\frac{z}{z_0}\right)} e^{\frac{-ikr^2}{2R(z)}}. \quad (\text{A.2})$$

Cada factor en esta ecuación corresponde a una propiedad física del haz [1]. El primer factor exponencial denota la amplitud del campo electromagnético. El segundo es la fase longitudinal (en la dirección de propagación) y el tercero es la fase radial (en el plano transversal). Los parámetros que describen un haz Gaussiano, y que depende de la propagación, son, el diámetro del haz dado por:

$$w^2(z) = w_0^2 \left[ 1 + \left( \frac{z}{z_0} \right)^2 \right]. \quad (\text{A.3})$$

El radio de curvatura del frente de onda, dado por:

$$R(z) = z \left[ 1 + \left( \frac{z_0}{z} \right)^2 \right] \quad (\text{A.4})$$

y las constantes con la propagación

$$z_0 = \frac{k w_0^2}{4} \quad (\text{A.5})$$

$w_0$  es llamado la cintura del haz (diámetro del haz en el punto en donde alcanza su mínima longitud posible), y  $z_0$  se conoce como la distancia de Rayleigh [2] que físicamente es la distancia de propagación durante la cual el haz no cambia su diámetro significativamente, y es medida desde la cintura del haz. El desarrollo de dichos parámetros se puede verificar en la referencia [2]. La figura A.1 muestra el comportamiento de los parámetros que componen el haz Gaussiano.

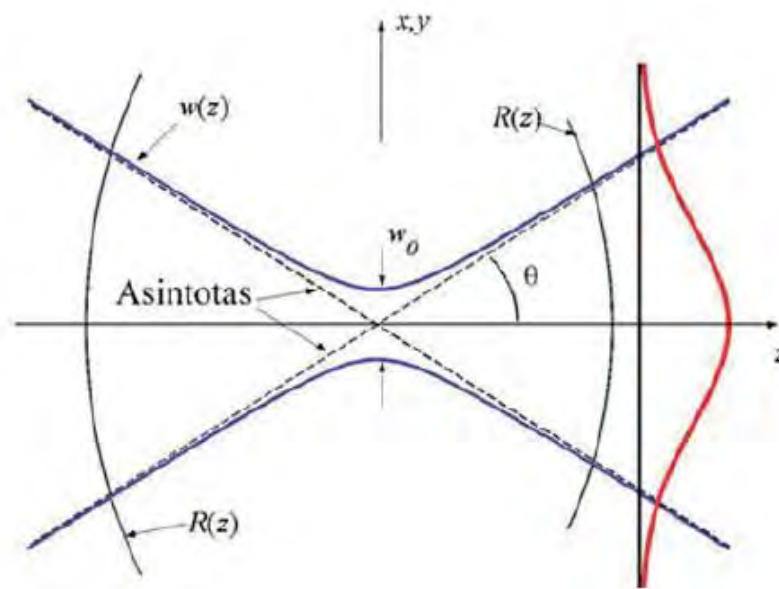


Figura A.1. Comportamiento del diámetro del haz Gaussiano  $w(z)$ , de los frentes de onda  $R(z)$  y del perfil de intensidad (línea roja).

El diámetro del haz tiene un comportamiento hiperbólico, donde los vértices de las hipérbolas representan la cintura del haz  $w_0$ .

Los frentes de onda son curvas parabólicas cuyo radio de curvatura en la región paraxial (alrededor del eje de propagación) se describe por un semicírculo cuyo radio está dado por  $R(z)$ . El factor de amplitud en la ecuación (A.2) tiene un perfil Gaussiano y el ancho de este es  $w(z)$  el cual representa la naturaleza difractiva

de la luz, y por otro lado el perfil Gaussiano está atenuado por  $w_0/w(z)$  el cual hace que disminuya la amplitud del haz conforme se propaga alejándose de la cintura.

Este factor físicamente se encarga de cumplir la conservación de la energía del haz, pues conforme se propaga éste se vuelve más ancho y su amplitud disminuye, distribuyendo la energía en un área más grande conforme se aleja de la cintura del haz.

Al considerar que nuestro laser es una fuente de ondas gaussianas con una buena aproximación, el objetivo del experimento es encontrar la cintura del haz, parámetro característico en los haces Gaussianos. Para encontrar el diámetro de la cintura del haz y su ubicación se utilizó el método de la navaja.

El método de la navaja sirve para determinar el perfil espacial, el diámetro del haz y la cintura del haz. El método consiste en obstruir de manera gradual un haz láser con una navaja lisa y plana, se toman mediciones de la potencia del haz en tanto que se va desplazando la navaja, esto se hace en diferentes puntos del espacio, de esta manera se puede saber cuál es el diámetro del haz en cada punto como se ilustra en la figura A.2 y calcular su divergencia espacial. Graficando el desplazamiento contra la potencia se obtiene una curva que permite ver cómo va aumentando la potencia al desplazar la navaja para descubrir por completo el haz. Al aplicar el tratamiento de difracción a campo lejano se obtienen los parámetros de cintura del haz, localización del mismo y distancia de Rayleigh [3].

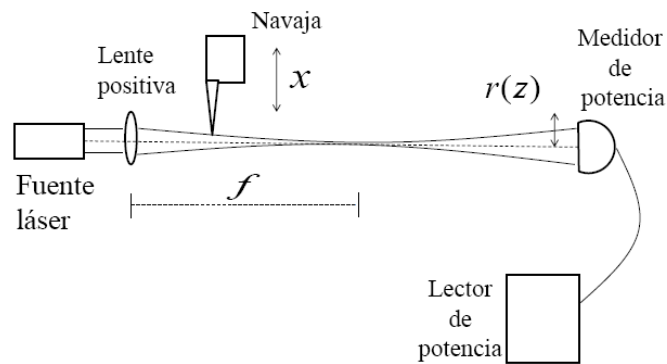


Figura A.2. Esquema del armado experimental (vista superior) utilizado para la técnica de la navaja

Como se muestra en la figura A.2  $r(z)$  Corresponde al radio del haz en algún punto  $z$ , la navaja estará igualmente localizada a algún punto  $z$  entre la lente y el foco.

Una distribución Gaussiana se expresa matemáticamente como:

$$U(x, y) = Ce^{-\left(\frac{x^2 + y^2}{r^2}\right)} \quad (\text{A.6})$$

en donde  $C$  es una constante y  $r$  es interpretado como el radio efectivo del haz luminoso.

El parámetro que se desea determinar es  $r(z)$  que nos habla del radio efectivo del haz gaussiano en función de su posición. Denotaremos por  $r_0$  el radio mínimo del haz y en este punto es en donde se fijará el origen de coordenadas  $z = 0$ .

Siendo  $U(x, y)$  el campo en el plano  $z = 0$ , usando la integral de difracción de Fresnel calcularemos el campo para cualquier otro punto  $z$  entre la lente y el foco [6].

$$U(x, y, z) = -\frac{iC}{\lambda z} e^{\frac{i2\pi}{\lambda}} \iint_{-\infty}^{\infty} e^{\left(-\frac{x'^2 + y'^2}{r_0^2}\right)} e^{\left(\frac{i\pi[(x-x')^2 + (y-y')^2]}{\lambda L}\right)} dx' dy' \quad (\text{A.7})$$

siendo  $x'$  y  $y'$  las coordenadas en el plano  $z = 0$ , y definiendo  $D(z) = -\frac{iC}{\lambda z} e^{\frac{i2\pi}{\lambda}}$ . Escribiendo  $U(x, y, z) = U_x(x, z)U_y(y, z)$ , obtenemos para  $U_x(x, z)$ :

$$U_x(x, z) = \sqrt{D(z)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(-\frac{x'^2}{r_0^2}\right)} e^{\left(\frac{i\pi(x-x')^2}{\lambda L}\right)} dx' \quad (\text{A.8})$$

que podemos escribir como:

$$U_x(x, z) = \sqrt{D(z)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left[-x'^2 \left(\frac{1}{r_0^2} - \frac{i\pi}{\lambda z}\right) + i \left(x' \frac{2\pi x}{\lambda z} - \frac{\pi x^2}{\lambda z}\right)\right]} dx' \quad (\text{A.9})$$

Definiendo:

$$a = \frac{1}{r_0^2} - \frac{i\pi}{\lambda z} \quad (\text{A.10})$$

$$b = \frac{2i\pi x}{\lambda z} \quad (\text{A.11})$$

$$c = -\frac{i\pi x^2}{\lambda z} \quad (\text{A.12})$$

de esta forma podemos escribir (A.9) como:

$$U_x(x, z) = \sqrt{D(z)} e^{\left(-c + \frac{b^2}{4a}\right)} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\left(x'\sqrt{a} + \frac{b}{2\sqrt{a}}\right)^2} dx' \quad (\text{A.13})$$

haciendo el cambio de variable  $t = \sqrt{a}x' + \frac{b}{2\sqrt{a}}$  e identificando la integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-t^2} dt = \sqrt{\pi} \quad (\text{A.14})$$

obtenemos:

$$U_x(x, y) = \sqrt{\frac{\pi D(z)}{a}} e^{\left(-c + \frac{b^2}{4a}\right)} \quad (\text{A.15})$$

donde:

$$-c + \frac{b^2}{4a} = -\frac{x^2 \left(\frac{\pi r_0}{\lambda z}\right)^2}{1 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda z}\right)^2} + i \frac{x^2 \left(\frac{\pi}{\lambda z}\right)}{1 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda z}\right)^2} \quad (\text{A.16})$$

por lo tanto obtenemos

$$U_x(x, z) = \sqrt{\frac{\pi D(z)}{a}} e^{\left(-\frac{x^2 \left(\frac{\pi r_0}{\lambda z}\right)^2}{1 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda z}\right)^2} + i \frac{x^2 \left(\frac{\pi}{\lambda z}\right)}{1 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda z}\right)^2}\right)} \quad (\text{A.17})$$

Procediendo de la misma forma con  $U_y(y, z)$ . Se obtiene una expresión idéntica a (A.17), a excepción de que  $x$  será intercambiada por  $y$ . Recordando que  $U(x, y, z) = U_x(x, z)U_y(y, z)$

$$U(x, y, z) = \frac{\pi D(z)}{a} e^{\left(-\frac{(x^2+y^2) \left(\frac{\pi r_0}{\lambda z}\right)^2}{1 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda z}\right)^2} + i \frac{(x^2+y^2) \left(\frac{\pi}{\lambda z}\right)}{1 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda z}\right)^2}\right)} \quad (\text{A.18})$$

De esta expresión vemos que las dimensiones transversales del haz están determinadas por el factor:

$$e^{\left(-\frac{(x^2+y^2) \left(\frac{\pi r_0}{\lambda z}\right)^2}{1 + \left(\frac{\pi r_0^2}{\lambda z}\right)^2}\right)} \quad (\text{A.19})$$

Por lo tanto haciendo una comparación con la ecuación (A.6), podemos observar que:

$$r^2(z) = r_0^2 + \left(\frac{\lambda}{\pi r_0}\right)^2 z^2 \quad (\text{A.20})$$

Si se realiza el procedimiento de descubrir el haz con la navaja en al menos dos diferentes puntos  $z$  entre la lente y el foco se puede obtener un sistema de dos ecuaciones con una incógnita  $r_0$  que en este caso puede

resolverse porque. Tras resolver el sistema de ecuaciones para dos diferentes  $z$  y por lo tanto también diferentes  $r(z)$  que de antemano se conocen, se obtienen el valor para  $r_0$ .

## Referencias

- [1] Gustavo Rodríguez Morales, Fausto Sánchez Cruz, Simón Martínez Martínez, Ingenierías, Julio-Septiembre 2009, Vol. XII, No. 44, PP.16-23.
- [2] Vicente Aboites. “Láseres una Introducción”, Centro de Investigaciones en Óptica, León Guanajuato, México, (1991), PP.67-76.
- [3] Joseph W. Goodman, “Introduction to Fourier Optics”, Roberts and Company, Englewood, U.S.A, (2005), PP.158-160.