



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

Parámetros ópticos no lineales de tercer orden de películas amorfas de SiO_2 /Azul de metileno y mesoestructuradas de SiO_2 :CTAB/Azul de metileno en función de la energía de excitación.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

FÍSICO

P R E S E N T A:

MARIEL IVONE RIVERA BROWN



DIRECTOR DE TESIS:

DR. JORGE ALFONSO GARCÍA MACEDO

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

1. Datos de la alumna
Rivera
Brown
Mariel Ivone
marielrivera@ciencias.unam.mx
Tel: 5529703414
Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Ciencias
Física
Número de cuenta: 306232138

2. Datos del tutor (Secretario)
Dr
García
Macedo
Jorge Alfonso

3. Datos del sinodal 1 (Presidente)
Dr
Magaña
Solís
Luis Fernando

4. Datos del sinodal 2 (Vocal)
Dr
Díaz
Uribe
José Rufino

5. Datos del sinodal 3 (Suplente)
Dra
Goldstein
Menache
Patricia

6. Datos del sinodal 4 (Suplente)
Dra
Vázquez
Olmos
América
Rosalba

7. Datos del trabajo escrito
Parámetros ópticos no lineales de tercer orden de películas amorfas de SiO_2 /Azul de metileno y mesoestructuradas de SiO_2 :CTAB/Azul de metileno en función de la energía de excitación.
Número de páginas: 66
Año: 2021

Índice

Agradecimientos	vi
Resumen	vii
Introducción	viii
1 Fundamentos Teóricos	1
1.1 Óptica no lineal	1
1.2 Polarización no lineal de tercer orden	2
1.3 Absorción óptica	4
1.4 Técnica Z-scan	4
1.4.1 Z-scan apertura cerrada	5
1.4.2 Z-scan apertura abierta	7
1.5 Modelo Teórico	7
1.6 Molécula azul de Metileno	11
2 Desarrollo Experimental	12
2.1 Arreglo Z-scan	12
2.2 Medición de la intensidad del láser	13
2.3 Anchura del haz	14
2.4 Medida de la absorción óptica	15
3 Resultados. Determinación de los parámetros no lineales en películas de SiO₂/azul de Metileno y SiO₂:CTAB/azul de Metileno	16
3.1 Determinación del grosor de las películas por (SEM)	16

3.2	Determinación del espectro de absorción de las películas	18
3.3	Determinación de L_{eff}	20
3.4	Determinación de β para la película de SiO_2 /azul de metileno	20
3.5	Determinación de β para la película de SiO_2 :CTAB/azul de metileno	27
3.6	Determinación de n_2 para las películas SiO_2 /azul de metileno	32
3.7	Determinación de n_2 para la película SiO_2 :CTAB/azul de metileno	40
3.8	Comparación de β para las películas de azul de metileno	45
3.9	Comparación de n_2 para las películas de azul de metileno	46
3.10	Comparación con PMMA	47
3.11	Comparación de β para las películas de azul de metileno y películas con DR1	49
3.12	Comparación de n_2 para las películas de azul de metileno y películas con DR1 amorfa y mesoestructuradas	50
4	Conclusiones	52
A	Obtención de incertidumbres	54
	Bibliografía	57

LA CIENCIA, A PESAR DE SU INCREÍBLE PROGRESO, NO PUEDE,
NI PODRÁ NUNCA EXPLICARLO TODO.
CADA VEZ GANARÁ NUEVAS ÁREAS A LO QUE HOY PARECE INEXPLICABLE,
PERO EL LÍMITE DEL CONOCIMIENTO, POR MUY LEJOS QUE SE SITÚE,
TENDRÁ SIEMPRE POR DELANTE UN INFINITO MUNDO DE MISTERIO.

L^AT_EX 2_ε

Agradecimientos

El agradecimiento es la parte principal de un hombre de bien, si éste, consiste en el deseo es cosa muerta como muerta es la fe sin obras.

Agradezco a la UNAM, mi segunda casa, por permitirme ser parte de su comunidad.

Al Dr. Jorge Macedo por considerarme para ser parte de este proyecto, apoyarme en momentos de confusión, por el aporte de nuevos conocimientos y hacer que esto fuera posible.

De igual forma a los sinodales por sus comentarios y sugerencias para enriquecer esta tesis.

A mi madre Isabel Brown Olay, por el apoyo y la paciencia por todo su amor para hacer posible este sueño. Te amo mamá.

Y a todas las personas que contribuyeron en mi crecimiento tanto intelectual como personal muchas gracias infinitas.

Igualmente agradezco el apoyo de los proyectos CONACYT 179607, PAPIIT IN113917, PAPIIT IN112220, Bilateral México-Italia 174506, SECITI/053/2016 y al técnico Antonio Morales Espino por el apoyo en Rayos X, a Diego Quiterio y a Roberto Hernández por las fotografías de microscopía electrónica.

Resumen

La caracterización de nuevos materiales ópticos no lineales ha llevado al desarrollo de técnicas específicas una de ellas la técnica Z-scan presente en este trabajo para el estudio de las propiedades ópticas no lineales de tercer orden en películas tanto amorfas de SiO₂/azul de metileno como mesoestructuradas de SiO₂:CTAB/azul de metileno, en función de la energía de excitación de un láser continuo de Helio-Neón con una longitud de onda de 594 nm, empleando un filtro de densidad óptica variable para regular la intensidad.

La técnica Z-scan consiste en el movimiento de la muestra alrededor del punto focal de un haz láser gaussiano, midiendo la transmitancia en función de su posición. Para este experimento se obtienen las curvas de transmitancia para cada muestra en función de su posición sobre la dirección de propagación del haz de luz (eje Z). Empleando la teoría desarrollada para esta técnica, se realizan los ajustes a estas curvas experimentales para calcular así el coeficiente de absorción de tercer orden y el índice de refracción no lineal del material.

Introducción

Gracias a la gran invención de *Theodoro Maiman* [1] en 1960 quien fue considerado como el primero de la historia en lograr obtener un pulso de luz coherente, seguido por el descubrimiento de la generación de segundo armónico en 1961 por Peter Franken [2], considerado como el padre de la óptica no lineal, se abrió un nuevo campo de estudio llamado óptica no lineal que comprende muchos fenómenos fascinantes estudiados hasta nuestros días [3] [4].

En las últimas décadas se ha incrementado el interés en la óptica no lineal, numerosas técnicas se han creado y nuevos fenómenos han sido descubiertos y estudiados. Los fenómenos ópticos no lineales se presentan cuando un campo electromagnético modifica las propiedades ópticas del medio obteniendo una dependencia no lineal sobre la magnitud de este campo [5]. Esto origina cambios en el índice de refracción (n_2) y en el coeficiente de absorción (β), llamados parámetros ópticos no lineales.

En 1989 *Sheik-Behae, A.A. Said y Van Stryland* [5] desarrollaron una técnica llamada Z-scan junto con un modelo teórico para determinar las propiedades ópticas no lineales de materiales como sólidos, soluciones líquidas, películas delgadas. Esta técnica nos permite determinar el índice de refracción y el coeficiente de absorción de tercer orden en un material, simultáneamente.

Existen algunos trabajos recientes del estudio de los parámetros no lineales de tercer orden con el colorante orgánico azul de metileno utilizando la técnica z-scan, en diferentes materiales. Por ejemplo, *M.K. Sadigh y M.S. Zakerhamidi* [6] emplearon la técnica z-scan en apertura abierta y obtuvieron valores del coeficiente de absorción β para el colorante azul de metileno disuelto en diferentes líquidos. *A.K. Adiyodi* [7] utilizó la técnica z-scan en apertura abierta, y determinó el coeficiente de absorción de tercer

orden y la parte imaginaria de tercer orden de la susceptibilidad del azul de metileno en PMMA. *V.S. Sukumaran y A. Ramalingam* [8] utilizaron la técnica de z-scan en apertura cerrada y determinaron n_2 del colorante azul de metileno en mezclas de polímeros y líquidos. Algunos de estos resultados los compararemos al final del presente trabajo con los aquí obtenidos.

Los objetivos en este trabajo son:

- estudiar el índice de refracción y el coeficiente de absorción de tercer orden de películas amorfas sol gel de SiO_2 /azul de metileno y de películas mesoestructuradas de SiO_2 :CTAB/azul de metileno en función de la intensidad de excitación,
- analizar estos resultados para determinar si la mesoestructura tiene un efecto en las propiedades ópticas no lineales de estas películas,
- comparar los resultados de las muestras con los obtenidos de SiO_2 :DR1 amorfas y mesoestructuradas.

Los valores de n_2 y β se obtuvieron ajustando los datos con el modelo teórico propuesto por Sheik-Bahae.

En el contexto de las aplicaciones tecnológicas, la combinación de las moléculas orgánicas de los colorantes naturales y las matrices anfitrión inorgánicas forman un tipo de sistemas híbridos dentro de la clase prometedora de materiales fotónicos; las películas de SiO_2 /azul de metileno de este trabajo son un buen ejemplo. Hay todo un campo abierto de experimentación para el estudio de los materiales fotónicos novedosos y para entender sus propiedades ópticas no lineales. El presente trabajo es una aportación a esta área.

Capítulo 1

Fundamentos Teóricos

1.1 Óptica no lineal

Para poder entender las propiedades no lineales desde el punto de vista clásico, la interacción de la luz con la materia se considera como una onda electromagnética incidiendo sobre un material. Esta onda hace oscilar a las nubes de electrones de sus átomos haciendo que el centro de carga positivo y negativo queden desplazados, generando por lo tanto momentos dipolares oscilantes. Si la onda electromagnética es de poca intensidad la polarización P inducida es directamente proporcional al campo eléctrico E de la onda electromagnética y por lo tanto se obtiene la relación lineal siguiente [9].

$$P(t) = \chi_{ij}^{(1)} E(t)_j \quad (1.1.1)$$

Donde $\chi_{ij}^{(1)}$ es la susceptibilidad eléctrica lineal y está asociada con la respuesta del material a la primera potencia del campo.

La polarización en general tiene un carácter tensorial, por lo que la componente x de P puede expresarse como:

$$P_x = \chi_{xx} E_x + \chi_{xy} E_y + \chi_{xz} E_z \quad (1.1.2)$$

La intensa radiación monocromática de un láser puede inducir cambios profundos en las propiedades ópticas de un material, entonces la polarización dependerá de potencias

mayores del campo eléctrico [10], como se muestra en la siguiente relación

$$P = \chi_{ij}^{(1)} E_j + \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \quad (1.1.3)$$

Las cantidades $\chi_{ij}^{(2)}$ y $\chi_{ijk}^{(3)}$ son las susceptibilidades eléctricas no lineales de segundo y tercer orden.

Para una onda electromagnética que viaja en una sola dirección (una onda electromagnética polarizada) y monocromática, la ecuación (1.1.3) se simplifica a términos escalares del campo eléctrico E y el vector de polarización queda [11]

$$P = \chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \quad (1.1.4)$$

1.2 Polarización no lineal de tercer orden

La polarización no lineal de tercer orden describe muchos fenómenos ópticos no lineales como la mezcla de cuatro ondas (FWM), la auto modulación de fase (SPM), el auto enfoque, la dispersión Raman estimulada y el efecto electroóptico Kerr o efecto Kerr óptico (OKE). En el último OKE, por ejemplo, que está presente en casi todo material óptico, el tercer orden oscila a la frecuencia del campo de la onda. Si la interacción óptica es puramente no resonante, la polarización no lineal de tercer orden es completamente real, mientras que, en el caso de una interacción resonante, se consideran partes reales e imaginarias. Aunque en ambas los componentes oscilan a la misma frecuencia, el término se desplaza fuera de la fase de la parte imaginaria en comparación con la parte real del campo de la onda incidente. Por otro lado, la nueva onda generada por la polarización es en sí misma desplazada en fase en relación con la oscilación de la onda incidente.

En consecuencia, la señal de la componente real se desplaza en fase en comparación con el campo de la onda, mientras que la señal asociada con la parte imaginaria está desplazada en fase debido a la emisión o la absorción de luz, respectivamente [12].

El término de segundo orden de la ecuación (1.1.4) se hace cero cuando el material es centro simétrico, pues para cada átomo en una posición x existe otro en una posición

– x de manera que al elevar al cuadrado las contribuciones de cada átomo se anulan, quedando sólo las contribuciones de primero y tercer orden [3].

La susceptibilidad eléctrica de tercer orden se puede escribir como

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_I^{(3)} \quad (1.2.1)$$

Donde las partes Real e Imaginaria de $\chi^{(3)}$ se relacionan con el índice de refracción no lineal n_2 y el coeficiente de absorción no lineal β de la siguiente manera [13]:

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2\epsilon_0c\gamma \quad (1.2.2)$$

$$\chi_I^{(3)} = \frac{n_0^2\epsilon_0c^2}{\omega}\beta \quad (1.2.3)$$

n_2 y γ se relacionan de la siguiente forma, $n_2(esu) = (cn_0)/40\pi\gamma(m^2/W)$, ω es la frecuencia de la onda electromagnética, n_0 es el índice de refracción lineal, c la velocidad de la luz en el vacío y ϵ_0 la permitividad del vacío. El coeficiente de absorción óptica alfa total del material depende de la intensidad de la onda electromagnética

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (1.2.4)$$

Donde α_0 es el coeficiente de absorción óptica lineal (para bajas intensidades) y β es un parámetro conocido como el coeficiente de absorción de tercer orden.

La absorción no lineal se refiere al cambio en la transmisión de un material en función de la intensidad a intensidades suficientemente altas [14]. Los diferentes efectos producidos por la absorción no lineal en la transmisión dependiente de la frecuencia de un material han llevado a varias aplicaciones en la ciencia y la tecnología. Estos incluyen áreas tan diversas como la espectroscopía no lineal y la limitación óptica [15].

De la misma manera, el índice de refracción en esta respuesta del tercer orden se puede escribir como

$$n = n_0 + n_2I \quad (1.2.5)$$

1.3 Absorción óptica

Cuando una onda electromagnética incide sobre un material su intensidad I_0 incidente se ve atenuada conforme la onda viaja a través del material en la intensidad I dentro del material a una distancia z' . Esta relación está dada por la Ley de Beer-Lambert [16].

$$I(z + z', r) = I_0(z, r) e^{-\alpha_0 z'} \quad (1.3.1)$$

Donde $\alpha(\lambda)$ es el coeficiente de absorción del material. Este coeficiente depende de la longitud de onda del haz incidente en el material. Si la onda electromagnética es débil $\alpha = \alpha_0$.

El valor de α_0 se puede determinar utilizando un espectrofotómetro. Este aparato mide la densidad óptica en función de longitud de onda. Y esta densidad se define como

$$OD(\lambda) \equiv \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (1.3.2)$$

Con lo que utilizando las ecuaciones (1.3.1) y (1.3.2), se obtiene:

$$\alpha_0(\lambda) = \frac{OD(\lambda)}{z' \log_{10} e} \quad (1.3.3)$$

1.4 Técnica Z-scan

La técnica de Z-scan [17] sirve para determinar las propiedades ópticas no lineales como el índice de refracción y el coeficiente de absorción de los materiales. La técnica Z-scan consiste en el movimiento de una muestra a lo largo del eje óptico de un haz gaussiano focalizado, midiendo la transmitancia en función de la posición en el plano focal por un detector, ver Figura 1.4.1. Existen dos configuraciones de la técnica que describimos a continuación.

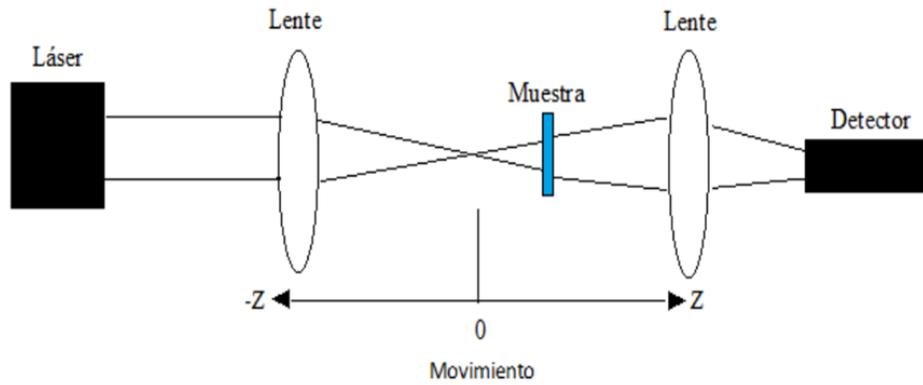


Figura 1.4.1: Arreglo experimental de la técnica Z-scan

1.4.1 Z-scan apertura cerrada

La apertura cerrada, ver Figura 1.4.2, permite determinar el índice de refracción no lineal y el signo. Aquí se mide la transmitancia de la muestra a través de la apertura en función de la posición z en campo lejano. En este caso se coloca un diafragma detrás de la muestra que deje pasar solo una fracción de luz. Si consideramos a $S = 1$ como el tamaño de la apertura total, es decir, la anchura del haz láser, el tamaño de la apertura típica es de $0.1 < S < 0.5$. Al moverse la muestra la intensidad de luz transmitida dibuja una curva parecida a una z , como se ilustra en la Figura 1.4.3.

Si al moverse la muestra después de la lente hacia el foco se observa primero un máximo y después de pasar el foco se observa un mínimo, entonces n_2 resulta positiva. Un mínimo seguido de un máximo corresponde a una n_2 negativa ver Figuras 1.4.3 y 1.4.4.

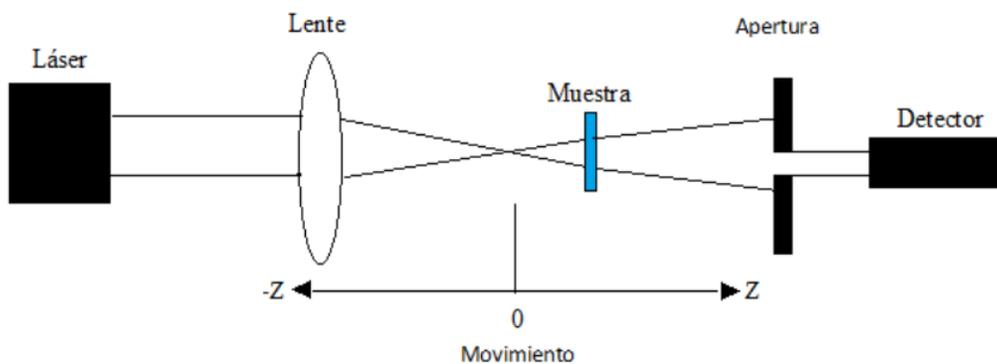


Figura 1.4.2: Arreglo experimental de la técnica Z-scan apertura cerrada

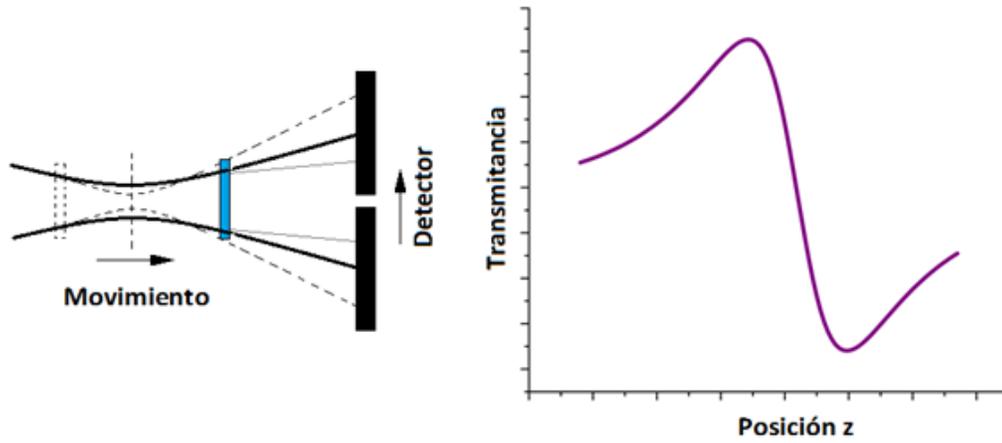


Figura 1.4.3: Diagrama de la transmitancia de un material que presenta una respuesta óptica con un índice de refracción no lineal positivo

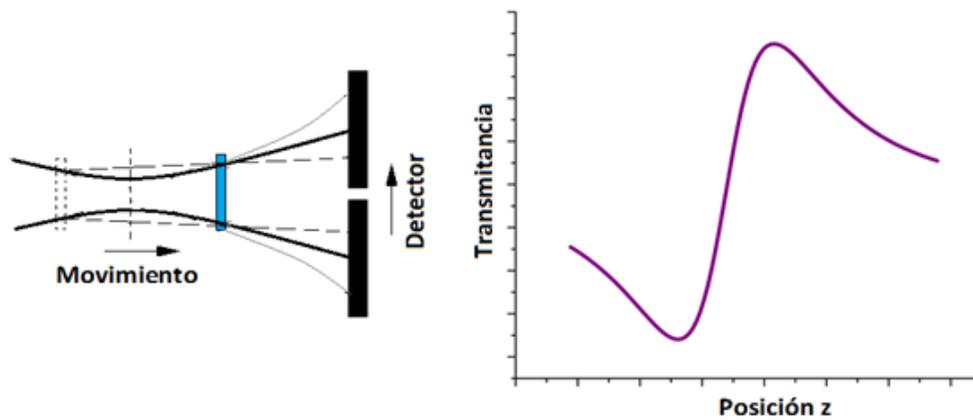


Figura 1.4.4: Diagrama de la transmitancia de un material que presenta una respuesta óptica con un índice de refracción no lineal negativo

1.4.2 Z-scan apertura abierta

La apertura abierta, ilustrada en la Figura 1.4.5, permite determinar el coeficiente de absorción de tercer orden β , se mide la transmitancia sin apertura a lo largo del movimiento de la muestra.

En este caso se coloca otra lente detrás de la muestra que colecta toda la luz transmitida pasándola al detector. Al moverse la muestra la luz transmitida puede disminuir y luego aumentar su intensidad obteniéndose un mínimo conforme la muestra pasa por el foco. En este caso β resulta positiva. Por el contrario, si se obtiene un máximo, β resulta negativa.

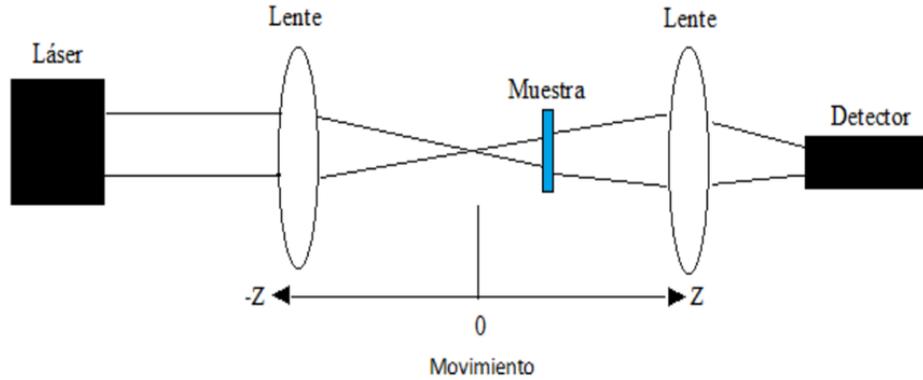


Figura 1.4.5: Arreglo experimental de la técnica Z-scan en la configuración de apertura abierta

1.5 Modelo Teórico

En 1989 Sheik-Behae *et al.* desarrollaron el método Z-scan con un análisis teórico para una variedad de materiales para obtener los parámetros de tercer orden. El modelo se basa en la transmisión de un haz gaussiano continuo que pasa a través del material que viaja en la dirección z y se mide la transmitancia a campo lejano en función de la posición.

La intensidad del haz focalizado está dada por la ecuación siguiente [10]:

$$I(z, r) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{z^2}{z_0^2}\right)} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right) \quad (1.5.1)$$

Donde $w^2(z) = w_0^2 \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right)$ es el radio del haz en el punto z , r es la distancia transversal al eje z y además, z_0 es un parámetro conocido como intervalo de Rayleigh, y depende de las características del láser. Se define como:

$$z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda} \quad (1.5.2)$$

w_0 es el radio de la cintura del haz en el plano focal, b es la longitud de la región de interacción como se puede observar en la Figura 1.5.1 [18].

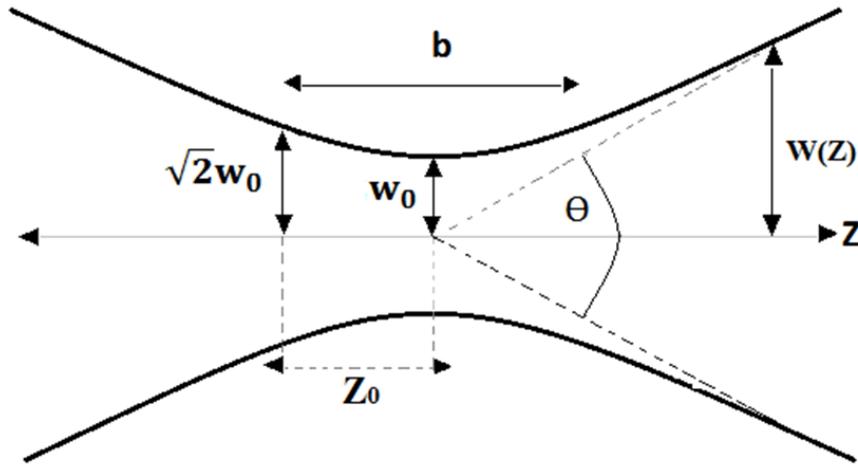


Figura 1.5.1: Cintura del haz gaussiano en el punto focal

El haz experimenta un cambio de fase, esto se debe tanto al comportamiento lineal del material como al índice de refracción no lineal. Si la absorción de tercer orden es nula, el cambio de fase de la onda se puede expresar como sigue:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I(z, r) \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (1.5.3)$$

Definiendo la longitud de interacción efectiva como:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0} \quad (1.5.4)$$

Esta ecuación muestra que la longitud de interacción efectiva se reduce por la presencia de la absorción. En el límite, $\alpha L \ll 1$ entonces $L_{eff} \rightarrow L$. De la ecuación (1.5.3) se tiene que el cambio de fase en el punto focal está dado por [19]:

$$\Delta\phi_0 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 I_0 L_{eff} \quad (1.5.5)$$

Lo que resulta en que, escrita de esta forma, el cambio de fase es proporcional a n_2 . Utilizando la técnica Z-scan en apertura cerrada podemos calcular el cambio de fase suponiendo que el haz gaussiano que incide en el medio no lineal es una superposición de ondas gaussianas [17] que se propagan en la misma dirección interactuando con el medio. Si conocemos la amplitud de la onda gaussiana y suponiendo que la distancia d es mucho mayor a la distancia de Rayleigh, $d \gg z_0$, donde d es la distancia desde el diafragma hasta el medio no lineal, llegamos a una expresión que relaciona la transmitancia normalizada con la posición de la muestra. Esta relación corresponde a la ecuación siguiente:

$$T(x, \Delta\phi_0) \approx 1 - \frac{4\Delta\phi_0 x}{[x^2 + 1][x^2 + 9]} \quad (1.5.6)$$

Donde $x = \frac{z}{z_0}$. Realizando el movimiento del material óptico no lineal alrededor del punto focal del haz gaussiano obtenemos la transmitancia en función de la posición. Esto nos permite calcular el cambio en la fase que experimenta la onda gaussiana al pasar a través del medio no lineal, y con esto podemos calcular el índice de refracción no lineal de un material, utilizando la ecuación (1.5.5). Sin embargo, es importante recalcar que el análisis anterior se realizó para el caso en el que no se presenta una absorción no lineal, por lo que para calcular el índice de refracción en un caso general se necesitará considerar este cambio en la absorción.

La absorción no lineal se puede calcular mediante la técnica Z-scan utilizando la configuración en apertura abierta. Para esto se realiza el siguiente análisis.

De la ecuación (1.2.4) se sabe que la absorción de un material depende de la intensidad de la onda que lo atraviese, lo cual implica que el cambio de la intensidad del haz con respecto de la distancia que penetra en el material es igual a:

$$\frac{dl}{dz} = -\alpha_0 I - \beta I^2 \quad (1.5.7)$$

Donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal. Notemos que la absorción no lineal puede

aumentar o disminuir sobre el caso de la absorción lineal, dependiendo del signo de β . Integrando esta relación, utilizando la ecuación (1.5.1) que expresa la intensidad de un haz gaussiano focalizado, y después de varios pasos, se obtiene que la intensidad de un haz que atraviesa un medio está dada por [5]:

$$I(z + L, r) = \frac{I(z, r) e^{-\alpha_0 L}}{1 + \beta I(z, r) L_{eff}} \quad (1.5.8)$$

Integrando esta ecuación sobre todo el espacio, encontramos la potencia total transmitida por la muestra, con lo que la transmitancia de la muestra queda definida como:

$$T\left(\frac{z}{z_0}\right) = \frac{e^{-\alpha_0 L}}{q_0} \left(1 + \frac{z^2}{z_0^2}\right) \ln\left(1 + \frac{q_0}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}\right) \quad (1.5.9)$$

q_0 es un parámetro del haz gaussiano [10]. Donde tenemos que

$$q_0 = \beta I_0 L_{eff} \quad (1.5.10)$$

Por último, es necesario conocer la intensidad del haz en términos de la potencia detectada, para dicha intensidad de un haz gaussiano focalizado en su cintura. De la ecuación (1.5.1), se obtiene lo siguiente:

$$I(z, r) = I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{w_0^2(z)}\right) \quad (1.5.11)$$

Con lo que, integrando en todo el espacio la ecuación anterior, podemos calcular la intensidad de la onda en términos de su potencia. De esta manera obtenemos [3]:

$$P = \int_0^\infty 2\pi I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{w_0^2(z)}\right) r dr = \frac{\pi w_0^2}{2} I_0 \quad (1.5.12)$$

Por lo cual, la intensidad del haz en el punto focal está dada por la relación:

$$I_0 = \frac{2P}{\pi w_0^2} \quad (1.5.13)$$

La ecuación (1.5.1) puede reducirse a una Lorentziana, que es en general la forma de la curva de la transmitancia en apertura abierta. Haciendo un ajuste de este tipo a los

datos es posible calcular β como se indicará en la sección 3.4.

1.6 Molécula azul de Metileno

La molécula de azul de metileno es una molécula dipolar que exhibe buenas propiedades dieléctricas. Es un colorante conocido como cloruro dimetilzanio 7-(dimetilamino) fenotiazina-3-ylidina. Su fórmula molecular es $C_{16}H_{18}ClN_3S$ con una masa molecular de 319.85 g/mol. Esta molécula tiene una respuesta óptica no lineal mucho mayor que la del sustrato de SiO_2 .

Su estructura molecular se presenta en la figura 1.6.1.

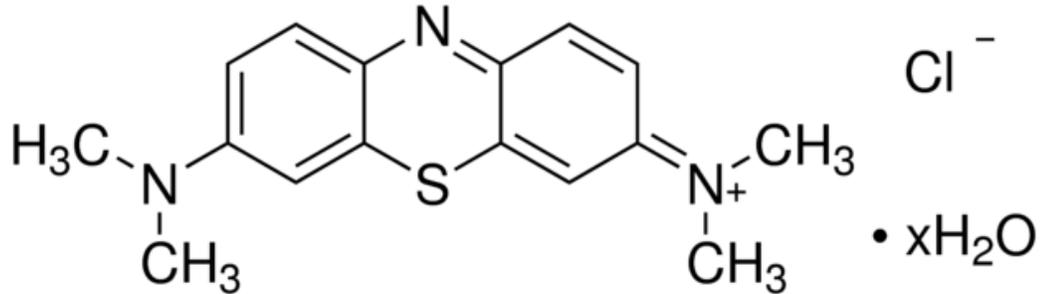


Figura 1.6.1: Estructura molecular del cromóforo azul de metileno

Capítulo 2

Desarrollo Experimental

Z-scan es el método experimental empleado para medir los coeficientes de absorción no lineal de tercer orden y el índice de refracción no lineal en películas de SiO_2 /azul de metileno y SiO_2 :CTAB/azul de metileno en función de la potencia de excitación.

2.1 Arreglo Z-scan

La técnica de Z-scan consta de dos partes, apertura abierta y apertura cerrada, ver Figura 2.1.1.

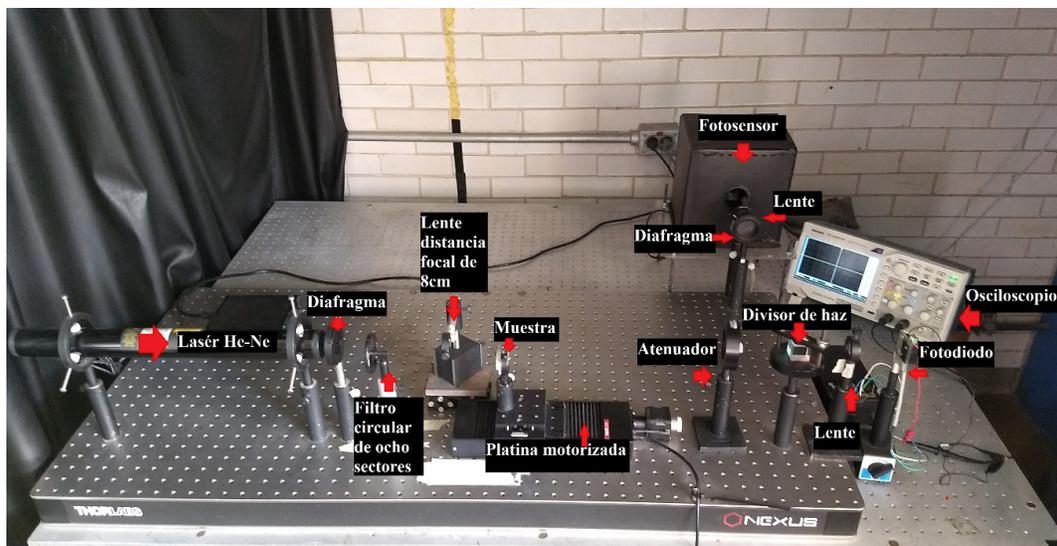


Figura 2.1.1: Montaje experimental de la técnica de Z-scan en las dos configuraciones; apertura abierta y apertura cerrada

El divisor de haz es el que nos permite tener apertura abierta y apertura cerrada simultáneamente. El láser es continuo de He-Ne de una longitud de onda de 594 nm y una potencia de 10 mW (MELLES GRIOT). El haz láser pasa a través del diafragma. Este diafragma permite eliminar las orillas del haz y quedarnos con la parte central del haz que generalmente tiene forma gaussiana, como lo requiere la teoría. El filtro circular tiene varios sectores, cada uno con una densidad óptica OD específica que atenúa el haz. De esta forma se puede controlar la intensidad del haz que llega a la muestra. La lente de distancia focal de 8 cm focaliza la luz láser en el centro del recorrido de la platina motorizada. Sobre la parte móvil de la platina motorizada se coloca la muestra. El motor de pasos de la platina motorizada cuenta con un controlador acoplado a la computadora y de esta manera se define la velocidad con que se mueve la muestra alrededor del punto focal del haz. El atenuador permite disminuir la señal que llega a los detectores para no saturarlos. El divisor de haz divide este en dos. El haz directo se colecta con una lente y pasa al fotodiodo, definiendo así la configuración de apertura abierta. El haz perpendicular pasa por el diafragma que tiene un área fija y la lente colecta la luz que pasa para focalizarla en el fotosensor, formando la configuración de apertura cerrada. La señal de cada detector llega a cada uno de los dos canales del osciloscopio digital y ambas señales se envían a la computadora. Con un programa en Labview desarrollado en el laboratorio por Gabriel Mercado [20] se controla el movimiento de la muestra, el despliegue en el monitor de las señales de apertura abierta y apertura cerrada y la generación del archivo que contiene las mediciones realizadas. El ajuste de los datos experimentales se realiza con el modelo de Sheik-Bahae.

2.2 Medición de la intensidad del láser

En este experimento se obtuvo la potencia directa de láser con el sensor Optical Meter de la marca NEWPORT modelo 1835-C en el punto focal sin atenuadores.

2.3 Anchura del haz

Utilizando el método de la navaja se pudo obtener el radio de la cintura del láser para poder obtener el valor de $z_0 = 7.84mm$. Este método consiste en desplazar el perfil de una navaja ubicada entre el haz y el detector, dicho desplazamiento es perpendicular al eje de propagación del haz (eje z). Finalmente, la intensidad transmitida después por la obstrucción es registrada por el detector (ver Figura 2.3.1). Desplazando la navaja con un tornillo micrométrico se puede medir la distancia que hay entre el punto en donde la navaja obstruye solamente el 10% de la luz, y el punto en donde obstruye el 90%, para después calcular el grosor utilizando la siguiente ecuación [21]:

$$W = 0.7803 (x_{90\%} - x_{10\%}) \quad (2.3.1)$$

Donde W representa el radio del láser y $(x_{90\%} - x_{10\%})$ representa la distancia medida en el micrómetro. Cuando W se mide en el plano focal de la lente nos da la cintura del láser w_0 .

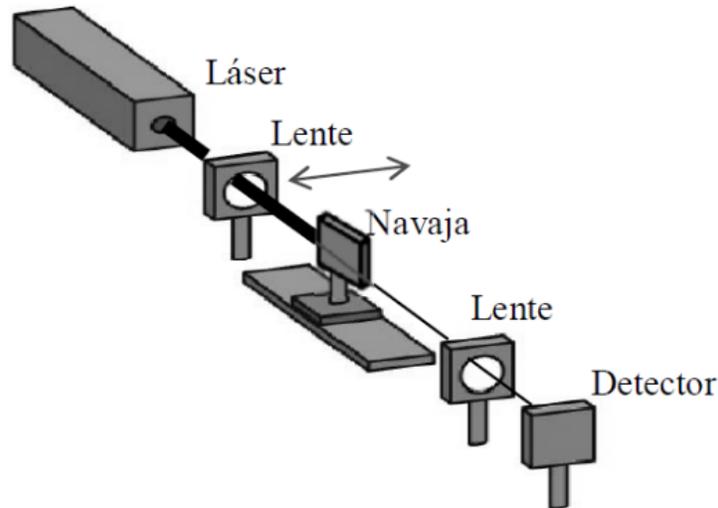


Figura 2.3.1: Diseño experimental del método de la navaja

2.4 Medida de la absorción óptica

Para determinar el coeficiente de absorción óptica lineal se utilizó un espectrofotómetro Uv-vis Thermo Spectronic Genesys 2. Con él se obtuvo la densidad óptica OD en función de la longitud de onda incidente λ . Mediante la Ley de Beer-Lambert (ecuación 1.3.1) y con el grosor de la muestra L , se pudo transformar este espectro en otro que nos da el coeficiente de absorción lineal α_0 como función de la longitud de onda, mediante la ecuación (1.3.3).

$$\alpha_0(\lambda) = \frac{OD(\lambda)}{L \log_{10} e}$$

Capítulo 3

Resultados. Determinación de los parámetros no lineales en películas de SiO_2 /azul de Metileno y SiO_2 :CTAB/azul de Metileno

Para determinar los parámetros no lineales se necesita el valor de la longitud efectiva, y el espectro de absorción lineal de cada película, SiO_2 /zul de Metileno (amorfa) y de SiO_2 :CTAB/azul de Metileno (mesoestructurada).

3.1 Determinación del grosor de las películas por (SEM)

Las micrografías de la película se tomaron con el microscopio electrónico de barrido JEOLJSM 7800F.

La Figura 3.1.1 presenta el corte transversal de la película amorfa de SiO_2 /azul de Metileno, de la cual se obtiene un grosor promedio de $0.99 \pm 0.01 \mu\text{m}$.

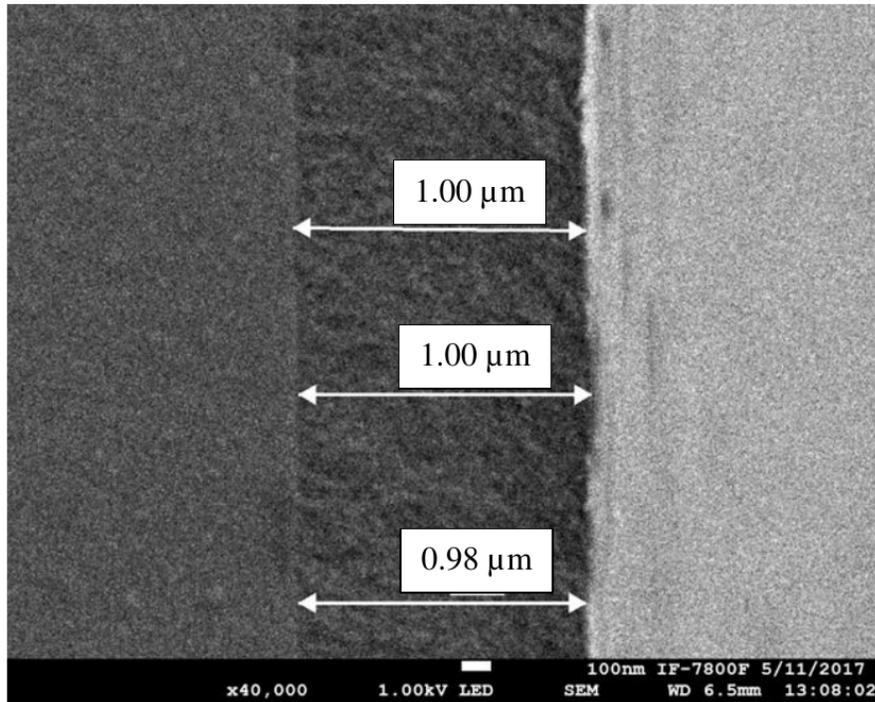


Figura 3.1.1: Micrografía de barrido de SiO_2 /azul de Metileno amorfa con un grosor promedio de $L = 0.99 \pm 0.01 \mu\text{m}$

La Figura 3.1.2 presenta la micrografía de la película de SiO_2 :CTAB/azul de Metileno, de la que se obtiene un grosor promedio de $L = 0.46 \pm 0.01 \mu\text{m}$. Esta muestra tiene la mitad de grosor que el de la amorfa.

En estas imágenes se puede observar de derecha a izquierda, el aire, la película y el sustrato de vidrio. Las imágenes tienen diferente ampliación, siendo de $\times 40,000$ para la película amorfa y $\times 30,000$ para la mesoestructurada.

La muestra mesoestructurada tiene la mitad de grosor que el de la película amorfa. Se puede apreciar también la diferencia entre la homogeneidad de ambas películas. Mientras que en la película de SiO_2 :CTAB/azul de metileno presenta una gran homogeneidad tanto en forma como en grosor, la película de SiO_2 /azul de metileno tiene mayor porosidad y dispersión en la medida del grosor. La falta de calidad de esta película tiene como consecuencia una mayor dispersión de la luz transmitida.

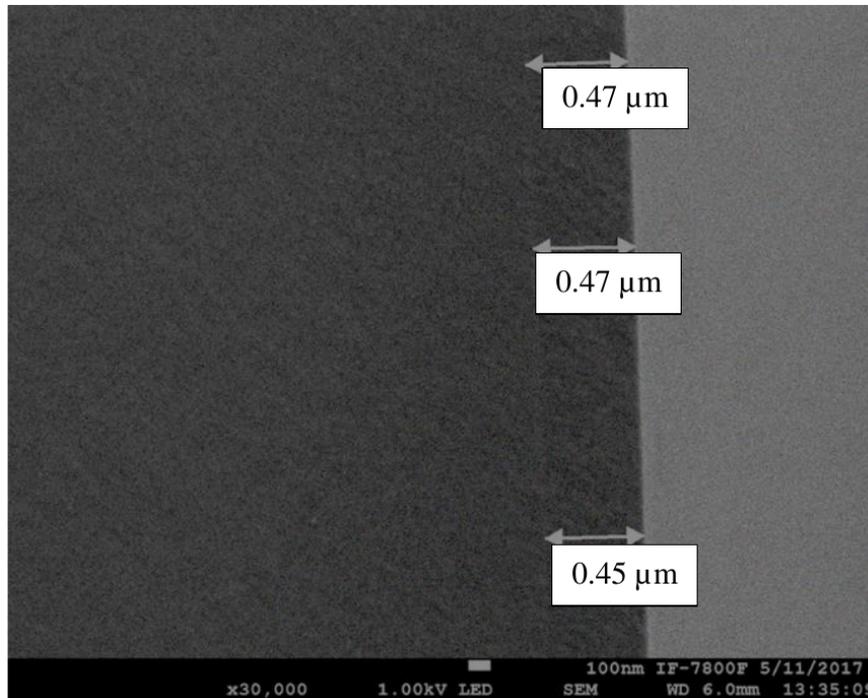


Figura 3.1.2: Micrografía de barrido de SiO_2 :CTAB/azul de Metileno amorfa con un grosor promedio de $L = 0.46 \pm 0.01 \mu\text{m}$

3.2 Determinación del espectro de absorción de las películas

Los espectros de absorción para las películas de SiO_2 /azul de metileno (amorfa) y SiO_2 :CTAB/azul de metileno (mesoestructurada) se tomaron en la región 400 nm a los 700 nm con el espectrómetro Thermo Spectronic Genesys 2 y se presentan en las siguientes Figuras 3.2.1 y 3.2.2.

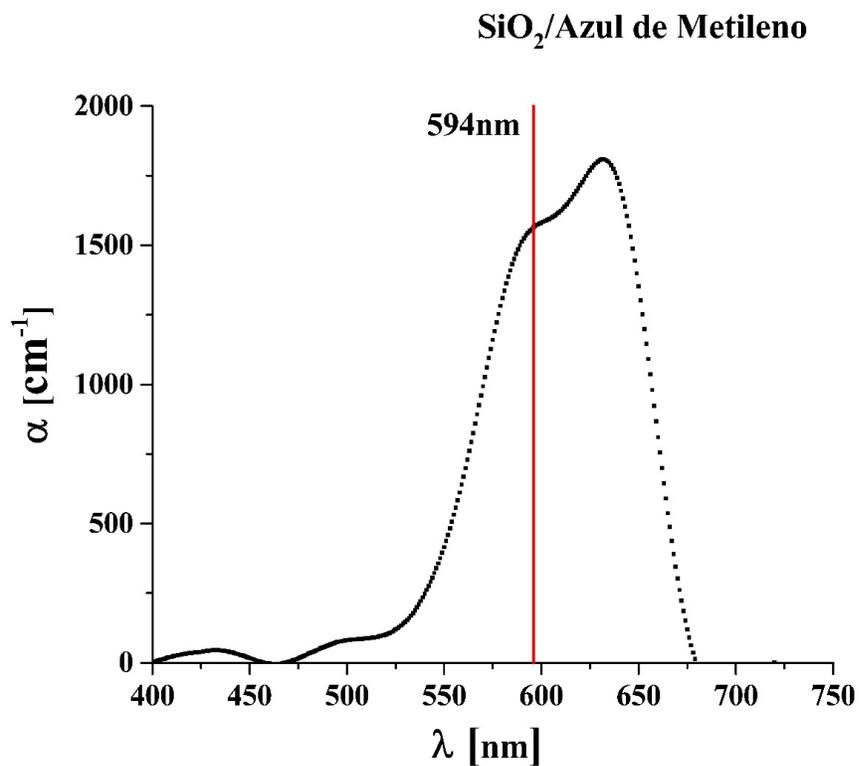


Figura 3.2.1: Espectro de absorción (óptica lineal) para SiO₂/azul de metileno

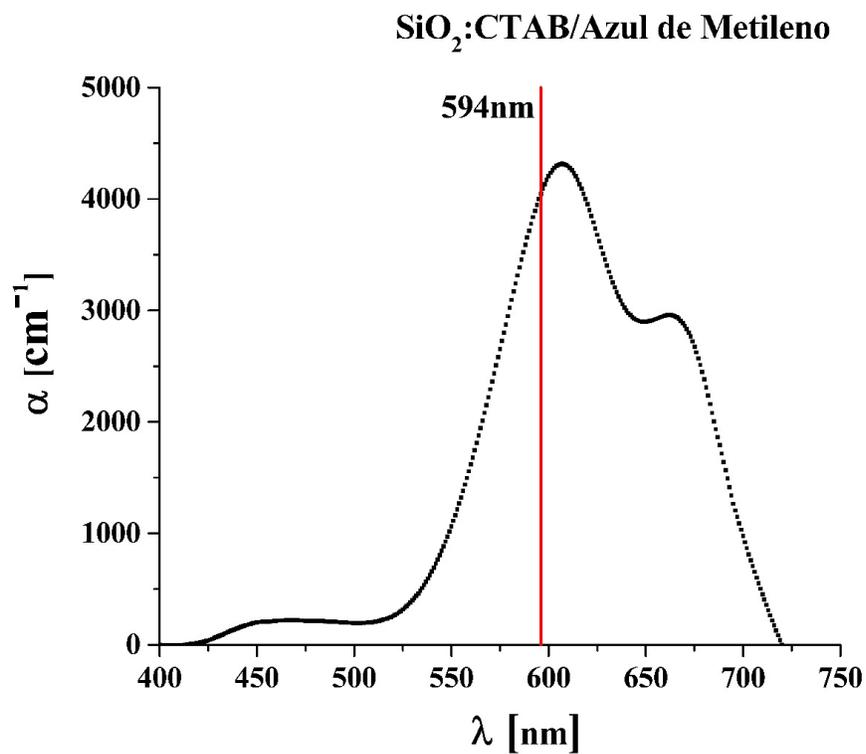


Figura 3.2.2: Espectro de absorción (óptica lineal) para SiO₂:CTAB/azul de metileno

Observamos que el máximo de absorción está cerca de la longitud de onda de láser (594 nm), por ello la exposición prolongada puede provocar daño en las moléculas del colorante. El coeficiente de absorción lineal α_0 a 594 nm se mide directamente de estos espectros.

Estos resultados se encuentran en la Tabla 3.2.1

Película	$OD(594)$	α_0 [cm^{-1}]
SiO ₂ /azul de metileno	$6.67 \times 10^{-2} \pm 0.02$	1551.34 ± 0.05
SiO ₂ :CTAB/azul de metileno	$7.88 \times 10^{-2} \pm 0.02$	3945.96 ± 0.05

Tabla 3.2.1: Coeficientes de absorción lineal de las películas de SiO₂/azul de metileno y SiO₂:CTAB/azul de metileno, calculado para una longitud de onda de 594 nm

3.3 Determinación de L_{eff}

El valor de la L_{eff} se obtiene con la ecuación (1.5.4):

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha_0 L}}{\alpha_0}$$

Utilizando resultados de la tabla 3.2.1 se obtienen los valores contenidos en la tabla 3.3.1.

Película	L (cm)	L_{eff} (cm)
SiO ₂ /azul de metileno	$(9.9 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(9.2 \pm 0.3) \times 10^{-5}$
SiO ₂ :CTAB/azul de metileno	$(4.6 \pm 0.1) \times 10^{-5}$	$(4.2 \pm 0.2) \times 10^{-5}$

Tabla 3.3.1: Longitud efectiva para películas de SiO₂/azul de metileno y SiO₂:CTAB/azul de metileno

3.4 Determinación de β para la película de SiO₂/azul de metileno

Para calcular el coeficiente de absorción de tercer orden utilizamos la ecuación para la transmitancia en el caso de apertura abierta (ecuación 1.5.1):

$$I(z, r) = \frac{I_0}{1 + \left(\frac{z^2}{z_0^2}\right)} \exp\left(\frac{-2r^2}{w^2(z)}\right)$$

La cual podemos reducir a una Lorentziana de la forma general

$$I(z, r) = y_0 + \frac{A}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}} \quad (3.4.1)$$

Se cumple entonces la relación $q_0 = 2\sqrt{2} \cdot A$, I_0 es la intensidad del haz en el foco y $q_0 = \beta I_0 L_{eff}$ para ($|q_0| \ll 1$) siendo β el coeficiente de absorción de tercer orden, y L_{eff} la longitud efectiva de cada película.

El valor de I_0 se obtuvo empleando el medidor Newport Multifuntion Optical Meter 1835-C dando $I_0 = 86.59 \pm 0.05 \text{ W/cm}^2$ (intensidad del láser). Los otros valores con atenuación se obtuvieron de igual manera en el plano focal de la lente.

A través de un ajuste teórico de la transmitancia en el experimento de Z-scan de apertura abierta, utilizando la ecuación (3.4.1) se logró obtener un valor para el parámetro q_0 , y con las relaciones anteriores se pudo obtener el coeficiente de absorción de tercer orden. De esta forma, en apertura abierta, β queda en función de q_0 , I_0 y L_{eff} valores que ya fueron calculados, ecuación (3.4.2).

$$\beta = \frac{2\sqrt{2} \cdot A}{I_0 L_{eff}} \quad (3.4.2)$$

Los resultados de Z-scan en apertura abierta para la muestra de SiO_2 /azul de metileno se presentan en la Figura 3.4.1, empleando una potencia del láser de 8.73 W/cm^2 . Claramente se observa una curva asimétrica del lado derecho, que corresponde a una curva lorentziana y no una gaussiana. El procedimiento consiste en ajustar, mediante mínimos cuadrados, los datos con la ecuación (3.4.1), obtener el valor de la constante de ajuste A , y entonces calcular β con la ecuación (3.4.2).

Realizando el experimento de la técnica Z scan en apertura abierta, pero cambiando la intensidad del láser con el atenuador circular, se obtuvieron los resultados presentados en las siguientes Figuras 3.4.1 a 3.4.7.

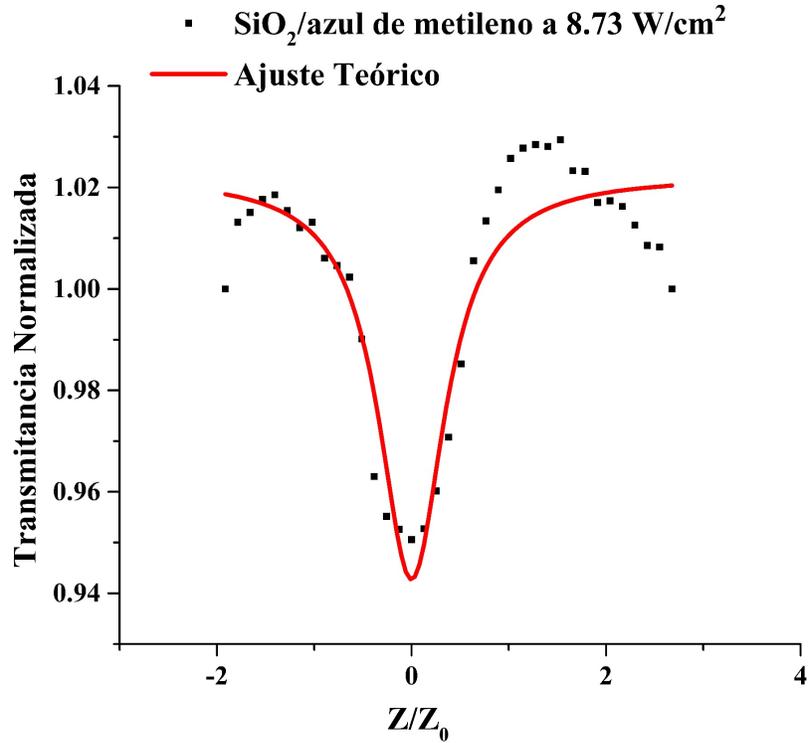


Figura 3.4.1: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 8.73 W/cm²

Podemos observar en la Figura 3.4.1, por la forma en la que la transmitancia se vuelve mínima cuando la muestra se acerca al foco, que de acuerdo a Sheik-Bahae 1990, β es positiva y se tiene una absorción de dos fotones, es decir, que la absorción aumenta (la transmitancia decrece) conforme aumenta la intensidad de la luz de excitación, este comportamiento fue parecido para todas las intensidades en la película SiO₂/azul de metileno.

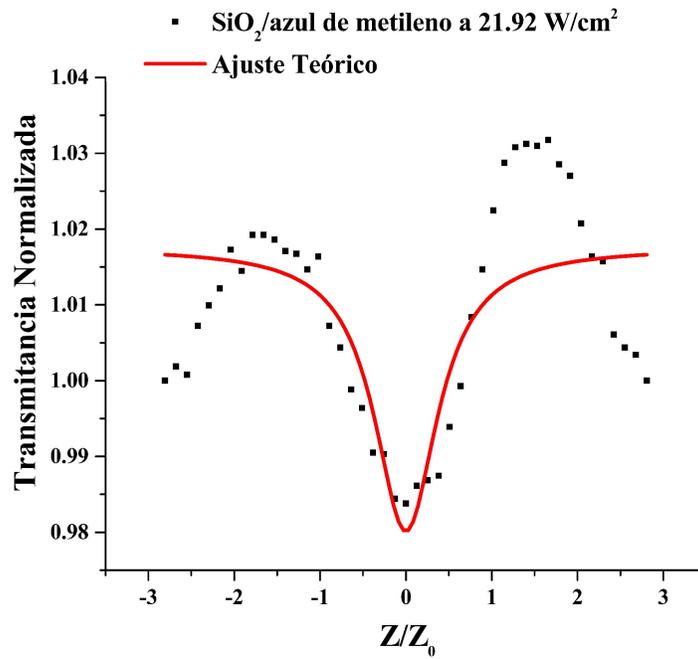


Figura 3.4.2: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 21.92 W/cm²

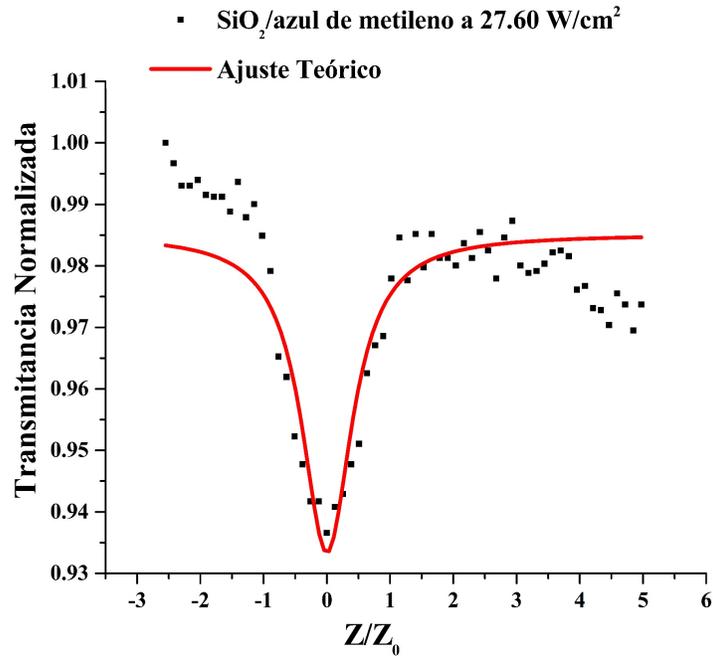


Figura 3.4.3: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 27.60 W/cm²

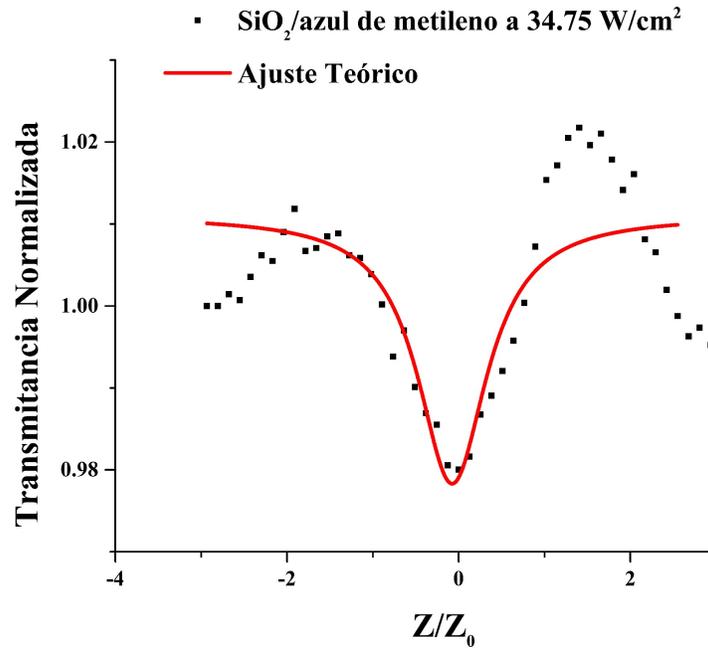


Figura 3.4.4: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 34.75 W/cm²

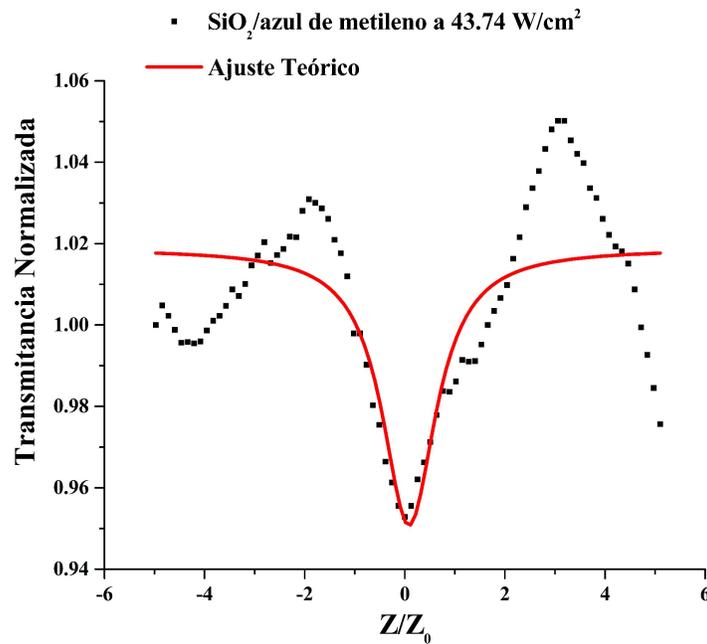


Figura 3.4.5: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 43.74 W/cm²

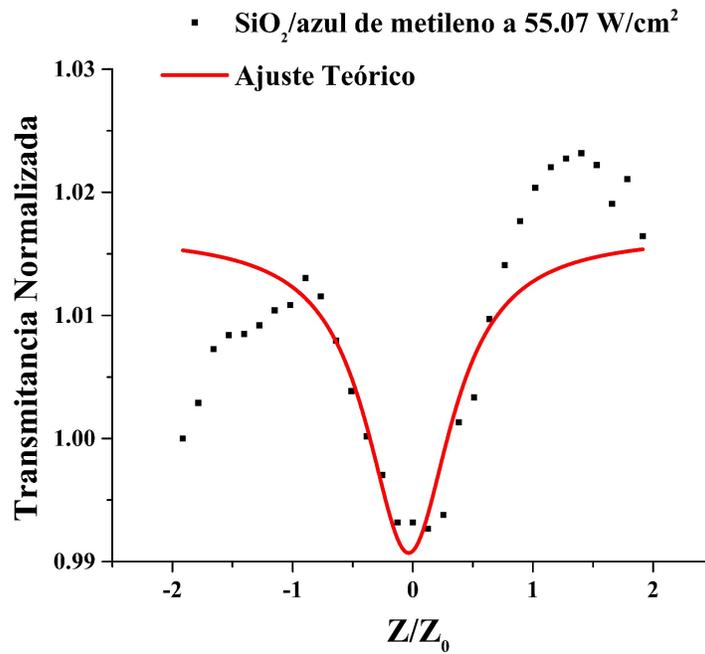


Figura 3.4.6: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 55.07 W/cm²

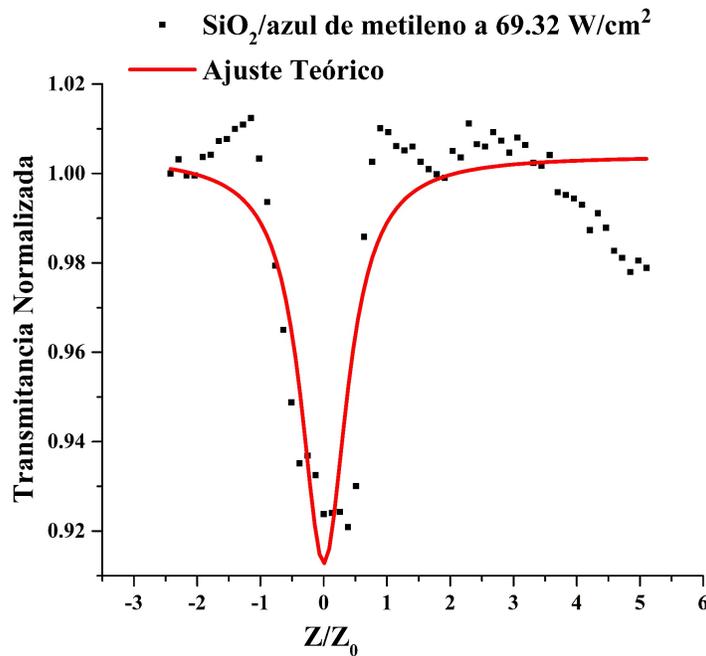


Figura 3.4.7: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 69.32 W/cm²

Con los datos anteriores se procedió a calcular los valores del coeficiente de absorción no lineal para SiO₂/azul de metileno amorfo. Los resultados se encuentran en la tabla 3.4.1 y se graficaron en la Figura 3.4.8.

Intensidad (W/cm ²)	Coefficiente de absorción de tercer orden (cm/W)
8.73 ± 0.05	280.61 ± 14.03
21.92 ± 0.05	52.56 ± 2.63
27.60 ± 0.05	57.71 ± 2.88
34.75 ± 0.05	29.00 ± 1.45
43.74 ± 0.05	47.94 ± 2.40
55.07 ± 0.05	48.04 ± 2.40
69.32 ± 0.05	40.54 ± 2.03

Tabla 3.4.1: Resultados para β en películas de SiO₂/azul de metileno a diferentes intensidades de excitación

En la Figura 3.4.8 observamos el cambio de beta en función de la intensidad del láser para la muestra SiO₂/azul de metileno. Como la muestra tenía muy poco colorante, se veía casi transparente, fue difícil obtener buenos resultados para la transmitancia. La tendencia general fue partir de un valor positivo alto en β e ir decreciendo al aumentar la intensidad. Es decir, la muestra deja pasar poca luz cuando aplicamos el láser y esta luz transmitida va aumentando (disminuye la absorción) conforme vamos aumentando la intensidad, hasta parecerse a la transmitancia de la muestra sin luz láser aplicada. A estos datos se les ajusto una curva exponencial.

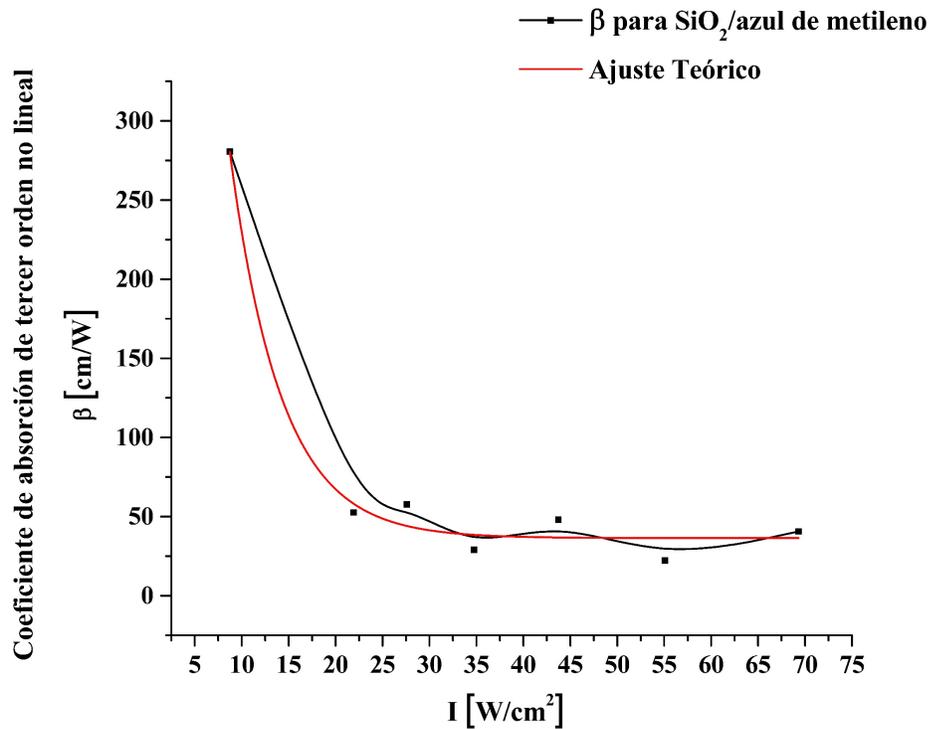


Figura 3.4.8: Evolución de β en función de la intensidad de excitación para la muestra SiO_2 /azul de metileno

3.5 Determinación de β para la película de SiO_2 :CTAB/azul de metileno

De manera similar se realizó el experimento para la muestra de SiO_2 :CTAB/azul de metileno. Los resultados se muestran en las Figuras 3.5.1 a 3.5.6 para las distintas potencias del láser de excitación.

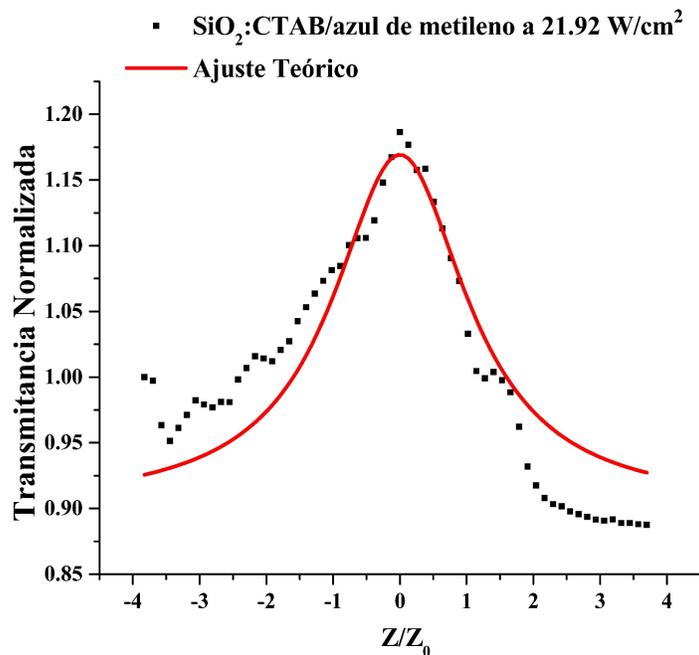


Figura 3.5.1: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 21.92 W/cm²

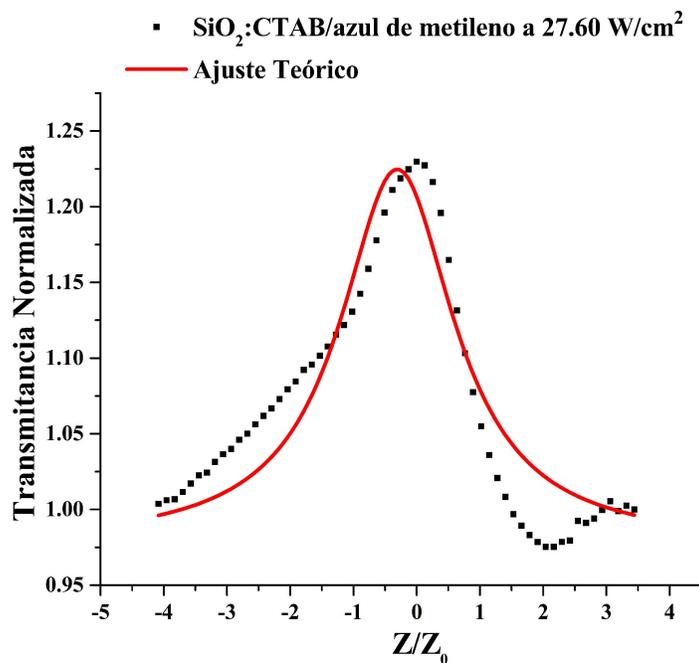


Figura 3.5.2: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 27.60 W/cm²

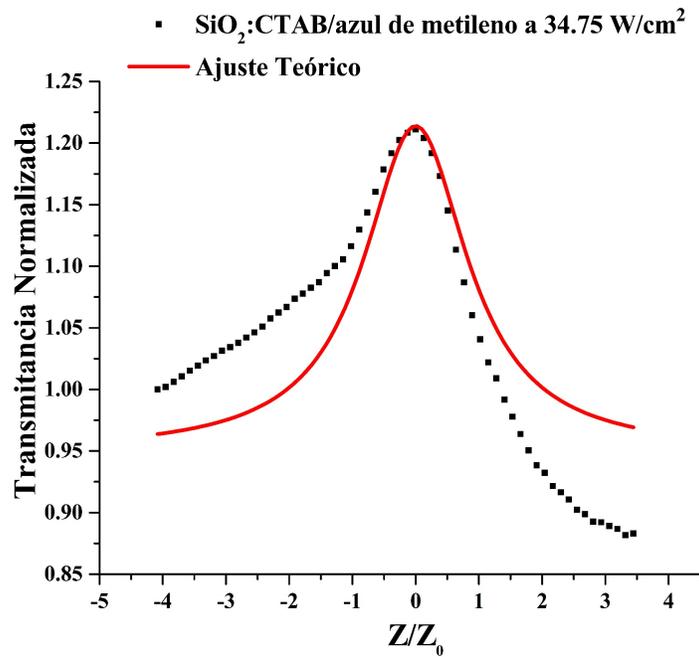


Figura 3.5.3: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 34.75 W/cm²

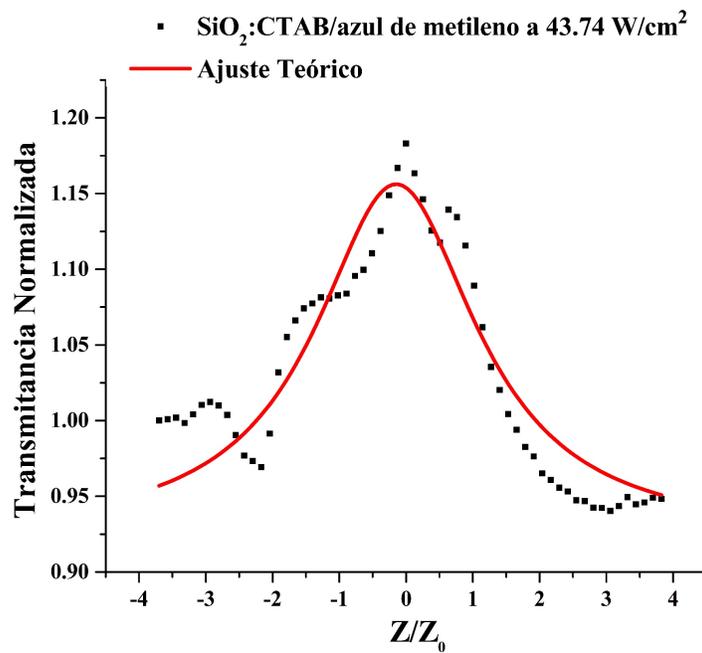


Figura 3.5.4: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 43.74 W/cm²

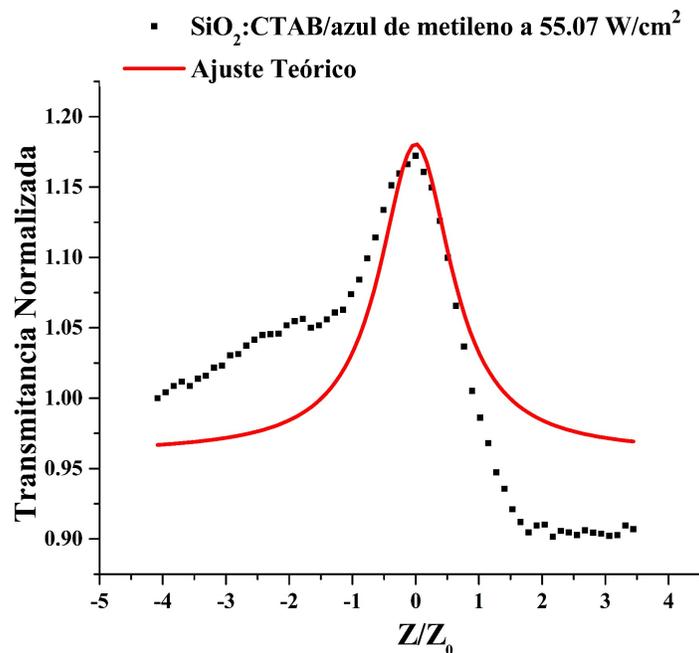


Figura 3.5.5: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 55.07 W/cm²

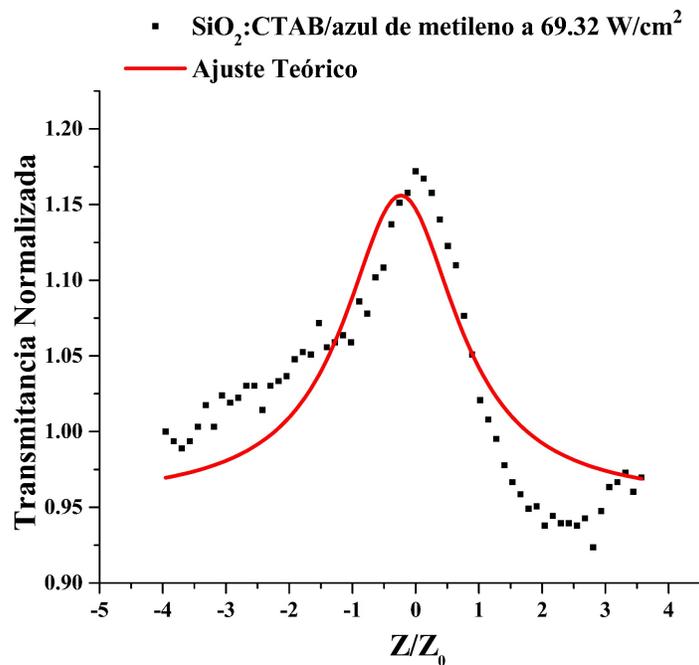


Figura 3.5.6: Medición de Z-scan en configuración de apertura abierta para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 69.32 W/cm²

Podemos observar que en este caso la anchura del pico principal es mucho mayor que en la película amorfa, lo que significa que el efecto de absorción saturable en esta película se da en un intervalo más amplio alrededor del foco de la lente.

En las gráficas anteriores se puede observar que para intensidades mayores de excitación se presenta también mayor dispersión en los datos experimentales, sobre todo cerca del foco de la lente. Pese a esto el ajuste teórico sigue siendo una excelente aproximación a los datos medidos.

Con los datos anteriores se procedió a calcular los valores del coeficiente de absorción no lineal para cada intensidad de excitación, los resultados están contenidos en la Tabla 3.5.1 y se presentan visualmente en la Figura 3.5.7.

Intensidad (W/cm^2)	Coefficiente de absorción de tercer orden (cm/W)
21.92 ± 0.05	-894.07 ± 44.70
27.60 ± 0.05	-603.73 ± 30.19
34.75 ± 0.05	-512.33 ± 25.62
43.74 ± 0.05	-358.79 ± 17.94
55.07 ± 0.05	-268.40 ± 13.42
69.32 ± 0.05	-196.30 ± 9.81

Tabla 3.5.1: Resultados para β en películas de $\text{SiO}_2:\text{CTAB}/\text{azul}$ de metileno a diferentes intensidades de excitación

En el caso de la película de $\text{SiO}_2:\text{CTAB}/\text{azul}$ de metileno, el valor de beta comienza con valores grandes negativos y se va acercando a cero al aumentar la intensidad del láser. Es decir, inicialmente la muestra deja pasar mucha luz y conforme aumenta la intensidad del láser la muestra deja pasar menos luz hasta acercarse al valor de la transmitancia lineal, a estos datos se les ajusto una curva exponencial simple. Esta tendencia hacia valor cero es similar al comportamiento de la muestra amorfa, pero partiendo de valores negativos.

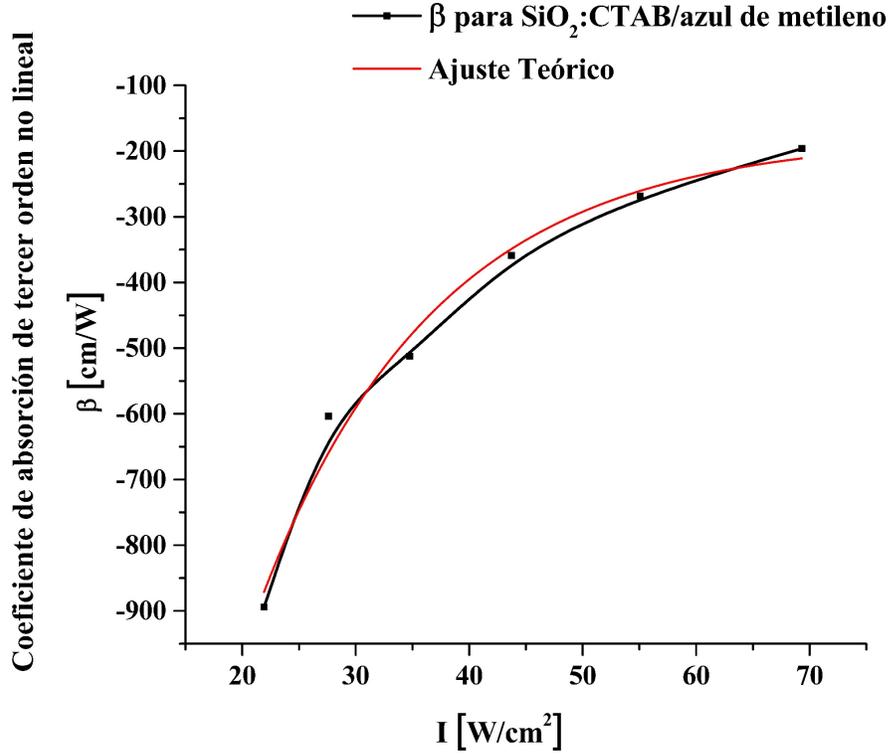


Figura 3.5.7: Evolución de β en función de la intensidad de excitación para la muestra SiO_2 :CTAB/azul de metileno

3.6 Determinación de n_2 para las películas SiO_2 /azul de metileno

El índice n_2 se obtiene con la ecuación (1.5.6), modelando el comportamiento teórico de la transmitancia para el experimento de Z-scan en la configuración de apertura cerrada.

$$T\left(\frac{z}{z_0}\right) = 1 - \frac{4\left(\frac{z}{z_0}\right)\Delta\phi_0}{\left[\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 1\right]\left[\left(\frac{z}{z_0}\right)^2 + 9\right]}$$

Aplicando un ajuste teórico a los datos de la transmitancia se logró obtener un valor para el desfaseamiento $\Delta\phi_0$, el cual, al evaluar en la ecuación (1.5.5) y conociendo de antemano tanto el ancho efectivo como la intensidad de excitación, nos permite obtener un resultado experimental para la magnitud de n_2 , ecuación (3.6.1).

$$n_2 = \frac{\Delta\phi_0}{IL_{eff}} \quad (3.6.1)$$

Siendo I la intensidad que deja pasar el sector respectivo. Para obtener el signo del índice de refracción no lineal utilizamos el orden de los máximos y mínimos presentes en las gráficas. Como dijimos en la Figuras 1.4.1 y 1.4.2, en nuestro experimento un máximo seguido de un mínimo corresponde a un índice de refracción no lineal positivo, mientras que un mínimo seguido de un máximo corresponde a un índice de refracción no lineal negativo.

A continuación se presentan las gráficas obtenidas a través de la técnica Z-scan de apertura cerrada para la transmitancia y su posterior ajuste teórico en películas de SiO₂/azul de metileno amorfa y SiO₂:CTAB/azul de metileno mesoestructurada.

Los resultados de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno se presentan en la Figura 3.6.1, empleando una potencia del láser de excitación de 8.73 W/cm². La magnitud de las incertidumbres de la transmitancia asociadas al detector es mucho menor a la escala de los datos en la gráfica (del orden de 5×10^{-4}), por este motivo no son apreciables las barras de error en ninguna de las gráficas.

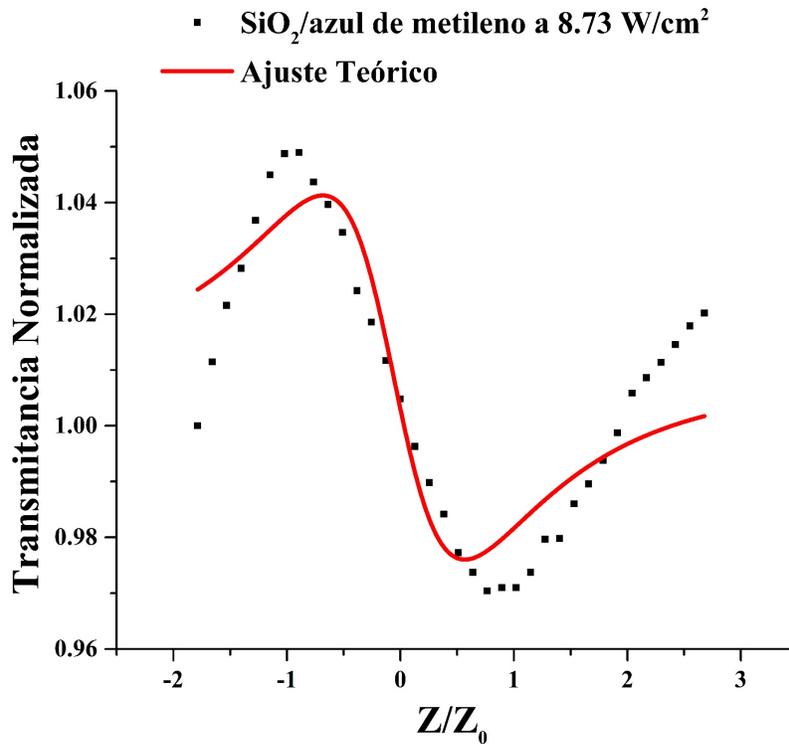


Figura 3.6.1: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 8.73 W/cm²

Dado el orden que aparece primero el máximo y luego el mínimo se puede determinar que el signo del índice de refracción es positivo, según la teoría de Sheik-Bahae.

De manera similar se muestran los resultados de la transmitancia a diferentes intensidades de la película de SiO₂/azul de metileno en las Figuras 3.6.2 a 3.6.8.

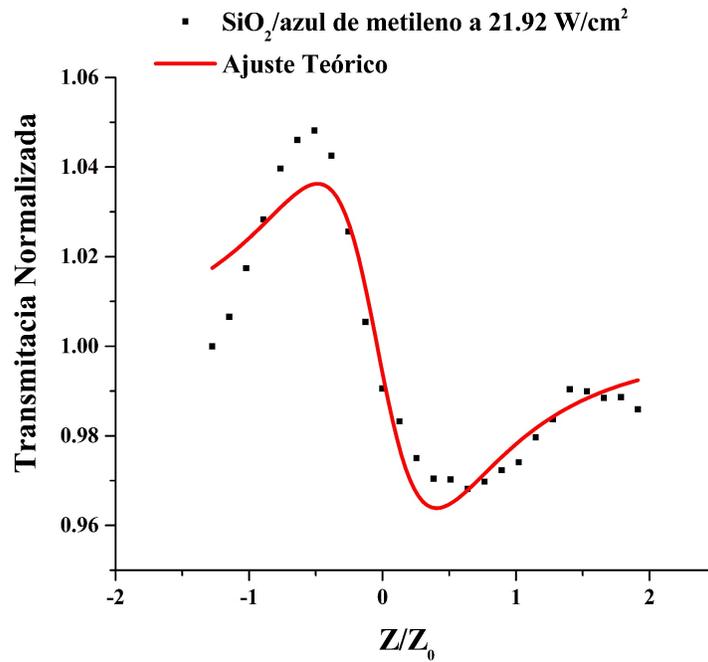


Figura 3.6.2: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 21.92 W/cm²

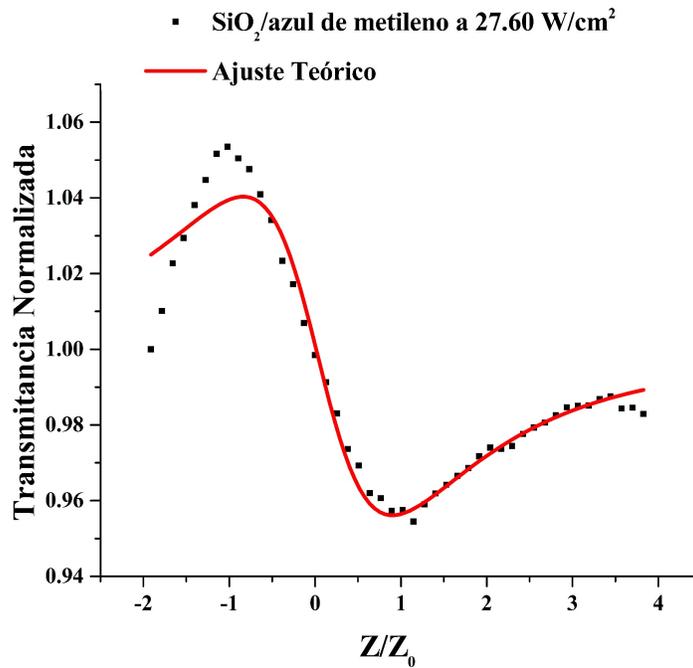


Figura 3.6.3: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 27.60 W/cm²

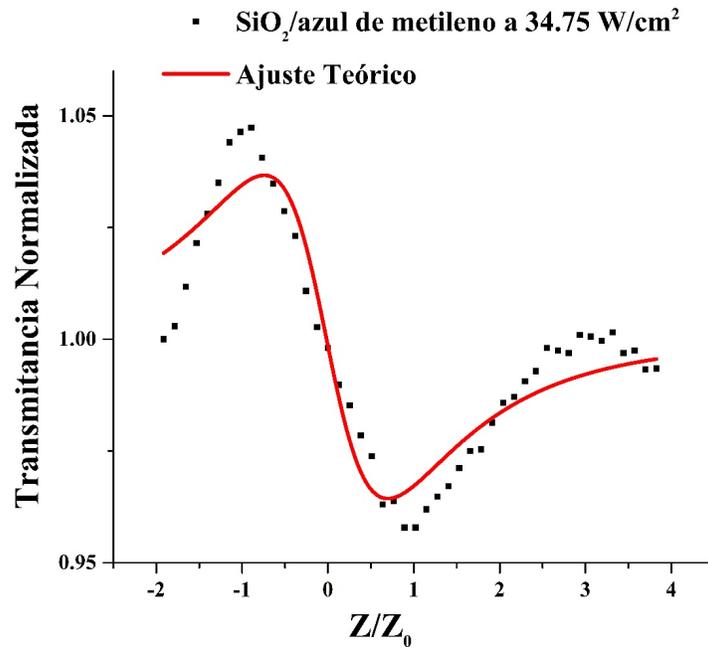


Figura 3.6.4: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 34.75 W/cm²

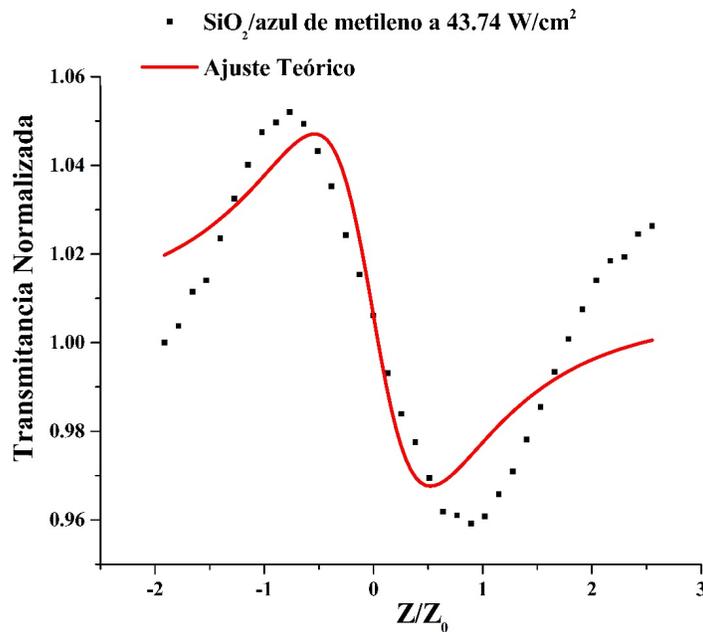


Figura 3.6.5: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 43.74 W/cm²

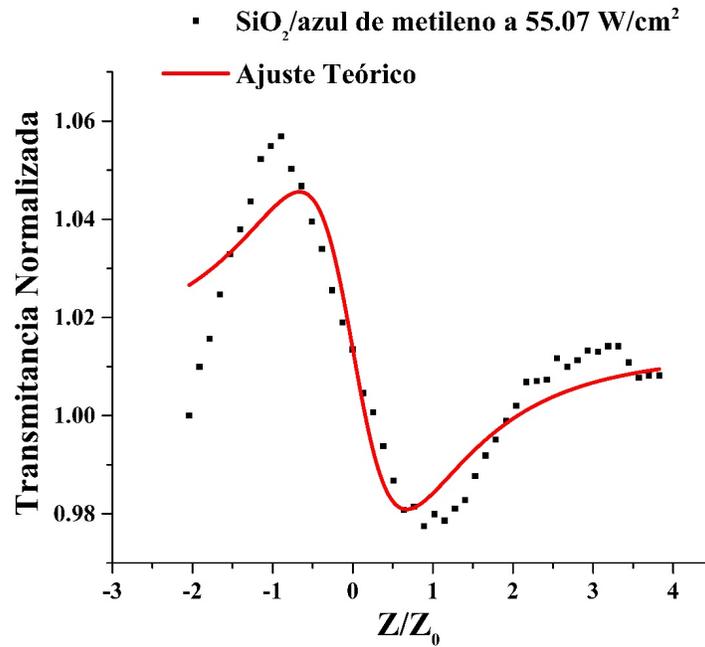


Figura 3.6.6: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 55.07 W/cm²

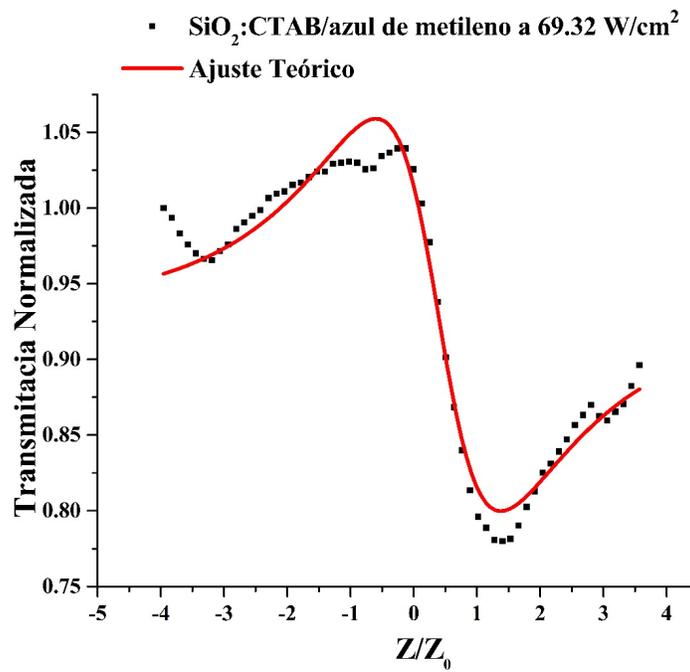


Figura 3.6.7: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 69.32 W/cm²

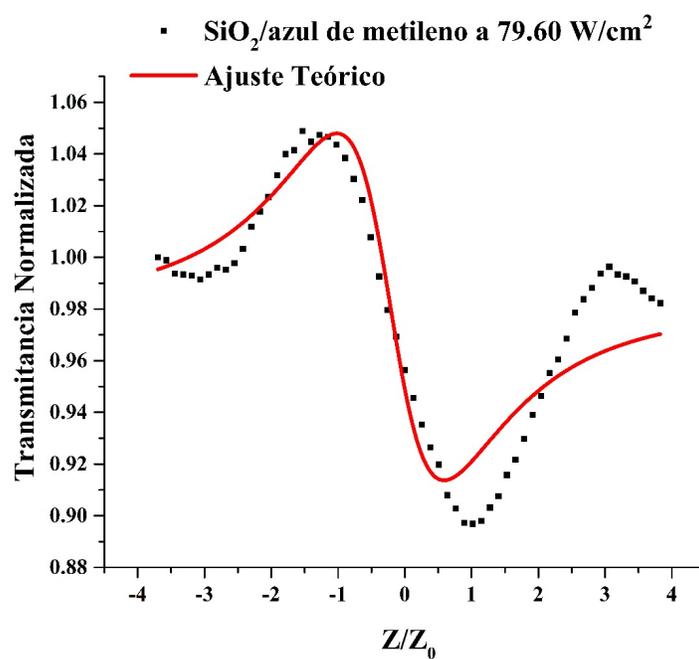


Figura 3.6.8: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂/azul de metileno y potencia de excitación de 79.60 W/cm²

Con los ajustes teóricos de las gráficas anteriores fue posible calcular el índice de refracción no lineal para la película de SiO₂/azul de metileno amorfa en función de la intensidad.

Intensidad (W/cm ²)	Índice de refracción no lineal n_2 (cm ² /W) $\times 10^{-4}$
8.73 \pm 0.05	19.00 \pm 0.95
21.92 \pm 0.05	8.38 \pm 0.42
27.60 \pm 0.05	7.73 \pm 0.39
34.75 \pm 0.05	5.28 \pm 0.26
43.74 \pm 0.05	4.60 \pm 0.23
55.07 \pm 0.05	2.98 \pm 0.15
69.32 \pm 0.05	4.44 \pm 0.22
79.60 \pm 0.05	4.27 \pm 0.21

Tabla 3.6.1: Resultados de n_2 en películas de SiO₂/azul de metileno a diferentes intensidades de excitación

Utilizando los datos de la tabla anterior se obtuvo la evolución del índice de refracción no lineal en función de la intensidad de excitación. Los resultados se presentan en la Figura 3.6.9.

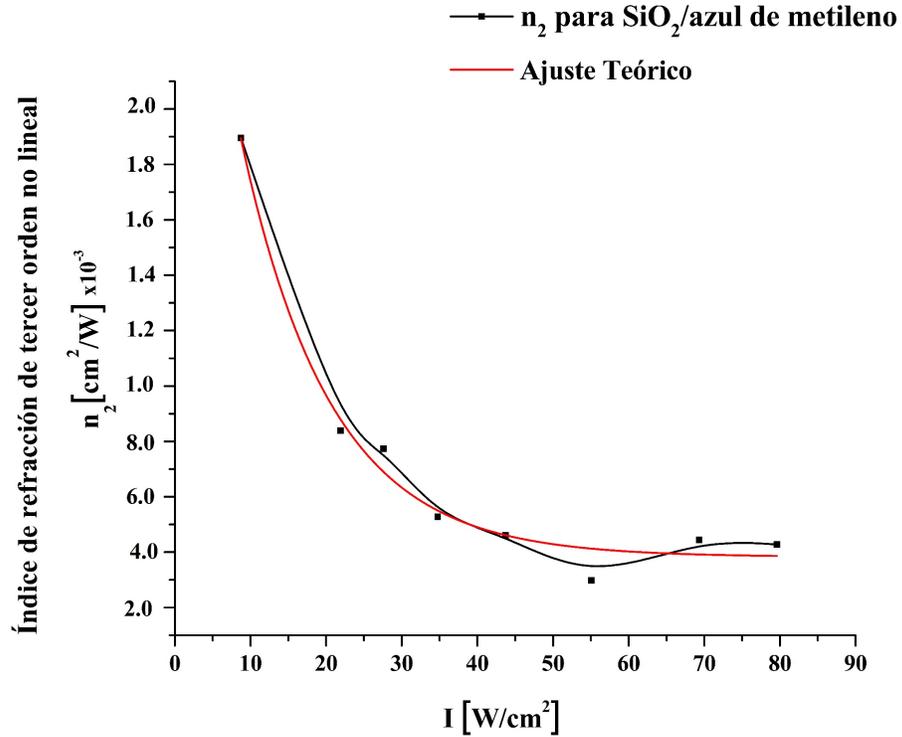


Figura 3.6.9: Evolución de n_2 en SiO_2 /azul de metileno con incremento en la intensidad de excitación

Se observa que los valores de n_2 disminuyen conforme la intensidad aumenta. Es decir, el foco resultante inicia más lejos que el foco de la lente y se va acercando al foco de la lente conforme aumenta la intensidad del haz. A estos datos se les ajusto una curva exponencial.

3.7 Determinación de n_2 para la película

SiO_2 :CTAB/azul de metileno

Los resultados de Z-scan en configuración de apertura cerrada para la película de SiO_2 :CTAB/azul de metileno se presentan en la Figuras 3.7.1 a 3.7.5 empleando diferentes potencias del láser de excitación.

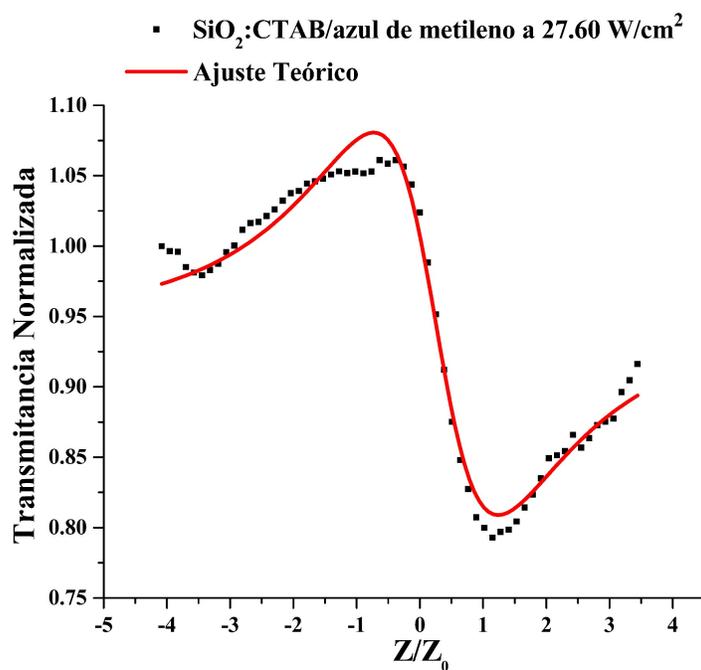


Figura 3.7.1: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 27.60 W/cm²

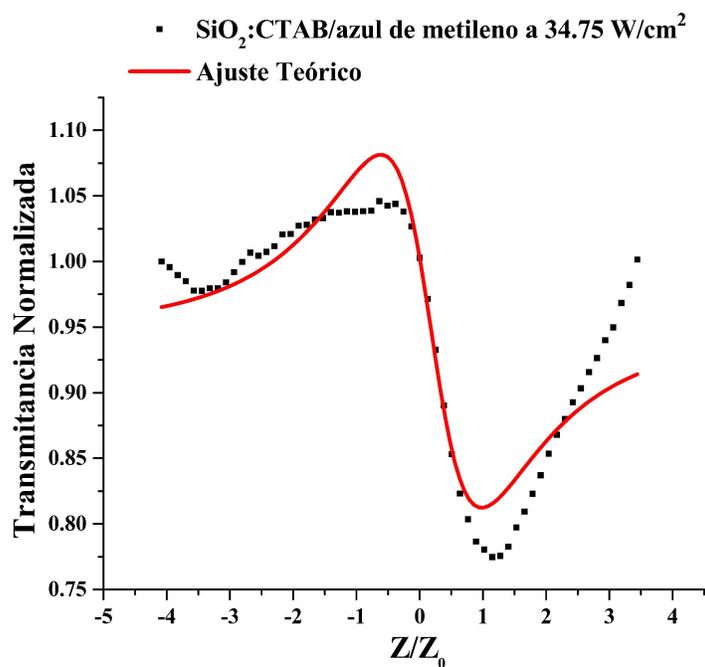


Figura 3.7.2: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 34.75 W/cm²

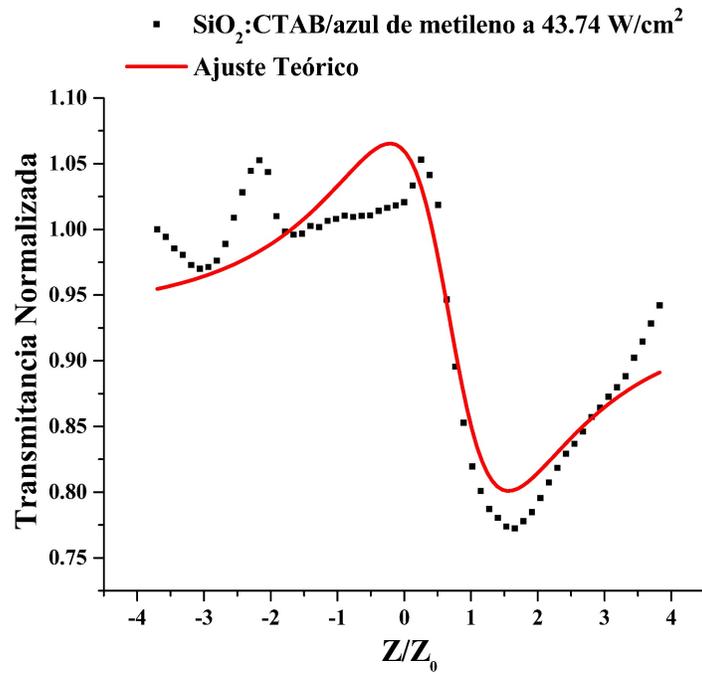


Figura 3.7.3: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 43.74 W/cm²

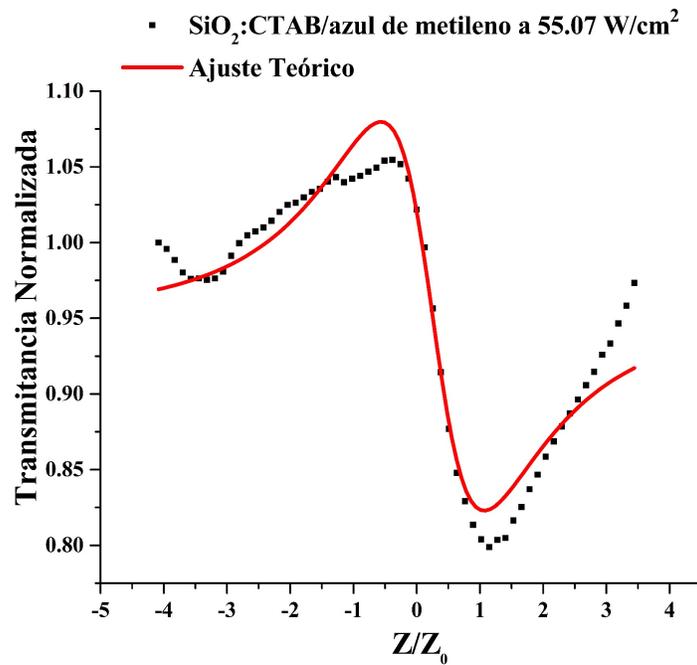


Figura 3.7.4: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 55.07 W/cm²

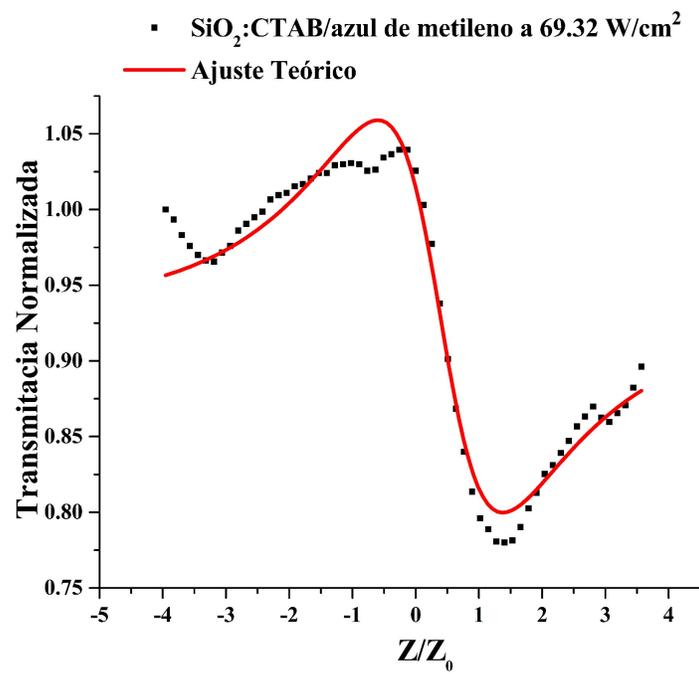


Figura 3.7.5: Medición de Z-scan en configuración de apertura cerrada para película de SiO₂:CTAB/azul de metileno y potencia de excitación de 69.32 W/cm²

Observamos que también tenemos un máximo seguido de un mínimo, por lo que el índice de refracción no lineal es positivo.

En la gráfica anterior se observa que de la misma manera que ocurrió para las gráficas de apertura abierta en SiO₂:CTAB/azul de metileno las gráficas obtenidas en esta película muestran un buen ajuste teórico.

En contraste con las gráficas obtenidas en la técnica Z-scan de apertura cerrada para la película amorfa, los datos de esta película presentaron mucha menor dispersión respecto al ajuste teórico. Una vez más insistimos en que la muestra amorfa no tenía una calidad óptica excelente y dispersaba mucha luz.

Con los datos anteriores se procedió a calcular los valores del índice de refracción no lineal para cada intensidad de excitación, los resultados se muestran en la Tabla 3.7.1.

Intensidad (W/cm ²)	Índice de refracción no lineal n_2 (cm ² /W) $\times 10^{-3}$
27.60 \pm 0.05	5.20 \pm 0.26
34.75 \pm 0.05	4.28 \pm 0.21
43.74 \pm 0.05	3.34 \pm 0.17
55.07 \pm 0.05	2.58 \pm 0.13
69.32 \pm 0.05	2.07 \pm 0.10

Tabla 3.7.1: Resultados de n_2 en películas de SiO₂:CTAB/azul de metileno a diferentes intensidades de excitación

La gráfica del índice de refracción n_2 en función de la intensidad del láser de excitación se presenta en la Figura 3.7.6, se puede ver que el índice de refracción disminuye en función de la intensidad cuando esta aumenta, de manera similar al caso de la muestra amorfa. Al aumentar la intensidad del láser el efecto no lineal va desapareciendo. A estos datos se les ajusto una curva exponencial.

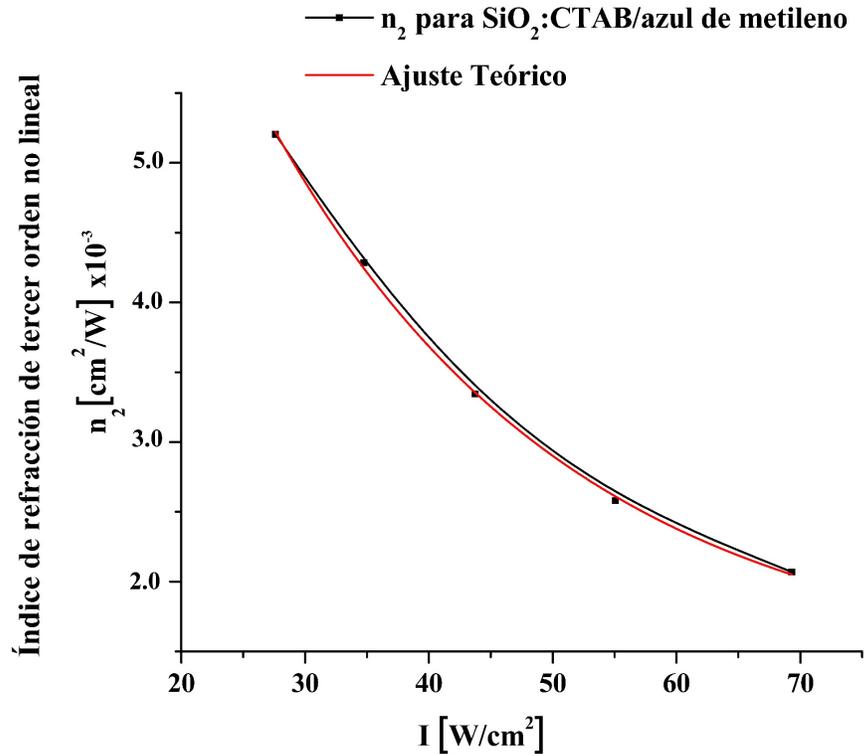


Figura 3.7.6: Evolución de n_2 en SiO_2 :CTAB/azul de metileno a diferentes intensidades de excitación

3.8 Comparación de β para las películas de azul de metileno

Con la finalidad de comparar las respuestas de las dos muestras, tanto para β como para n_2 , se presentan las Figuras 3.8.1 y 3.9.1.

Al comparar los valores del coeficiente de absorción no lineal de SiO_2 /azul de metileno y SiO_2 :CTAB/azul de metileno podemos repetir que la muestra amorfa deja pasar menos luz al colocarla, pero cada vez deja pasar más luz conforme aumenta la intensidad del láser aproximándose al valor que existe sin muestra. Para la muestra mesoestructurada al colocarla deja pasar mucha luz, pero cada vez lo deja pasar menos conforme aumenta la intensidad del láser. Los valores de β son diez veces más grandes en la muestra mesoestructurada que los de la muestra amorfa.

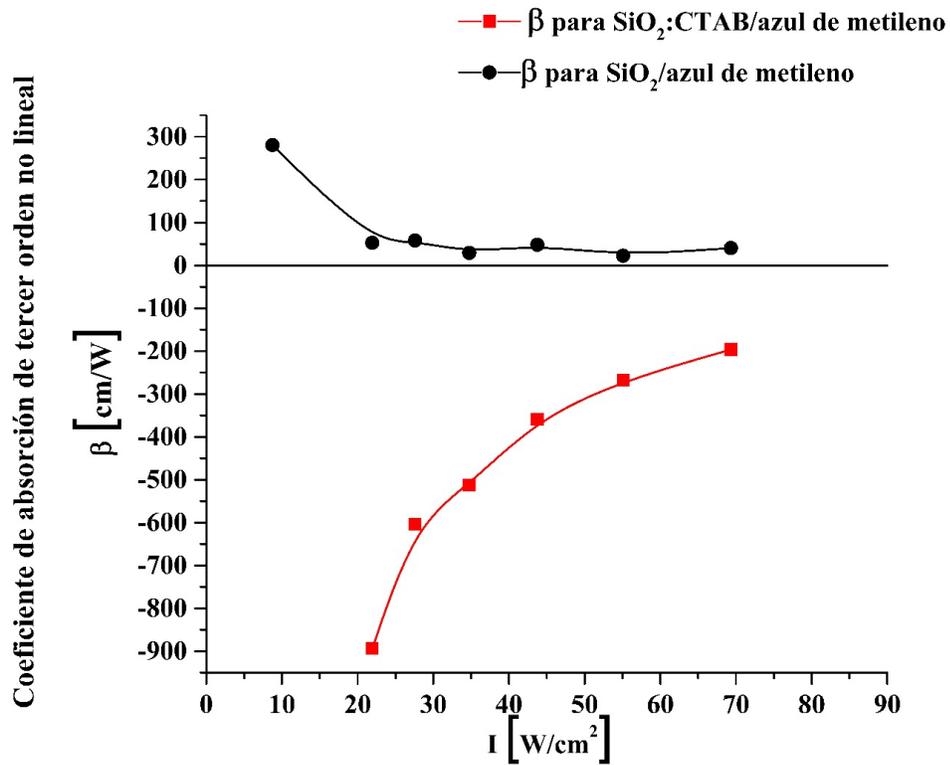


Figura 3.8.1: Comparación de β en SiO₂/azul de metileno y SiO₂:CTAB/azul de metileno a diferentes intensidades de excitación

3.9 Comparación de n_2 para las películas de azul de metileno

En la Figura 3.9.1 podemos observar lo que ya señalamos, para ambas muestras el índice de refracción decrece conforme la intensidad aumenta.

Podemos concluir en general que la mesoestructura cambia la respuesta, aunque aún no entendemos por qué ocurre este cambio.

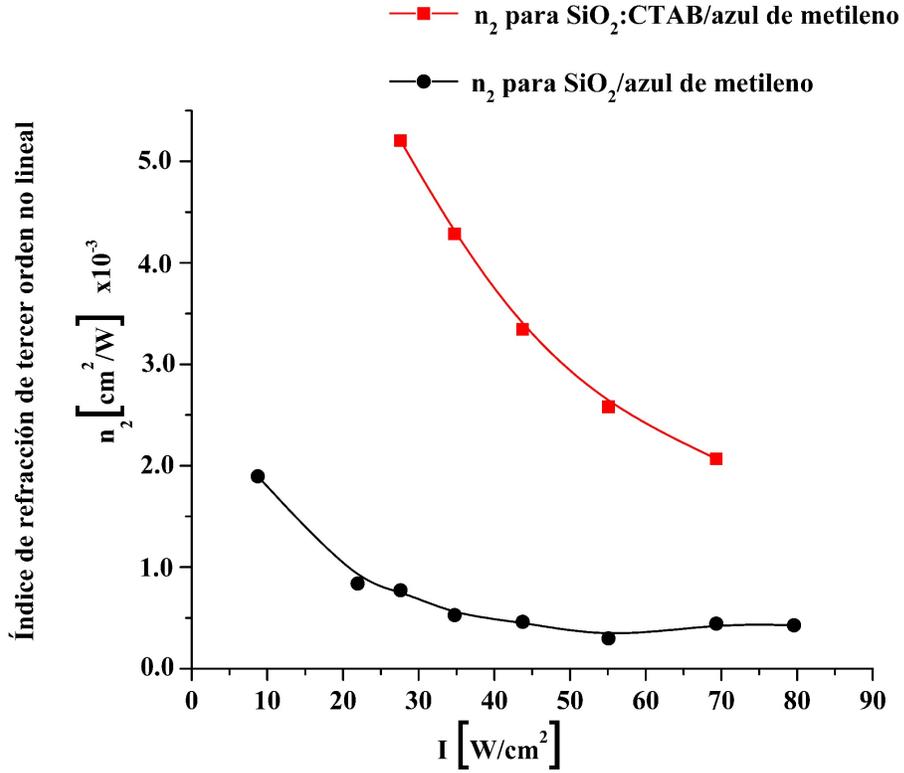


Figura 3.9.1: Comparación de n_2 en $\text{SiO}_2/\text{azul de metileno}$ y $\text{SiO}_2:\text{CTAB}/\text{azul de metileno}$ a diferentes intensidades de excitación

3.10 Comparación con PMMA

Se realizan comparaciones entre los resultados para el coeficiente de absorción no lineal del presente trabajo y los de Amrutha K. Adiyodi [7] para azul de metileno. En este trabajo se utilizó un láser Nd-YAG de una longitud de onda de $\lambda = 532\text{nm}$ con una lente de una distancia focal de 20 cm con un radio $w_0 = 36.46 \mu\text{m}$ y con intervalo de Rayleigh $z_0 = 7.42\text{mm}$ para el estudio de placas de MB/PMMA variando la concentración del colorante azul de metileno y la intensidad de entrada.

Comparación de los valores del coeficiente de absorción (β_{eff}) del colorante azul de metileno en PMMA

Concentración	$2 \times 10^{-4}\text{M}$	$1 \times 10^{-3}\text{M}$
α (cm^{-1})	4.93	9.49
L (cm)	0.11	0.09

Energía	20 μ J	30 μ J	45 μ J	16 μ J	30 μ J	45 μ J
$\beta_{eff}I_0$ (cm $^{-1}$)	19.96	15.08	14.97	22.68	28.31	20.83
β_{eff} (cm/W)	2.76×10^{-11}	1.38×10^{-11}	0.92×10^{-11}	3.92×10^{-11}	2.61×10^{-11}	1.28×10^{-11}
$Im\chi^{(3)}$ (10^{-12} esu)	16.45	8.23	5.48	23.36	15.56	7.63
I_0 (W/cm 2)	7.23×10^{11}	1.09×10^{12}	1.62×10^{12}	5.78×10^{11}	10.8×10^{11}	15.8×10^{11}

Tabla 3.10.1: Valores de β_{eff} e $Im\chi^{(3)}$ para MB/PMMA [7]

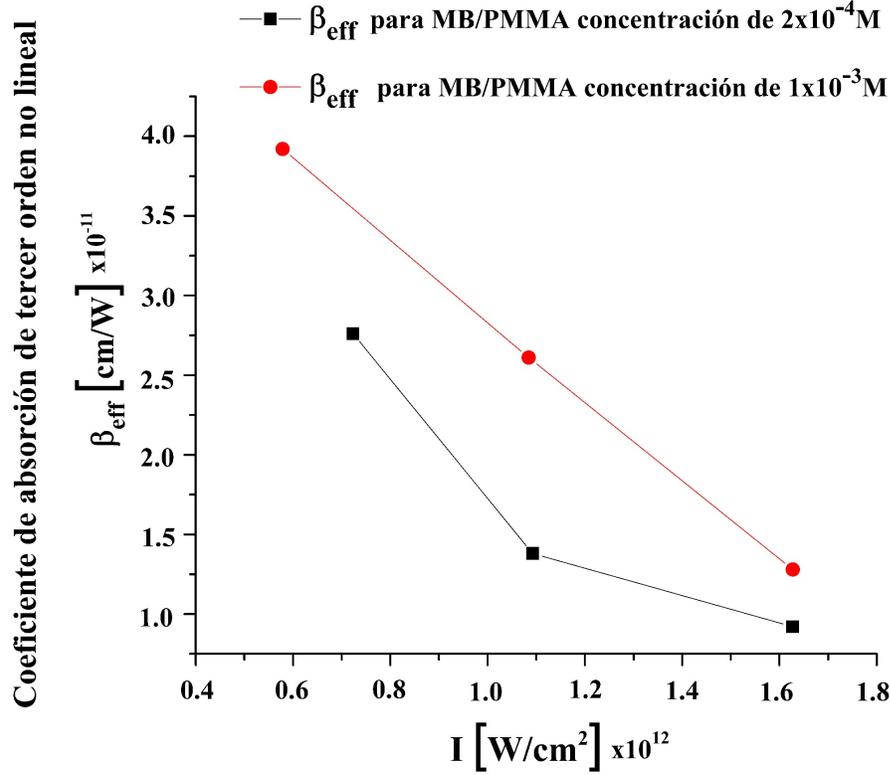


Figura 3.10.1: Comparación de la evolución β_{eff} en función de las intensidades de excitación para MB/PMMA con una variación en la concentración 2×10^{-4} y 10×10^{-4} utilizando un láser de diodo de una longitud de onda de $\lambda = 655$ nm

En este caso los valores son positivos y decrecen al aumentar la intensidad del láser. En el presente trabajo la muestra amorfa tiene un comportamiento similar. Pero los valores de β son negativos para la muestra mesoestructurada, aproximándose también a cero al aumentar la intensidad del láser. Además, la magnitud de β es muchos órdenes de magnitud mayor.

En otro trabajo de M. Khadem Sadigh M. S. Zakerhamidi [6] con la técnica Z-scan en apertura abierta con un láser de diodo de una longitud de onda de $\lambda = 655$ nm, con una potencia fija de 70 mW, con una lente de una distancia focal de 10 cm, obtuvieron valores

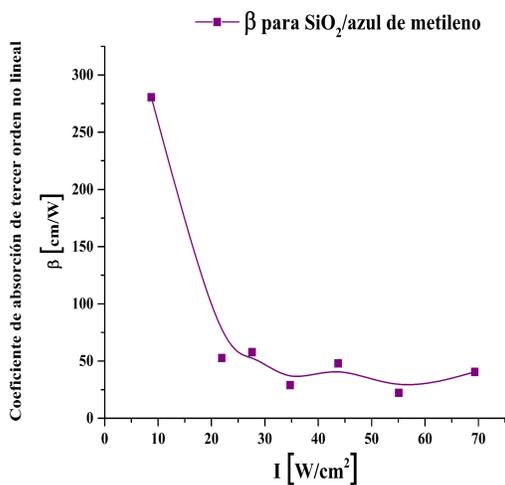
del coeficiente de absorción para el colorante azul de metileno disuelto en diferentes líquidos; en agua obtuvieron un valor de $\beta = 1.11 \times 10^{-4}$, en metanol el valor fue $\beta = 4.69 \times 10^{-5}$ y en etanol obtuvieron $\beta = 4.10 \times 10^{-5}$.

3.11 Comparación de β para las películas de azul de metileno y películas con DR1

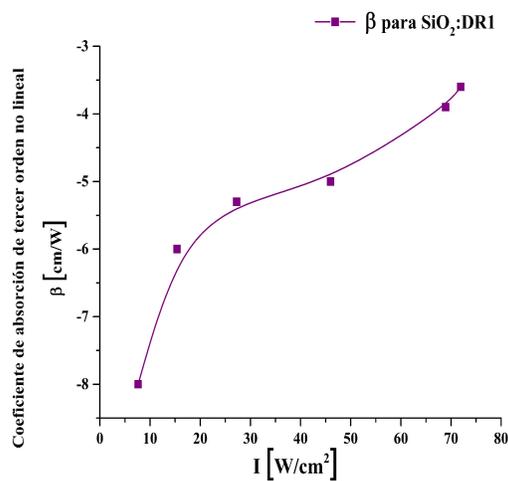
Para comparar los efectos de los colorantes azul de metileno y DR1, utilizamos los resultados de esta tesis y los de la tesis de Gerardo Salas [22]. La comparación se presenta en la Figura 3.11.0.

Para la curva de la película amorfa SiO_2 /azul de metileno, los valores de beta son positivos decrecientes tendiendo a cero al aumentar la intensidad.

De manera distinta los valores de beta son negativos y tienden a cero al aumentar la intensidad tanto en las películas amorfas de SiO_2 :DR1 como en las mesoestructuradas de SiO_2 /CTAB:DR1. Los cambios de β en las muestras de DR1 son comparables entre sí tanto en valor como en comportamiento. Esto no ocurre para el azul de metileno.



(a)



(b)

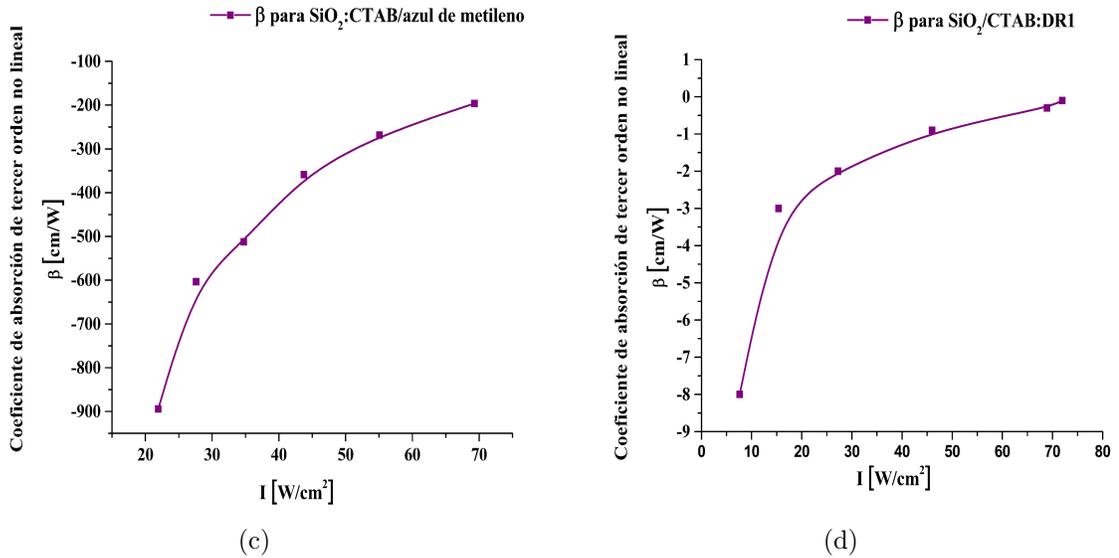


Figura 3.11.0: Comparación de β en muestras con azul de metileno y DR1 a diferentes intensidades de excitación

3.12 Comparación de n_2 para las películas de azul de metileno y películas con DR1 amorfa y mesoestructuradas

En esta Figura 3.12.1a se observa que para ambas películas de azul de metileno el índice de refracción de tercer orden es positivo decreciente. Observamos que la muestra mesoestructurada SiO₂:CTAB/azul de metileno tiene una mayor respuesta que la amorfa. En 3.12.1b se observa que en ambas muestras de DR1 el índice es negativo y se aproxima también a cero al aumentar la intensidad del láser. La respuesta de estas muestras es similar entre ellas. Podemos concluir que las repuestas ópticas de tercer orden dependen del tipo de colorante que se utilice.

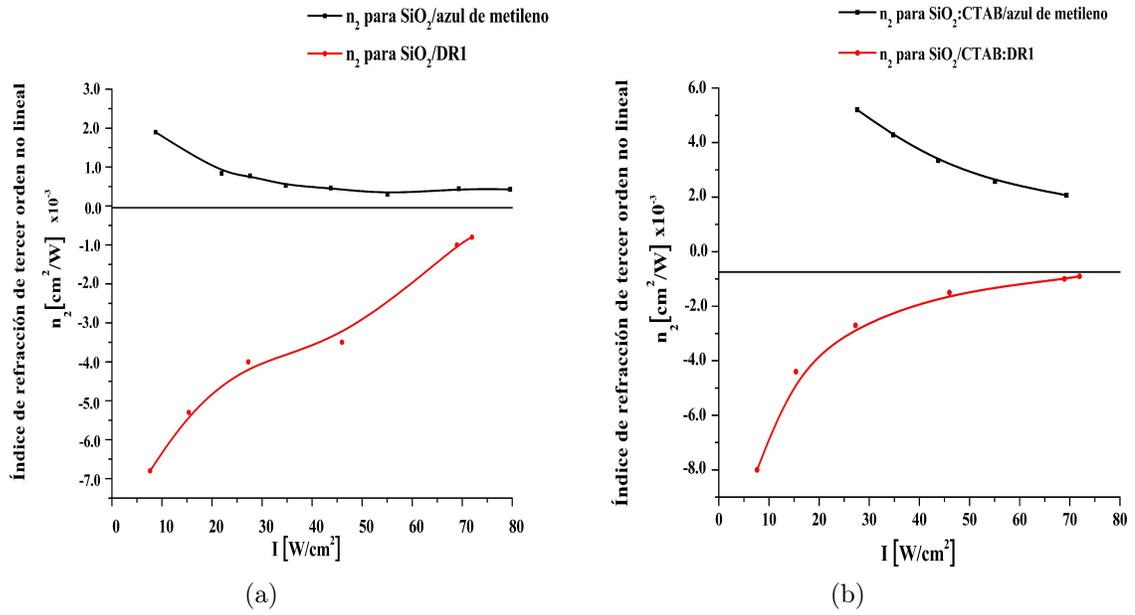


Figura 3.12.1: Comparación de n_2 para las películas con de azul de metileno y películas con DR1

Capítulo 4

Conclusiones

Los valores del coeficiente de absorción no lineal de SiO_2 /azul de metileno y de SiO_2 :CTAB/azul de metileno se comportan de manera distinta. En el primer caso inicia con valores positivos y estos decrecen acercándose a cero, en el segundo inicia con valores negativos y va acercándose a cero conforme aumenta la intensidad del láser. La película mesoestructurada tiene variaciones en β mayores que los de la película amorfa. Comparando con PMMA el comportamiento de β es positivo decreciente para las dos concentraciones, similar a lo obtenido en la muestra amorfa de este trabajo, solo que las magnitudes obtenidas son mucho mayores que en el primero. Y la muestra mesoestructurada difiere porque su comportamiento da valores negativos que crecen hacia cero.

Al comparar con muestras con DR1, se observa que la muestra mesoestructurada con azul de metileno tiene un comportamiento parecido a aquellas, partiendo de valores negativos y que se aproximan a cero al aumentar la intensidad del láser. En la muestra amorfa en cambio la variación de β es positiva decreciente.

Los cambios de β en las muestras de DR1 son comparables entre sí tanto en valor como en comportamiento. Esto no ocurre para muestras con azul de metileno.

En cuanto al índice de refracción no lineal n_2 , en ambas muestras de azul de metileno el índice decrece conforme aumenta la intensidad del láser. Observamos que la muestra mesoestructurada SiO_2 :CTAB/azul de metileno tiene una mayor respuesta que la amorfa.

En muestras con DR1 los valores del índice n_2 son negativos y crecen hacia cero para ambas muestras. En las muestras con azul de metileno n_2 es positivo para ambas muestras, y también su valor se acerca a cero al aumentar la intensidad del láser.

Podemos concluir en general que la mesoestructura cambia la respuesta en ambos colorantes, aunque aún no entendemos por qué ocurre este cambio.

Y concluimos también que las respuestas ópticas de tercer orden dependen del tipo de colorante que se utilice.

Anexo A

Obtención de incertidumbres

Para tener la incertidumbre de nuestros parámetros, procedimos a obtener evidencia experimental, más que hacer una diferenciación de las fórmulas.

La figura A.1 contiene, como ejemplo, seis repeticiones de mediciones de apertura abierta para una misma intensidad. Nos da una idea de la reproducibilidad del experimento.

Tomando las curvas extremas, que correspondieron a los barridos 3 y 5, ilustrados en la Figura A.1, se obtuvo que en la posición del máximo $z = 58$, la mayor diferencia en la transmitancia, dividida entre la intensidad máxima nos da 0.084, es decir que el máximo tiene una variación de $\pm 4\%$. Esa es la incertidumbre experimental de la transmitancia, que al hacer el ajuste con el modelo teórico podemos propagar como incertidumbre en β . De la misma manera se procedió para la incertidumbre en n_2 .

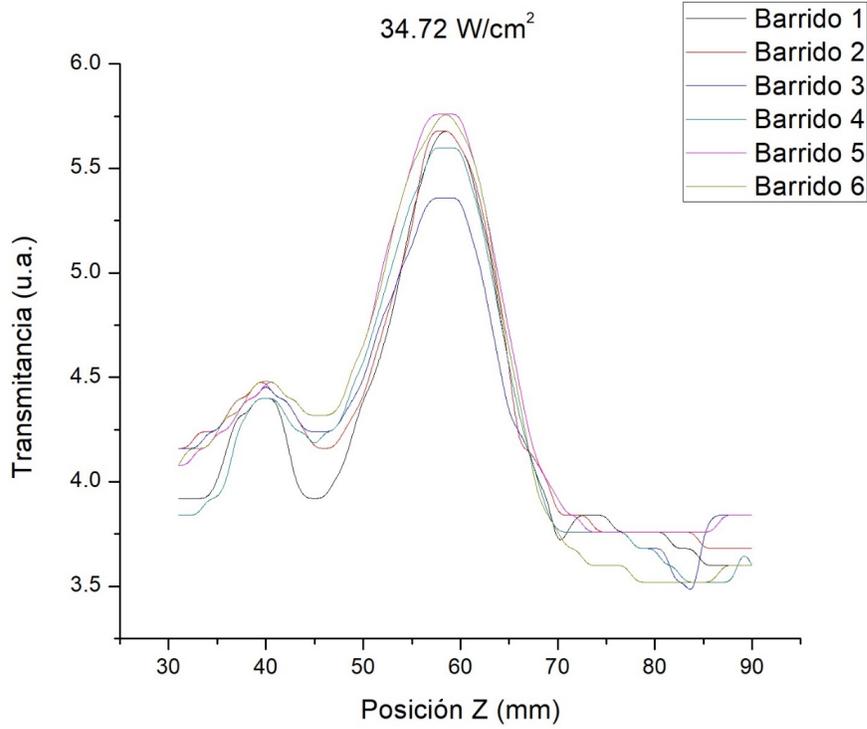


Figura A.1: Resultados de seis barridos para apertura abierta, manteniendo fijas todas las condiciones del experimento

Aún más, el promedio m de las curvas de la figura A.2 es otra curva que en el máximo equidista de estas dos curvas, la diferencia con la superior es $C1 - m = d = 0.04$. La diferencia para la curva inferior $C2$ será $C2 - m = -d$. La incertidumbre será entonces la desviación estándar s :

$$s = \sqrt{\left(\frac{1}{n}\right) \left((C1 - m)^2 + (C2 - m)^2 \right)}$$

Con $n = 2$ pues en este caso sólo estamos considerando las dos curvas extremas. Si consideramos las otra cuatro, s resultará aún menor. Por lo tanto

$$s = \sqrt{\left(\frac{1}{2}\right) \left((d)^2 + (-d)^2 \right)} = d = 0.04$$

Es decir, $s = \pm 4\%$.

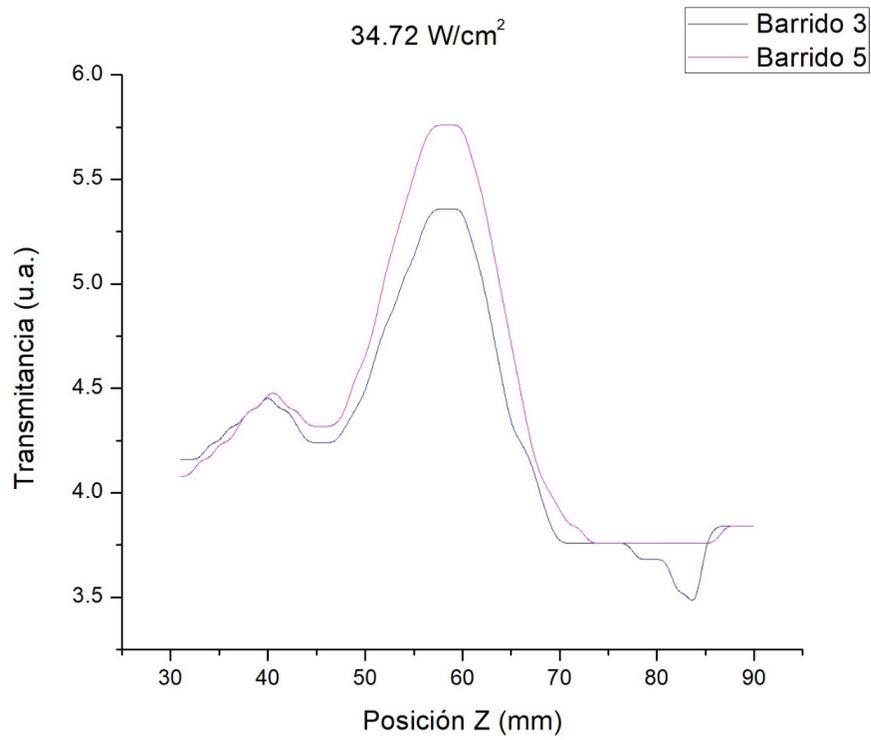


Figura A.2: De los datos de la Figura A.1, curvas extremas de los barridos realizados en apertura abierta

Bibliografía

- [1] T. H. Maiman, R. H. Hoskins, I. J. d'Haenens, C. K. Asawa, and V. Evtuhov. Stimulated Optical Emission in Fluorescent Solids. *Phys Rev*, (123):1145–1150, 1961.
- [2] P. Franken, A. Hill, C. Peters, and G. Weinreich. Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4), 1961.
- [3] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, New York, 1991.
- [4] Shubhrajyotsna Aithal and Sreeramana Aithal. *Nonlinear Optical Characterization of Dye-doped Polymer Films for Optical Limiting and Optical Phase Conjugation*. Srinivas, first edition, 2018.
- [5] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland. High-sensitivity, Single-beam n_2 Measurements. *Optics letters*, 14(17):955–957, 1989.
- [6] M. K. Sadigh and M. S. Zakerhamidi. A comparative study of media polarity effects on the linear and third-order nonlinear optical responses of thiazine dyes. *Canadian Journal of Physics*, 96(3):337–342, 2018.
- [7] A. K. Adiyodi. *Synthesis and spectroscopic studies of doped PVA and PMMA polymer hosts*. 2009.
- [8] V. S. Sukumaran and A. Ramalingam. Spectral and nonlinear studies of night blue dye. *Physics Letters A*, 359(5):467–470, 2006.

- [9] H. S. Nalwa and S. Miyata, editors. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*. CRC Press, 1997.
- [10] P. E. Powers. *Fundamentals of Nonlinear Optics*. CRC Press, 2011.
- [11] H. Guangsheng. *Nonlinear Optics and Photonics*. Oxford University Press, 2015.
- [12] M. Thalhammer and A. Penzkofer. Nonlinear Susceptibilities by Non-Phase Matched Third-Harmonic Generation. *Appl. Phys. B*, (32):137–143, 1983.
- [13] M. Sheik-Bahae and P. M. Hasselbeck. *Handbook of Optics*, volume 4. 2000.
- [14] R. L. Sutherland. *Handbook of nonlinear optics*. Marcel Dekker, 1996.
- [15] S. Zongo. Nonlinear Optical properties of natural dyes based on optical resonance. Master’s thesis, Universidad de Western Cape, 2012. Universidad de Western Cape. Cape Town.
- [16] J. E. Cantle, editor. *Atomic Absorption Spectrometry*. Elsevier Scientific Publishing Company, 1986.
- [17] M. Sheik-Bahae, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, and E. W. Van Stryland. Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 26(4):760–769, April 1990.
- [18] D. Weaire, B. S. Wherrett, D. A. B. Miller, and S. D. Smith. Effect of low-power nonlinear refraction on laser-beam propagation in insb. *Opt. Lett.*, 4(10):331–333, Oct 1979.
- [19] M. Sheik-Bahae and E. W. Van Stryland. *Z-Scan Measurements of Optical Nonlinearities*. Marcel Dekker, 1998.
- [20] G. Mercado Vazquez. *Automatizacion de la tecnica de Z-scan y su aplicacion al estudio del indice de refraccion no lineal y el coeficiente de absorcion de tercer orden en peliculas de PMMA contaminadas con DR1*. 2015. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM.

- [21] L. A. Ixta. Estudio de porfirina mediante tecnicas espectroscopicas no lineales. Master's thesis, 2009. Centro de Investigaciones en Optica. Leon, Guanajuato; Mexico.
- [22] G. Salas Gamez. *Estudio del indice de refraccion no lineal y coeficiente de absorcion de tercer orden en peliculas amorfas de SiO₂:DR1 y mesoestructuradas de SiO₂/CTAB:DR1 mediante la tecnica Z-scan en funcion de la potencia de excitacion.* 2016. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ciencias, UNAM.