

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
MORELOS

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERIA
Y CIENCIAS APLICADAS

MODELO DE ENLACE DE
HIPERPOLARIZABILIDAD SIMPLIFICADO
(SBHM) PARA CÁLCULOS DE LA
GENERACIÓN DE ARMÓNICOS EN
FENÓMENOS NO LINEALES DE SEGUNDO
Y TERCER ORDEN

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
**LICENCIADO EN TECNOLOGÍA CON
ÁREA TERMINAL EN FÍSICA
APLICADA**

PRESENTA:

DAMIÁN ZÚÑIGA AVELAR

DIRECTOR DE TESIS:

DR. ADALBERTO ALEJO MOLINA

CUERNAVACA, MORELOS, MÉXICO 2022



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE MORELOS



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS



Control Escolar de Licenciatura

VOTOS DE APROBATORIOS

Secretaria ejecutiva del Instituto de Investigación en Ciencias Básicas Aplicadas de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos.
P r e s e n t e .

Por medio de la presente le informamos que después de revisar la versión escrita de la tesis que realizó el C. **ZUÑIGA AVELAR DAMIAN** con número de matrícula **20144007887** cuyo título es:

“MODELO DE ENLACE DE HIPERPOLARIZABILIDAD SIMPLIFICADO (SBHM) PARA CÁLCULOS DE LA GENERACIÓN DE ARMÓNICOS EN FENÓMENOS NO LINEALES DE SEGUNDO Y TERCER ORDEN”

Consideramos que **SI** reúne los méritos que son necesarios para continuar los trámites para obtener el título de **Licenciado en Tecnología Área Terminal en Física Aplicada**.

Cuernavaca, Mor a 12 de abril del 2021

Atentamente
Por una universidad culta

Se adiciona página con la e-firma UAEM de los siguientes:

DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR
DR. OMAR PALILLERO SANDOVAL
DR. ADALBERTO ALEJO MOLINA
DR. J. JESÚS ESCOBEDO ALATORRE
DR. MIGUEL ÁNGEL BASURTO PENSADO

PRESIDENTE
SECRETARIO
VOCAL
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE

Se expide el presente documento firmado electrónicamente de conformidad con el ACUERDO GENERAL PARA LA CONTINUIDAD DEL FUNCIONAMIENTO DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS DURANTE LA EMERGENCIA SANITARIA PROVOCADA POR EL VIRUS SARS-COV2 (COVID-19) emitido el 27 de abril del 2020.

El presente documento cuenta con la firma electrónica UAEM del funcionario universitario competente, amparada por un certificado vigente a la fecha de su elaboración y es válido de conformidad con los LINEAMIENTOS EN MATERIA DE FIRMA ELECTRÓNICA PARA LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ESTADO DE MORELOS emitidos el 13 de noviembre del 2019 mediante circular No. 32.

Sello electrónico

PEDRO ANTONIO MARQUEZ AGUILAR | Fecha:2021-04-14 10:15:50 | Firmante

wURRHc4qqbkbpP+ijRykhREH0ptYAK1Tvk6Zm5HyD717bmy+YwiLGNcx6CCqGP4v84WFxASNBNDdyxb6fLAZ1fldtG3O8lskl+ZZLYUtXYxAGUAXLBMEcdr5DOeJ+73exbrt6eY
ugynWa9A5UhXvjzVQ43NZmOyli4xI+ulsBpV/TlrkOhulx3cKkgmpomW7kUVYT6FtipuAKn5GUuBTTgjSRMlukkNQzE7Kz00VFzq0pUF2zqYr74f0JZM3dAUhOQvNYJ7RWJlsj+6CN
y15/5VUauWDTiaKDAHMAEdZv4Qa/vfJIAD/+2iZqyK6jLHr/+kv4jdn5QjFEAbdGLKDYA==

ADALBERTO ALEJO MOLINA | Fecha:2021-04-14 11:15:23 | Firmante

R9vCEYAZaKUmyp+foWrCynzPS6kJAsjxl7ope36v73Qd/JVJHgedWpa68OCMDGt+5OL6l+DgG1Rf2rMX35BF0c9dVe8OsRSejDQsI0AN3+0nXuM3drGTjSfGv96X40cG4rzdUc
ZP0eYFFGbV/LJS9op45akaVEg60TShS2nUKoysuH69N0tM/4PQ3pYVOj6Oagq8VCbyTXrjvbloMUxBallNMnvFb3AK4E4088LePq4E0Jy4Q7Qb76HCal3VnMul5827Tsgal9dgmVZ
PsPM1QyMVQjVeAbsAG792KcaOdjLZshL0VfJAfr7L/R6O+itiNUivp+V2WklC+D//n6YobSQ==

J JESUS ESCOBEDO ALATORRE | Fecha:2021-04-14 13:34:00 | Firmante

H79AFXgeUjP3Exfbo/s/ItalKIETibZBSL/Pb6txz3ofaxo1xxGPvZAsfBQlogiPv3a8MckPctXR9RviXMAJ0NHeebiGxe2ScppHBjrAmkBgjSCJ9MWZ4QuBxy+DiQz2GSEXxnyA2
VWrlLV6QS/C9mvmwt0OFbeSKiYZ14DHBRY0OSTIII3zoag1Dg9Lrid/Ae6Nuvq9bEU5hkV0Qli/d+HClcxbePMxniMq79XXzVFnmMD5KvFLNsw46OSbWhUPFNsz/iptgdQVANwlc
bgVEIw/mOCC9fNIHymaKHHAKX8qUE0WHBNd1NgZ+nK6mDL9BBisIqR0U3F179OQ==

OMAR PALILLERO SANDOVAL | Fecha:2021-04-16 13:04:01 | Firmante

xwWDGgXbf3JK6mcwekoUVFXjtUdLth7saNhpQLKcXAfSzhCQOSnw7VRWzVockHArIvv4XZsnM6Bd25y9h6Zjtou6TQtAEVfSxNp6p/aGDrOC8ucKaCH2NH8e5WiwFpW1PB5+
fNC/EFf73IRQ/mVlg5QpfWz/4ys9IEywcqWkJVnIVJcaHmEChh/v+ek+LhBw4xkslWArf8a6h2cGH27poiRcd4ryOPGnk/tuhhO7PDNWe+NajitKrhN8e4bWBkHj465A4jKK9MhN1838
H38xvUINJ2Bxp2eXIOB+4Zx3KsAXy/5NPAJQFvCgDZu64IJURubuHMBiq61ZywnL7e0xg==

MIGUEL ANGEL BASURTO PENSADO | Fecha:2021-04-16 14:34:49 | Firmante

uJfzX49G1lgHn8imWS08aSO2Qture4ZBSVKJts4pjhFp2zJJmCKs1OjSHCqPjCfOgRQd3CeihdJp6sW++Ko/q0bbdPRS+yKxrT6r2g7/aJlaAIGl8gAZs4Uu4rX9M0jLzDnVggppWO
HeA521iLeoivHpJyvDzwoZ8tUnieCdKkZHIoc1GMe+KxbBhXsp1okNF9/EzdGMWcj0gn4IIPq0abfcesYgqydmSJKhHxVOizNKO459M/8SUBO9iIhAORGCtjwRVM5nvUew3+bZj3
ZxhamS3ECQsDnMs404gOq+KwGpU6g4JFmBJonqe0QgGKpsqXJj246WHnXr2y8Cd4oImg==

Puede verificar la autenticidad del documento en la siguiente dirección electrónica o
escaneando el código QR ingresando la siguiente clave:



S8ubke

<https://efirma.uaem.mx/noRepudio/9uf7U80bjGNjXp0Lrz5WXJldlwj4B4J>

AGRADECIMIENTOS

En estas líneas quiero agradecer a todas las personas que hicieron posible esta investigación y que de alguna manera estuvieron conmigo en los momentos difíciles, alegres, y tristes. Estas palabras son para ustedes.

Quiero agradecer en primer lugar al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México) que ha hecho posible la realización del trabajo presentado en esta memoria de tesis con el apoyo otorgado mediante el proyecto “Theoretical Description of Nonlinear Optical Interactions for Surfaces and Bulk, Using Simplified Bond-Hyperpolarizability Model and Group Theory” (CB-2015-01/254617). Gracias por la ayuda y confianza depositada.

A mis padres por todo su amor, comprensión y apoyo pero sobre todo gracias infinitas por la paciencia que me han tenido. No tengo palabras para agradecerles las incontables veces que me brindaron su apoyo en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida, unas buenas, otras malas, otras locas. Gracias por darme la libertad de desenvolverme como ser humano.

De manera especial al Dr. Adalberto Alejo Molina, director de esta tesis, por su paciencia, sus aportaciones científicas y comentarios, de su apoyo en la estancia de investigación así como las participaciones en los congresos para la realización de esta tesis y sobre todo del tiempo extraído de sus obligaciones para la corrección de esta tesis.

A mis hermanos por llenarme de alegría día tras día, por todos los consejos brindados, por compartir horas de su vida en gustos que tenemos en común, películas, series, música y mucho basketball, por las peleas, los gritos, los ejemplos de vida y por estar conmigo cuando nadie más lo estuvo.

A mis amigos. Con todos los que compartí dentro y fuera de las aulas y canchas de la universidad. A los que conocí haciendo música. Aquellos amigos de la universidad, que se convierten en amigos de vida y aquellos que serán mis colegas, gracias por todo su apoyo y diversión.

Para mis compañeros de grupo, tengo sólo palabras de agradecimiento, especialmente por aquellos momentos en los que pude ser inferior a sus expectativas: ha sido un camino largo y duro en el que, algunas veces, la fijación por lograr tus objetivos te hace olvidar la importancia del contacto humano. Sin embargo, como en todas las actividades de la vida, siempre al final hay algunos criterios que te permiten priorizar.

No es fácil llegar a la meta de algo para eso se necesita deseo, dedicación y lucha para lograr las cosas, pero sobre todo el apoyo recibido de muchas personas. Para ellas van dedicadas estas palabras de agradecimiento.

DEDICATORIAS

Esta tesis está dedicada en memoria de mi padre Damián Zúñiga Carbajal quien dio todo hasta el último momento por sus hijos, a quien recuerdo con mucho cariño y admiración a pesar del tiempo ya transcurrido, gracias a el pude llegar a convertirme en una persona de valores y principios. Apuesto que estaría orgulloso de ver los logros de cada uno de sus hijos. En donde quiera que estes, en lo que sea que tu materia y energía se haya transformado, siempre estarás en mis pensamientos y en cada uno de los logros por venir.

A mi madre Mirna Aurora, mi pilar a quien le debo todo, la que nos dio fuerza y saco adelante siempre costara lo que costara, quien soporto mi carácter fuerte y a pesar de ello me siguió dando amor, sin ella este logro no hubiera sido posible, infinitas gracias por todo tu apoyo, consejos y sacrificios, gracias por nunca dejar de creer en mi, te amo con todo mi ser.

A mis hermanos Iveth, Oscar y Dazaher aunque en la mayoría de las veces parece que estuviéramos en una batalla, hay momentos en los que la guerra cesa y nos unimos para lograr nuestros objetivos. Gracias por no solo ayudarme a salir, sino por todos los bonitos momentos que hemos pasamos juntos.

A mis amigas Brigett y Ariadna por su amistad durante la carrera, gracias por su consejos, apoyo, regaños, momentos de estudio y locuras, juntos fuimos el mejor equipo y los únicos que nos entendíamos.

A mis amigos que he hecho en la universidad: Moni tan buena persona que me daba de comer, Dani por su sincera amistad, Fani por esas piezas de baile e Israel por sus consejos regaños y hacerme reír. A todos ellos por de una u otra forma siempre estar ahí, para compartir cualquier tipo de aventura.

RESUMEN

En el presente trabajo se hacen cálculos teóricos utilizando el Modelo de Enlace de Hiperpolarizabilidad Simplificado o Simplified Bond Hiperpolarizability Model (SBHM), por sus siglas en inglés. Este modelo permite describir, analizar y simplificar algunos de los objetos más estudiados de los fenómenos no-lineales de segundo y tercer orden tales como son la generación de segundo armónico, en superficies cristalinas y/o en el bulto, donde en general se puede calcular la polarización lineal y no lineal.

El análisis con el SBHM nos proporciona una forma relativamente sencilla y muy completa de representar los datos de anisotropía de SHG (Generación Segundo Armónico), así como extraer de manera intuitiva parte de la física previamente inaccesible (debido a la complejidad matemática asociada que oscurecía la interpretación directa) de este fenómeno, proporcionando específicamente evidencia directa de la absorción y permitiéndose determinar los ángulos efectivos de incidencia y observación. Se dan ejemplos específicos del modelo SBHM para la generación de segundo armónico en la superficie y en el bulto; y además para la generación de tercer armónico en el bulto, para las direcciones específicas del Silicio (111) y (001), donde los anteriores números se refieren a las posiciones atómicas en las celdas unitarias cúbicas empleado un sistema de coordenadas x , y , z .

Por último, el aporte original de esta tesis es el cálculo utilizando SBHM de la contribución cuadrupolar, fenómeno no-lineal de tercer orden, a la generación de segundo armónico por el bulto en un cristal centrosimétrico (el cual no tiene contribución dipolar sobre el bulto). Nuestro hallazgo es que en general, no es posible separar esta contribución cuadrupolar de la señal dada por la superficie del total del segundo armónico.

Palabras clave: óptica no lineal, hiperpolarización, generación de armónico, contribución cuadrupolar, silicio, susceptibilidad.

SUMMARY

The present work was based on the calculations made using the Simplified Bond Hyperpolarizability Model (SBHM). This model can describe, analyze and simplify some of the most studied objects of non-linear second and third order phenomena such as the second harmonic generation, on crystalline surfaces and/or in the bulk, where in general the linear and nonlinear polarization can be calculated.

The analysis with the SBHM provides us with a relatively simple and very complete way of representing the anisotropy data of SHG (Second Harmonic Generation), as well as intuitively extracting part of the previously inaccessible physics (due to the associated mathematical complexity that obscured the direct interpretation) of this phenomenon, specifically providing direct evidence of absorption and allowing to determine the effective angles of incidence and observation. Specific examples of the SBHM model are given for the generation of second harmonics on the surface and in the bulk; and also for the generation of third harmonic in the bulk, for the specific directions of Silicon (111) and (001), where the above numbers refer to the atomic positions in the cubic unit cells using an x,y,z coordinate system.

Finally, the original contribution of this thesis is the calculation using SBHM of the quadrupole contribution, a non-linear phenomenon of the third order, to the generation of the second harmonic by the bulk in a centrosymmetric crystal (which has no dipole contribution on the bulk). Our finding is that in general, it is not possible to separate this quadrupole contribution from the signal given by the total surface area of the second harmonic.

Keywords: nonlinear optics, hyperpolarizability, harmonic generation, polarization quadrupolar contribution, silicon, susceptibility.

ÍNDICE GENERAL

Resumen	I
Summary	II
Índice de figuras	IV
Índice de tablas	V
1. Introducción	1
1.1. Problemática	3
1.2. Hipótesis	4
1.3. Objetivos	4
1.4. Justificación	5
2. Marco teórico	6
3. Metodología	10
3.1. Fenómenos no-lineales de segundo orden	10
3.2. Simetrías en medios que presentan fenómenos de tipo $\chi^{(2)}$	12
3.3. Generación de segundo armónico	14
3.4. Generación de segundo armónico en superficies	22
3.5. Fenómenos no-lineales de tercer orden	24
3.6. Generación de tercer armónico en el bulto	26
3.7. Generación de segundo armónico en el bulto EFISH	29
4. Resultados	33
4.1. Generación de segundo armónico en el bulto por Gradiente	33
4.1.1. Contribución cuadrupolar a la generación de segundo armónico (SHG) por SBHM	33
5. Conclusiones	38

Índice de figuras

1.	Longitud de onda obtenida mediante un espectrómetro (Gómez, 2008)	15
2.	Esquema de los enlaces utilizados en los cálculos. (Powell et al., 2002)	16
3.	Elementos tetraédricos que representan las facetas (a)Si (001) (b)Si (111), Alejo A. 2014	20
4.	Orientación del enlace según la superficie para Si: (a)(001) y (b)(111), Alejo A. 2014.	22

Índice de tablas

1. Fenómenos no lineales de segundo orden y su descripción en niveles de energía . . . 11
2. Fenómenos no lineales de tercer orden y su descripción en niveles energéticos. . . 25

1. Introducción

Aún en el presente, cuando se menciona la palabra “óptica”, la mayoría de las personas la relacionan con lentes o sistemas ópticos relacionados con estos, como lo son: cámaras, telescopios o microscopios. En particular, este campo de la óptica es conocido como diseño óptico o instrumentación, sin embargo la óptica actual abarca mucho más que lentes. Con el descubrimiento del láser a principios de los años sesentas del siglo pasado, los científicos contaron con fuentes de luz mucho más intensas y con propiedades de coherencia que no existían anteriormente. En esa misma década, se empezó a desarrollar una nueva área de la óptica que investiga el comportamiento de la materia que es sujeta a haces intensos de luz, naciendo así la óptica no lineal. Dicha área trata sobre los materiales cuya respuesta es no lineal respecto a la intensidad de la luz que incide sobre ellos ([Gordon et al., 1955](#)).

El láser fue descrito como una herramienta buscando un problema que resolver. La lista de aplicaciones que ha encontrado desde entonces es inmensa y es debida a sus características únicas de alta direccionalidad, capacidad de enfocamiento, monocromaticidad y coherencia, que son, por mucho, superiores a las de la luz de fuentes ordinarias. La búsqueda de fuentes que emitan en diferentes longitudes de onda con las propiedades de la luz láser es un asunto de interés por diversas razones. En particular, los láseres con longitudes de onda corta en la región verde – azul encuentran hoy día aplicaciones tecnológicas y de investigación básica importantes. A continuación tenemos algunos ejemplos:

- **Enfriamiento de átomos.** Debido a que la luz es capaz de transferir cantidad de movimiento, es posible usar láseres para reducir la velocidad de los átomos y obtener temperaturas del orden de los microkelvin y posteriormente, por enfriamiento evaporativo, reducirla aún más hasta el orden de los nanokelvin. Un átomo que se desplaza contrapropagándose a un haz absorbe luz sólo si ésta se encuentra sintonizada ligeramente por debajo de la frecuencia de resonancia, para tomar en cuenta el efecto Doppler. Algunos de los átomos con los que se trabaja requieren de longitudes de onda en el rango de 300 – 500nm, es decir, desde ultravioleta hasta verde, pasando por el azul ([Beverini et al., 1996](#)).
- **Aplicaciones biotecnológicas.** Otra aplicación importante de los láseres de longitudes de onda cortas en el visible se encuentra en la técnica llamada citometría de flujo, que se utiliza para contar o medir células con cierta característica a medida que son obligadas a moverse hacia un detector. Las células con la propiedad que se desea estudiar son marcadas con partículas fluorescentes (fluoróforos) que son excitadas por medio de un haz con la frecuencia adecuada para hacerlas brillar y así ser detectadas. En particular, esta técnica se usa para determinar la secuencia de los cuatro nucleótidos del ADN ([Trainor, 1990](#)).
- **Aplicaciones médicas.** Láseres con longitudes de onda en el rojo y en el azul son utilizados en tratamientos contra tumores en una técnica de mínima invasión conocida como terapia fotodinámica o PDT (photodynamic therapy). Los medicamentos administrados a los pacientes atacan al tejido maligno sin causar daño al tejido sano circundante, y sólo se activan cuando son iluminados por una longitud de onda específica de luz láser (por ejemplo, 630nm). Los láseres de longitud de onda de 450nm (típicamente azules), se utilizan para detectar por fluorescencia a los marcadores utilizados para localizar tejidos malignos, mientras que el láser rojo se utiliza como fotosensibilizador para activar los fármacos contra el cáncer, los cuales, al igual que los marcadores fluorescentes, se acumu-

lan en el tumor ([Arias et al., 2007](#)).

Podemos identificar al menos dos líneas de investigación en las que se ha procedido para obtener fuentes de luz azul: a) por conversión no lineal de la frecuencia (Generación de Segundo Armónico o SHG por sus siglas en inglés, Generación de Tercer Armónico o THG y Generación de Suma de Frecuencias o SFG), b) por fabricación de semiconductores apropiados. En el SHG se utiliza un láser infrarrojo de la longitud de onda adecuada que se hace pasar a través de un medio no lineal y a la salida de éste se obtiene una longitud de onda de 450nm (azul). En la generación por suma de frecuencias, dos haces infrarrojos de frecuencias ω_1 y ω_2 se combinan dentro del cristal para producir un haz a la frecuencia $\omega_1 + \omega_2$. La forma más simple en que puede obtenerse longitud de onda a 450nm por generación de segundo armónico es iluminando directamente (extracavidad) un cristal no lineal con un haz láser intenso del doble de la longitud de onda de la que se desea obtener. Así, por ejemplo, la línea de emisión de 825 nm de un láser de Ti:Zafiro pulsado puede producir azul – violáceo a 412.5 nm si se observan las condiciones de amarre de fases debidas. En principio podría pensarse en elegir cualquier fuente infrarroja de la longitud de onda adecuada y cualquier material no lineal, pero no cualquier combinación de estos produce una conversión eficiente. El cuasiamarje de fases (QPM) en materiales periódicamente polarizados amplía las posibilidades de generación de segundo armónico. Así por ejemplo, se puede obtener azul a 473 nm en niobato de litio periódicamente polarizado (PPLN) a partir de 946 nm de un láser de neodimio en granate de itrio y aluminio (Nd:YAG) ([Pruneri et al., 1995](#)). Con SFG también se generan longitudes de onda cortas. Puede obtenerse verde a 589 nm en modo continuo (cw) mezclando 1064 nm de un Nd:YAG con 1319 nm de un segundo Nd:YAG en niobato de litio ([Moosmüller and Vance, 1997](#)).

La óptica no lineal se ocupa del estudio de los fenómenos que ocurren como resultado de la interacción de campos electromagnéticos intensos con algún medio material. Un campo intenso aplicado puede producir una respuesta del medio no proporcional a la intensidad de aquél. Por ejemplo, la generación de segundo armónico se produce como consecuencia de una respuesta cuadrática de las oscilaciones atómicas del material. Cuando una o más ondas electromagnéticas inciden sobre el medio, los campos eléctricos interactúan con los electrones y los hacen oscilar. Estos electrones dan lugar a polarizaciones oscilantes que, a su vez, reemiten otras ondas electromagnéticas. Las frecuencias resultantes son, en principio, todas las posibles combinaciones de sumas y diferencias de las frecuencias aplicadas y generadas en el material.

1.1. Problemática

El presente trabajo pretende responder y aportar información a la comunidad que trabaja en este campo en relación a la utilización del modelo de enlace de hiperpolarizabilidad simplificado (SBHM) como herramienta para hacer cálculos más simples de la generación de armónicos en fenómenos no lineales y así tener otro punto de vista por donde abordar el tema.

El tema de investigación planteado busca la relación entre las siguientes variables: 1) la comparación del resultado de cálculos hechos por SBHM de diferentes fenómenos ópticos y, 2) su impacto en la simplificación al usar este método. Los antecedentes descritos en los siguientes párrafos y la investigación en torno a fenómenos de segundo y tercer orden dan sustento al planteamiento del problema de la presente investigación. Los estudiantes actuales son los ciudadanos del mañana; los estudiantes de hoy enfrentarán, al concluir su preparación académica, ambientes diversos, competitivos y demandantes por lo cual siempre se trata de dejar e innovar herramientas que ayuden a la formación de estos.

1.2. Hipótesis

El modelo de enlace de hiperpolarizabilidad simplificado (SBHM) describe de manera adecuada la generación de armónicos en cristales en el bulto del cristal y en la superficie siempre y cuando tenga bajos índices de Miller, los cálculos en este modelo son relativamente más simples y existen menos parámetros libres lo cual es una gran ventaja al analizar fenómenos no-lineales de segundo y tercer orden.

1.3. Objetivos

Objetivo general:

- Aplicar el SBHM para obtener cálculos específicos de fenómenos no-lineales como: generación de segundo armónico, generación de tercer armónico, EFISH y gradiente.

Objetivos específicos:

- Determinar mediante SBHM los tensores de susceptibilidad para dichos fenómenos.
- Comparar entre sí los tensores resultantes que describen la susceptibilidad en los casos de segundo armónico en la superficie EFISH y la contribución cuadrupolar del gradiente, para las direcciones específicas (111) y (001) en silicio.

1.4. Justificación

En general distintos fenómenos no-lineales están presentes en un mismo medio activo, para algunas aplicaciones específicas es de interés poder separar las diferentes contribuciones de estos fenómenos no-lineales, en el caso de la generación de segundo armónico existe una contribución de la superficie, del bulto (si el cristal no es centrosimétrico) y fenómenos de orden superior como EFISH y contribución cuadrupolar debido al gradiente del campo. Entonces saber si es posible o no separar estas contribuciones o minimizarlas se vuelve una cuestión importante en aplicaciones tecnológicas de muy alta precisión.

2. Marco teórico

El modelo de enlace de hiperpolarizabilidad simplicado (SBHM) se deriva de un punto de vista clásico, tiene la ventaja de brindar a los sistemas de simetría más baja una imagen física clara y una explicación más eficiente de cómo se genera la no linealidad, para ello se habla también de no linealidades en cristales y generación de segundo armónico. Para perturbaciones pequeñas la aproximación de la polarización lineal se relaciona con el campo eléctrico a través de:

$$P(t) = \chi^{(1)} E(t). \quad (1)$$

Pero para perturbaciones más grandes la polarización ya no es lineal y se vuelve una solución más complicada del campo eléctrico. La anterior expresión puede ser generalizada, considerando que la polarización depende del campo a través de una serie de potencias:

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

o bien

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

La intensidad debe ser lo suficientemente alta, (con un laser de alta potencia, entre 501 y 15000 mW) para que aparezcan estos otros términos, de esta forma tenemos las contribuciones de los diferentes ordenes de polarización, en particular para el segundo orden:

$$P^2(t) = \chi^{(2)} E^2(t). \quad (4)$$

En forma vectorial

$$\vec{P}(t) = \overleftrightarrow{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E}(t) + \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} \cdot \vec{E}(t) \otimes \vec{E}(t) + \overleftrightarrow{\chi}^{(3)} \cdot \vec{E}(t) \otimes \vec{E}(t) \otimes \vec{E}(t) + \dots \quad (5)$$

y por sus componentes

$$P_i = \chi_{ij} E_j + \chi_{ijk} E_j E_k + \chi_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (6)$$

El campo eléctrico, puede ser representado con su frecuencia fundamental como:

$$E(t) = E e^{-i\omega t} + c.c. \quad (7)$$

donde: c.c. representa el complejo conjugado.

Sustituyendo:

$$P(t) = \chi^{(1)} E e^{-i\omega t} + \chi^{(2)} E^2 e^{-2i\omega t} + \chi^{(3)} E^3 e^{-3i\omega t} + \dots \quad (8)$$

Se observan términos de orden superior donde aparecen los armónicos de la frecuencia fundamental. Por ejemplo, si se utiliza luz de 800 nm se obtendrá luz de esa misma frecuencia pero también luz de 400 nm al otro lado del material.

Existen cristales que tienen propiedades de centro-simetría y otros que son anti-simétricos, los primeros nos dicen que si se tiene una red cristalina y se hace una inversión respecto al

centro, veremos que después de un tiempo no hay diferencia en los átomos del material por lo contrario si encontramos diferencia alguna el material sera anti-simétrico. Uno de los modelos mas simples, es el del oscilador armónico en este caso se toma el modelo de Lorentz clásico que considera un átomo simple con un electrón y un núcleo, unidos entre sí por una especie de resorte invisible. Cuando se aplica un campo eléctrico, la distancia entre el electrón y núcleo cambia y se induce de esta manera un cambio en la polarización. Si el campo aplicado es oscilante, la polarización producida también lo será y tendrá además la misma frecuencia del campo. El desplazamiento de los electrones respecto a los núcleos a los cuales se encuentran atados y la polarización producida quedan modelados entonces por un oscilador armónico. En el caso de medios no-centrosimétricos tenemos:

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + w_0^2x + ax = \frac{-eE(t)}{m}, \quad (9)$$

donde la fuerza restauradora es:

$$F_r = -mw_0^2x - max^2, \quad (10)$$

y el potencial será:

$$u = - \int F_r dx = \frac{1}{2}mw_0^2x^2 + \frac{1}{3}max^3, \quad (11)$$

que no tiene paridad definida al tener potencias de x^2 y x^3 (par e impar). Para materiales centro-simétricos, la fuerza restauradora es diferente

$$F_r = -mw_0^2x + mbx^3, \quad (12)$$

entonces,

$$u = - \int F_r dx = \frac{1}{2}mw_0^2x^2 - \frac{1}{4}mbx^4, \quad (13)$$

siendo este potencial par, tiene simetría especular en el eje y.

El procedimiento seguido para resolver la ecuación diferencial es al estilo teoría de perturbaciones

$$\ddot{x} + 2\gamma\dot{x} + w_0^2x + ax = \frac{-\lambda eE(t)}{m}, \quad (14)$$

con una solución propuesta en series de potencias en λ

$$x = \lambda x^{(1)} + \lambda^2 x^{(2)} + \lambda^3 x^{(3)} + \dots \quad (15)$$

Resolviendo las ecuaciones diferenciales resultantes por cada orden de λ

$$x^{(1)} = \frac{-e}{m} \frac{E}{w_0^2 - w^2 - 2i\omega\gamma}. \quad (16)$$

Pero la polarización lineal esta dada por

$$P^{(1)}(w) = \chi^{(1)}(w)E(w), \quad (17)$$

y también puede ser calculada a través de

$$P^{(1)}(w) = -Nex^{(1)}(w), \quad (18)$$

igualando las últimas dos expresiones

$$\chi^{(1)}(w) = \frac{-Ne}{E(w)} x^{(1)}(w) = \frac{Ne^2}{E(w)} \frac{E(w)}{w_0^2 - w^2 - 2i\omega\gamma} = \frac{Ne^2}{w_0^2 - w^2 - 2i\omega\gamma}. \quad (19)$$

El modelo SBHM, trabaja bajo algunas premisas, que a continuación se citan:

- Una fuente de polarización no lineal produce oscilaciones dipolares armónicas y anarmónicas a lo largo de los enlaces.
- Diferentes direcciones de los enlaces, tienen diferentes polarizabilidades e hiperpolarizabilidades.
- Los electrones solo se mueven a lo largo de los enlaces.
- No hay reconstrucción en la superficie, las direcciones son las mismas que en el bulto.

En concreto, suponemos que el sistema consiste en cargas localizadas en los enlaces, luego sigue un procedimiento de tres pasos. En primer lugar, reconocemos que el campo aplicado provoca un desplazamiento de la carga (dipolo) en cada sitio de enlace, el cual varía anarmónicamente con el tiempo bajo la acción del campo aplicado, la restauración y disipaciones adecuadas. Resumimos la parte no lineal de este movimiento en términos de hiperpolarizabilidades complejas que se pueden obtener en principio resolviendo la ecuación estándar de movimiento. A continuación, suponemos de manera simplificada que para SHG el único armónico relevante es el movimiento a lo largo del eje de enlace, como se discute en los siguientes párrafos. Finalmente, calculamos la intensidad del campo lejano como el cuadrado de la superposición de campos irradiados por estas cargas en la aproximación dipolar.

De acuerdo con nuestra suposición de que el único movimiento de carga relevante es a lo largo del eje de enlace, consideramos un simple modelo de fuerza unidimensional según lo discutido por (Shen, 1984). Dejamos la dirección del enlace en j -ésimo en una celda unitaria u otra, el conjunto apropiado de enlaces se definirá mediante el vector unitario \hat{b}_j , suponemos que un campo aplicado $\vec{E}e^{-i\omega t}$ a el sitio del enlace j -ésimo puede ser diferente de E , debido a las contribuciones de otros dipolos inducidos en el área (campo local efectivo). Sin embargo, para simplificar nosotros suponemos aquí que $E_j = E$. Entonces el movimiento de la carga q_j a lo largo de \vec{b}_j puede ser descrito por la ecuación de movimiento:

$$F = q_j \vec{E} \cdot \hat{b}_j e^{-i\omega t} - \kappa_1(x - x_0) - \kappa_2(x - x_0)^2 - \gamma \dot{x} = m\ddot{x}, \quad (20)$$

donde x es la posición de la carga a lo largo del enlace en la dirección \hat{b}_j , x_0 es la posición de equilibrio, κ_1 y κ_2 son las constantes del resorte armónico y anarmónico respectivamente, γ es el coeficiente de amortiguamiento.

Suponiendo una solución del tipo:

$$x = x_0 + \Delta x_1 e^{-i\omega t} + \Delta x_2 e^{-i2\omega t}, \quad (21)$$

se deduce que para el orden mas bajo lineal p_{1j} y el primer orden no-lineal p_{2j} partes del dipolo inducido $\vec{p}_j = q_j \Delta \vec{x}_j$ corresponden a la carga j -ésima y son dadas en este modelo por:

$$\vec{P}_{1j} = q_j \Delta x_1 \hat{b}_j = \frac{q_j^2 \vec{E}_0 \hat{b}_j}{\kappa_1 - m\omega^2 - i\gamma\omega} \hat{b}_j = \alpha_{1j} \hat{b}_j (\hat{b}_j \cdot \vec{E}), \quad (22)$$

$$\vec{P}_{2j} = q_j \Delta x_2 \hat{b}_j = \frac{q_j \kappa_2 \Delta x_1^2}{\kappa_1 - 4m\omega^2 - i\gamma\omega} \hat{b}_j = \alpha_{2j} \hat{b}_j (\hat{b}_j \cdot \vec{E})^2, \quad (23)$$

donde α_1 es la polarizabilidad y α_2 es la hiperpolarizabilidad (polarizabilidad de segundo orden). Podemos escribir una polarización asociada por unidad de volumen \vec{P} como la suma individual de polarizaciones. La polarización total, por unidad de volumen, será:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_j \vec{p}_j = \frac{1}{V} \sum_j (\alpha_{1j} \hat{b}_j \hat{b}_j) \cdot \vec{E} + \frac{1}{V} \sum_j (\alpha_{2j} \hat{b}_j \hat{b}_j \hat{b}_j) \cdot \vec{E} \vec{E} = \overleftrightarrow{\chi}^{(1)} \cdot \vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} \cdot \vec{E} \vec{E}, \quad (24)$$

donde V es el volumen de la celda convencional, $\overleftrightarrow{\chi}^{(1)}$ y $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ son los tensores de susceptibilidad de primer y segundo orden.

Suponiendo que los enlaces de carga irradian como dipolos, podemos expresar el campo de radiación de campo lejano como:

$$E_{ff} = \kappa^2 \frac{e^{i\kappa r}}{r} \left(\sum_j \vec{p}_j - \hat{\kappa} \left[\hat{\kappa} \cdot \sum_j \vec{p}_j \right] \right) = \kappa^2 \frac{e^{i\kappa r}}{r} (\overleftrightarrow{I} - \hat{\kappa} \hat{\kappa}) \cdot \sum_j \vec{p}_j, \quad (25)$$

donde \overleftrightarrow{I} es el tensor unidad y $\vec{\kappa} = k\hat{\kappa}$ es el vector de onda en dirección de la propagación. Así, en este modelo, los diferentes órdenes de susceptibilidades pueden definirse en términos intrínsecos como sumas de diádicos, tríada, etc. con la influencia de los campos aplicados y la descripción de la radiación observada, ambos representados como operadores externos.

3. Metodología

3.1. Fenómenos no-lineales de segundo orden

La generación óptica de segundo armónico SHG, de suma de frecuencias SFG y de diferencia de frecuencias DFG (por sus siglas en ingles) son ejemplos de mezclado de tres ondas. Estos son procesos no lineales de orden cuadrático en los cuales dos fotones son absorbidos y un fotón es emitido de manera coherente o en que un fotón es absorbido y dos fotones emitidos, de manera tal que la energía total se conserva. Los experimentos ópticos basados en SHG, SFG y DFG se han establecido como herramientas muy poderosas para el estudio de superficies debido a las reglas de selección derivadas de la simetría, las cuales inhiben dichos procesos en el interior de materiales centrosimétricos, pero no así en su superficie. Por lo tanto, la observación de los fotones producidos por estos procesos cuadráticos en materiales centrosimétricos permite estudiar sus superficies. Siendo espectroscopias ópticas, permiten estudiar una gran variedad de fenómenos físicos y químicos en sistemas tanto dentro como fuera de cámaras de ultra-alto vacío, tales como interfaces entre sólidos y gases, líquidos y sólidos.

Recordemos que la respuesta no lineal del medio origina las susceptibilidades de orden superior, lo cual sucede porque existen cargas eléctricas aceleradas dentro del medio, que al tratar de disipar una gran cantidad de energía, producen una nube electrónica que vibra en varias frecuencias, es decir un efecto no lineal. Por tanto, se genera radiación electromagnética, tal es el caso del fenómeno de SHG. Así, mediante las ecuaciones de Maxwell se encuentra que $P(t)$, en función de $E(t)$, es una fuente para la ecuación de onda. Para que los materiales muestren efectos ópticos no lineales, se requieren campos eléctricos intensos; por ejemplo, una fuente láser.

De las ecuaciones (2 y 3), podemos ver que la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ corresponde a los fenómenos no lineales de segundo orden. Al observar el término $P^{(2)}(t)$, el cual corresponde a la dependencia cuadrática del campo eléctrico, tenemos:

$$P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} E(t)^2 \quad (26)$$

La expresión para el campo eléctrico es $E(t) = Ee^{-i\omega t} + c.c.$, por lo que la ecuación (26) la podemos escribir como:

$$P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} (Ee^{-i\omega t} + c.c.)(Ee^{-i\omega t} + c.c.) \quad (27)$$

Desarrollando la ecuación (27) tenemos:

$$P^{(2)}(t) = 2\chi^{(2)} EE^* + (\chi^{(2)} E^2 e^{-2i\omega t} + c.c.) \quad (28)$$

Debido a la interacción no-lineal, aparece una frecuencia independiente adicional y un término del doble de frecuencia. El primer término se trata de un proceso llamado rectificación óptica (OR) y el segundo término es la generación del segundo armónico (SHG) De manera más general, si utilizamos dos campos eléctricos a frecuencias diferentes $E_1(t)$ y $E_2(t)$, donde:

$$E_1(r, t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + c.c. \quad (29)$$

$$E_2(t) = E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c. \quad (30)$$

Donde el campo incidente total es $E(t) = E_1(t) + E_2(t)$, así:

$$P^{(2)}(t) = \chi^{(2)} \left[|E|^2 e^{-2i\omega_1 t} + |E|^2 e^{-2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{-i(\omega_1 + \omega_2)t} + 2E_1 E_2^* e^{-i(\omega_1 - \omega_2)t} + c.c. \right] + 2\chi^{(2)} [E_1 E_1^* + E_2 E_2^*]. \quad (31)$$

Al comparar las ecuaciones (28) y (31), podemos ver que aparte de las contribuciones de SHG y OR aparecen términos con frecuencias $\omega_1 + \omega_2$ y $\omega_1 - \omega_2$, las cuales representan la suma de las frecuencias (SFG) y la diferencia de las frecuencias (DFG) respectivamente.

Cuadro 1: Fenómenos no lineales de segundo orden y su descripción en niveles de energía

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

Algunos de los fenómenos ópticos no lineales de segundo orden son de interpretación sencilla, por ejemplo: suma de frecuencias, diferencia de frecuencias y generación de segundo armónico. Cuando dos fuentes láser con diferente frecuencia (ω_1, ω_2) inciden en una muestra con susceptibilidad no lineal no despreciable, el comportamiento dipolar de la muestra da origen a una fuente de radiación de frecuencia ω_3 , que es resultado de la oscilación de los dipolos en el material no lineal, esta oscilación puede tener una frecuencia $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$, que se conoce como suma de frecuencias. Si $\omega_1 = \omega_2$, entonces $\omega_3 = 2\omega_1$, tenemos que los dipolos oscilan a una

frecuencia igual al doble de la frecuencia de la radiación incidente, por lo que la fuente emite radiación de segundo armónico de la frecuencia incidente. Si consideramos que la frecuencia ω_1 es mayor que ω_2 , entonces $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$, lo que puede interpretarse como radiación la frecuencia ω_3 (diferencia de frecuencias) (BERNAL, 2016).

Como dicta la Ec. (2), la polarización es una suma de potencias del campo eléctrico, en principio se deben de tomar en cuenta todos los elementos de esta suma, pero dependiendo de la intensidad del campo o del material estudiado solo algunos elementos de polarización son importantes. Por ejemplo, si el campo eléctrico es poco intenso solo se considera la aportación lineal, eso debido a que las susceptibilidades no lineales son cantidades muy pequeñas comparadas con el campo.

A manera de ejemplo, en órdenes de magnitud, la susceptibilidad eléctrica de segundo orden es $\chi^{(2)} \approx 1 \times 10^{-12} m/V$, (Shoji et al., 2002) por lo que el campo eléctrico tiene que ser de órdenes de magnitud de $1/\chi^{(2)}$ para que la contribución no lineal de segundo orden sea apreciable.

3.2. Simetrías en medios que presentan fenómenos de tipo $\chi^{(2)}$

Las simetrías del material determinan el número de componentes independientes no triviales en los tensores de hiper-susceptibilidad. Una operación de simetría transforma la orientación del material en distinguible, además brinda una expresión matemática estándar que resulta muy útil para describir propiedades físicas de las sustancias. Si la orientación es indistinguible, implica constricciones en las componentes del tensor. En su forma general el tensor de susceptibilidad de segundo orden, $\chi^{(2)}$, cuenta con 27 componentes. Sin embargo, el tensor es sujeto a simetrías particulares, lo que puede reducir drásticamente el número de elementos independientes y lo hace útil en la práctica.

Se puede mostrar que para medios no absorbentes los sufijos i, j, k son intercambiables; lo que implica que también las frecuencias son intercambiables, esto es: $\chi_{ijk}(w_3; w_2, w_1) = \chi_{jik}(w_1; w_3, w_2) = \chi_{kij}(w_2; w_1, w_3)$. Bajo dicha condición los índices cartesianos pueden ser intercambiados libremente. Por ejemplo, $\chi^{(2)}$ es simétrico para las permutaciones de ijk ; es decir, $\chi_{ijk} = \chi_{ikj} = \chi_{jik} = \chi_{jki} = \chi_{kji} = \chi_{kij}$. Estas relaciones son conocidas como condiciones de simetría de Kleinman. En otras palabras, la simetría de Kleinman afirma que la polarización eléctrica no lineal del medio (P) es de origen exclusivamente electrónico (Kleinman, 1962) y (Chemla, 1980). Esta simetría reduce las componentes independientes de $\chi^{(2)}$ de 27 a un máximo de 10. Experimentos confirman que la simetría de Kleinman es valida hasta por 20 % de distancia de la banda óptica de absorción (Munn and Ironside, 1993). Dicha distancia porcentual D se calcula mediante la diferencia de los puntos de interés, en este caso la longitud de onda correspondiente al máximo de absorción λ_{max} menos la longitud de onda a la que se produce el segundo armónico λ_{2w} ; la resta es dividida por la λ_{max} y multiplicada por 100. Es decir:

$$D = \frac{\lambda_{max} - \lambda_{2w}}{\lambda_{max}} \quad (32)$$

Una condición de simetría adicional presenta el tensor de la susceptibilidad cuando algunos de los campos relacionados en la interacción no lineal son indistinguibles. Tal es el caso de SHG ($w_1 = w_2 = w_3 = 2w$), donde el tensor de susceptibilidad, $\chi^{(2)}(2w; w, w)$, al menos, se hace simétrico en el intercambio de dos índices cartesianos. Lo que se puede escribir $\chi_{ijk}(2w) = \chi_{ikj}(2w)$.

En este caso es conveniente emplear una notación contraída para $\chi_{ijk}(2w)$ en donde los sufijos degenerados j y k son remplazados por un sólo sufijo m , que toma valores del uno al seis, como se usa en teoría de piezoelectricidad, llamados $\chi_{ijk}(2w) = \chi_{im}(2W)$

Donde la relación entre los subíndices j y k respecto a m es dada por:

jk :	11	22	33	23,32	13,31	12,21
m :	1	2	3	4	5	6

Esta condición de simetría, independientemente de la simetría de Kleinman, reduce el número de elementos de 27 a 18. La notación además permite representar matemáticamente una matriz más manejable, obteniendo una matriz de 3×6 , en lugar de un arreglo cúbico de $3 \times 3 \times 3$. En la práctica, es común referirse a los coeficientes piezoeléctricos d más que a las componentes χ_{im} del tensor de susceptibilidad. Posiblemente, porque los tensores no-lineales de segundo orden presentan la misma forma que los tensores de piezoelectricidad. Finalmente, los materiales pueden contar con simetría estructural. Por ejemplo, simetría cristalina. Una consecuencia de esta particularidad es que si los materiales poseen inversión de simetría en su estructura cristalina, entonces, todos los coeficientes no lineales d_{ij} desaparecen. En otras palabras, medios centrosimétricos excluyen los efectos ópticos de segundo orden. Esto implica que de 32, sólo 20 clases de cristales presentan efectos ópticos cuadráticos. Lógicamente, sólo los materiales sin inversión de centro exhiben susceptibilidad cuadrada. En general, los coeficientes d_{ij} son las cantidades que determinan la magnitud de la interacción no lineal en el medio (Zernike and John, 1973).

3.3. Generación de segundo armónico

Uno de los efectos no lineales descubiertos hace casi cuarenta años es la generación de segundo armónico y el cual consiste en que la frecuencia del haz incidente sobre el material no lineal es duplicada. En otras palabras, sobre el material incide un haz con frecuencia w (haz fundamental) y a la salida de dicho material podemos observar, además del fundamental, a un haz que posee frecuencia $2w$, también conocido como segundo armónico. Sin embargo la eficiencia de conversión, esto es, la intensidad del haz de segundo armónico generado con respecto a la intensidad del haz fundamental incidente, es muy pobre, generalmente menor al 1%. Esto principalmente debido a que los campos eléctricos en el interior del material no lineal no se logran empatar o acoplar en fase, generando así dichas pérdidas. En la actualidad, existen estructuras en donde el índice de refracción varía periódicamente y cuyas propiedades lineales de propagación pueden lograr acoplar la fase de los campos eléctricos que se propagan en su interior, permitiendo ganancias o amplificación de los mismos de manera substancial.

Generar el segundo armónico implica hacer incidir sobre el silicio un haz intenso y medir la luz que emerge de ella. Para el ejemplo se utiliza un láser de $\lambda = 1064nm$, que con una frecuencia de $10Hz$ emite pulsos de $10Mw/cm^2$ con duración de 6ns. La generación de segundo armónico es en este caso evidente: la radiación incidente es invisible y la transmitida tiene una componente verde. La curva de intensidad contra longitud de onda obtenida con un espectrofotómetro se muestra en la Figura 1 (Gomez F. 2008 Curva de intensidad contra longitud de onda, [Figura], 337). Allí no aparece la longitud de onda incidente pues esta por fuera del rango de detección.

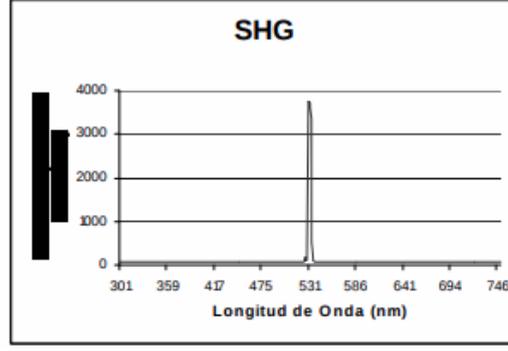


Figura 1: Longitud de onda obtenida mediante un espectrómetro (Gómez, 2008)

Empleando el modelo de enlace de hiperpolarizabilidad simplificado (SBHM) se simplifica sustancialmente la descripción de SHG además de proporcionar una imagen microscópicamente física y matemáticamente más eficiente del proceso que las que se encuentran en los tratamientos fenomenológicos estándar. Se muestran las anisotropías de las intensidades de generación de segundo armónico (SHG) de las interfaces de (111) y (001) Si-SiO₂, ya que la radiación de dipolo que se origina a partir del movimiento anarmónico de las cargas de enlace se realiza estrictamente en las direcciones de enlace.

La generación de segundo armónico SHG está prohibida en la mayor parte de materiales como Si que tienen simetría de inversión y en materiales amorfos como SiO₂ donde los enlaces están orientados en direcciones esencialmente aleatorias. Por lo tanto, el SHG de obleas de Si oxidadas o nitruradas se origina casi enteramente a partir de una región de la interfaz de no más de varias capas atómicas de espesor, donde hay una geometría de repetición regular de los enlaces en la superficie si se comparan con los del bulto.

Este modelo de enlace de hiperpolarizabilidad simplificado SBHM lleva a una excelente descripción de las señales de SHG de las interfaces (111) y (001) Si-SiO₂, y además de ser matemáticamente más eficiente, proporciona una nueva visión física a nivel microscópico, no solo de las interfaces bajo investigación, si no también de la física del propio SHG. Como un ejemplo se considera la respuesta de polarización del bulto de los semiconductores del grupo cúbico IV y III-V teniendo cuatro enlaces tetrahédricos por unidad de celda. En el bulto todos esos enlaces son equivalentes, excepto para la dirección, de donde $\alpha_j = \alpha$ para toda j . Sin embargo, para el cálculo del segundo orden (pero no del primero) es importante que todas las direcciones estén definidas consistentemente, por ejemplo, apuntando desde un átomo de tipo A hacia un átomo de tipo B, como sigue la Ec. (24) que incluso para las susceptibilidades una inversión de la dirección del enlace j -ésimo es equivalente a un cambio de signo de α_j . En consecuencia, colocando un átomo de tipo A en el origen de una cara cúbica centrada se tiene el sistema de coordenadas con los cuatro vectores unitarios:

$$\hat{b}_1 = (\hat{i} + \hat{j} + \hat{k})/\sqrt{3}, \quad (33a)$$

$$\hat{b}_2 = (\hat{i} - \hat{j} - \hat{k})/\sqrt{3}, \quad (33b)$$

$$\hat{b}_3 = (-\hat{i} + \hat{j} - \hat{k})/\sqrt{3}, \quad (33c)$$

$$\hat{b}_4 = (-\hat{i} - \hat{j} + \hat{k})/\sqrt{3}. \quad (33d)$$

Se deduce inmediatamente que $\alpha_1 \sum_j \hat{b}_j \hat{b}_j = 4\alpha_1 \overleftrightarrow{\mathbf{I}}/3$, y $\alpha_2 \sum_j \hat{b}_j \hat{b}_j \hat{b}_j = (8\sqrt{3}\alpha_2/3)\hat{i}\hat{j}\hat{k}$, donde α_1 y α_2 son la polarización lineal e hiperpolarizabilidad no lineal de primer orden, respectivamente, paralelamente a los enlaces. El primer resultado es quizás la prueba más simple de que los semiconductores cúbicos unidos por enlaces tetragonales son ópticamente isotrópicos, incluso cuando las especies polarizables son completamente anisotrópicas. Este último resulta-

do exhibe el carácter de tensor esperado para $\chi^{(2)}$ de la mayor parte de estos materiales. Para cristales con inversión de simetría $\alpha_2 = 0$, por lo que SHG no se produce.

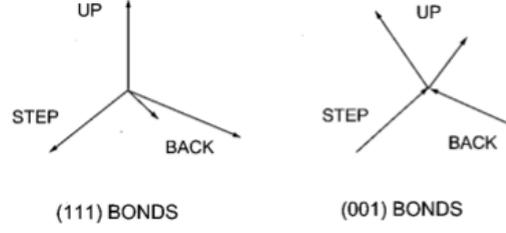


Figura 2: Esquema de los enlaces utilizados en los cálculos. (Powell et al., 2002)

Se considera las siguientes señales de SHG de interfaces simples, específicamente aquellas intensidades de SHG que se espera que surjan de las interfaces formadas en superficies singulares (111) y (001). En el primer caso, hay dos clases de enlaces de interfaz: un enlace simple perpendicular al plano de interfaz y tres enlaces equivalentes entre los átomos del plano de interfaz y los del plano de abajo, como se muestra en la Fig. 2 (G. D. Powell, 2002, Schematic of the bonds used in the calculations [Figura], 3). Los cálculos se realizan de manera más eficiente en un sistema de coordenadas donde uno de los enlaces y el eje z son normales a la interfaz y donde uno de los tres enlaces equivalentes se encuentra en el plano xz . En este caso, se asigna al enlace vertical (up) una hiperpolarizabilidad compleja α_u y al fondo (down) enlaces de una hiperpolarizabilidad α_d . De hecho, para las interfaces vecinales, uno de los tres enlaces descendentes se convertirá en desigualdad con respecto a los otros dos, incluidas las contribuciones de paso y de terraza. Reconocemos esta desigualdad al definir en la Fig. 2 y debajo de un enlace escalonado para realizar esta función, aunque al derivar el resultado analítico, consideramos que es equivalente a los otros dos. Si bien se pueden esperar algunas diferencias en la orientación con respecto a las direcciones de enlace a granel, por simplicidad y sobre la base de un resultado probable de promedios estadísticos, suponemos que los vectores de enlace en la interfaz son los mismos que los del grupo. En este caso, los cuatro enlaces de interfaz se describen a continuación:

$$Up\ bond : \hat{b}_1 = \hat{k}, \quad (34a)$$

$$Step\ bond : \hat{b}_2 = \frac{\sqrt{8}}{3}\hat{i} - \frac{1}{3}\hat{k}, \quad (34b)$$

$$Back\ bonds : \hat{b}_3 = -\frac{2}{3}\hat{i} + \frac{6}{3}\hat{j} - \frac{1}{3}\hat{k}, \quad (34c)$$

$$\hat{b}_4 = \frac{\sqrt{2}}{3}\hat{i} - \frac{\sqrt{6}}{3}\hat{j} - \frac{1}{3}\hat{k}. \quad (34d)$$

Se tiene en cuenta que, al igual que en la mayoría de los materiales $III-V$, estamos utilizando la convención de que todos los enlaces, incluidos los tres inferiores, están alejados del átomo de Si en el plano más externo. Los dos modos normales, polarización s y p , de los haces entrantes y salientes conducen a cuatro combinaciones observacionales etiquetadas convencionalmente como pp , ps , sp y ss , donde las letras primera y segunda se refieren a las polarizaciones de los haces incidentes y emergentes. Suponiendo un ángulo de incidencia entrante θ_i , el entrante s - y los haces polarizados p están dados por $\vec{E}_s = E_s\hat{j}$ y $\vec{E}_p = E_p(-\hat{i}\cos\theta_i + \hat{k}\sin\theta_i)$, respectivamente. Suponiendo un ángulo de observación θ_o , se da el vector κ de la onda saliente por $\hat{\kappa} = -\hat{i}\sin\theta_o + \hat{k}\cos\theta_o$. Usando estos valores con las expresiones anteriores para las direcciones de enlace y las Ecs. (24) y (25), se obtienen las siguientes relaciones para el campo radiado en la región de campo lejano en términos de unidad por campo de entrada.

Para el caso p - p :

$$\begin{aligned}\vec{E}_{ff} = & [\hat{i}\cos\theta_o + \hat{k}\sin\theta_o][\alpha_u\sin^2\theta_i\sin\theta_o \\ & + \alpha_d(\cos^3\beta\sin^2\theta_i\sin\theta_o \\ & + \frac{3}{4}\sin 2\beta(\cos^2\theta_i\sin\theta_o - \sin 2\theta_i\cos\theta_o) \\ & + \frac{3}{4}\sin^3\beta\cos^2\theta_i\cos\theta_o\cos 3\phi)],\end{aligned}\quad (35a)$$

para el caso p - s :

$$\vec{E}_{ff} = \hat{j}\frac{3}{4}\alpha_d\sin^3\beta\cos^2\theta_i\sin 3\phi,\quad (35b)$$

para el caso s - p :

$$\begin{aligned}\vec{E}_{ff} = & [\hat{i}\cos\theta_o + \hat{k}\sin\theta_o][\frac{3}{4}\alpha_d(-\sin^3\beta\cos\theta_o\cos 3\phi \\ & + \sin\beta\sin 2\beta\theta_o)],\end{aligned}\quad (35c)$$

para el caso s - s :

$$\vec{E}_{ff} = -\hat{j}\frac{3}{4}\alpha_d\sin^3\beta\sin 3\phi,\quad (35d)$$

donde $\beta = 2\arccos(1/\sqrt{3}) \approx 109,47^\circ$ en el caso del silicio es el ángulo del enlace, y ϕ se mide desde el plano xz . Para calcular la intensidad tomamos el cuadrado absoluto de estos campos. Para la interfaz singular, es decir, de dominio único (001) los enlaces equivalentes se producen en pares, como se muestra en el lado derecho de la Fig. 2 y por lo tanto el resultado de (001) no se puede obtener simplemente como una rotación de la (111). En principio, esto podría hacerse si suponemos que un vínculo de segundo paso se incorpora al formalismo. Considerando primero una interfaz de dominio único, usamos un sistema de coordenadas donde los enlaces superior e inferior se encuentran en los planos xz e yz , respectivamente, y tienen hiperpolarizabilidades complejas α_u y α_d , respectivamente. Nuevamente, tomando los enlaces para que sean iguales a los del bulto, se pueden escribir los vectores de enlace $\hat{b}_{1,2}$ superior y $\hat{b}_{3,4}$ inferior.

$$\hat{b}_{1,2} = \pm\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{i} + \sqrt{\frac{1}{3}}\hat{k},\quad (36a)$$

$$\hat{b}_{3,4} = \pm\sqrt{\frac{2}{3}}\hat{j} + \sqrt{\frac{1}{3}}\hat{k},\quad (36b)$$

Aquí, las direcciones que hacen que las proyecciones del eje z de todos los enlaces sean positivas (todos los enlaces que apuntan hacia la interfaz) porque también se usan las ecuaciones resultantes para describir las interfaces (001) macroscópicamente de dominio doble. Realizando el mismo cálculo que antes, se obtiene, en la forma matemática más simple, las siguientes expresiones para los campos lejanos.

Para el caso p - p :

$$\begin{aligned}\vec{E}_{ff} = & [\hat{i}\cos\theta_o + \hat{k}\sin\theta_o][(\alpha_u + \alpha_d)(2\cos^3\beta\sin^2\theta_i\sin\theta_o \\ & - \frac{1}{2}\sin\beta\sin 2\beta(\sin 2\theta_i\cos\theta_o - \cos^2\theta_i\sin\theta_o)) \\ & - \frac{1}{2}(\alpha_u - \alpha_d)\sin\beta\sin 2\beta(\sin 2\theta_i\cos\theta_o - \cos^2\theta_o)\cos 2\phi],\end{aligned}\quad (37a)$$

para el caso p - s :

$$\vec{E}_{ff} = -\hat{j}\frac{1}{2}(\alpha_u - \alpha_d)\sin\beta\sin2\beta\sin2\theta_i\sin2\phi, \quad (37b)$$

para el caso s - p :

$$\begin{aligned} \vec{E}_{ff} = & [\hat{i}\cos\theta_o + \hat{k}\sin\theta_o]\frac{1}{2}\sin\beta\sin2\beta\sin\theta_o[(\alpha_u + \alpha_d) \\ & - (\alpha_u - \alpha_d)\cos2\phi], \end{aligned} \quad (37c)$$

y para el caso s - s :

$$\vec{E}_{ff} = 0, \quad (37d)$$

donde α_u y α_d son las hiperpolarizabilidades de los enlaces superiores e inferiores, respectivamente. La intensidad se calcula tomando el cuadrado absoluto. Las interfaces reales en el eje Si (001) no son singulares, sino que consisten en áreas estadísticamente iguales de dos dominios no equivalentes que se giran 90° entre sí. Los promedios de un haz macroscópico sobre muchos de estos dominios, muestreando áreas estadísticamente iguales de ambos. El efecto de tal media macroscópica en la Ec. (10) es reemplazar tanto α_u como α_d con su valor promedio $(\alpha_u + \alpha_d)/2$. El resultado es que las dependencias azimutales desaparecen, de acuerdo con los argumentos de la teoría de grupos. La equivalencia efectiva de los cuatro enlaces en este caso es la razón por la que elegimos esta convención de dirección para la interfaz (001). Para las interfaces vecinales, la situación es más complicada, ya que los enlaces inferiores asociados con los átomos de paso se vuelven desiguales, como también se indica en la Fig. 2.

Para fenómenos no-lineales de segundo orden, hay un tensor de tercer rango el cual corresponde con la susceptibilidad representada por $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$. Ese tensor, en general tiene 27 elementos y puede ser representado como: (Powell, 2010)

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(2)} = \left(\left(\begin{array}{ccc} \chi_{111} & \chi_{121} & \chi_{131} \\ \chi_{112} & \chi_{122} & \chi_{132} \\ \chi_{113} & \chi_{123} & \chi_{133} \\ \chi_{211} & \chi_{221} & \chi_{231} \\ \chi_{212} & \chi_{222} & \chi_{232} \\ \chi_{213} & \chi_{223} & \chi_{233} \\ \chi_{311} & \chi_{321} & \chi_{331} \\ \chi_{312} & \chi_{322} & \chi_{332} \\ \chi_{313} & \chi_{323} & \chi_{333} \end{array} \right) \right). \quad (38)$$

donde en la representación de componente del tensor $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ el primer índice “ i ” corresponde a las filas en la matriz externa principal, mientras que la columna no tiene un índice asociado. Por lo tanto, todos los elementos en la primera fila de la matriz interna 3×3 tienen χ_{1jk} índices, mientras que para la segunda fila será χ_{2jk} y así sucesivamente. Los índices segundo y tercero “ j ” y “ k ” corresponderán a la forma habitual de etiquetar una matriz de 3×3 , son las filas y columnas, respectivamente, en la matriz interna de 3×3 . (Powell, 2010)

Afortunadamente, como es bien sabido, muchos de los elementos tensoriales como el de la Ec. (38) son cero para los cristales con alta simetría. Esto se debe a que el tensor de susceptibilidad del cristal debería ser el mismo tensor después de una transformación debido a alguna simetría intrínseca en el cristal y esta es la forma en que se calculan los elementos distintos de cero en el tensor (Powell, 2010); en física, esto se conoce como el principio de Neumann (Jatirian-Foltides et al., 2016). Matemáticamente, una transformación por una rotación o por otra operación de simetría aplicada al tensor de susceptibilidad de rango n -ésimo se calcula por:

$$\chi'_{x_1 x_2 x_3 \dots x_n} = R_{x_1 y_1} R_{x_2 y_2} R_{x_3 y_3} R_{x_4 y_4} \dots R_{x_n y_n} \chi_{y_1 y_2 y_3 \dots y_n} \quad (39)$$

donde, como se mencionó anteriormente, R_{xy} es una matriz que define una operación de simetría o podría ser una rotación general para un ángulo arbitrario θ , alrededor del eje z . Tenga en cuenta que básicamente hay una matriz que contrae cada índice en el tensor. Para una rotación general $\chi'_{x_1 x_2 x_3 \dots x_n} = \chi'_{x_1 x_2 x_3 \dots x_n}(\theta)$, y luego se puede separar en la parte isotrópica y anisotrópica. La parte isotrópica es invariante en las rotaciones y la parte anisotrópica debe tener toda la información sobre la dependencia azimutal. Así, algo es isotrópico cuando no cambia en función de la dirección. Un tensor de tercer rango es isotrópico bajo rotación cuando tiene la forma:

$$\overleftrightarrow{\epsilon} = \left(\left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \right), \quad (40)$$

que no es otra cosa que el tensor Levi-Civita ε_{ijk} (Arfken and Weber, 1999). Esto puede verificarse mediante el procedimiento seguido en la Referencia (Jatirian-Foltides et al., 2016) aplicado al tensor dado en la Ec. (38), donde para las rotaciones en sentido contrario a las agujas del reloj alrededor de todos los ejes cartesianos x , y y z , el resultado es $\chi_{123}\varepsilon_{ijk}$ y en el caso de en el sentido de las agujas del reloj solo hay un menos que multiplica el último resultado.

Discutiendo el SHG en la superficie sobre el silicio con la faceta (001).

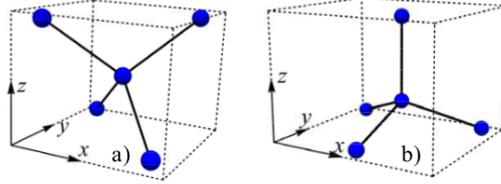


Figura 3: Elementos tetraédricos que representan las facetas (a)Si (001) (b)Si (111), Alejo A. 2014

Los vectores de enlace en este caso son:

$$\begin{aligned} \vec{b}_1 &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} \\ \sqrt{2}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, & \vec{b}_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} \\ -\sqrt{2}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, \\ \vec{b}_3 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sin\frac{\beta}{2} \\ \sqrt{2}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, & \vec{b}_4 &= \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{pmatrix} \sin\frac{\beta}{2} \\ -\sin\frac{\beta}{2} \\ \sqrt{2}\cos\frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (41)$$

que se representan esquemáticamente en la figura 3(a). Por lo tanto, el tensor de susceptibilidad se calcula utilizando el segundo término en la Ec. (24)

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(2)} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^4 \alpha_{2j} \left\{ \left[\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right] \otimes \left[\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right] \otimes \left[\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right] \right\}, \quad (42)$$

donde α_{2j} tiene dos valores diferentes en este caso, dependiendo de si el vector de enlace apunta, “*arriba*” o “*abajo*” y están etiquetados como α_u y α_d . Además, $\mathbf{R}^{(z)}(\phi)$ es la matriz de rotación alrededor del eje z y es solo en el caso de que los \hat{b}_j s se eligen en un sistema de referencia diferente con solo el eje z conservado, de lo contrario, solo se necesita tomar $\phi = 0$. Así, la Ec. (42) arroja:

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(001) = \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 2S[\alpha_u \cos^2 \phi + \alpha_d \sin^2 \phi] \\ 0 & 0 & (\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi \\ 2S[\alpha_u \cos^2 \phi + \alpha_d \sin^2 \phi] & (\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & (\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi \\ 0 & 0 & 2S[\alpha_u \sin^2 \phi + \alpha_d \cos^2 \phi] \\ (\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi & 2S[\alpha_u \sin^2 \phi + \alpha_d \cos^2 \phi] & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 2S[\alpha_u \cos^2 \phi + \alpha_d \sin^2 \phi] & (\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi & 0 \\ (\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi & 2S[\alpha_u \sin^2 \phi + \alpha_d \cos^2 \phi] & 0 \\ 0 & 0 & 2S(\alpha_u + \alpha_d) \cos^2(\beta/2) \end{array} \right) \end{array} \right), \quad (43)$$

donde (001) en $\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}$ es solo recordar en qué dirección está definido este tensor, $S = \sin\beta\sin(\beta/2)/2$ y en particular para silicio $\beta = 2\arccos(1/\sqrt{3}) \approx 109,47^\circ$ Ahora, por comparación directa entre esta ecuación del tensor de susceptibilidad, (Ec. (43) y la isotrópica dada en la Ec. (40) es posible separar las partes isotrópica y anisotrópica:

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(2)}(001) = \overleftrightarrow{\chi}_{ISO}^{(2)} + \overleftrightarrow{\chi}_{ANI}^{(2)} \quad (44)$$

mientras que la parte isotrópica es explícitamente

$$\overleftrightarrow{\chi}_{ISO}^{(2)} = (\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (45)$$

y la parte anisotrópica es

$$\overleftrightarrow{\chi}_{ANI}^{(2)} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2S[\alpha_u \cos^2\phi + \alpha_d \sin^2\phi] \\ 0 & 0 & (\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi \\ 2S[\alpha_u \cos^2\phi + \alpha_d \sin^2\phi] & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2S[\alpha_u \sin^2\phi + \alpha_d \cos^2\phi] \\ 2(\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi & 2S[\alpha_u \sin^2\phi + \alpha_d \cos^2\phi] & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 2S[\alpha_u \sin^2\phi + \alpha_d \cos^2\phi] & 2(\alpha_u - \alpha_d) S \sin 2\phi & 0 \\ 0 & 2S[\alpha_u \sin^2\phi + \alpha_d \cos^2\phi] & 0 \\ 0 & 0 & 2(\alpha_u + \alpha_d) \cos^2(\beta/2) \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (46)$$

De la Ec. (45) queda claro que para algunas elecciones del sistema de referencia para los vectores de enlace no hay una parte isotrópica del tensor de susceptibilidad SBHM para la faceta (001). Se tiene en cuenta que el ángulo ϕ es para elegir algún sistema de referencia para los enlaces atómicos y si aplicamos una rotación de ángulo θ al tensor en la Ec. (45), será invariante en esta rotación general, es decir, la rotación proporciona el mismo tensor después de esta operación y no tendrá ninguna dependencia con el ángulo. Sin embargo, si se aplica una rotación general al tensor dado por la Ec. (46), cambiará y tendrá una dependencia explícita en el ángulo θ .

Para comparar ambos resultados, vamos a encontrar la polarización resultante del segundo armónico para el caso particular de polarización s como la excitación fundamental. Así el campo eléctrico solo tendrá componentes en la dirección y , $\vec{E}_s = (0, E_y(\omega), 0)$ y después de contraerse con el tensor completo en la Ec. (43):

$$\vec{P}_s(2\omega) = 2SE_y^2(0, 0, \alpha_d \cos^2\phi + \alpha_u \sin^2\phi). \quad (47)$$

Ahora, para el caso en el que el tensor fue dividido en las partes isotrópica y anisotrópica:

$$\vec{P}_s(2\omega) = \left[\overleftrightarrow{\chi}_{ISO}^{(2)} + \overleftrightarrow{\chi}_{ANI}^{(2)} \right] \cdot \vec{E} \otimes \vec{E} = 0 + 2SE_y^2(0, 0, \alpha_d \cos^2\phi + \alpha_u \sin^2\phi), \quad (48)$$

como debe ser, la parte isotrópica es solo una contribución constante a la intensidad total del SHG y en este caso particular, es cero; mientras que la parte anisotrópica tiene toda la información sobre la dependencia azimutal de la intensidad.

En el caso de la faceta Si (111), las partes isotrópicas y anisotrópicas del tensor de susceptibilidad se pueden obtener de las correspondientes para la faceta Si (001). Solo es necesario

rotar la parte anisotrópica del tensor en la Ec.(46) y luego agregar el resultado con el tensor en la Ec.(45), porque la parte isotrópica es invariante por definición en las rotaciones. Como la orientación es diferente, necesitamos rotar el cristal a un sistema de referencia con el eje z perpendicular al plano (111). Para hacer esto, se deben realizar dos rotaciones, la primera es alrededor del eje z con un ángulo de $\pi/4$ (sentido horario); luego, en el nuevo sistema de referencia, la segunda rotación será alrededor del eje x , por $\beta/2$ (en sentido contrario a las agujas del reloj), donde β es el ángulo entre los enlaces y es igual a $2\arccos(1/\sqrt{3}) \approx 109,47^\circ$ para el silicio. La configuración final se muestra en la Figura 3(b).

3.4. Generación de segundo armónico en superficies

Para conocer la física de las superficies es posible emplear el segundo armónico aunque hay otras técnicas que pueden discriminar lo que pasa en la superficie del material.

SBHM de Superficies de Si

Siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente, se calcula el tensor de susceptibilidad para las superficies de Si (111) y Si (001). La Figura 4 (Alejo A. 2014), muestra las diferentes configuraciones para los enlaces de acuerdo con el plano particular que define la superficie, donde tomamos como ejemplo los vectores de enlace para la superficie de Si (111) en la Ec. (49). Los detalles de las definiciones de los vectores de enlace para otras superficies se pueden encontrar en (Powell et al., 2002) y (Alejo-Molina et al., 2014):

$$\vec{b}_1 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_2 = \begin{pmatrix} \sin\beta \\ 0 \\ \cos\beta \end{pmatrix},$$

$$\vec{b}_3 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\sin\beta \\ \frac{\sqrt{3}}{2}\sin\beta \\ \cos\beta \end{pmatrix}, \quad \vec{b}_4 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2}\sin\beta \\ -\frac{\sqrt{3}}{2}\sin\beta \\ \cos\beta \end{pmatrix}, \quad (49)$$

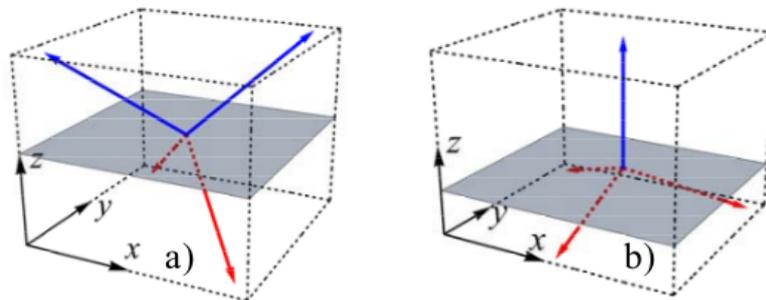


Figura 4: Orientación del enlace según la superficie para Si: (a)(001) y (b)(111), Alejo A. 2014.

Aquí, β es como se mencionó anteriormente es el ángulo de enlace para Si, que es $2\arccos(1/\sqrt{3}) \approx 109,47^\circ$. Hay dos hiperpolarizabilidades diferentes para los enlaces que apuntan fuera de la superficie α_u (en la dirección z) y para los que apuntan hacia el interior del volumen α_d . Al realizar el cálculo de SBHM, el tensor de susceptibilidad de tercer rango para la superficie de Si (111) es:

$$\left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} \frac{3\alpha_d}{4}\sin^3\beta\cos 3\phi & \frac{3\alpha_d}{4}\sin^3\beta\sin 3\phi & \frac{3\alpha_d}{2}\sin^2\beta\cos\beta \\ \frac{3\alpha_d}{4}\sin^3\beta\cos 3\phi & -\frac{3\alpha_d}{4}\sin^3\beta\cos 3\phi & 0 \\ \frac{3\alpha_d}{2}\sin^2\beta\cos\beta & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} \frac{3\alpha_d}{4}\sin^3\beta\sin 3\phi & -\frac{3\alpha_d}{4}\sin^3\beta\cos 3\phi & 0 \\ -\frac{3\alpha_d}{4}\sin^3\beta\cos 3\phi & -\frac{3\alpha_d}{4}\sin^3\beta\sin 3\phi & \frac{3\alpha_d}{2}\sin^2\beta\cos\beta \\ 0 & \frac{3\alpha_d}{2}\sin^2\beta\cos\beta & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} \frac{3\alpha_d}{2}\sin^2\beta\cos\beta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{3\alpha_d}{2}\sin^2\beta\cos\beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_u + 3\alpha_d\cos^3\beta \end{array} \right) \end{array} \right), \quad (50)$$

mientras que para la superficie Si (001) tenemos el tensor respectivo:

$$\left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & S[\alpha_u\cos^2\phi + \alpha_d\sin^2\phi] \\ 0 & 0 & \frac{1}{2}(\alpha_u - \alpha_d)S\sin 2\phi \\ S[\alpha_u\cos^2\phi + \alpha_d\sin^2\phi] & \frac{1}{2}(\alpha_u - \alpha_d)S\sin 2\phi & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & \frac{1}{2}(\alpha_u - \alpha_d)S\sin 2\phi \\ 0 & 0 & S[\alpha_u\cos^2\phi + \alpha_d\sin^2\phi] \\ \frac{1}{2}(\alpha_u - \alpha_d)S\sin 2\phi & S[\alpha_d\cos^2\phi + \alpha_u\sin^2\phi] & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} S[\alpha_u\cos^2\phi + \alpha_d\sin^2\phi] & \frac{1}{2}(\alpha_u - \alpha_d)S\sin 2\phi & 0 \\ \frac{1}{2}(\alpha_u - \alpha_d)S\sin 2\phi & S[\alpha_u\sin^2\phi + \alpha_d\cos^2\phi] & 0 \\ 0 & 0 & 2(\alpha_u + \alpha_d)\cos^2\left(\frac{\beta}{2}\right) \end{array} \right) \end{array} \right), \quad (51)$$

3.5. Fenómenos no-lineales de tercer orden

Al contrario de lo que sucede con el tensor $\chi^{(2)}$, responsable de la respuesta ONL de segundo orden, el tensor $\chi^{(3)}$ no posee restricciones de simetría, de manera que se pueden observar efectos de tercer orden tanto en medios sólidos, líquidos y gaseosos. Varios procesos no lineales de tercer orden derivan de $\chi^{(3)}$, por ejemplo, el efecto Kerr, la absorción de fotones o el ampliamente estudiado THG o generación de tercer armónico. Las susceptibilidades de tercer orden pueden ser medidas empleando técnicas como el THG (“Third Harmonic Generation”), DFWM (“Degenerate Four Wave Mixing”), EFISH (Electric Field Induced Second Harmonic Generation), OKG (Optical Kerr Gate), Z-scan, etcétera. Los valores de $\chi^{(3)}$ medidos por diferentes técnicas presentan diferentes orígenes, pudiéndose obtener valores de susceptibilidades de un mismo material que difieran en varios órdenes de magnitud. Esto dificulta la comparación de los parámetros siendo difícil establecer valores estándar que sirvan de referencia. Otros parámetros de tercer orden son el índice de refracción no lineal (n^2), y el coeficiente de absorción no lineal (β) que pueden tener diferentes orígenes, tanto electrónicos como no electrónicos, y que están interrelacionados con $\chi^{(3)}$ y con γ . (de la Torre et al., 2002)

Para poder observar efectos no lineales de tercer orden se requiere un campo más intenso que el requerido para efectos de segundo orden, debido a que la susceptibilidad $\chi^{(3)}$ es muy pequeña respecto a los terminos anteriores a este. Por ejemplo la susceptibilidad del oro está calculada en $\chi_{Oro}^{(3)} = -76,8 \times 10^{-20} m^2/V^2$ (Boyd et al., 2014), lo que indica que es necesario aplicar un campo que al elevarlo al cubo obtengamos un orden de $10^{20}V/m$.

Existe una restricción importante para la polarización no lineal de orden par, que se debe a la configuración microscópica del material. En materiales centrosimétricos no hay contribución no lineal de orden par, por lo que para materiales centrosimétricos la corrección para la polarización es el elemento no lineal de tercer orden (Rodríguez et al., 2008).

La polarización no lineal de tercer orden está dada como:

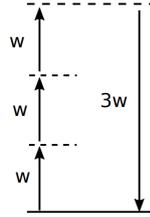
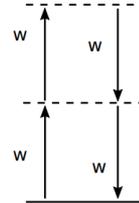
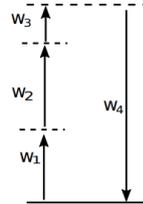
$$P_i^{(3)}(\omega_4) = \varepsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3). \quad (52)$$

Si se consideran todos los elementos de la susceptibilidad, la polarización no lineal de tercer orden tiene una forma compleja. Es conveniente trabajar con algunas consideraciones y limitaciones para simplificarla y hacer un análisis cualitativo de algunos fenómenos no lineales de tercer orden. Vamos a considerar que solo nos interesa un elemento de $\chi^{(3)}$, entonces trabajaremos con la polarización no lineal de tercer orden dada por $P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3$. Al hacer incidir un campo eléctrico en una muestra no lineal dado por:

$$E(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + E_3 e^{-i\omega_3 t} + c.c., \quad (53)$$

el término de polarización tendrá un conjunto de elementos de diferente frecuencia que, al resolver la ecuación de onda resultarán en radiación electromagnética con dicha frecuencia. Algunos de los elementos de la polarización no lineal de tercer orden se presentan en la tabla 2.

Cuadro 2: Fenómenos no lineales de tercer orden y su descripción en niveles energéticos.

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

La generación de tercer armónico, en un material con respuesta no lineal óptica de tercer orden, es el resultado de tres veces la suma de la frecuencia fundamental (ω) que incide en el material, obteniendo radiación con frecuencia (3ω).

De acuerdo con la teoría de grupos, el tensor de cuarto rango $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ para silicio en el bulto en la Ec.(38) pertenece a una simetría de grupo de puntual bien conocida como O_h cuya forma explícita es:

$$\chi_{ijkl}^{(3)} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} s_{3333} & 0 & 0 \\ 0 & s_{3322} & 0 \\ 0 & 0 & s_{3322} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & s_{3232} & 0 \\ s_{3223} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & s_{3232} \\ 0 & 0 & 0 \\ s_{3223} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & s_{3223} & 0 \\ s_{3232} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} s_{3322} & 0 & 0 \\ 0 & s_{3333} & 0 \\ 0 & 0 & s_{3322} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s_{3232} \\ 0 & s_{3223} & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & s_{3223} \\ 0 & 0 & 0 \\ s_{3232} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s_{3223} \\ 0 & s_{3232} & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} s_{3322} & 0 & 0 \\ 0 & s_{3322} & 0 \\ 0 & 0 & s_{3333} \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \quad (54)$$

Por lo tanto, un tensor general de cuarto rango tiene en total 81 elementos. El tensor de cuarto rango en la Ec.(54), consiste en una matriz de 3×3 , donde cada componente de la matriz consiste en 3×3 elementos de la matriz. No todos los componentes son independientes. Para mayor claridad, la notación utilizada para representar el tensor de cuarto rango se explica aquí. El primer índice “ i ” en χ_{ijkl} corresponde a las filas y el segundo índice “ j ” a las columnas en la matriz principal (la externa). De ello se deduce que todos los elementos en la primera fila y la primera columna de la matriz externa de 3×3 tienen los índices de s_{11kl} , mientras que para la segunda fila y la tercera columna de la matriz externa será de s_{23kl} y así sucesivamente. De la misma manera, los índices “ k ” y “ l ” corresponderán a la forma habitual de etiquetar una

matriz de 3×3 , a saber, las filas y columnas en la matriz interna 3×3 respectivamente.

Para tres posibles frecuencias diferentes, el tensor de cuarto rango para O_h tiene a lo más 4 elementos independientes, pero en casos físicos especiales podría reducirse a 3 (Nye et al., 1985). Sin embargo, para una muestra en rotación, el tensor debe rotarse correctamente mediante el siguiente procedimiento (Nye et al., 1985):

$$S'_{ijkl}(\phi) = R_{im}(\phi)R_{jn}(\phi)R_{ko}(\phi)R_{lp}(\phi)S_{mnop}, \quad (55)$$

donde $R_{ab}(\phi)$ es la matriz de rotación. Luego se obtiene para una rotación ϕ a lo largo del eje z el siguiente tensor en su forma más general:

$$\left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} \frac{1}{4}a_1 - \frac{1}{4}a_2\cos(4\phi) & -\frac{1}{4}a_2\sin(4\phi) & 0 \\ -\frac{1}{4}a_2\sin(4\phi) & -\frac{1}{2}a_3 + \frac{1}{2}a_2\cos^2(2\phi) & 0 \\ 0 & 0 & s_{3322} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} -\frac{1}{4}a_2\sin(4\phi) & \frac{1}{2}a_5 + \frac{1}{2}a_2\cos^2(2\phi) & 0 \\ -\frac{1}{2}a_4 + \frac{1}{2}a_2\cos^2(2\phi) & \frac{1}{4}a_2\sin(4\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & s_{3223} \\ 0 & 0 & 0 \\ s_{3232} & 0 & 0 \end{array} \right) \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} -\frac{1}{4}a_2\sin(4\phi) & -\frac{1}{2}a_4 + \frac{1}{2}a_2\cos^2(2\phi) & 0 \\ \frac{1}{2}a_1 + \frac{1}{2}a_2\cos^2(2\phi) & \frac{1}{4}a_2\sin(4\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} -\frac{1}{2}a_3 + \frac{1}{2}a_2\cos^2(2\phi) & \frac{1}{4}a_2\sin(4\phi) & 0 \\ \frac{1}{4}a_2\sin(4\phi) & \frac{1}{2}a_1 - \frac{1}{4}a_2\cos^2(4\phi) & 0 \\ 0 & 0 & s_{3322} \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s_{3223} \\ 0 & s_{3232} & 0 \end{array} \right) \end{array} \right) \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & s_{3232} \\ 0 & 0 & 0 \\ s_{3223} & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s_{3322} \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} s_{3322} & 0 & 0 \\ 0 & s_{3322} & 0 \\ 0 & 0 & s_{3333} \end{array} \right) \end{array} \right). \quad (56)$$

donde

$$\begin{aligned} a_1 &= S_{3223} + S_{3232} + S_{3322} + 3S_{3333}, \\ a_2 &= S_{3223} + S_{3232} + S_{3322} - S_{3333}, \\ a_3 &= S_{3223} + S_{3232} + S_{3322} - S_{3333}, \\ a_4 &= S_{3223} - S_{3232} + S_{3322} - S_{3333}, \\ a_5 &= S_{3223} - S_{3232} - S_{3322} + S_{3333}, \end{aligned} \quad (57)$$

3.6. Generación de tercer armónico en el bulto

El THG es otro proceso no lineal de tercer orden, lo que implica una susceptibilidad $\chi^{(3)}$. Aquí, tres fotones fundamentales a la frecuencia w_0 interactúan con el material para generar un fotón en la frecuencia de tercer armónico, $3w_0$. En un cristal con inversión de simetría, está prohibida la generación de segundo armónico bajo la aproximación del dipolo eléctrico, aunque puede ser inducida por un campo eléctrico aplicado. La generación de tercer armónico, por otro lado, es siempre permitida. La teoría para la generación de tercer armónico en el límite del bombeo es la misma que para la generación de segundo armónico con $P^{(2)}(2\omega)$ reemplazado por $P^{(3)}(3\omega) = \chi^{(3)}(3\omega = \omega + \omega + \omega) : E(\omega)E(\omega)E(\omega)$. Dado que $|\chi^{(3)}|$ suele ser pequeño (-10^{-12} a 10^{-15} en comparación con $|\chi^{(2)}| \sim 10^{-7}$ a 10^{-9} típicamente), y la intensidad del láser a menudo está limitada por el daño óptico en cristales, la eficiencia de conversión para este proceso no lineal de tercer orden es pequeña. Además, el amarre de fases es más difícil de lograr. Tiene por lo tanto poca aplicación práctica.

Sin embargo, un generador eficiente de tercer armónico puede ser construido teniendo dos cristales no lineales en serie. El primero genera un haz de segundo armónico. El haz fundamental transmitido y el haz de segundo armónico de salida se combinan en el segundo cristal para producir una salida de tercer armónico por generación de suma de frecuencias. Ambos procesos coinciden en fase. Con un haz fundamental suficientemente intenso, la eficiencia general de la generación de tercer armónico puede ser bastante alta. En principio, este tipo de generación de tercer armónico de dos pasos puede ocurrir en un solo cristal. Sin embargo, excepto en casos

muy especiales, no es posible tener tanto la generación de segundo armónico como la generación de suma de frecuencias simultánea con una fase netamente igualada. Por consiguiente, la eficiencia global de la conversión no puede ser muy importante (Shen, 1984).

Para el caso de la generación de tercer armónico (THG), siempre que solo se use una frecuencia monocromática, la polarización no lineal en la Ec. (38) toma una forma más simple:

$$P_i^{(3)}(3\omega) = \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(3\omega, \omega, \omega, \omega) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(\omega), \quad (58)$$

donde los campos etiquetados con “ j ”, “ k ”, “ l ”, ahora no se pueden distinguir. Dado que los campos son los mismos, el experimento no puede distinguirlos y el tensor puede ser “simetrizado”. Por lo tanto, se permite realizar una permutación intrínseca de los últimos tres índices:

$$\chi_{ijkl} = \chi_{ijlk} = \chi_{iklj} = \chi_{ikjl} = \chi_{ilkj} = \chi_{iljk}. \quad (59)$$

Cuando esta permutación se realiza en la Ec.(59) Se obtiene el siguiente tensor.

$$\chi_{ijkl}^{(3)}(3\omega) = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} s_{3333} & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & c_1 & 0 \\ c_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & c_1 \\ 0 & 0 & 0 \\ c_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & c_1 & 0 \\ c_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & s_{3333} & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \\ 0 & c_1 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & c_1 \\ 0 & 0 & 0 \\ c_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \\ 0 & c_1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & s_{3333} \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (60)$$

donde $c_1 = \frac{1}{3}(s_{3223} + s_{3232} + s_{3322})$ o $s_{3223} = s_{3232} = s_{3322}$. Por lo tanto, para THG, el tensor general que anteriormente consta de 4 componentes independientes ahora se reduce a dos componentes independientes.

Peng y Aspnes (Peng and Aspnes, 2004) ya describen THG utilizando SBHM. Sin embargo, centran su análisis en la radiación del campo lejano, calculando y discutiendo en detalle el campo eléctrico resultante, simplemente describiendo los pasos seguidos para llegar a través de SBHM y ignorando la riqueza de información que se puede obtener a partir de la descripción tensorial del problema. También mostraron que incluso si se considera una contribución transversal de los enlaces, esta contribución se puede expresar como una constante multiplicando el campo eléctrico más exactamente la misma forma funcional de la contribución a lo largo de los enlaces. Por lo tanto, por esta razón, nuestro análisis solo se puede hacer teniendo en cuenta la contribución a lo largo de los enlaces. Desde el punto de vista de la SBHM, el tensor de cuarto rango $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ toma la forma:

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(3)} = \frac{1}{V} \sum_{j=1} \alpha_3(\omega, \omega, \omega) \left(\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right) \otimes \left(\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right) \otimes \left(\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right) \otimes \left(\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right), \quad (61)$$

aquí V es el volumen, α_3 son las hiperpolarizabilidades de segundo orden, \hat{b}_j son los vectores unitarios en la dirección de los enlaces atómicos, y $\mathbf{R}^{(z)}(\phi)$ es la matriz de rotación para el eje z . La suma se realiza sobre todos los ocho enlaces que se necesitan para representar la respuesta correcta de la celda convencional. Si existe un campo de DC externo aplicado a lo largo de una dirección particular, e.g. en la estructura del semiconductor de óxido de metal (MOS) (Aktsipetrov et al., 1994), la polarización no lineal en la Ec.(58) se puede escribir como:

$$P = \overleftrightarrow{\chi}^{(3)} \dots E(\omega) \otimes E(\omega) \otimes E(0), \quad (62)$$

donde hay dos campos eléctricos que oscilan a la frecuencia ω y un campo estático o DC. Antes de continuar, vamos a mostrar que SBHM siempre genera un tensor con simetría de Kleinman. De hecho, se puede mostrar, que utilizando la fuerza bruta aplicando los componentes más generales del vector de enlace, el tensor final siempre es simétrico. Esto se debe al siguiente hecho: el tensor es generado por el producto directo de los mismos enlaces $\hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j$ y las hiperpolarizabilidades en SBHM son solo constantes. McGilp ya demostró que SBHM tiene simetría de Kleinman en el caso particular de SHG para superficies (McGilp, 2006). Aquí, nuestra línea de argumentación es general y válida para cualquier generación de armónicos impulsada con una sola frecuencia de conducción (SHG, THG, FHG, ...) y se aplica tanto en el bulto como a superficies. Sin pérdida de generalidad, vamos a tomar la Ec.(61) solo con el producto exterior de los vectores, por lo tanto:

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(3)} \sim \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j, \quad (63)$$

que es un tensor de cuarto rango y en términos de sus componentes se puede expresar como:

$$\chi_{qrst} \sim b_q b_r b_s b_t \quad (64)$$

Cuando los índices $q, r, s, y t$ en el tensor de cuarto rango $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ en la Ec. (64) son permutados, los componentes de enlace $b_q, b_r, b_s, y b_t$ también se permutan de la misma manera, pero como los componentes son solo escalares, el resultado del producto siempre será el mismo. Por lo tanto, cualquier permutación de los subíndices genera exactamente el mismo tensor $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ y esto es simetría de Kleinman. Además, el producto tensorial en la Ec. (60) se derivó de la ecuación de movimiento clásica unidimensional en SBHM (Powell et al., 2002) que supone un movimiento solo a lo largo de los enlaces o se dio por sentado que el potencial electrónico está muy alineado a lo largo de los enlaces e incluso si queremos tener en cuenta la contribución transversal, como se mencionó anteriormente, esto se reduce a una constante multiplicando el campo eléctrico más la misma contribución longitudinal a lo largo de los enlaces (Peng and Aspnes, 2004). Ahora procedemos a discutir el caso particular del silicio. La dirección del enlace de diamante dentro del bulto de Si consta de 8 vectores. La orientación que elegimos para la celda convencional tipo diamante es la “estándar” porque el tensor del material correspondiente que se da en las tablas cristalográficas corresponde con este sistema de referencia (Nye et al., 1985). Se define de esta manera y su representación cambia cuando se gira la muestra. Por lo tanto aplicamos la siguiente definición de los enlaces (Alejo-Molina et al., 2014):

$$\begin{aligned} \hat{b}_1 &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ -\cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, & \hat{b}_2 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ -\cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, \\ \hat{b}_3 &= \begin{pmatrix} -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ -\cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, & \hat{b}_4 &= \begin{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ -\frac{1}{\sqrt{2}} \sin \frac{\beta}{2} \\ \cos \frac{\beta}{2} \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (65)$$

con enlaces opuestos:

$$\hat{b}_5 = -\hat{b}_1, \quad \hat{b}_6 = -\hat{b}_2, \quad \hat{b}_7 = -\hat{b}_3, \quad \hat{b}_8 = -\hat{b}_4. \quad (66)$$

Usando el método SBHM para obtener el tensor Ec. (61) y siguiendo la convención de índice, el tensor de cuarto rango $\overleftrightarrow{\chi}^{(3)}$ toma la forma:

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(3)} = \frac{4\alpha_3}{9V} \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 3 - \cos(4\phi) & -\sin(4\phi) & 0 \\ -\sin(4\phi) & 2\cos^2(2\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} -\sin(4\phi) & 2\cos^2(2\phi) & 0 \\ 2\cos^2(2\phi) & \sin(4\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} -\sin(4\phi) & 2\cos^2(2\phi) & 0 \\ 2\cos^2(2\phi) & \sin(4\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 2\cos^2(2\phi) & \sin(4\phi) & 0 \\ \sin(4\phi) & 3 - \cos(4\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 2 \\ 0 & 0 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ 0 & 2 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 2 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{array} \right) \end{array} \right), \quad (67)$$

donde α_3 es la hiperpolarizabilidad de segundo orden para el volumen y se evaluaron las funciones trigonométricas del ángulo β para simplificar la expresión. La comparación entre la Ec. (67) y la Ec. (56) muestra similitudes en los componentes tensoriales. Sin embargo, aunque este procedimiento se puede hacer en principio para un ángulo general ϕ , el resultado es muy engorroso. Sin embargo, podemos establecer $\phi = 0$ y compararlo con la Ec. (60):

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(3)} = \frac{8\alpha_3}{9V} \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \end{array} \right). \quad (68)$$

Es sencillo ver desde la Ec. (68) que el SBHM solo exige un parámetro independiente que es la hiperpolarizabilidad de segundo orden α_3 . De esta manera, las constantes de GT indeterminadas de los elementos independientes se pueden determinar en términos de valores físicos. Porque el tensor en la Ec.(68) es general, por lo que el modelo de enlace predice que THG y EFISH también se pueden describir mediante un solo parámetro independiente.

3.7. Generación de segundo armónico en el bulto EFISH

Uno de los fenómenos ópticos no lineales más investigados es la generación de armónico superiores con frecuencia 2ω , que es conocida como la generación de segundo armónicos (SHG) y fue primero investigado por Franken (Franken et al., 1961). El descubrimiento de la tercera generación de armónicos pronto fue seguida por Maker y Terhune (Maker and Terhune, 1965) y, posteriormente, por Ward y New (Ward and New, 1969).

Bloembergen y compañeros informaron un estudio sobre el fenómeno de generación de segundo armónico inducido por campo eléctrico (EFISH)(Lee et al., 1967). En general un tensor puede ser separado en la parte simétrica y la antisimétrica o en la parte isotrópica y la parte anisotrópica (Jeffreys, 1969). El último procedimiento es de interés aquí, porque para la generación de segundo armónico (SHG) en cristales para la superficie o el bulto, una técnica común es rotar el cristal alrededor de lo normal (generalmente etiquetado eje z). Esta técnica se conoce como Anisotropía Rotacional del SHG (RA-SHG) y los resultados experimentales pueden ser bien descritos usando el SBHM (Hardhienata et al., 2016). Entonces la intensidad de la señal de SH (segundo armónico) es una función de un ángulo azimutal y cambia sinusoidalmente con un número entero de periodos para una revolución completa del cristal. Utilizando el SBHM

para describir la generación de segundo armónico, se genera un tensor de susceptibilidad. Este esta dado por: (Powell et al., 2002)

$$\begin{aligned}
\vec{P} &= \frac{1}{V} \sum_j \alpha_{1j} [\hat{b}_j \otimes \hat{b}_j] \cdot \vec{E} + \frac{1}{V} \sum_j \alpha_{2j} [\hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j] \cdot \vec{E} \otimes \vec{E} \\
&+ \frac{1}{V} \sum_j \alpha_{3j} [\hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j] \cdot \vec{E} \otimes \vec{E} \otimes \vec{E} + \dots \\
&= \chi^{(1)} \vec{E} + \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \overleftrightarrow{\overleftrightarrow{\chi}}^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots
\end{aligned} \tag{69}$$

donde V es el volumen, α_{1j} son las polarizaciones lineales, α_{2j} y α_{3j} son las hiperpolarizabilidades de primer y segundo orden y \hat{b}_j son los vectores unitarios en dirección de los enlaces atómicos; mientras $\vec{E}(w)$ es el campo eléctrico. La polarización incidente puede ser definida por el campo eléctrico (típicamente polarización s o p) e incluso un campo DC puede ser modelado por ejemplo para describir la generación de segundo armónico inducido por campo eléctrico (EFISH) (Powell et al., 2002).

Ahora consideramos el caso de un campo de DC estático a lo largo del eje z , y asumimos un campo incidente monocromático. La polarización no lineal en esta situación particular puede ser calculada como:

$$P_i^{(3)}(2\omega) = \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(2\omega, \omega, \omega, 0) E_j(\omega) E_k(\omega) E_l(0), \tag{70}$$

donde en este caso “ l ” tiene solo la componente z diferente de cero. Debido a un campo de incidente monocromático, la permutación intrínseca se puede aplicar nuevamente a los dos índices intermedios “ j ” y “ k ”, resultando en el siguiente tensor:

$$\chi_{ijkl-EFISH}^{(3)} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} s_{3333} & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & c_1 & 0 \\ s_{3223} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & c_1 \\ 0 & 0 & 0 \\ s_{3223} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & s_{3223} & 0 \\ c_1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & s_{3333} & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c_1 \\ 0 & s_{3223} & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & s_{3223} \\ 0 & 0 & 0 \\ c_1 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s_{3223} \\ 0 & c_1 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} c_1 & 0 & 0 \\ 0 & c_1 & 0 \\ 0 & 0 & s_{3333} \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \tag{71}$$

donde $c_1 = \frac{1}{2}(s_{3232} + s_{3322})$. Así, el tensor de cuarto rango que describe el EFISH consiste en 3 elementos independientes. En este punto, uno se ve tentado a aplicar la simetría de Kleinman para el tensor en la Ec.(72) donde para la condición no resonante, la susceptibilidad no lineal es independiente de la permutación de la frecuencia y uno puede intercambiar libremente todos los índices del tensor. Por lo tanto, tenemos $s_{3232} = s_{3223}$ y ahora solo tenemos 2 componentes independientes. Sin embargo, hay informes de que tal tratamiento para EFISH no siempre se puede realizar.

En el caso de la generación no lineal dentro del volumen, las polarizabilidades e hiperpolarizabilidades para un campo de entrada monocromática tienen el mismo valor en todas las direcciones de enlace pero a los enlaces de superficie, se les asigna un valor diferente debido a la ruptura de simetría en una dirección particular. Sin embargo, la ruptura de simetría en el volumen también puede ocurrir si se aplica un campo eléctrico estático en alguna dirección específica. Consideremos el caso en el que un campo eléctrico monocromático entra en una superficie de Si que gira a lo largo del eje z . Aquí, sin un campo de DC, no hay contribuciones de SHG de la absorción de dos fotones o dipolar dentro del volumen porque la celda atómica de Si es centrosimétrica (2×4 enlaces opuestos) y, por lo tanto, exige que $\overleftrightarrow{\overleftrightarrow{\chi}}^{(2)}$ sea cero. Sin

embargo, hay varios otros mecanismos que pueden generar señales de segundo armónico dentro del volumen (Powell et al., 2002), uno de ellos es EFISH, que rompe esta asimetría central y puede evaluarse utilizando SBHM.

En el SHG debido al EFISH para un eje particular también se puede describir utilizando un tensor de tercer rango con una susceptibilidad efectiva. El argumento es el siguiente: se sabe que O_h posee una de las simetrías del grupo puntual más altas posibles en GT. Este grupo incluye los ejes C_4 , C_3 , C_2 , S_6 y S_4 , así como, σ_h y σ_d de (Nye et al., 1985),(Harris and Bertolucci, 1989). Físicamente, el campo DC en la dirección normal al plano [001] o a lo largo del eje z , rompe la simetría en la celda convencional: la distribución electrónica ya no es la misma en otras direcciones y todos los elementos de simetría que se transforman de alguna manera para la coordenada z ya no son válidos. Por este motivo, solo quedan el eje con el grupo de simetría C_4 y dos planos de reflexión verticales: el grupo puntual (de simetría) resultante es C_{4v} . Esta ruptura de simetría es muy similar al resultado de SHG obtenido para una superficie de Si (001) aunque no sean exactamente iguales. La principal diferencia es que para el volumen de Si se requieren dos elementos tetraédricos vecinos para modelar la respuesta de la celda convencional completa, mientras que solo se requiere un tetraedro para describir la superficie. Por lo tanto, el grupo puntual para esta superficie es C_{2v} , como se ha discutido antes (Alejo-Molina et al., 2014). Sobre esta base, como se ha discutido antes, podemos contraer el tensor general EFISH en la Ec.(54) con un vector unitario en la dirección z debido a la alineación del campo de DC a lo largo de este eje para que obtengamos un tensor de tercer rango asociado con una dirección Si (001):

$$\chi_{ijk,GT-EFISH}^{(2)} = \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & s_{3232} \\ 0 & 0 & 0 \\ s_{3322} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & s_{3232} \\ 0 & s_{3322} & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} s_{3223} & 0 & 0 \\ 0 & s_{3223} & 0 \\ 0 & 0 & s_{3333} \end{pmatrix} \end{pmatrix}. \quad (72)$$

Además, suponiendo simetría en la diagonal de la representación matricial contraída (Powell, 2010) tenemos $s_{3223} = s_{3232}$ y nuevamente el tensor de tercer rango para EFISH y SHG ahora solo requiere dos parámetros independientes.

Podemos comparar la Ec. (72) con el tensor SBHM en la Ec. (68) después de contraerlo con el campo DC en la dirección z :

$$\chi_{ijk,SBHM-EFISH}^{(2)} = \frac{8\alpha_{2eff}}{9V} \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (73)$$

que tiene la misma forma que la Ec. (73). Debe enfatizarse que para el caso de EFISH, la hiperpolarización de tercer orden ahora toma la forma $\alpha_{2eff} = \alpha_2(\omega, \omega, 0)$ y generalmente puede diferir con $\alpha_2(\omega, \omega, \omega)$. Sin embargo, si el movimiento de un electrón puede ser descrito por un solo resonador, la polarización estática EFISH debe conectarse a $\alpha_2(\omega, \omega, 0)$, solo aplicando un

modelo de oscilador.

Además, también es interesante explorar qué sucede cuando el campo de DC está alineado normal a la superficie de Si (111) porque esta orientación se ha informado experimentalmente (Aktsipetrov et al., 1994) y se ha estudiado teóricamente utilizando SBHM (Powell et al., 2002). Para lograr esto, uno necesita transformar el tensor general a otro marco de referencia antes de hacer la contracción. Este paso adicional es necesario porque el sistema de referencia no es el mismo que se usa en los libros de texto de teoría de grupos estándar (Nye et al., 1985) (Powell, 2010), donde el eje z corresponde al orden más alto de rotación del grupo puntual de simetría bajo análisis. Para pasar del sistema de referencia original, es decir, en la dirección Si (001) a la dirección Si (111), se requieren dos rotaciones independientes. La primera es una rotación de $\pi/4$ alrededor del eje z y luego se realiza una segunda rotación de $\beta/2$ sobre el eje x . Uno finalmente llega a la orientación Si (111).

Matemáticamente, estas transformaciones se pueden aplicar al tensor en la Ec.(68) usando la relación de la Ec.(55). Primero, se aplica una rotación sobre el eje z y se evalúa en $\phi = \pi/4$ que etiquetamos $\mathbf{R}^{(z)}(\pi/4)$ y luego a segunda transformación sobre el eje x para un ángulo de $\beta/2$ como se mencionó antes etiquetado $\mathbf{R}^{(x)}(\beta/2)$. Por lo tanto, después de aplicar estas transformaciones y contraerlas con un vector unitario en la dirección z (en este caso, el eje z es paralelo a la dirección de Si (111), el resultado al tensor de tercer rango efectivo para la orientación Si (111) es:

$$\overset{\leftarrow}{\chi}_{SBHM-EFISH}^{(2)} = \frac{8\alpha_{2eff}}{27V} \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 0 & -\sqrt{2} & 1 \\ -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \sqrt{2} & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 7 \end{array} \right) \end{array} \right), \quad (74)$$

lo que nuevamente muestra que en SBHM el tensor de tercer rango que describe EFISH requiere solo un parámetro independiente que es la hiperpolarizabilidad de segundo orden.

Así, de la misma manera, cuando el tensor se transforma de la dirección (001) a la (111), los elementos de simetría en O_h se reducen solo a C_{3v} con el eje principal paralelo con z . Curiosamente desde el punto de vista de SBHM, la simetría de una orientación Si(111) es tal que incluso cuando se usan dos elementos tetraédricos para representar la respuesta global, la simetría sigue siendo la misma que la de una superficie Si(111) (representada por un solo elemento tetraédrico). Por lo tanto, el modelo SBHM solo establece una relación adicional entre los elementos independientes en el tensor porque los otros pueden derivarse de la simetría en el cristal. Además, modelar EFISH usando solo un elemento independiente en el tensor no es tan extraño, Kikuchi y Tada usando cálculos de la teoría de perturbaciones de la mecánica cuántica demostraron que bajo ciertas condiciones es posible usar solo un elemento independiente en el tensor de cuarto rango para describir EFISH (Kikuchi and Tada, 1980).

4. Resultados

4.1. Generación de segundo armónico en el bulto por Gradiente

La generación de segundo armónico en el bulto, también puede ser descrita empleando el Modelo de Enlace de Hiperpolarizabilidad Simplificado (SBHM) (Powell et al., 2002). Donde en general como ya se ha visto en capítulos anteriores se puede calcular la polarización lineal y no lineal mediante las expresiones:

$$\begin{aligned}\vec{P}(\omega) &= \varepsilon_0 \left\{ \overleftrightarrow{\chi} \cdot \vec{E}(\omega) + \overleftrightarrow{\chi}^{(2A)} \cdot \left[\vec{E}(\omega) \otimes \vec{E}(0) \right] + \dots \right\} \\ \vec{P}(2\omega) &= \varepsilon_0 \left\{ \overleftrightarrow{\chi}^{(2)} \cdot \left[\vec{E}(\omega) \otimes \vec{E}(\omega) \right] + \overleftrightarrow{\chi}^{(3A)} \cdot \left[\vec{E}(\omega) \otimes \vec{E}(\omega) \otimes \vec{E}(0) \right] + \dots \right\} \\ \vec{P}(3\omega) &= \varepsilon_0 \left\{ \overleftrightarrow{\chi}^{(3)} \cdot \left[\vec{E}(\omega) \otimes \vec{E}(\omega) \otimes \vec{E}(\omega) \right] + \dots \right\}\end{aligned}\quad (75)$$

En particular para la generación de segundo armónico debido al gradiente de campo eléctrico, se tiene una contribución cuadrupolar, utilizando SBHM

$$\vec{P}(2\omega) = \frac{1}{V} \sum_j \left[\alpha_{3B} \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \otimes \hat{b}_j \right] \dots \vec{E}(\omega) \otimes \vec{\nabla} \otimes \vec{E}(\omega) \quad (76)$$

donde los “ \hat{b}_j s” son los vectores unitarios en la dirección de los enlaces atómicos y α_{3B} es la hiperpolarizabilidad de segundo orden. V es el volumen de la celda convencional.

En la Ec.(77), el término entre corchetes es el tensor de susceptibilidad, como puede verse en comparación directa con la Ec.(76). La Ec.(77) puede ser reescrita en términos de sus componentes como:

$$P_i(2\omega) = \chi_{ijkl} E_j \nabla_k E_l \quad (77)$$

4.1.1. Contribución cuadrupolar a la generación de segundo armónico (SHG) por SBHM

Usualmente, el método seguido para determinar las variaciones de la intensidad de la señal de segundo armónico en la superficie es “generación de segundo armónico por anisotropía rotacional” (RA-SHG, por sus siglas en ingles). Ésta consiste en rotar el cristal alrededor de la normal a la superficie (típicamente etiquetado como el eje z). De esta manera la intensidad tiene una dependencia angular y para incluirla en nuestro cálculo de polarización no lineal es necesario aplicar una rotación a los vectores unitarios en la dirección de los enlaces atómicos, de la siguiente manera:

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(3B)} = \frac{1}{V} \alpha_{3B} \sum_{j=1}^4 \left[\left(\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right) \otimes \left(\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right) \otimes \left(\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right) \otimes \left(\mathbf{R}^{(z)}(\phi) \cdot \hat{b}_j \right) \right] \quad (78)$$

Para el caso del silicio en la dirección (001), tendremos solo 4 vectores unitarios dados en la Ec.(41). Donde $\beta = 2\arccos\left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right) \approx 109,47$, es el ángulo entre los enlaces tal como se

muestra en la Fig. 3.

De acuerdo con la Ec.(78) obtenemos:

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(3B)} = \alpha_{3B} \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} [3 + \cos(4\phi)] \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & \sin(4\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ \sin(4\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 2 \sin^2(2\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \beta \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} \sin(4\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 2 \sin^2(2\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ 2 \sin^2(2\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & -\sin(4\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & \sin^2 \beta \\ 0 & 0 & 0 \\ \sin^2 \beta & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} \sin(4\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 2 \sin^2(2\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ 2 \sin^2(2\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & -\sin(4\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 2 \sin^2(2\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & -\sin(4\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ -\sin(4\phi) \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & [3 + \cos(4\phi)] \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \beta \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \beta \\ 0 & \sin^2 \beta & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & \sin^2 \beta \\ 0 & 0 & 0 \\ \sin^2 \beta & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin^2 \beta \\ 0 & \sin^2 \beta & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} \sin^2 \beta & 0 & 0 \\ 0 & \sin^2 \beta & 0 \\ 0 & 0 & 8 \cos^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \end{array} \right) \end{array} \right) \quad (79)$$

que es el tensor de rango cuatro en su forma más general que da el SBHM, entonces podemos tomar algunos casos particulares para simplificar un poco su representación, evaluando el ángulo β y haciendo $\phi = \pi/4$ obtenemos el tensor:

$$\overleftrightarrow{\chi}^{(3B)} = \frac{8}{9V} \alpha_{3B} (2\omega, \omega, \omega, 0) \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right) & \left(\begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{array} \right) \end{array} \right) \quad (80)$$

Luego al aplicar a la Ec.(77) el gradiente sobre el campo resulta en (Reitböck et al., 2016)

$$P_i(2\omega) = \chi_{ijkl} E_j (-i c \kappa_k) E_l \quad (81)$$

donde c es una constante, $i = \sqrt{-1}$ y κ_k es la componente del vector de onda incidente, dentro del material. Entonces, para el caso de la incidencia normal $\vec{\kappa} = -\hat{k}$. Lo que significa que $\vec{\kappa}$ solo tiene una componente en la dirección z y entonces $\kappa_z = 1$. Al contraer este término con el tensor da como resultado:

$$\overleftrightarrow{\chi}_{eff}^{(3B)} = -\frac{8ic}{9V}\alpha_{3B}(2\omega, \omega, \omega, 0) \begin{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \quad (82)$$

que es exactamente la misma forma del tensor que describe la superficie en la direcci3n (001) de la Ec.(74) (Alejo-Molina et al., 2014).

Ahora, para el caso en la direcci3n (111) tendremos los mismos vectores unitarios que el caso anterior por tanto llegaremos al tensor de la Ec.(79) al cual es necesario aplicar 2 rotaciones para estar en la direcci3n (111). La primera es una rotaci3n alrededor del eje z de $\pi/4$ y la segunda una rotaci3n alrededor del eje x de $\beta/2$, dando as3i el siguiente tensor:

$$\begin{pmatrix} \begin{pmatrix} -\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) (\cos(4\phi) - 3) & -\frac{\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi)}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi) \\ -\frac{\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi)}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3}\alpha (\sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi)) \\ \sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi)) & \frac{1}{3}\alpha (4 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} -\frac{\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi)}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3}\alpha (\sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi)) \\ \frac{2}{3}\alpha (\sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi) \\ \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi)) & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi) & \frac{2\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} \sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi)) & \frac{1}{3}\alpha (4 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) \\ \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi)) & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi) & \frac{2\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} \\ \frac{1}{3}\alpha (4 \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{2\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} & \frac{1}{3}(-2)\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4\left(\frac{\beta}{2}\right) \sin(4\phi) \end{pmatrix} \end{pmatrix}$$

$$\left(\begin{array}{ccc}
-\frac{\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3}\alpha (\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) \\
\frac{2}{3}\alpha (\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) \\
\frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) & \frac{2\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}}
\end{array} \right) \\
\left(\begin{array}{ccc}
-\frac{\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3}\alpha (\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) \\
\frac{2}{3}\alpha (\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) \\
\frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) & \frac{2\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}}
\end{array} \right) \\
\left(\begin{array}{ccc}
\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) & \frac{1}{3}\alpha (4\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) \\
\frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) & \frac{2\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} \\
\frac{1}{3}\alpha (4\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{2\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} & \frac{1}{3}(-2)\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)
\end{array} \right) \\
\left(\begin{array}{ccc}
-\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) (\cos(4\phi) - 3) & -\frac{\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{\sqrt{3}} & \sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) \\
-\frac{\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3}\alpha (\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) \\
\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) & \frac{1}{3}\alpha (4\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta))
\end{array} \right) \\
\left(\begin{array}{ccc}
-\frac{\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{\sqrt{3}} & \frac{2}{3}\alpha (\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) \\
\frac{2}{3}\alpha (\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) \\
\frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) & \frac{2\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}}
\end{array} \right) \\
\left(\begin{array}{ccc}
\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) & \frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) & \frac{1}{3}\alpha (4\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) \\
\frac{1}{3}\sqrt{2}\alpha (\sin^2(\beta) - 2\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi)) & -\frac{1}{3}\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi) & \frac{2\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} \\
\frac{1}{3}\alpha (4\sin^4(\frac{\beta}{2}) \cos^2(2\phi) + \sin^2(\beta)) & \frac{2\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)}{3\sqrt{3}} & \frac{1}{3}(-2)\sqrt{\frac{2}{3}}\alpha \sin^4(\frac{\beta}{2}) \sin(4\phi)
\end{array} \right)
\end{array} \right) \quad (83)$$

Dado que el tensor resultante es un poco extenso se puede tomar el caso particular al evaluar $\phi = \frac{\pi}{4}$ y $\beta = 2 \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}$ y así poder simplificar el tensor, obteniendo:

$$\frac{8\alpha}{3} \left(\begin{array}{ccc}
\begin{pmatrix} \frac{2}{3} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{9} & \frac{\sqrt{2}}{9} \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \frac{2}{9} & \frac{\sqrt{2}}{9} \\ \frac{2\alpha}{9} & 0 & 0 \\ \frac{2\sqrt{2}}{9} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9} \\ \frac{\sqrt{2}}{9} & 0 & 0 \\ \frac{1}{9} & 0 & 0 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} 0 & \frac{2}{9} & \frac{2\sqrt{2}}{9} \\ \frac{2}{9} & 0 & 0 \\ \frac{2\sqrt{2}}{9} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{2}{9} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{2}{3} & -\frac{\sqrt{2}}{9} \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{9} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9} \\ 0 & \frac{1}{9} & 0 \end{pmatrix} \\
\begin{pmatrix} 0 & \frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{27} \\ \frac{\sqrt{2}}{9} & 0 & 0 \\ \frac{1}{9} & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{\sqrt{2}}{9} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9} \\ 0 & \frac{1}{9} & 0 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} \frac{1}{9} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{9} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{7}{9} \end{pmatrix}
\end{array} \right) \cdot \quad (84)$$

Nuevamente se aplica el gradiente (la Ec.(81)) al tensor y dado que tiene incidencia normal $\vec{\kappa} = -\vec{k}$ solo tiene una componente en la dirección z y entonces $\kappa_z = 1$. Entonces al contraerse con este término da como resultado:

$$\frac{8\alpha}{3} \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 0 & \frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9} \\ \frac{\sqrt{2}}{9} & 0 & 0 \\ \frac{1}{9} & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} \frac{\sqrt{2}}{9} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{9} & \frac{1}{9} \\ 0 & \frac{1}{9} & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} \frac{1}{9} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{9} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{7}{9} \end{array} \right) \end{array} \right), \quad (85)$$

simplificando más este resultado queda de la siguiente forma:

$$\frac{8\alpha}{27} \left(\begin{array}{c} \left(\begin{array}{ccc} 0 & \sqrt{2} & 1 \\ \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\sqrt{2} & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{array} \right) \\ \left(\begin{array}{ccc} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 7 \end{array} \right) \end{array} \right), \quad (86)$$

que es la misma forma del tensor que describe la superficie en la dirección (111)([Alejo-Molina et al., 2015](#)).

Esto significa que para las direcciones del cristal, cuando el gradiente también es normal a la superficie, el tensor efectivo de rango tres (después de contraer el resultado del gradiente) es idéntico en forma al que describe dicha superficie. De igual forma sucede para la generación de segundo armónico inducida por campo eléctrico (EFISH).

5. Conclusiones

Mediante el presente trabajo se describe y muestra el análisis de los objetos más estudiados de los fenómenos no-lineales de segundo y tercer rango como lo son la generación de segundo armónico SHG, generación de tercer armónico THG y generación de segundo armónico mediante EFISH y por Gradiente. Todo esto analizado bajo el modelo de hiperpolarizabilidad de enlace simplificado SBHM el cual proporciona una forma relativamente sencilla y bastante completa de representar los datos de anisotropía de SHG en términos de parámetros que tienen una importancia física directa en la escala microscópica, el SBHM nos permite extraer parte de la física previamente inaccesible de SHG en las interfaces, proporcionando específicamente evidencia directa de la absorción de SHG y permitiéndonos determinar los ángulos efectivos de incidencia y observación. Estos a su vez indican la parte de la interfaz desde la cual se originan las señales de SHG. Dado que el SBHM también se describe en este trabajo, se dan ejemplos y se calcula los tensores resultantes por este método utilizando las facetas del Silicio (111) y (001).

La generación EFISH es claramente un fenómeno de bulto. Mientras que la teoría de grupos requiere solo dos elementos independientes en el tensor de susceptibilidad de cuarto rango (después de la simetrización), el modelo clásico de enlace oscilador se ajusta a los datos experimentales razonablemente bien con solo un parámetro libre. Además, ambos enfoques predicen una señal EFISH para la faceta Si (111) Los resultados confirman el poder de SBHM describiendo la respuesta de SHG de superficies simples como Si (111), incluso para estados de polarización lineal de orientación arbitraria.

El fenómeno no lineal de tercer orden descrito en la última sección de este trabajo, es la contribución cuadrupolar a la generación de segundo armónico, por el bulto en un cristal centrosimétrico (el cual no tiene contribución dipolar). Se ha mostrado que la componente normal del haz de excitación, genera una respuesta idéntica a la de la superficie, cuando se toma en cuenta la contribución generada por el gradiente de campo eléctrico. En otras palabras, no es posible separar esta contribución cuadrupolar de la señal dada por la superficie total de segundo armónico generada por el cristal.

Referencias

- Aktsipetrov, O., Fedyanin, A., Golovkina, V., and Murzina, T. (1994). Optical second-harmonic generation induced by a dc electric field at the si-sio 2 interface. *Optics letters*, 19(18):1450–1452.
- Alejo-Molina, A., Hardhienata, H., and Hingerl, K. (2014). Simplified bond-hyperpolarizability model of second harmonic generation, group theory, and neumann’s principle. *JOSA B*, 31(3):526–533.
- Alejo-Molina, A., Hingerl, K., and Hardhienata, H. (2015). Model of third harmonic generation and electric field induced optical second harmonic using simplified bond-hyperpolarizability model. *JOSA B*, 32(4):562–570.
- Arfken, G. B. and Weber, H. J. (1999). *Mathematical methods for physicists*.
- Arias, G. A. M., Luna, A. E., Delgadillo, A. A., and Camps-Fresneda, A. (2007). Terapia fotodinámica. *Medicina cutánea ibero-latino-americana*, 35(6):255–268.
- BERNAL, A. (2016). Propiedades ópticas no lineales de tercer orden en una nueva familia de vidrios de telurio mediante la técnica z-scan.
- Beverini, N., Maccioni, E., Strumia, F., Godone, A., and Novero, C. (1996). Frequency doubled laser diodes: application to mg and ca atomic frequency standard. *Laser Physics*, 6(2):231–236.
- Boyd, R. W., Shi, Z., and De Leon, I. (2014). The third-order nonlinear optical susceptibility of gold. *Optics Communications*, 326:74–79.
- Chemla, D. (1980). Non-linear optical properties of condensed matter. *Reports on Progress in Physics*, 43(10):1191.
- de la Torre, G., Sanchez, L., and León, N. M. (2002). Compuestos orgánicos con propiedades ópticas no lineales: hacia las nuevas tecnologías fotónica y fotoelectrónica. In *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, number 4, pages 5–17. Real Sociedad Española de Química.
- Franken, e. P., Hill, A. E., Peters, C., and Weinreich, G. (1961). Generation of optical harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4):118.
- Gordon, J. P., Zeiger, H. J., and Townes, C. H. (1955). The maser—new type of microwave amplifier, frequency standard, and spectrometer. *Physical Review*, 99(4):1264.
- Gómez, F y García, J. (2008). Generacion de segundo armónico en muestras de sílica con no-linealidad de segundo orden inducida. *Revista Colombiana de Física*, 40(2).
- Hardhienata, H., Alejo-Molina, A., Reitböck, C., Prylepa, A., Stifter, D., and Hingerl, K. (2016). Bulk dipolar contribution to second-harmonic generation in zincblende. *JOSA B*, 33(2):195–201.
- Harris, D. C. and Bertolucci, M. D. (1989). *Symmetry and spectroscopy: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy*. Courier Corporation.
- Jatirian-Foltides, E., Escobedo-Alatorre, J., Márquez-Aguilar, P., Hardhienata, H., Hingerl, K., and Alejo-Molina, A. (2016). About the calculation of the second-order susceptibility $\chi^{(2)}$ tensorial elements for crystals using group theory. *Revista mexicana de física E*, 62(1):5–13.

- Jeffreys, H. (1969). Cartesian tensors.
- Kikuchi, K. and Tada, K. (1980). Theory of electric field-induced optical second harmonic generation in semiconductors. *Optical and Quantum Electronics*, 12(3):199–205.
- Kleinman, D. (1962). Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review*, 126(6):1977.
- Lee, C., Chang, R., and Bloembergen, N. (1967). Nonlinear electroreflectance in silicon and silver. *Physical Review Letters*, 18(5):167.
- Maker, P. and Terhune, R. (1965). Study of optical effects due to an induced polarization third order in the electric field strength. *Physical Review*, 137(3A):A801.
- McGilp, J. (2006). Using steps at the si–sio₂ interface to test simple bond models of the optical second-harmonic response. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 19(1):016006.
- Moosmüller, H. and Vance, J. (1997). Sum-frequency generation of continuous-wave sodium d₂ resonance radiation. *Optics letters*, 22(15):1135–1137.
- Munn, R. W. and Ironside, C. (1993). *Principles and applications of nonlinear optical materials*. Springer.
- Nye, J. F. et al. (1985). *Physical properties of crystals: their representation by tensors and matrices*. Oxford university press.
- Peng, H. and Aspnes, D. (2004). Calculation of bulk third-harmonic generation from crystalline si with the simplified bond hyperpolarizability model. *Physical Review B*, 70(16):165–312.
- Powell, G., Wang, J.-F., and Aspnes, D. (2002). Simplified bond-hyperpolarizability model of second harmonic generation. *Physical Review B*, 65(20):205320.
- Powell, R. C. (2010). *Symmetry, group theory, and the physical properties of crystals*, volume 824. Springer.
- Pruneri, V., Koch, R., Kazansky, P., Clarkson, W., Russell, P. S. J., and Hanna, D. (1995). 49 mw of cw blue light generated by first-order quasi-phase-matched frequency doubling of a diode-pumped 946-nm nd: Yag laser. *Optics letters*, 20(23):2375–2377.
- Reitböck, C., Stifter, D., Alejo-Molina, A., Hingerl, K., and Hardhienata, H. (2016). Bulk quadrupole and interface dipole contribution for second harmonic generation in si (111). *Journal of optics*, 18(3):035501.
- Rodriguez, F. J., Wang, F. X., and Kauranen, M. (2008). Calibration of the second-order nonlinear optical susceptibility of surface and bulk of glass. *Optics express*, 16(12):8704–8710.
- Shen, Y.-R. (1984). The principles of nonlinear optics. *New York, Wiley-Interscience, 1984*, 575 p.
- Shoji, I., Kondo, T., and Ito, R. (2002). Second-order nonlinear susceptibilities of various dielectric and semiconductor materials. *Optical and Quantum Electronics*, 34(8):797–833.
- Trainor, G. L. (1990). Dna sequencing, automation, and the human genome. *Analytical chemistry*, 62(5):418–426.

Ward, J. and New, G. (1969). Optical third harmonic generation in gases by a focused laser beam. *Physical Review*, 185(1):57.

Zernike, F. and John, E. (1973). Midwinter. applied nonlinear optics. *John Wiley and Sons*, 40:409–414.