

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Maestría en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Coloración plasmónica sobre arreglos desordenados de  
nanopartículas: una aproximación numérica**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Maestra en Ciencias

Presenta:

**María Fernanda Ortega Páez**

Ensenada, Baja California, México  
2021

Tesis defendida por

**María Fernanda Ortega Páez**

y aprobada por el siguiente Comité



---

**Dr. Víctor Manuel Coello Cárdenas**

Codirector de tesis



---

**Dr. René Israel Rodríguez Beltrán**

Codirector de tesis

Miembros del comité

**Dra. Patricia Juárez Camacho**

**Dr. Wencel José de la Cruz Hernández**



---

**Dr. Sergio Fuentes Moyado**

Coordinador del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Rufina Hernández Martínez**

Directora de Estudios de Posgrado

*María Fernanda Ortega Páez © 2021*

*Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor y director de la tesis.*

Resumen de la tesis que presenta **María Fernanda Ortega Páez** como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Nanociencias.

### Coloración plasmónica sobre arreglos desordenados de nanopartículas: una aproximación numérica

Resumen aprobado por:



---

Dr. Víctor Manuel Coello Cárdenas  
Codirector de tesis



---

Dr. René Israel Rodríguez Beltrán  
Codirector de tesis

Los colores plasmónicos son el resultado de resonancias electromagnéticas colectivas que suceden, generalmente, cuando la luz interacciona con superficies metálicas nanoestructuradas. Su tonalidad es dependiente de las propiedades ópticas de la interfaz metal-dieléctrica, así como de la geometría de las nanoestructuras. Un método nuevo y prometedor, para la producción de estos, es el tratamiento superficial usando irradiación láser de pulsos ultracortos. Este método constituye una alternativa de bajo costo para la modificación de materiales mediante el intercambio térmico. Sin embargo, el diseño e implementación de estas investigaciones aún pasa por aspectos de fundamento físico que deben ser estudiados. El objetivo principal de este proyecto es estudiar de manera experimental y teórica la generación de coloreado plasmónico en arreglos aleatorios de nanopartículas y proponer diseños óptimos para su fabricación. Las nanopartículas, de forma esférica, son colocadas sobre una película delgada de oro y su densidad puede ser modificada a través de irradiación láser. Lo anterior permite la generación de distintos colores plasmónicos sobre una misma muestra. Experimentalmente se utilizó un láser pulsado de Titanio Zafiro, incorporado a un microscopio de barrido de luminiscencia de dos fotones (TPL, por las siglas en inglés de *Two Photon Luminescence*), para establecer el rango óptimo de la potencia incidente en la modificación láser. La caracterización óptica de las estructuras modificadas se llevó a cabo mediante la microscopia TPL. El análisis numérico se realizó usando un modelo vectorial de múltiple esparcimiento para estudiar la excitación y los efectos de esparcimiento del plasmón polaritón de superficie en superficies nanoestructuradas. Se simuló imágenes del primer armónico que toman en cuenta la reflexión de la superficie metálica y la respuesta plasmónica de las nanoestructuras. A partir de los resultados numéricos se generaron espectros de reflectancia de distintas superficies con variaciones en la densidad y tamaño de las nanopartículas. Los resultados se usaron para calcular las coordenadas cromáticas dentro del espacio de color CIE XY. Finalmente, se asoció un color a la respuesta espectral de las superficies simuladas. Los resultados de esta investigación abren espacio a una nueva técnica de análisis numérico que facilita el diseño de nanoestructuras para impresión de colores plasmónicos por irradiación láser. El estudio realizado cumple con aspectos relevantes, hoy en día, en la investigación de colores plasmónicos tales como facilidad de implementación y la posibilidad de inducir múltiples tonalidades de color.

**Palabras clave:** color plasmónico, procesamiento de materiales, láser pulsado de femtosegundos, Microscopia de Luminiscencia de Dos Fotones, modelo vectorial de múltiple esparcimiento.

Abstract of the thesis presented by **María Fernanda Ortega Páez** as a partial requirement to obtain the Master of Science degree in Nanoscience.

**Plasmonic colour generation on random surface arrays of nanoparticles: a numerical approach**

Abstract approved by:



---

Dr. Víctor Manuel Coello Cárdenas  
**Thesis codirector**



---

Dr. René Israel Rodríguez Beltrán  
**Thesis codirector**

Plasmonic colors result from collective resonant interactions between light and nanostructured metallic surfaces. Their tonality is highly dependent on the optical properties of the metal-dielectric interface as well as the geometry of the nanostructures where they are generated. A promising novel method for producing them is surface treatment via ultrashort pulse laser irradiation. This method constitutes a low-cost alternative for modifying materials through thermal treatment and avoids contamination by manufacturing process as well as it provides high energy performances. However, both, the design and implementation of such an investigation still go through fundamental aspects that must be studied. The main objective of this project is to experimentally and theoretically study the generation of plasmonic coloration in random arrays of nanoparticles as well as to propose optimal designs for their fabrication. The nanoparticles, which maintain a spherical shape, are placed on a thin gold film and their average density can be modified through laser irradiation. This allows the generation of different plasmonic colors on the same sample. Experimentally, a pulsed Titanium Sapphire laser (750-840 nm, <15 fs, > 1.4 W, 80-95 MHz) incorporated into a scanning two-photon luminescence (TPL) microscope was used to establish the optimal range of the incident power for laser modification. The optical characterization of the modified structures was carried out by using TPL microscopy. Numerical analysis was performed using a multiple scattering vectorial model via surface plasmon polariton interactions due to surface nanoparticles to simulate the excitation and scattering effects of Surface Plasmon Polariton on the nanostructured surfaces. First harmonic images were simulated which consider the reflection of the metal surface and the plasmonic response of the nanostructures. From the numerical results, reflectance spectra of different surfaces with variations in the density and size of the nanoparticles were generated. The results were used to calculate the chromatic coordinates within the CIE XY color space. Finally, a color was associated with the spectral response of the simulated surfaces. The results of this research open avenues for a new numerical analysis technique that facilitates the design of nanostructures for printing plasmonic colors by laser irradiation. The study carried out accomplishes relevant aspects of nowadays investigation of plasmonic colors such as ease implementation and the possibility of inducing multiple color tonality.

**Keywords:** Plasmonic colour, material processing, ultrashort pulse laser, two-photon luminescence microscopy, multiple scattering vectorial model.

## Dedicatoria

Dedico este trabajo a la comunidad de mujeres científicas pasadas, presentes y futuras. Con la esperanza de que cada día seamos más:

**JUNTAS, LIBRES, PENSANTES Y SIN MIEDO.**

## Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mi familia, a mi madre y mi padre por cuidar y alimentar mis sueños de ser una investigadora amante de la ciencia y el arte. A mis hermanos por escucharme y abrazarme siempre. A todo mi tronco familiar por darme la fortaleza y el empuje de seguir creciendo erguida mirando al sol.

A mis amigos viejos y nuevos que, como una brisa de mar, las tardes juntos a ellos me refrescan y recargan mi energía, en especial al grupo de tóxicos, Vanessa Castillejos, Cristóbal Aguilar, Leonardo Lara, Cindy Olivares, Germán Velasco y Carlos Medrano, por compartir las risas, la comida y el amor por la ciencia. A Ricardo Hernández por compartirme sus lecturas – *“No busques la falta, encuentra el remedio”, “Algo que no funcione como esperabas, no significa que no sea importante”*.

Agradezco de corazón a mis asesores, el Dr. Rene I. Rodríguez B. y el Dr. Víctor M. Coello C., por el apoyo y empeño que han puesto en mi desarrollo académico, por sus consejos y por no quitar el dedo del renglón, motivándome siempre a continuar e ir más allá de lo que creo posible.

A mis sinodales la Dra. Patricia Juárez C. y el Dr. Wencel de la Cruz H., por sus críticas constructivas hacia mi trabajo, sus consejos para permitirme mejorar, así como su sinceridad y empatía hacia mi persona.

Agradezco a CICESE-Unidad Monterrey y a todo el equipo de investigadores por permitirme ser parte de la comunidad, en especial al Dr. Rodolfo Cortes y al Dr. Cesar García por guiarme y enseñarme a utilizar el equipo de laboratorio, lo que cual ha sido una experiencia gratificante y de gran importancia para mi desarrollo profesional.

A todos los docentes que me permitieron entrar en el aula, gracias infinitas por la inspiración y los conocimientos. Principalmente agradezco a los maestros con quien tuve el honor de tomar clases de óptica donde siempre encontré mi lugar: A la Dra. Yasmín Esqueda, el Dr. Roberto Machorro, la Dra. Noemí Abundíz, el Dr. Roberto Sanginés, el Dr. Eugenio Méndez y al Dr. Roger Cudney.

A la Psic. Laura Rosales por siempre estar al pendiente de los procedimientos burocráticos que me permitieron cumplir cada uno de los pasos de permanencia dentro del posgrado y a la Psic. Yahaira Castañeda por ser mi psicóloga durante mi estancia en el posgrado.

Finalmente quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado a través de la beca No. 26214. Al Centro de Nanociencias y Nanotecnología de la UNAM, México (CNyN) y al Centro de Investigación Científica y Estudios Superiores de Ensenada (CICESE) por el apoyo económico con el nombre Proyecto D1F004 Unidad Foránea Monterrey que me permitió terminar satisfactoriamente mi estancia en el posgrado y haber hecho posible el desarrollo exitoso de esta tesis a través de sus instalaciones, por el material proporcionado y el seguimiento administrativo.

# Tabla de contenido

	Página
Resumen en español .....	ii
Resumen en inglés .....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos .....	v
Lista de figuras .....	viii
<b>Capítulo 1. Introducción</b>	
1.1 Estructura de tesis .....	1
1.2 Antecedentes.....	2
1.3 Objetivo principal de la tesis .....	10
1.4 Objetivos específicos .....	10
<b>Capítulo 2. Marco teórico</b>	
2.1 Fundamentos de Plasmónica .....	11
2.1.1 Plasmónica.....	11
2.1.2 Plasmón de superficie no localizado .....	12
2.1.3 Plasmón de Superficie Localizado .....	14
2.2 Mecanismos de absorción en metales .....	15
2.2.1 Absorción en metales .....	15
2.2.2 Respuesta no lineal en metales .....	17
2.2.3 Absorción no lineal en metales .....	18
2.3 Métodos de fabricación de pixeles plasmónicos .....	21
2.3.1 Técnicas litográficas.....	21
2.3.2 Procesamiento de nanomateriales con irradiación láser pulsada .....	22
2.3.3 Mecanismos de modificación por irradiación láser pulsada .....	24
2.3.4 Fuente láser de Ti: Zafiro .....	26
<b>Capítulo 3. Metodología</b>	
3.1 Material estudiado .....	29
3.2 Técnicas de caracterización.....	30
3.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica .....	30
3.2.2 Microscopio de Luminiscencia de Dos Fotones.....	32

3.2.3 Arreglo óptico experimental para microscopia TPL y procesamiento láser.....	33
3.3 Análisis numérico .....	38
3.3.1 Modelo vectorial de múltiple esparcimiento vía interacciones de plasmones polaritones de superficie debidas a nanopartículas superficiales.....	38
3.3.2 Valores triestímulo y función de acoplamiento de color .....	40
<b>Capítulo 4. Resultados y discusión</b>	
4.1 Caracterización topográfica mediante AFM de la muestra a procesar .....	45
4.2 Irradiación láser .....	46
4.2.1 Caracterización de la dependencia cuadrática de la señal TPL .....	47
4.2.2 Estudio de la modificación estructural controlada.....	49
4.3 Análisis numérico .....	54
4.3.1 Validación del modelo con sistemas ordenados .....	55
4.3.2 Uso del modelo con sistemas desordenados .....	57
4.3.3 Excitación de SPP usando incidencia de iluminación normal a la interfaz .....	61
4.3.4 Simulación del mecanismo de barrido láser en el proceso de modificación .....	62
4.3.5 Obtención de espectros de reflectancia teóricos.....	64
<b>Capítulo 5. Conclusiones y trabajo futuro</b>	
5.1 Conclusiones.....	76
5.2 Trabajo futuro .....	77
<b>Literatura citada .....</b>	<b>79</b>



## Lista de figuras

Figura		Página
1	Ejemplos de color estructural en la naturaleza.....	3
2	Ejemplos de color plasmónico fabricado de forma sintética.....	4
3	Ejemplo de píxel plasmónico de Ag, fabricados por FIB sobre un sustrato de vidrio ...	7
4	Esquema de la excitación de un SPP en una interfaz dieléctrico– metálica.....	12
5	Esquema comparativo de las contribuciones coherentes y difusas de la luz dispersa para superficies rugosas.....	13
6	Esquema de la excitación del LSP en el interior de nanopartículas esféricas.....	15
7	Diagrama del flujo de energía en el mecanismo de absorción de un fotón.....	16
8	Espectro de reflectancia de diferentes metales en el bulto.....	17
9	Diagrama del flujo de energía en el proceso de absorción de dos fotones.....	19
10	Colores plasmónicos impresos con luz láser polarizada circularmente sobre un arreglo aleatorio de nanopartículas de oro.....	23
11	Dinámica del transporte de energía de la absorción de fotones en función del tiempo	25
12	Espectro de absorción y emisión del láser Ti: Zafiro.....	26
13	Esquema de la muestra que fue procesada experimentalmente.....	30
14	Esquema de la estructura óptica y funcionamiento de un microscopio AFM.....	31
15	Esquema del arreglo óptico y funcionamiento del microscopio TPL.....	33
16	Esquema de la estructura interna del oscilador Ti: Zafiro.....	34
17	Esquema del microscopio TPL en el proceso de incidencia sobre la muestra.....	35
18	Esquema del microscopio TPL en el proceso de adquisición de datos.....	36
19	Representación esquemática del múltiple esparcimiento que ocurre en el interior de un arreglo desordenado de nanopartículas.....	39
20	Valores triestímulo $x(\lambda)$ , $y(\lambda)$ , $z(\lambda)$ del sistema CIE 1964 para un observador estándar	42
21	Diagrama de cromaticidad CIE XY.....	44
22	Microscopias AFM de la muestra experimental.....	45

23	Imágenes de barrido TPL del proceso de histéresis realizado sobre el área total de barrido de la muestra de $10.5 \times 10.5 \mu\text{m}^2$ .....	48
24	Análisis de la dependencia cuadrática de la señal TPL promedio respecto a la potencia incidente.....	49
25	Esquema de los procesos de barrido para la modificación láser controlada.....	51
26	Imágenes de barrido TPL tomadas con la potencia de lectura al inicio y al final del proceso de modificación que se realizó utilizando las potencias de; (a, b) 1.5 mW (c, d) 2 mW; (e, f) 3mW.....	51
27	Medición de las intensidades de imagen de barrido TPL a lo largo de una sección transversal.....	54
28	Esquema y simulación de la interacción entre un frente de onda gaussiano plasmónico (SPP) y una nanopartícula esférica de oro de radio.....	56
29	Esquema y simulación del funcionamiento de un nano divisor de haz.....	57
30	Representación esquemática del arreglo de nanopartículas distribuidas aleatoriamente sobre la superficie con distintas densidades de nanopartículas.....	58
31	Simulación de la distribución de intensidades de una onda plasmónica incidente en su interacción con bloques de nanopartículas desordenadas.....	59
32	Imágenes de la distribución de la intensidad de una onda plasmónica esparcida por el mismo arreglo de nanopartícula desordenadas al interactuar con distintas longitudes de onda.....	60
33	Esquemas de un haz Gaussiano incidente con polarización TM sobre un arreglo de nanopartículas alineadas sobre la superficie metálica.....	62
34	Imágenes simuladas de la distribución del campo resultante después de ser dispersado por la cresta metálica para diferentes orientaciones en la polarización....	62
35	Esquema del sistema de irradiación simulado, compuesto por un haz gaussiano incidente sobre la normal a la superficie rugosa, conformada por un arreglo de nanopartículas de tamaños sub-longitud de onda, distribuidas aleatoriamente sobre una superficie lisa de oro.....	63
36	Simulación de un haz gaussiano incidente sobre la normal a la zona central del bloque de nanopartículas aleatorias.....	63
37	Simulación de la distribución de energía del FH de una superficie de oro con un depósito aleatorio de nanopartículas.....	65
38	Espectros de reflectancia simulados y paleta de colores asociada de un área metálica con un depósito de nanopartículas de oro esféricas con densidades de 10, 20, 30 y 40 NPs/ $\mu\text{m}^2$ para el radio de nanopartículas de; (a)10 nm; (b) 30 nm; (c) 50 nm.....	67

39	Espectros de emisión de diferentes fuentes de iluminación establecidas en el sistema CIE 1931.....	69
40	Espectros de reflectancia simulados de una superficie metálica con un depósito de nanopartículas de oro esféricas con radios de 10, 30 y 50 nm para las densidades de (a) 10 NPs/ $\mu\text{m}^2$ , (b) 30 NPs/ $\mu\text{m}^2$ y (c) 60 NPs/ $\mu\text{m}^2$ .....	70
41	Espectros de reflectancia simulados de superficies compuestas con nanopartículas de radios de 10 y 30 nm para las densidades promedio de (b) 40 NPs/ $\mu\text{m}^2$ y (c) 70 NPs/ $\mu\text{m}^2$ . .....	72
42	Imágenes SEM de las superficies compuestas por los arreglos de nanopartículas de oro bajo el límite de percolación que emiten los colores; (a) amarillo; (b) verde; (c) rojo.....	75

# Capítulo 1. Introducción

---

## 1.1 Estructura de tesis

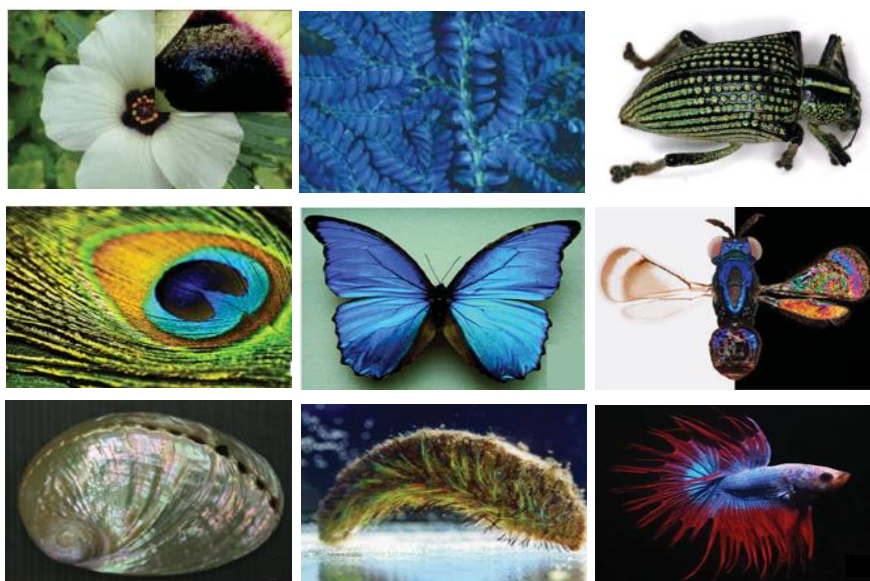
El trabajo realizado en esta investigación de tesis consta de cinco capítulos. El Capítulo I es la parte introductoria al color estructural, enfocado en la producción de color con nanoestructuras metálicas depositadas aleatoriamente sobre una interfaz metal-dieléctrica. Se mencionan las técnicas de nanofabricación y de análisis más comunes, así como la propuesta de este trabajo para realizar la fabricación y caracterización de colores plasmónicos. En el Capítulo II se recopilan las consideraciones teóricas sobre plasmónica que explican los procesos físicos ocurridos durante este proceso de coloración. También, se abordarán los métodos de fabricación de pixeles plasmónicos y, específicamente, de la irradiación láser pulsada haciendo énfasis en el fenómeno de absorción no lineal y el láser de Ti: Zafiro, que son parte fundamental del proceso de modificación estructural y de la caracterización del material por microscopia TPL. El Capítulo III describe la composición de la muestra experimental, la metodología de los experimentos que se llevaron a cabo para inducir la reestructuración de las nanopartículas de manera práctica y las técnicas de caracterización utilizadas (Microscopia AFM y TPL). En la parte final de este capítulo se exponen las bases de los modelos de análisis numérico que se utilizaron para simular la naturaleza plasmónica de las muestras y los colores resultantes bajo un sistema de iluminación determinado. El Capítulo IV aborda el análisis de los resultados generados experimental y numéricamente. En primer lugar, se presentan las imágenes TPL que se obtuvieron en el proceso de irradiación láser. En segundo lugar, se muestran los experimentos de validación de los modelos y los espectros de reflectancia que se calcularon en función de los cambios en la densidad y tamaño de nanopartículas de las muestras simuladas, así como los colores generados por el programa de coordenadas cromáticas. Finalmente, en el Capítulo V se exponen las conclusiones de este trabajo de tesis y el trabajo futuro de esta investigación.

## 1.2 Antecedentes

La fabricación de color ha inspirado a la humanidad desde la antigüedad para producir mecanismos de extracción y síntesis de color, siendo los pigmentos la principal fuente de color sintético usada en alimentos, fibras y una extensa variedad de materiales que actualmente tienen aplicaciones innovadoras. Por ejemplo, estos materiales pigmentados se usan como como fotocatalizadores en celdas solares y almacenadores de datos ópticos en tecnologías de imagen, como pantallas optoelectrónicas o LEDs (del acrónimo en inglés *Light Emitting Diode*) (Yang et al., 2019).

No obstante, los pigmentos son compuestos químicos que presentan algunas desventajas como inestabilidad química a altas temperaturas, blanqueamiento por oxidación debido a la exposición continua a la radiación ultravioleta (UV) y baja resolución de imagen producto del tamaño de la molécula del pigmento cuando son utilizados en tecnologías de imagen. Además, la mayoría de los tintes y pigmentos están compuestos de materiales tóxicos, lo que genera remanentes dañinos para el medio ambiente y un incremento en los costos de producción (Gürses et al., 2016). La investigación para implementar pigmentos sustentables con mejoras en sus propiedades químicas y ópticas es un reto importante para el futuro de la industria del color.

Una alternativa interesante e innovadora que supera parte de estas desventajas es el color estructural, una forma de color que resulta de la interacción entre la luz blanca (ondas electromagnéticas dentro del espectro de luz visible) con materiales estructurados superficialmente en la escala micrométrica ( $\sim 10^{-6}$  m) o la nanoescala ( $\sim 10^{-9}$  m). La respuesta óptica de esta interacción da lugar a diversos fenómenos como la transmisión, la reflexión y la absorción selectiva de la luz, la interferencia y el esparcimiento de campos electromagnéticos, la excitación de plasmones de superficie localizados y no localizados, el reforzamiento de campos eléctricos localizados, etc. (Kristensen et al., 2016). En la naturaleza, existe una extensa biodiversidad que presenta microestructuras superficiales y con ello una amplia gama de colores estructurales, saturados y brillantes, con propiedades ópticas únicas como la iridiscencia y el dicroísmo. En la [Figura 1](#) se muestran algunos ejemplos de organismos que presentan coloración estructural.



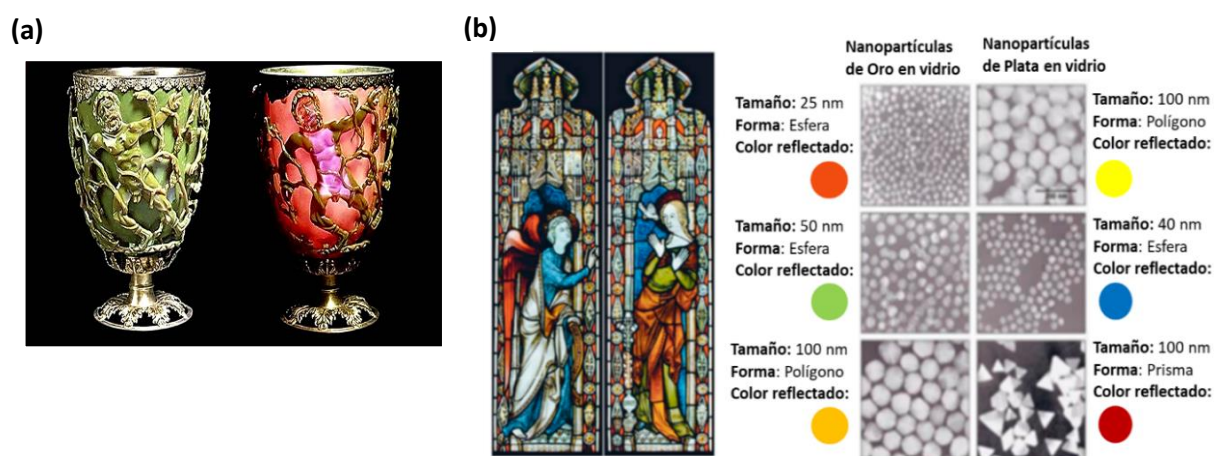
**Figura 1.** Ejemplos de color estructural en la naturaleza. Reimpreso con el permiso de (J. Sun et al., 2013). Copyright © 2013 The Royal Society of Chemistry.

La fabricación de color estructural por parte del hombre, se ha realizado desde la antigüedad. Prueba de ello son algunos vestigios de diferentes partes del mundo, como las esculturas egipcias de la época de Tuntakamon (1354 A.C), la Copa de Licurgo (Roma - Siglo IV), los murales mayas (México – Siglo VIII), los vitrales góticos de Europa Occidental (Siglo XVII) y algunos vestigios de vajillas de Mesopotamia (Siglo IX) (Elbahri et al.,2020). Aunque en su momento los artesanos que fabricaron estos objetos desconocían la naturaleza de los principios químicos y físicos que explicaban la formación del color, sabían que el uso de óxidos metálicos y de metales como oro, plata y cobre, eran imprescindibles en el proceso de producción de estos objetos. En la actualidad, el avance científico y tecnológico en áreas como la óptica y las nanociencias, nos permite estudiar, estructurar y manipular, materiales en la nanoescala. Por tanto, hemos llegado a comprender que estos objetos contienen nanopartículas (NPs) metálicas con diferentes morfologías y tamaños inmersas en sustratos dieléctricos como vidrio o materiales cerámicos (Colomban et al., 2009).

Para entender el mecanismo de emisión del color estructural por parte de estos objetos debemos estudiar ópticamente la interacción de la luz blanca con las nanopartículas metálicas embebidas en el sustrato dieléctrico, en donde además de la transmisión y reflexión de luz, ocurre la absorción de luz por parte de las nanopartículas, lo que da lugar a la excitación del fenómeno fotónico denominado como Plasmón de Superficie Localizado (LSP, por las siglas en inglés *Localized Surface Plasmon*). La excitación del LSP es

inducida cuando la densidad electrónica en el interior de la nanopartícula metálica, oscila colectivamente a la frecuencia de resonancia del plasmón (Maier, 2007). El LSP ocurre de manera confinada en el interior de la nanoestructura y se interpreta como un efecto de absorción selectiva de luz por parte de la nanopartícula, mientras que la luz blanca restante que no es absorbida se observa en el bulto como la transmisión o reflexión de colores vivos, vibrantes y estables.

La frecuencia plasmónica del LSP depende en gran medida del tipo de metal, tamaño, forma, de la distancia entre partículas dada por la densidad de nanoestructuras en el volumen y de las propiedades dieléctricas del medio en el cual estén embebidas. Así, mediante el control de estas características, puede obtenerse una amplia gama de colores estructurales con distintos materiales metálicos al sintonizar distintas frecuencias de resonancia plasmónica (Yuqian et al., 2017). A este tipo de coloración estructural se le denomina color plasmónico.



**Figura 2.** Ejemplos históricamente representativos de colores plasmónicos obtenidos de forma sintética (a) Copa de Licurgo, compuesta por nanopartículas de oro de diferentes tamaños embebidas en vidrio, vista en modos de reflexión y transmisión, respectivamente. Reimpreso con el permiso de (Gartia et al., 2013). Copyright ©2013 WILEY-VCH Verlag GmbH y Co. KGaA, Weinheim; (b) Fotografía de un vitral medieval fabricado con nanopartículas de oro y plata embebidas en vidrio, a un costado se encuentran las imágenes SEM de las diferentes geometrías de nanopartículas, los colores dependen de sus parámetros geométricos y tipo de material. Reimpreso con el permiso de (Loos, 2015). Copyright ©2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

En la Figura 2 se muestran ejemplos históricamente representativos de colores plasmónicos obtenidos de forma sintética. En el caso de la Copa de Licurgo (Figura 2a) se presenta un efecto de dicromismo, es decir que puede variar el color observado según el estímulo de luz que reciba. Del lado izquierdo se observa la luz verde reflejada por la copa, mientras que del lado derecho se observa la luz roja-purpura transmitida

desde el interior de la copa. El análisis químico y estructural por microscopía de rayos X y microscopía electrónica de barrido (TEM, del inglés *Transmission Electron Microscopy*) respectivamente, demostró que el efecto de dicroísmo se debe a la presencia de nanopartículas de oro y plata (Ag-Au), con diámetros de 50-100 nm (Freestone et al., 2008). El color rojo-purpura resulta de la absorción por parte de las nanopartículas más grandes de Au, mientras que el color verde se atribuye al esparcimiento de luz por parte de las nanopartículas de plata > 40 nm (Wagner et al., 2000). Un efecto similar se muestra en el vitral medieval (Figura 2b), donde la emisión de una amplia gama de colores brillantes se debe a la fusión entre las nanopartículas de Au y Ag que presentan variedad de tamaños y formas. Por tanto, cada morfología está asociada a un color en específico como se observa en las imágenes SEM (de las siglas en inglés *Scanning Electron Microscopy*).

Por otro lado, existe también la excitación del plasmón de superficie no localizado, el cual se denomina Plasmón-Polaritón de Superficie (SPP, por las siglas en inglés *Surfaces Plasmon Polariton*). El SPP se excita en superficies metálicas, donde la densidad electrónica del metal oscila colectivamente debido al acoplamiento con el campo eléctrico incidente y se extiende a lo largo de la superficie como una onda evanescente (Novotny, 2012). El valor de la frecuencia de resonancia del SPP está determinado por la composición química del material y de las propiedades ópticas del entorno dieléctrico. Cada metal tiene definida una frecuencia plasmónica, que en la mayoría de los casos se encuentra dentro del rango de la radiación ultravioleta (UV). Si la luz incidente tiene una frecuencia inferior a la del plasma, por ejemplo, la luz blanca, los electrones oscilarán 180° fuera de fase, causando una fuerte reflexión, que sumado a los efectos de absorción localizados a la frecuencia de plasma y las transiciones inter-banda, le dan a los metales su color característico (Li et al., 2015).

Uno de los campos de estudio más innovadores de los fenómenos plasmónicos es el relacionado con la fabricación de nanomateriales compuestos por películas delgadas metálicas y nanoestructuras metálicas superficiales que en conjunto forman un nanocompuesto, capaz de inducir la excitación de los plasmones de superficie localizados y los no localizados. Además, este tipo de compuestos permiten el reforzamiento de los efectos de absorción y el transporte de energía dentro del área nanoestructurada, ideal para su uso en diversas aplicaciones (Brongersma y Kik, 2007).

El estudio de las propiedades ópticas de los materiales plasmónicos, así como el desarrollo de métodos de análisis y fabricación de estos materiales son parte de las líneas de investigación que constituyen a la Nanoplasmónica, un área del conocimiento específica que se encarga de estudiar los fenómenos fotónicos que ocurren en la interacción electromagnética con metales en escalas menores a la longitud de onda.

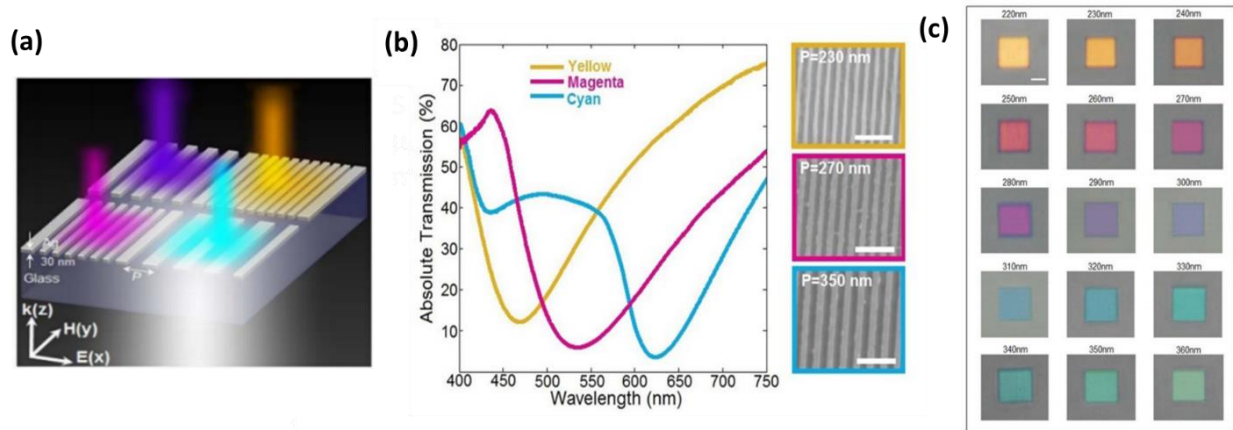


Algunas de las aportaciones de la Nanoplasmónica con mayor impacto tecnológico es la implementación de nanomateriales con propiedades plasmónicas en tecnologías biomiméticas como condensadores de energía (Lou et al, 2012), sensores (Mandujano et al, 2017), materiales para transporte de información (Duan et al, 2017), microscopia Raman y de Luminiscencia (Novikov et al., 2016), tecnologías de imagen (Yuanjin et al., 2012, Li et al., 2015), etc.

Especialmente, en el área de tecnologías de imagen, es de nuestro principal interés la fabricación de pixeles plasmónicos, utilizados como la unidad mínima homogénea de color plasmónico que forma parte de una imagen. Por lo general, se trata de áreas metálicas nanoestructuradas superficialmente, capaces de generar una amplia gama de colores, saturados, brillantes, durables, químicamente estables y con resoluciones espaciales que superan el límite de difracción (Olson et al., 2014).

Actualmente, la mayoría de los diseños de pixeles plasmónicos se han fabricado mediante técnicas de impresión de patrones como la litografía por haz de electrones (EBL, por sus siglas en inglés *Electron Beam Litography*) (Kumar et al., 2012) y la litografía por haz de iones enfocados (FIB, por sus siglas en inglés *Focused Ion Beam*) (Lu et al, 2016), que permiten imprimir sobre superficies planas, configuraciones complejas y ordenadas de nanoestructuras con una alta resolución espacial (Song et al., 2019). En la Figura 3, se expone un ejemplo de píxel plasmónico de plata con una configuración de rejillas de difracción, fabricado mediante la técnica de FIB.

El diseño de este píxel permite que, al ser iluminado con luz blanca polarizada en modo Transversal magnético, la luz del espectro de luz visible es reflejada selectivamente y por tanto se transmite una banda espectral asociada a la excitación del SPP (Figura 3a). Esta banda de transmisión puede ser sintonizada dentro del espectro visible, mediante la variación de los parámetros geométricos como tamaño y periodicidad de las rejillas que componen al píxel. En las imágenes SEM de la Figura 3b, se muestran tres pixeles con diferentes periodos espaciales, los cuales transmiten el color amarillo, magenta y cian, para las rejillas con el periodo de 230nm, 270 nm y 350 nm, respectivamente. La configuración estructural de este píxel es capaz de generar una amplia gama de colores en modo de transmisión (Figura 3c), a través de los cambios en los periodos espaciales que sintonizan diferentes resonancias plasmónicas del SPP.



**Figura 3.** Ejemplo de píxel plasmónico de Ag, fabricados por FIB sobre un sustrato de vidrio; (a) Diagrama del funcionamiento del píxel en modo de transmisión; (b) Espectros de transmisión medido con luz blanca polarizada en modo TM de los colores amarillo, magenta y cian emitidos por las superficies nanoestructuradas que se muestran en las imágenes SEM de la columna derecha, cada configuración tiene periodos de rejilla distintos; (c) Imagen óptica de la paleta de colores transmitida por las áreas de color nanoestructuradas de  $10 \mu m^2$ , el color varía a medida que el periodo de las rejillas cambia de 220 a 360 nm en pasos de 10 nm. Reimpreso con el permiso de (Zeng et al., 2013). Copyright © 2013, Beibei Zeng.

La impresión de nanoestructuras con técnicas de litografía ha permitido estudiar e innovar el diseño de píxeles plasmónicos con distintas geometrías. Sin embargo, la mayoría de estas configuraciones, presentan problemas con la dependencia del color a la polarización de luz incidente y al ángulo de observación, lo que resulta en cambios en las tonalidades observables (Rezaei et al., 2020). Como se mostró en el ejemplo anterior la dinámica del color está condicionada por la estructura superficial de cada píxel que emite en una o dos longitudes de onda en modo de reflexión y transmisión.

Una alternativa emergente a la impresión litográfica de nanoestructuras ordenadas, para generar colores plasmónicos es utilizar arreglos aleatorios de nanopartículas metálicas depositadas sobre una interfaz metal-dieléctrica (Chowdhury et al., 2021). La elaboración de este tipo de superficies puede llevarse a cabo con la técnica de evaporación térmica de metales en vacío, un método de fabricación de materiales económico y sustentable, que permite depositar películas delgadas y nanopartículas metálicas. La distribución aleatoria de las nanopartículas sobre la superficie permite incrementar las probabilidades de inducir diferentes resonancias plasmónicas mediante las variaciones en las distancias entre partículas en función de los cambios en la densidad y tamaño de éstas. De acuerdo al trabajo de Roberts et al. (2019), el procesamiento de estas superficies con irradiación láser de pulsos ultracortos induce la modificación y reagrupación de las NPs metálicas de forma localizada y controlada a través del intercambio térmico.

El procesamiento de materiales con irradiación láser de pulsos ultracortos es una técnica con importantes implicaciones y ventajas para la investigación y fabricación de nanomateriales a nivel industrial (Paschotta, 2008). Este tipo de láseres permite reducir el consumo energético y extender las áreas de estructuración. Además, el modo pulsado permite alcanzar irradiancias y potencias pico muy altas en tiempos extremadamente cortos (nanosegundos (ns- $10^{-9}$  s), picosegundos (ps- $10^{-12}$  s), femtosegundos (fs- $10^{-15}$  s)), lo que hace posible estudiar mecanismos energéticos rápidos, como el rompimiento de enlaces químicos o emisiones fotoluminiscentes (Chichkov et al., 1996). Los parámetros láser como la frecuencia de repetición, la longitud de onda, la polarización del haz, la duración de pulso, y las propiedades químicas, térmicas, morfológicas y óptica del material determinan los mecanismos de respuesta por los cuales la energía de los pulsos incidentes se absorbe en éste ( Guay et al., 2017).

Cuando un haz láser de pulsos ultracortos es enfocado sobre un material metálico nanoestructurado, la intensidad del haz en el área focal es lo suficientemente alta para inducir efectos ópticos no lineales, como la absorción de dos fotones, esparcimiento Raman, ionización por avalancha o la ionización por tunelaje (Rodríguez Beltrán, 2012). Si lo que ocurre en el proceso de irradiación es la absorción no lineal, es posible depositar altas cantidades de energía en el material e inducir mediante el intercambio foto-térmico cambios estructurales permanentes como la evaporación o ablación del material, el derretimiento, la fusión y el reordenamiento de las nanoestructuras (Novikov et al., 2017). Dichas modificaciones están confinadas en el volumen del foco debido a la naturaleza no lineal del fenómeno de absorción, lo que permite una estructuración controlada y localizada.

La absorción no lineal es parte importante del proceso de modificación por irradiación láser de pulsos ultracortos, la cual permite crear un canal de transferencia de energía. No obstante, en la interacción de metales nanoestructurados con la irradiación láser pulsada, ocurren otros fenómenos fotónicos de interés que contribuyen a la modificación de las propiedades del material, como la excitación de plasmones de superficie localizados y no localizados, la interferencia, difracción y el múltiple esparcimiento de campos plasmónicos, la localización y reforzamiento de campos electromagnéticos, efectos no lineales, etc. (Ticconi et al., 2011) Estudiar este tipo de fenómenos fotónicos no es un problema sencillo dado a que en su mayoría se trata de ondas evanescentes confinadas en espacios mucho menores que la longitud de onda, por lo que medirlos experimentalmente requiere de tecnologías de caracterización especializadas con resoluciones que superen el límite de difracción, como la microscopia óptica de barrido de campo cercano (SNOM- de sus siglas en inglés *Near-field Scanning Optical Microscope*).

Una alternativa accesible para realizar el análisis de la propagación de ondas evanescentes en el campo cercano es el uso de modelos matemáticos que analizan el comportamiento electrodinámico de sistemas nanoestructurados a través de las soluciones analíticas de las ecuaciones de Maxwell. Uno de ellos, el modelo vectorial de múltiple esparcimiento vía interacciones de plasmones polaritones de superficie debidas a nanopartículas superficiales, nos permite simular el múltiple esparcimiento de campos electromagnéticos monocromáticos inducido por nanopartículas superficiales, localizadas en una interfaz metal-dieléctrica (Søndergaard y Bozhevolnyi, 2003).

Este modelo vectorial se basa en la función diádica de Green, que permite calcular la distribución del campo incidente al ser esparcido por uno o varios esparcidores cuasi estáticos que pueden ser del tipo nanopartículas dipolares. El campo eléctrico total resultante se calcula como una suma del campo total incidente en el sitio del esparcidor más la propagación del campo dada por la función diádica de Green y el tensor de polarizabilidad que toma en cuenta las propiedades del esparcidor. Dicho cálculo se realiza bajo la aproximación de que los campos de plasmones polaritones de superficie (SPPs) son dominantes en el campo total cerca de la interfaz (Beermann et al., 2006). El modelo vectorial de múltiple esparcimiento permite predecir la interacción de campos plasmónicos en el campo cercano y la obtención de las respuestas del primer y segundo armónico resultantes de la interacción en el campo lejano.

En este trabajo de tesis, buscamos estudiar de manera teórica y experimental la generación de colores plasmónicos en un arreglo aleatorio de nanopartículas de oro, mediante la irradiación láser de pulsos de femtosegundos. Por un lado, utilizamos la técnica de Microscopia de Luminiscencia de Dos Fotones (TPL, por sus siglas en inglés, *Two Photon Luminiscence*) como método de caracterización y de modificación estructural en función de los cambios en la potencia incidente.

Por otro lado, realizamos el análisis numérico del proceso de irradiación láser y la generación de color plasmónico sobre muestras simuladas con configuraciones similares a la configuración de la muestra experimental. Se utilizó el modelo vectorial de múltiple esparcimiento vía interacciones de plasmones polaritones de superficie debidas a nanopartículas superficiales para analizar el comportamiento plasmónico del material en el campo cercano. Posteriormente, se simularon barridos espectrales dentro del espectro de luz visible sobre diferentes muestras con cambios en la densidad y tamaño de nanopartículas. Finalmente, los resultados numéricos se procesaron y se obtuvieron espectros de reflectancia, con los cuales se obtuvieron las coordenadas cromáticas asociadas a las emisiones de reflexión de las muestras simuladas dentro del espacio de color CIE XY.

### **1.3 Objetivo principal de la tesis**

Estudiar de forma experimental y teórica la generación de color plasmónico mediante el procesamiento de materiales con irradiación láser de pulsos ultracorto, en una interfaz metal-dieléctrica compuesta por arreglos superficiales de nanopartículas de oro depositados aleatoriamente sobre una película delgada de oro. Se espera demostrar que los cambios en la densidad y tamaño de nanopartículas inducidos por la irradiación láser pulsada permiten sintonizar diferentes resonancias plasmónicas dentro del espectro de luz visible.

### **1.4 Objetivos específicos**

Caracterizar la estructura superficial de las muestras mediante la técnica de microscopia de AFM, antes y después de pasar por el proceso de modificación láser. Comprobar la dependencia cuadrática de la señal TPL emitida por la muestra respecto a la potencia láser incidente.

Reconocer la potencia de lectura con la cual se puede obtener una imagen TPL contrastante sin inducirle daños por intercambio térmico sobre la superficie.

Encontrar el umbral de potencias láser que permiten la modificación estructural de las nanopartículas de manera controlada.

Utilizar un modelo vectorial para simular el esparcimiento de SPPs de superficie en arreglos de nanopartículas semejantes a los experimentales. Estudiar los fenómenos de múltiple interferencia plasmónica y los parámetros que permiten su optimización en el interior de los arreglos de nanopartículas.

Establecer las configuraciones de densidad y radio de nanopartículas de las muestras teóricas que permitan obtener colores plasmónicos, tomando en cuenta los resultados numéricos de la optimización en la excitación de SPPs y las condiciones estructurales de la muestra experimental.

Calcular los espectros de reflectancia de las muestras teóricas y realizar la igualación de coordenadas cromáticas en el espacio de color CIE XY en el sistema RGB para asociarlos a una gama colores generados.

## Capítulo 2. Marco teórico

---

En este capítulo se presentan los fundamentos básicos de plasmónica que son útiles para el desarrollo de esta tesis. Posteriormente, se planteará la dinámica de transferencia de energía en el mecanismo de absorción en metales que ocurre en la interacción de luz con superficies metálicas nanoestructuradas. Finalmente, se expondrán algunas técnicas para fabricar pixeles plasmónicos, haciendo énfasis en el procesamiento de materiales con irradiación láser de pulsos ultracortos.

### 2.1 Fundamentos de Plasmónica

#### 2.1.1 Plasmónica

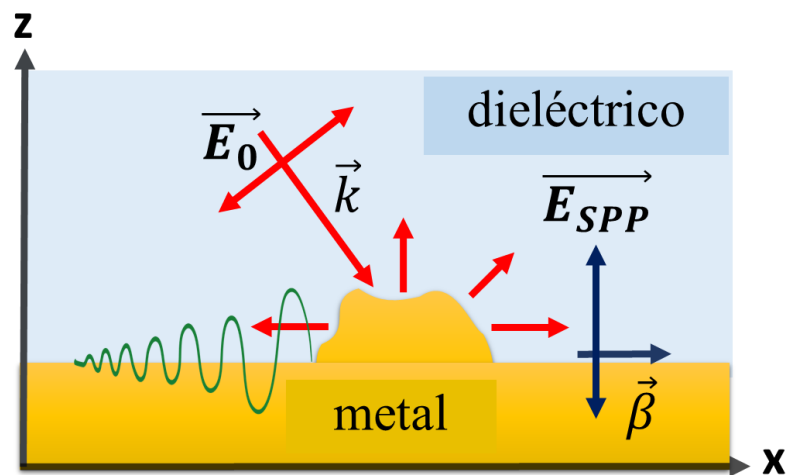
La plasmónica o nanoplasmónica es el área de las nanociencias y la fotónica que explora los fenómenos físicos relacionados con la respuesta óptica de metales y el control sobre la localización y propagación de la luz en escalas sub-longitud de onda.

El término “Plasma” se define como un gas casi neutral, cargado de partículas que responden colectivamente a la interacción con campos electromagnéticos. Esta definición caracteriza al cuarto estado de la materia que compone a cuerpos cargados como las flamas, rayos, atmosferas volcánicas, la ionosfera, nebulosas, estrellas, etc. (Hutchinson, 2002).

En este contexto, a inicios del siglo XX, Paul Drude propuso modelar la estructura atómica del metal como un plasma. Mediante el modelo de gas de electrones libres (Rider et al., 2012), donde la densidad de electrones de valencia se comporta como un gas en el volumen, los iones permanecen estáticos debido a que su masa es 1800 veces mayor que la del electrón. Con esta aproximación, la densidad de electrones puede desplazarse colectivamente respecto a los iones al recibir la perturbación de un campo electromagnético externo. Dicho movimiento es oscilatorio y conservativo, es decir, que una fuerza de restauración balancea la aceleración del gas de electrones y como resultado se obtiene la resonancia colectiva del plasma, la cual está cuantificada por la cuasi partícula denominada como plasmón (Maier, 2007). Derivado de este comportamiento y dependiendo de las características del volumen metálico donde se exciten, se han definido dos tipos de plasmones, los no localizados y los localizados.

### 2.1.2 Plasmón de superficie no localizado

El Plasmón de superficie no localizado, también llamado Plasmón-Polaritón de Superficie (SPP, del acrónimo en inglés *Surface Plasmón Polariton*), es la oscilación colectiva de la densidad de electrones libres en una interfaz dieléctrico-conductora (Figura 4). Cuando la densidad electrónica en el medio conductor entra en resonancia con una de las componentes del vector de onda  $k$  de un campo electromagnético incidente ( $\vec{E}_0$ ), el SPP es excitado en forma de una onda transversal con una componente de propagación en la interfaz (eje X, Figura 4) y otra que decae exponencialmente en dirección perpendicular a la misma (eje Z, Figura 4). El SPP se describe como una onda evanescente, ( $\vec{E}_{SPP}$ ) con un vector de onda ( $\beta$ ) que se propaga a lo largo de la interfaz (Zayats et al., 2005), lo que provoca que sea altamente sensible a las propiedades de las superficies, incluyendo su rugosidad. Debido a su naturaleza electromagnética, el SPP presenta fenómenos como dispersión, reflexión e interferencia (Bozhevolnyi y Coello, 1998).



**Figura 4.** Esquema de la excitación de un SPP por esparcimiento, en una interfaz dieléctrico– metálica.

Para que un SPP pueda existir físicamente, es necesario que una de las componentes del campo electromagnético de excitación incida sobre el plano de la interfaz, empatando las fases entre la onda incidente y el SPP. Al resolver las ecuaciones diferenciales de Maxwell, bajo las condiciones de geometría del modo de excitación del SPP, da como resultado el hecho de que tal modo sólo es posible para la polarización  $p$  de la luz (onda Transversal Magnética-TM), ya que las ondas con polarización  $s$  (onda Transversal Eléctrica- TE) no satisfacen las condiciones de frontera para la geometría descrita con anterioridad (Novotny et al., 2012).

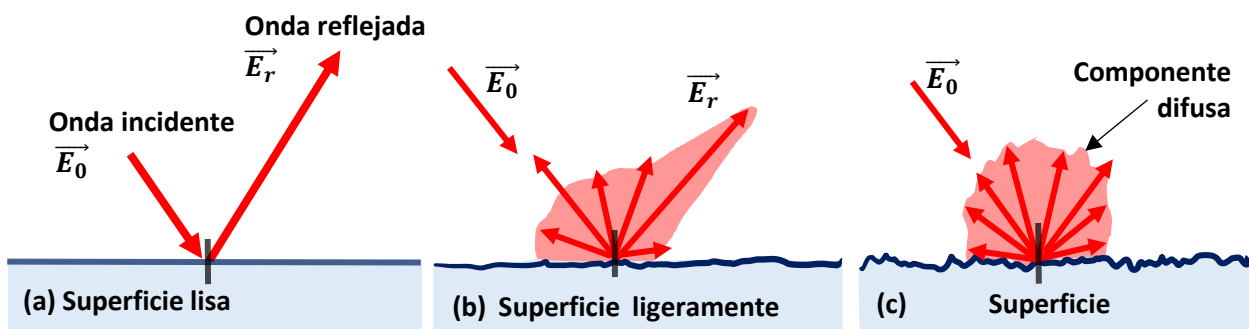
La condición de resonancia está descrita, también, por la naturaleza de la interfaz en la que se excita el SPP, donde la parte real de la constante dieléctrica del material conductor es negativa ( $\epsilon_m$ ) y positiva en el medio dieléctrico ( $\epsilon_d$ ). Por tanto, el número de onda del SPP ( $\beta$ ) excitado resulta ser mayor en valor absoluto que el número de onda de luz en el medio vecino ( $k$ ). Esta condición se describe en las siguientes ecuaciones:

$$\beta = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad \gamma \quad (1)$$

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_d}, \quad (2)$$

donde  $\omega$ , es la frecuencia del campo incidente ( $\vec{E}_0$ ) y,  $c$ , la velocidad de la luz en el vacío. Experimentalmente, hay dos formas de propiciar la condición de acoplamiento en el espacio libre. En la primera se requiere de un acoplador del tipo estructuras periódicas como las rejillas de difracción o estructuras geométricas que permitan el esparcimiento de la luz. La segunda forma requiere el uso de técnicas de reflexión total atenuada (ATR, de las siglas en inglés de *Attenuated Total Reflection*) como la configuración de Otto y Kretschmann, que son los métodos más comunes para inducir la excitación del SPP en sistemas vidrio-metal-aire (Coello, 2019).

Los métodos de acoplamiento por esparcimiento utilizan a las imperfecciones superficiales como elemento clave para inducir la separación de la luz en órdenes de difracción y propiciar el acoplamiento de las componentes tangenciales con el SPP. En la Figura 5 se puede observar que el esparcimiento de luz por parte de una superficie depende en gran medida de la magnitud de su rugosidad.



**Figura 5.** Esquema comparativo de las contribuciones coherentes y difusas de la luz dispersa para (a) una superficie idealmente lisa con una componente de reflexión especular o coherente; (b) superficie parcialmente rugosa ( $\sim 0.01\mu\text{m}$ ) donde el patrón de radiación angular está compuesto por una componente coherente de menor magnitud comparada con el caso (a) y una componente difusa; (c) superficie con alta rugosidad ( $\sim 0.1\mu\text{m}$ ) que ocasiona el esparcimiento de la luz en todas direcciones como una componente difusa.



En el caso de una superficie idealmente lisa (Figura 5a), la excitación de SPPs por esparcimiento no sería posible debido a que el haz se refleja especularmente, es decir, que sigue el comportamiento descrito por la Ley de Snell. En cambio, si la superficie presenta imperfecciones superficiales, la luz incidente es esparcida en distintas direcciones, ocasionando la reflexión difusa de la luz. Cuando la magnitud de rugosidad no es alta (Figura 5b), con valores cercanos a  $0.01 \mu\text{m}$ , tanto las componentes difusas como la coherente se conservan en el proceso de reflexión. Finalmente, en un sistema superficial con rugosidades del orden de decimas de micrómetro (Figura 5c) el haz incidente tenderá a dispersarse en todas direcciones, lo que incrementa la probabilidad de acoplamiento entre las componente tangenciales del campo eléctrico incidente y el del SPP (Ticconi et al., 2011).

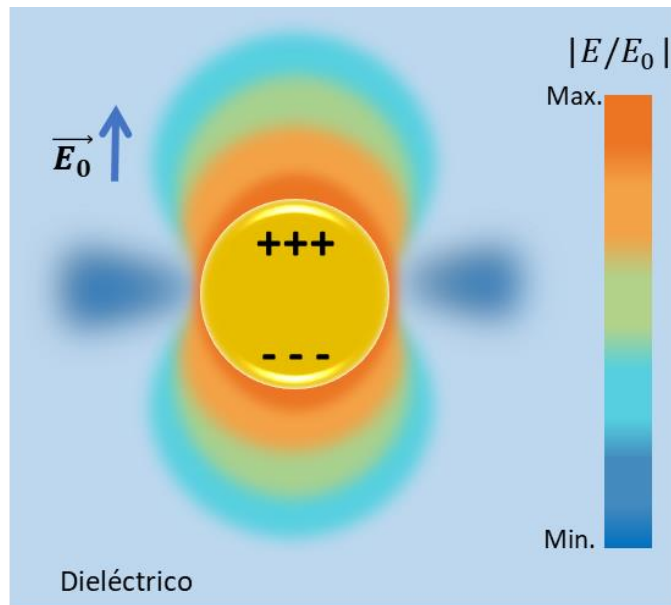
En este trabajo de tesis, proponemos utilizar una muestra rugosa compuesta por un arreglo desordenado de nanopartículas superficiales que nos permitirán el acoplamiento de luz- SPP con un índice de refracción efectivo dentro del área nanoestructurada. Esta propiedad le proporciona al sistema de nanopartículas aleatorias capacidades versátiles para el control de la luz, como la localización de luz en dimensiones de sub-longitud de onda y la generación de segundo armónico (Chen et al., 2018)

### 2.1.3 Plasmón de Superficie Localizado

El Plasmón de Superficie Localizado (LSP, por las siglas en inglés de *Localized Surface Plasmon*) es inducido en densidades electrónicas confinadas en dimensiones menores a la longitud de onda incidente ( $\ll \lambda$ ), como las nanopartículas o nanohuecos. Los LSP son excitaciones de la densidad electrónica no propagantes y tanto las condiciones de resonancia, como las distribuciones de campo resultante, dependen de la morfología, tamaño, composición química de la región de confinamiento y del índice de refracción del medio de propagación.

La forma de la partícula o hueco ejerce una fuerza de restauración sobre las cargas polarizadas por el campo eléctrico incidente ( $\vec{E}_0$ ), lo que origina la oscilación colectiva de la densidad electrónica en el interior de la partícula cuantificada por la excitación del LSP (Figura 6). La respuesta a la resonancia del LSP es el reforzamiento del campo eléctrico en el interior y en las cercanías de la frontera del resonador. Un aspecto interesante de este tipo de plasmón es que puede ser excitado directamente por un campo de luz incidente sin necesidad de un sistema acoplador como ocurre con los SPP, debido a que la geometría de

las nanopartículas le proporcionan el momento adicional al campo absorbido para inducir la resonancia del plasmón (Mayer y Hafner, 2011).

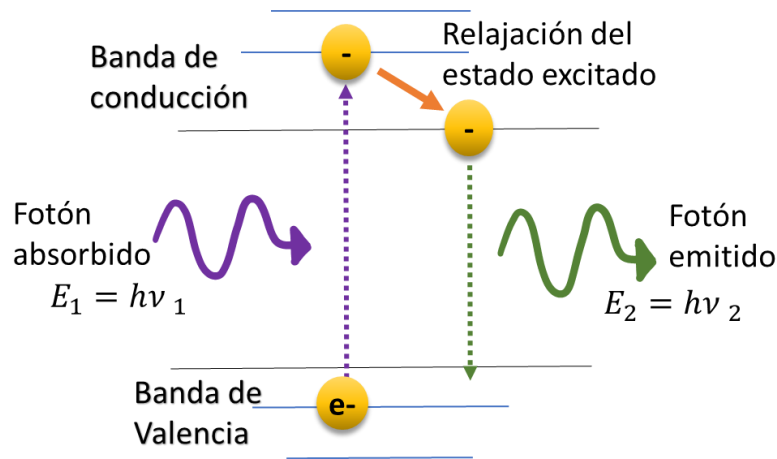


**Figura 6.** Esquema de la excitación del LSP en el interior de una nanopartícula esférica producido por un campo eléctrico incidente ( $\vec{E}_0$ ).

## 2.2 Mecanismos de absorción en metales

### 2.2.1 Absorción en metales

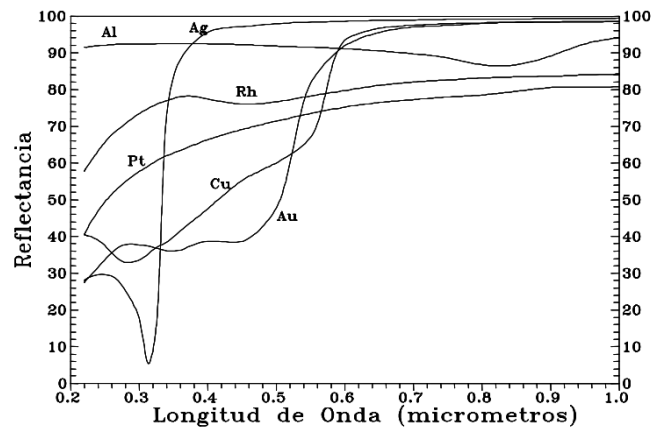
Cuando la luz interactúa con un metal, ésta puede ser reflejada, transmitida o absorbida. La absorción es un fenómeno físico que ocurre cuando un fotón con energía suficiente para superar la brecha energética entre la banda de conducción y la banda de valencia (banda prohibida) de un átomo es absorbido. Así los electrones que se encuentran en la banda de valencia se excitan y pasan a la banda de conducción. Posterior al proceso de excitación, los electrones en la banda de conducción tienden a volver al estado de equilibrio, mediante un proceso de recombinación electrónica, permitiendo al átomo liberar la energía absorbida en forma de emisión no radiativa (fonones) y emisión radiativa (Shalaev, 2002). Ésta última es la emisión de un fotón con energía menor a la del fotón incidente (Figura 7).



**Figura 7.** Diagrama del flujo de energía en el mecanismo de absorción de un fotón.

Los metales tienen una alta reflectividad en el espectro de luz visible (400-800nm). Esto significa que la luz no se transmite eficientemente en el material en este rango de longitudes de onda, lo cual induce la naturaleza del brillo y luminiscencia característica de las superficies metálicas. En cambio, la absorción óptica en metales es posible cuando la onda electromagnética incidente tiene suficiente energía para inducir vibraciones de la red cristalina y excitar los electrones de valencia, situación que ocurre en longitudes de onda cortas pertenecientes al espectro ultravioleta (UV) cercano (200-400 nm) (Heavens, 1991).

Las ondas electromagnéticas con longitudes de onda cortas son altamente energéticas, por lo que pueden absorberse en la red cristalina del metal y, dependiendo del grosor del metal, pueden transmitir calor o inducir la conductividad de electrones en el volumen. En la Figura 8 se muestran los espectros de reflectancia de distintos metales, que abarcan el espectro electromagnético desde el UV cercano (800 nm) hasta el infrarrojo cercano (2500 nm). Por un lado, se puede observar que los valores máximos de reflectancia en la mayoría de los metales abarcan el rango del espectro de luz visible. Por otro lado, la máxima absorción de la mayoría de los materiales presentados en la figura ocurre para longitudes de onda en el espectro UV cercano.



**Figura 8.** Espectro de reflectancia de diferentes metales en el bulto. (Gálvez et al., 2015)

Cuando la superficie de un metal está nanoestructurada, el fenómeno de la absorción adquiere un grado de complejidad mayor, ya que involucran efectos fotónicos como la excitación de plasmones de superficie localizados y no localizados (Sección 2.1.2). Estos fenómenos les proporcionan a los materiales propiedades de absorción selectiva muy distintos a los de metales en el bulto.

### 2.2.2 Respuesta no lineal en metales

Cuando un material metálico está sujeto a la irradiación láser de pulsos ultracortos, es posible inducir, dentro de las áreas focales del haz incidente, efectos ópticos no lineales debido a las altas irradiancias (cantidad de potencia promedio que se distribuye sobre la sección del haz que ilumina la muestra) alcanzadas por la fuente láser. Asimismo, la presencia de nanoestructuras en el metal, como es el caso de la configuración de las muestras que estudiaremos en este trabajo, permiten la excitación de resonancias plasmónicas que incrementan los efectos ópticos no lineales. A través del acoplamiento de la luz a plasmones superficiales, se puede obtener un fuerte confinamiento local del campo electromagnético, lo cual mejora los procesos de intercambio energético. En el caso de la óptica no lineal esto se refleja en una mayor efectividad en las no linealidades del metal y sus alrededores.

La respuesta no lineal se puede estudiar teóricamente en términos del campo electromagnético incidente y las propiedades ópticas del material descritas por la polarización eléctrica ( $P$ ), como se relaciona en la siguiente ecuación:

$$P = \varepsilon_0 \chi \vec{E}, \quad (3)$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad eléctrica del espacio libre y  $\chi$  es la susceptibilidad dieléctrica. Tanto  $\varepsilon_0$  como  $\chi$  están compuestas por una parte real y una parte imaginaria. En el caso de  $\chi$  la parte real de está relacionada con el fenómeno de refracción, mientras que la parte imaginaria con el coeficiente de absorción (Zheltikov et al., 2007). Para campos intensos, se puede hacer una expansión en potencias del campo  $\vec{E}$  de la siguiente forma:

$$P = P_0 + \varepsilon_0 \chi^{(1)} \cdot E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} : EE + \varepsilon_0 \chi^{(3)} : EEE + \varepsilon_0 \chi^{(4)} E^4 + \dots \varepsilon_0 \chi^{(n)} E^n, \quad (4)$$

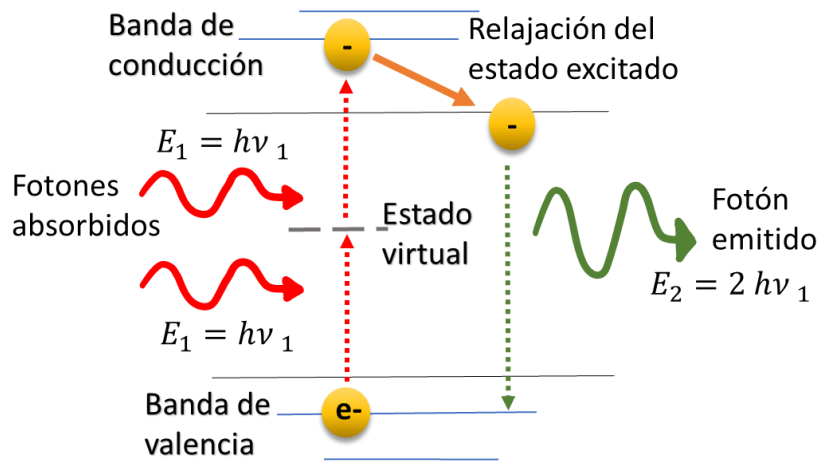
donde  $P_0$  es la polarizabilidad permanente o espontánea,  $\chi^{(1)}$  es la susceptibilidad lineal o de primer orden,  $\chi^{(2)}$  es la susceptibilidad de segundo orden,  $\chi^{(3)}$  es la susceptibilidad de tercer orden y en general  $\chi^{(n)}$  es la susceptibilidad del orden  $n$  en el campo. La expresión (4) al ser una serie de potencias, para que converja en un valor finito, se requiere que  $\chi^{(n)}$  sea cada vez más pequeña.

El mecanismo de respuesta óptica no lineal dependerá del tiempo de respuesta del fenómeno no lineal, es decir, cuánto tiempo le toma al material regresar a su estado original una vez que se termina el estímulo luminoso. Entre más rápida sea la respuesta, menor es la no linealidad. En el régimen de femtosegundos ( $10^{-15}$  s), los procesos de transferencia de energía están relacionados con los efectos de tercer orden que describen la deformación de la nube electrónica, como la generación de tercer armónico, el efecto Kerr óptico, la absorción de dos fotones, etc. (Powers, 2013)

### 2.2.3 Absorción no lineal en metales

El procesamiento de materiales con irradiación láser de pulsos ultracortos utiliza la absorción de dos fotones (TPA, de las siglas en inglés de *Two Photon Absorption*) como canal principal para inducir el intercambio de energía en el material. El mecanismo de TPA, es un proceso de absorción multifotónica en el que dos fotones, cada uno con energía ( $E_1$ ), menor a la necesaria para superar la banda prohibida, son absorbidos simultáneamente por un átomo, permitiéndoles de esta manera excitar a un electrón en la banda de valencia hacia la banda de conducción (Schaaf, 2010). Debido a que el incremento de energía en el interior del átomo es igual a la suma de las energías de los dos fotones absorbidos, el proceso de recombinación electrónica resulta en la emisión de un fotón con una energía ( $E_2$ ), mayor que la energía

de los fotones incidentes. En la Figura 9 se muestra un esquema de la dinámica de transferencia de energía en el proceso de TPA.



**Figura 9.** Diagrama del proceso de recombinación electrónica durante el mecanismo de absorción de dos fotones.

Matemáticamente, el término de la absorción TPA está descrito por la contribución de tercer orden de la polarización no lineal:

$$P^{(3)}(r, t) = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E(r, t) E(r, t) E(r, t). \quad (5)$$

Cada componente en la triada EEE puede depender de frecuencias distintas, al igual que los coeficientes  $\chi^{(3)}$ . Si consideramos un campo  $\vec{E}$  con una sola  $\omega$  y número de onda  $|\vec{k}| = k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , se obtiene que:

$$P^{(3)} = \frac{\varepsilon_0}{8} \chi^{(3)} [(EEE e^{i3\omega t} + c.c) + (3|E|^2 E e^{-i\omega t} + c.c)]. \quad (6)$$

En la ecuación 6 el primer término representa la generación del tercer armónico ( $3\omega$ ) y el segundo término, que depende solo de  $\omega$ , describe la TPA en función de la intensidad del campo. Si conservamos los términos de la polarización que oscilan a  $\omega$ , se obtiene la siguiente expresión:

$$P_\omega = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E_\omega + \varepsilon_0 \chi^{(3)} |E_\omega|^2 E_\omega. \quad (7)$$

Al factorizar el campo eléctrico y haciendo uso de la expresión para la susceptibilidad efectiva,  $\chi_{eff} = \chi^{(1)} + \chi^{(3)}E_\omega$ , la ecuación 7 se puede reescribir como:

$$P_\omega = \varepsilon_0 \chi_{eff} |E_\omega|^2. \quad (8)$$

Mediante la relación entre las ecuaciones de la susceptibilidad eléctrica efectiva y la polarización en medios isotrópicos y no magnéticos, es posible definir la constante dieléctrica efectiva  $\varepsilon_{eff} = 1 + \chi_{eff}$ . La correlación de  $\varepsilon$  con el índice de refracción complejo,  $\tilde{n} = \eta + ik \approx \sqrt{\varepsilon}$ , donde  $\eta$  es la parte real del índice de refracción y  $k$  la parte imaginaria descrita por el coeficiente de extinción nos permite igualar el índice de refracción efectivo con la susceptibilidad efectiva de la siguiente manera:

$$\tilde{n}_{eff}^2 = 1 + \chi_{eff} = \varepsilon_{eff}. \quad (9)$$

Al resolver esta identidad, encontramos que la parte imaginaria de la susceptibilidad efectiva está descrita por la siguiente ecuación:

$$Im\chi_{eff} = 2\eta k. \quad (10)$$

En una primera aproximación consideramos  $\eta \simeq \eta_0$  lo que nos permite describir al coeficiente de extinción de la siguiente forma:

$$k \simeq \frac{Im\chi_{eff}}{2\eta_0} = \frac{1}{2\eta_0} (Im\chi^{(1)} + Im\chi^{(3)}|E_\omega|^2). \quad (11)$$

El coeficiente de extinción  $k$  determina la absorción óptica de la onda electromagnética en el medio y podemos expresarlo en función del coeficiente de absorción  $\alpha = \frac{2\omega k}{c}$ . Al reescribir y despejar la ecuación 11 en términos de  $\alpha$ , obtenemos:

$$\alpha = \frac{2\omega}{c} \cdot \frac{1}{2\eta_0} (Im\chi^{(1)} + Im\chi^{(3)}|E_\omega|^2), \quad (12)$$

$$\alpha = \frac{\omega}{c\eta_0} Im\chi^{(1)} + \frac{\omega}{c\eta_0} Im\chi^{(3)}|E_\omega|^2. \quad (13)$$

En la ecuación 13 es posible observar de forma directa que el factor que describe la absorción de dos fotones depende del cuadrado de la magnitud del campo eléctrico incidente ( $|E_\omega|^2$ ). Sin embargo, es conveniente expresar el término del coeficiente de absorción en función de la irradiancia  $I = \frac{\varepsilon_0 c \eta_0 |E_\omega|^2}{2}$ , con la finalidad de obtener una relación medible de la absorción en función de la potencia incidente por unidad de área. Reescribiendo la expresión 13 bajo estos argumentos obtenemos la siguiente ecuación:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I, \quad (14)$$

donde  $\alpha_0 = \frac{\omega}{c\eta_0} \text{Im}\chi^{(1)}$  es el coeficiente de absorción lineal y  $\beta$  es el coeficiente de TPA proporcional a  $\text{Im}\chi^{(3)}$ , que puede ser escrito como:

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda c \varepsilon_0 n_0^2} \text{Im}\chi^{(3)}. \quad (15)$$

Finalmente, la sección transversal efectiva de absorción  $\sigma$ , que describe al proceso TPA, aumenta linealmente con la intensidad de la luz láser incidente de la forma  $\sigma = \sigma^{(2)}I$ . De acuerdo con su relación con el coeficiente de transición atómica  $R$ , dado por  $R = \sigma I / \hbar\omega$ , donde  $\hbar$  es la constante de Planck, obtenemos que:

$$R = \frac{\sigma^{(2)}I^2}{\hbar\omega}. \quad (16)$$

Con lo anterior, demostramos que la razón de absorción de energía en el proceso de TPA es cuadráticamente dependiente de la intensidad del láser (Papadopoulos et al., 2006). Así mismo, la dependencia de la sección transversal del proceso TPA con el flujo de fotones ( $\frac{I^2}{\hbar\omega}$ ) manifiesta que el efecto de absorción multifotónica se producirá en el área de enfoque, donde es posible inducir una alta densidad de fotones.

## 2.3 Métodos de fabricación de pixeles plasmónicos

### 2.3.1 Técnicas litográficas

El diseño e impresión de nanoestructuras requiere de técnicas de fabricación precisas que permitan controlar localmente el flujo y almacenamiento de energía en la nanoescala. Algunos métodos de



nanofabricación que son de amplio uso son la Litografía por Haz de Electrones (EBL) (Kumar et al., 2012) y la Litografía por Haz de Iones Enfocados (FIB, por sus siglas en inglés *Focused Ion Beam*) (Lu et al, 2016). Ambas técnicas permiten imprimir moldes de alta resolución para depositar nanoestructuras con configuraciones ordenadas de distintos materiales como oro, plata, aluminio, cobre, silicio, magnesio, etc. (Clausen et al., 2014; Olson et al.,2014; Duempelmann et al., 2015; Yu et al., 2016; Murthy et al., 2017).

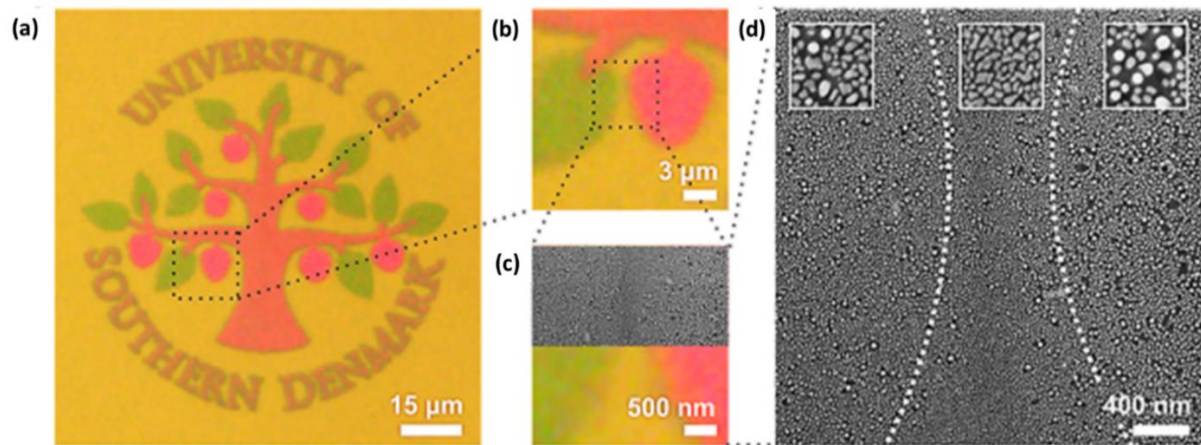
Sin embargo, la mayoría de estos patrones ordenados están limitados por su geometría a uno o dos colores plasmónicos observables por transmisión y por reflexión, como se explicó en la Sección 1.1. Esta limitante ha desfavorecido la fabricación de pixeles plasmónicos a gran escala debido a que cada configuración de pixel se imprime por separado y, para extender la gama de colores, deben de realizarse procesos de impresión complejos donde se mezclan diferentes configuraciones estructurales en un solo pixel (Flauraud et al., 2017). Además, las técnicas de impresión por litografía son costosas y demandantes energéticamente, su producción está limitada a áreas de impresión micrométricas por lo que actualmente no se emplea para la fabricación de materiales en escala industrial (Lee et al., 2018).

### **2.3.2 Procesamiento de nanomateriales con irradiación láser pulsada**

Los láseres pulsados han captado la atención como herramienta en la fabricación de nanomateriales debido a su precisión y versatilidad para realizar grabado de alta resolución de nanoestructuras, así como la estructuración de materiales de manera precisa y controlada (Rodríguez et al., 2019). Este método de fabricación tiene ciertas ventajas sobre las técnicas de impresión por litografía, como costos accesibles de adquisición del equipo láser, reducción del consumo energético del procesamiento de materiales y, además la irradiación láser permite una ampliación de las áreas de estructuración e impresión de nanoestructuras.

En el estudio reportado por Roberts et al. en el 2019 se propuso utilizar como superficie plasmónica una película delgada semicontinua de oro, depositada bajo el límite de percolación sobre una interfaz metal-dieléctrica fabricadas por evaporación térmica de metales en el vacío. La película semicontinua está conformada por un arreglo aleatorio de nanopartículas amorfas con dimensiones  $<10\text{nm}$  y distancias entre partículas  $\ll \lambda$ . La presencia de una alta densidad de nanopartículas en la superficie incrementa la probabilidad de sintonizar distintas resonancias plasmónicas mediante la fusión y reacomodo gradual de

las nanoestructuras. En la Figura 10 se muestran los resultados de la reestructuración superficial vía irradiación láser pulsada que se realizó sobre este material para generar colores plasmónicos.



**Figura 10.** Colores plasmónicos impresos con luz láser polarizada circularmente; (a) Imagen óptica ( $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ ) del logotipo de la Universidad del Sur de Dinamarca impreso con colores plasmónicos sobre una superficie con nanopartículas aleatorias de oro bajo el límite de percolación vista con luz blanca no polarizada; (b) Ampliación ( $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ ) de la imagen óptica en (a) sobre una región que contiene diferentes colores; (c,d) Imágenes óptica y SEM ( $3.2 \times 3.2 \mu\text{m}^2$ ) del área contorneada en (b), las regiones de color en la imagen SEM están seccionadas por las líneas blancas punteadas, los recuerdos en (d) son de  $200 \times 200 \text{ nm}$ . Reimpreso con el permiso de Roberts et al. del 2019. Copyright © 2019 American Chemical Society

La modificación estructural en este trabajo se realizó con un haz láser pulsado de femtosegundos fuertemente enfocado sobre la muestra (cintura del haz  $\sim 750 \text{ nm}$ ) con una polarización circular. La potencia incidente y la polarización del haz fueron los factores de cambio que les proporcionó el control sobre el proceso de modificación estructural para la obtención de una gama de colores plasmónicos que se extiende de las tonalidades verdes hacia las rojas (Figura 10a). La irradiación con potencias bajas de 1 a 3 mW les permitió obtener coloraciones verdosas, mientras que los colores rojos y naranjas se consiguieron con potencias altas de 4 a 11 mW. La zona de color amarillo corresponde a la superficie de la muestra inicial sin pasar por un proceso de modificación.

Las Figuras 10b y 10c son ampliaciones de la imagen óptica sobre un área que contiene tres colores: verde, amarillo y rojo. Las imágenes SEM de la misma área (Figuras 10c y 10d) muestran las diferentes configuraciones estructurales asociadas a cada color, seccionada por las líneas punteadas en la Figura 10d. La definición en las separaciones de cada área de color da indicio de la resolución de sub-longitud de onda alcanzada por el procesamiento láser. Al observar con detenimiento las ampliaciones de los cuadros en

la Figura 10d, es posible evaluar la variación en las densidades y tamaños de nanopartículas entre cada sección de color. Los cambios en la orientación, tamaño y forma de las nanoestructuras, así como las brechas espaciales entre partículas permiten variar la frecuencia del plasma de las nanopartículas, lo cual se verá reflejado como cambios en el color de la luz emitida por la superficie.

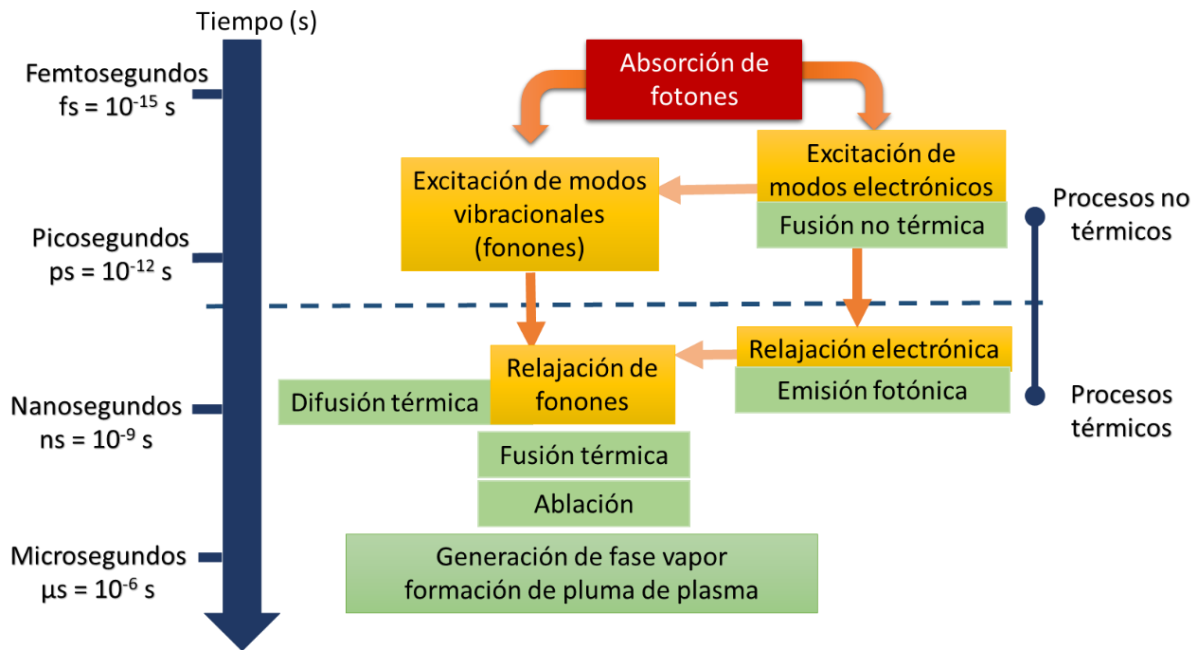
El proceso de modificación estructural se basa en el control de los parámetros láser como la potencia promedio (potencia instantánea medida a la salida del láser), la frecuencia de repetición de los pulsos láser, la polarización del haz láser, la longitud de onda, que permiten inducir calor de manera localizada sobre el material y, en consecuencia, la reestructuración del mismo de manera selectiva.

### **2.3.3 Mecanismos de modificación por irradiación láser pulsada**

La modificación de materiales con láseres pulsados requiere de la deformación de la nube electrónica del material que, dependiendo de la cantidad de energía láser depositada y su distribución espacial y temporal, ocurrirán diferentes procesos de modificación, como la ablación, la evaporación, el derretimiento, la fusión, la sublimación del material, etc.

Las transiciones electrónicas en el proceso de excitación ocurren en tiempos del orden de los femtosegundos ( $10^{-15}$  s) (Von Der Linde et al., 1997). El proceso de disipación de energía, donde los fotones absorbidos transmiten a la red cristalina energía y activan modos vibracionales, es decir, que excitan fonones que se transmiten por la red en forma de calor, se activa en tiempo de picosegundos ( $10^{-12}$  s) (Schaaf, 2010). En el esquema de la Figura 11 se muestran algunos de los procesos de distribución de energía que ocurren en la absorción fotónica, en función de la distribución temporal.

Para inducir las reestructuraciones en el material es necesario obtener tres condiciones básicas. En primer lugar, es necesario superar la intensidad umbral que permita iniciar los procesos de excitación electrónica. En segundo lugar, la energía transmitida a la red cristalina por absorción de fotones infrarrojos o por absorción multifotónica, debe localizarse en un pequeño grupo de átomos en el sólido irradiado por láser durante un tiempo lo suficientemente necesario para excitar fonones en la red. Por último, la energía absorbida debe ser suficiente para iniciar y sostener la ruptura de los enlaces y el movimiento a meso escala de los átomos, iones, moléculas y cúmulos (Castillejo y Ossi, 2014).



**Figura 11.** Dinámica del transporte de energía de la absorción de fotones en función del tiempo. Los procesos de excitación y relajación de los modos vibracionales y electrónicos están marcados por las casillas amarillas. Los procesos secundarios que inducen la modificación del material están indicados por las casillas verdes.

En el régimen de los pulsos láser ultracortos (fs), la absorción multifotónica se ve favorecida por las altas intensidades láser y los tiempos cortos de transferencia de energía. La duración del pulso es más corta que el tiempo de relajación electrónica, es decir, que el pulso láser se extingue antes de que la energía de éste se transfiera de los electrones a la red cristalina, lo que provoca un incremento rápido de la densidad de electrones en estados excitados y evita la transferencia en forma de calor más allá del volumen de interacción.

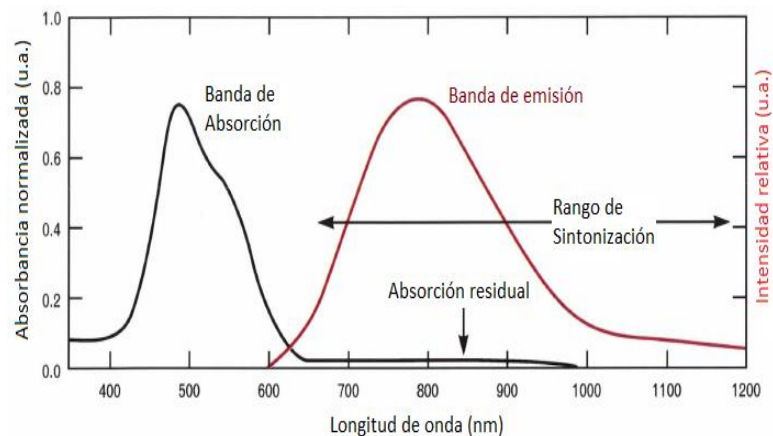
La rápida excitación de los electrones produce inestabilidad en el material y como resultado se consiguen transiciones rápidas y directas de fase sólida a líquida. El cambio de fase es atribuido al desorden que sufre la red de átomos y se consigue en tiempos alrededor de los 100 fs (Esqueda Barrón, 2018). Este tipo de desorden ocurre más rápidamente que el tiempo que le toma calentarse al material, es por esto por lo que se le conoce como fusión no térmica. El resultado de este proceso es el confinamiento de la energía en el material y la modificación de la superficie de forma permanente y efectiva, evitando daños colaterales de tipo térmicos en las vecindades de la zona irradiada.

Las potencias láser del pulso de femtosegundos utilizadas para inducir cambios en el material, son menores en comparación con la requerida para hacer modificaciones con pulsos láser más largos (nanosegundo). En un escenario por debajo del umbral de energía que ocasiona daño estructural, el régimen de femtosegundos proporciona una excitación óptica ideal para muchas reacciones fotoquímicas o fotofísicas donde no se desean efectos térmicos y pueden estudiarse las emisiones resultantes para obtener información sobre la dinámica molecular del material.

### 2.3.4 Fuente láser de Ti: Zafiro

Para obtener pulsos láser de femtosegundos es necesario tener un haz de bombeo, un medio activo con un ancho de banda de emisión amplio y una cavidad láser que permita modular la formación de pulsos. El oscilador láser de *Titanio: Zafiro* (Ti: Zafiro) es el láser de estado sólido más popular en la investigación científica, puede trabajar en régimen continuo y pulsado, con capacidad de generar pulsos de unos pocos femtosegundos con potencias pico muy elevadas. El medio activo, cuya matriz cristalina de Zafiro está dopada con iones de Titanio, tiene la curva de ganancia más ancha de todos los láseres de estado sólido que va de los 660 a los 1180 nm, abarcando casi todo el rango visible y el infrarrojo cercano (Figura 12).

El Ti: Zafiro es un láser vibrónico, es decir, que la emisión se produce entre niveles electrónicos y vibraciones de la red cristalina. Esto hace que las líneas de absorción y emisión posibles se ensanchen, pudiendo sintonizar en la salida la longitud de onda deseada en un rango espectral amplio, además, la curva de absorción no coincide con la de emisión (Rodríguez Beltrán, 2012), como se observa en la Figura 12 se muestran los espectros de absorción y emisión del oscilador Ti: Zafiro.



**Figura 12.** Espectros de absorción y emisión del láser Ti: Zafiro (Rodríguez Beltrán, 2012).

Un pulso láser se puede describir como un campo eléctrico oscilante a la frecuencia conocida como portadora, cuya amplitud de oscilación varía temporalmente conforme a una función gaussiana envolvente compuesta por los modos longitudinales que dan forma al pulso. Para que los pulsos existan, es necesario que los modos longitudinales oscilen en fase dentro de la cavidad, lo que dará lugar a un pico de intensidad o pulso de luz que distribuye la energía de los modos sumados constructivamente. En el caso contrario, es decir, cuando los modos están completamente desfasados, la superposición de todos ellos dará lugar a la emisión prácticamente continua del haz, aunque con ligeras fluctuaciones temporales.

El pulso más corto se obtendrá con un amplio ancho de banda o, si contamos con una curva de ganancia con anchura espectral fija, se conseguirá cuando todos los modos posibles de la cavidad estén acoplados. La técnica más popular para inducir la compresión de pulsos ultracortos es el amarre de modos (del inglés *Mode Locking*), cuya principal característica es el uso de un elemento de bloqueo que permite modular de manera simultánea un conjunto finito de modos longitudinales resonantes dentro de la cavidad. Dependiendo del método de bloqueo, se puede clasificar en dos modos principales: el amarre de modos activo, que utiliza moduladores ópticos; y el amarre de modos pasivo, que emplea materiales absorbentes saturables como elemento de bloqueo.

En el caso del láser de Ti: Zafiro los pulsos ultracortos se obtienen mediante la configuración de auto amarre de modos (*Self Mode-locking*), una variante del amarre de modos pasivo que utiliza el efecto Kerr óptico como elemento no lineal de bloqueo. Para simplificar, consideremos la propagación espacial de un haz láser con perfil gaussiano en un material no lineal, donde el perfil de intensidad del haz es una función de su radio  $r$  y de un parámetro de forma  $g$ . De acuerdo a Rullière en el 2005, la intensidad es:

$$I(r) = e^{-gr^2}. \quad (17)$$

A altas intensidades, el índice de refracción depende no linealmente del campo de propagación y estará descrito por una parte lineal y de otra no-lineal. El orden más bajo de esta dependencia puede escribirse de la siguiente manera:

$$n(r) = n_0 + \frac{1}{2}n_2I(r), \quad (18)$$

donde  $n_2$  es el índice de refracción no lineal. Para un haz gaussiano, el haz es más intenso en el centro que en las orillas, de manera que el índice de refracción cambia con la intensidad del haz debido a la respuesta no-lineal, lo que significa que el índice de refracción será mayor en el centro con respecto a los extremos

(para el caso en que la parte no lineal del índice de refracción es positiva). Un índice de refracción mayor implica una menor velocidad de propagación, por lo que para una onda que incide inicialmente con frentes de onda planos, estos adquirirán una curvatura positiva, a este fenómeno se le conoce como auto-enfocamiento. El proceso es completamente análogo a una onda plana pasando por una lente convergente y el resultado es un haz que se enfoca.

Consideramos ahora un haz láser semilla con un perfil gaussiano propagándose por un medio no lineal, por ejemplo, el cristal de Ti: Zafiro que es irradiado con el haz láser de bombeo en modo continuo. Como ya se ha mencionado, para la luz de alta intensidad, debido al índice de refracción dependiente de la intensidad, se produce el efecto Kerr óptico permitiendo que el medio activo se comporte como una lente positiva, provocando que los modos de la cavidad se traslapen con el haz de bombeo sobre el cristal de Ti: Zafiro, incrementando así la potencia pico de los pulsos emitidos.

Debido a que el número de modos y el espaciado entre ellos están relacionados con la longitud de la cavidad láser, es posible ajustar la dispersión a un valor óptimo que compense el efecto de modulación de fase mediante un conjunto de prismas trasladables en el interior del arreglo que permiten la sincronización de los modos longitudinales a la frecuencia de viaje de la cavidad a través de los movimientos en los prismas (hacia dentro o hacia fuera de la cavidad).

## Capítulo 3. Metodología

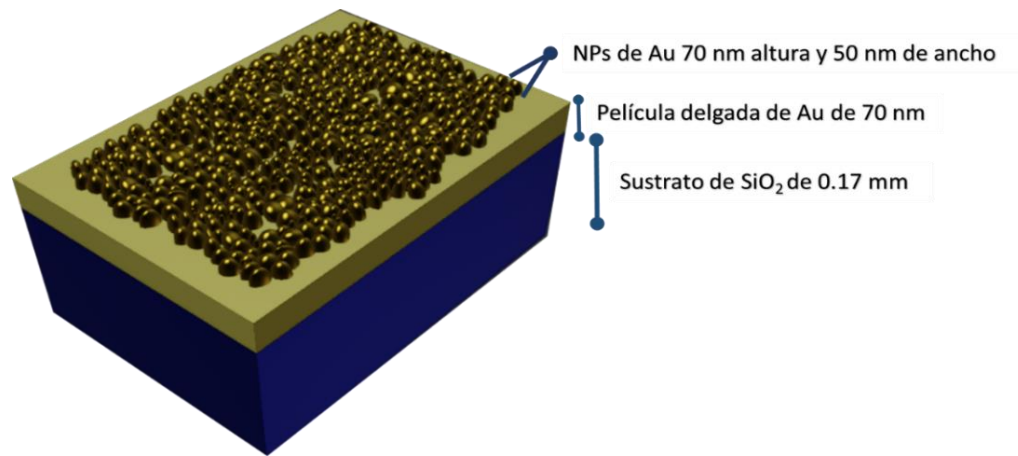
---

En el presente capítulo se identifican dos secciones principales. La primera corresponde al trabajo experimental que comprende la descripción de la muestra que se estudió, la metodología que se llevó a cabo para realizar la reestructuración de la muestra por irradiación láser pulsada y, por último, las técnicas de microscopia que se emplearon para la caracterización de la muestra antes y después del proceso de modificación estructural. La segunda parte del capítulo aborda el análisis numérico del fenómeno de coloración plasmónica sobre muestras simuladas de arreglos aleatorios de nanopartículas esféricas de oro. Al inicio, se explican las bases teóricas del modelo vectorial de múltiple esparcimiento vía interacciones de plasmones polaritones de superficie debido a nanopartículas superficiales que se utilizó para simular la respuesta óptica de la muestra. Por último, se presentan los principios de la función de igualación de color dentro del espacio de color CIE XY, mismo que utilizamos para asociar espectros de reflectancia teóricos a coordenadas cromáticas en el sistema RGB.

### 3.1 Material estudiado

La muestra a procesar consistió en un sustrato de Oxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ), de 0.17 mm de espesor, sobre el cual se depositó una película delgada de oro (Au), con un espesor de 70 nm, usando la técnica de evaporación térmica en el vacío. Una segunda capa, utilizando la técnica de EBL, cubre parcialmente la superficie con una película delgada semicontinua formada por un arreglo de nanopartículas (NPs) de oro amorfas de 70 nm de alto y 50 nm de ancho, distribuidas aleatoriamente por la superficie (Figura 13) con una densidad promedio de  $75 \text{ NPs}/\mu\text{m}^{-2}$  (Pisano et al., 2016). La muestra estudiada en este trabajo de tesis de maestría fue fabricada y proporcionada por el Dr. Sergey I. Bozhevolnyi del grupo de Nano Óptica de la Universidad de Dinamarca del Sur (*University of Southern Denmark - USD*).





**Figura 13.** Esquema de la muestra que fue procesada experimentalmente.

## 3.2 Técnicas de caracterización

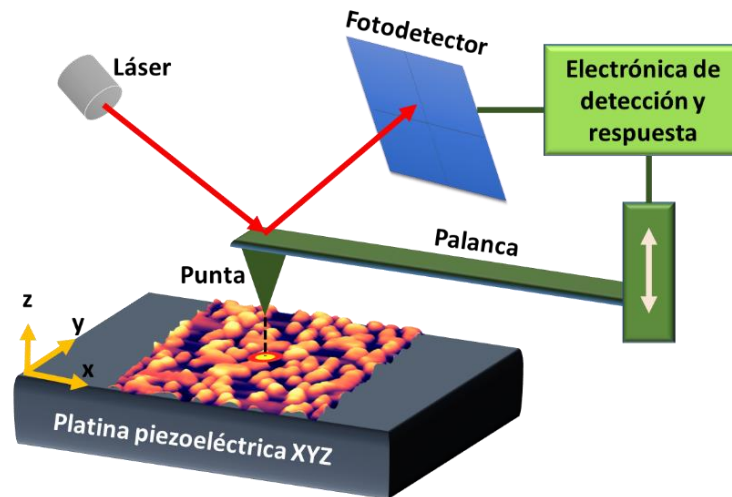
### 3.2.1 Microscopia de Fuerza Atómica

La Microscopia de Fuerza Atómica (AFM, por las siglas en inglés de *Atomic Force Microscopy*) es una técnica de caracterización superficial que permite obtener un perfil topográfico de la superficie de un material con resolución nanométrica. También constituye una herramienta útil para medir parámetros estructurales tales como, rugosidad, tamaño de nanoestructuras, límites de grano, distribución de partículas en películas delgadas, entre otras (Berlanga Mora, 2013).

La configuración básica de un AFM consta de un sistema optomecánico como el que se muestra en la Figura 14. Con el AFM se pueden obtener imágenes tridimensionales producto de la interacción entre una sonda y la superficie de la muestra. La sonda está constituida por una punta aguda, en forma piramidal o cónica de diámetros menores a los 10 nm, sostenida por una placa delgada y flexible de 200  $\mu\text{m}$  de largo aproximadamente, conocida como palanca. El mapeo se realiza con un sistema piezoeléctrico conectado en el extremo contrario a la punta, lo que le permite al mecanismo de barrido tener grados de libertad de movimiento en los ejes X, Y y Z.

Las fuerzas intermoleculares entre la punta y la superficie de la muestra, comúnmente atribuidas a fuerzas de Van der Waals, causan que la palanca experimente deflexiones conforme la punta se acerca (fuerza de repulsión), o se aleja de la muestra (fuerzas de atracción). La deflexión de la sonda es monitoreada por un

sistema óptico compuesto por un láser que incide sobre la punta de la palanca y un fotodetector que analiza los cambios en la posición de la señal de reflexión y las convierte en señales eléctricas (Sinha Ray, 2013). El procesamiento de los datos adquiridos resulta en un mapeo-imagen tridimensional de la topografía de la superficie.



**Figura 14.** Esquema de la estructura optomecánica y funcionamiento de un microscopio AFM.

EL AFM tiene tres modos principales de operación: el de contacto, el de no contacto y el intermitente. En el modo de contacto, se adquiere información de la muestra mediante el monitoreo de las fuerzas de interacción, principalmente repulsivas, mientras la punta de la palanca permanece en contacto con la superficie de la muestra. En el modo sin contacto, la palanca opera con movimientos oscilatorios a la frecuencia de resonancia natural, ligeramente lejos de la superficie (50 - 150 Å) para detectar las fuerzas débiles de atracción entre la punta y la muestra, las cuales inducen cambios en la amplitud, fase o frecuencia de oscilación. Esta técnica se utiliza principalmente para analizar muestras líquidas o superficies muy sensibles que pueden dañarse al contacto con la punta. Por último, el modo intermitente, ideal para muestras frágiles o suaves que son difíciles de analizar con la técnica de contacto por problemas de fricción o adhesión, utiliza las fuerzas de atracción y repulsión para inducir el contacto entre la punta y la muestra de manera intermitente por periodos de tiempo muy cortos (Jalili y Laxminarayana, 2004).

En este trabajo de tesis se utilizó el equipo AFM Easyscan2® de Nanosurf® en modo de contacto con una fuerza constante de 0.2 N/m y una frecuencia de resonancia de 13 kHz. Las puntas empleadas en la medición fueron de aluminio con una configuración cónica (radio de curvatura de ~10 nm y altura de 17

$\mu\text{m}$ ). El mapeo de la muestra se realizó con el software Easyscan2<sup>®</sup> y el procesamiento de datos de imagen con el software libre Gwyddion<sup>®</sup>.

### 3.2.2 Microscopio de Luminiscencia de Dos Fotones

La Microscopia de Luminiscencia por absorción de Dos Fotones (TPL, del acrónimo en inglés de *Two Photon Luminescence*) es una poderosa técnica de proyección de imagen fotoluminiscente, empleada principalmente en el área de las ciencias biológicas para el análisis y detección de especímenes biológicos *in vivo* (Mahou et al., 2014). Esta técnica permite obtener imágenes no invasivas de las características subcelulares de un tejido a cientos de micrómetros de profundidad y con resoluciones sub-micrométricas (Durr et al., 2007).

El microscopio TPL utiliza una fuente láser pulsada para excitar la emisión luminiscente de un material mediante el fenómeno de absorción de dos fotones (ver Sección 2.2.3). Dicho fenómeno ocurre dentro del área focal irradiada por el haz láser incidente donde existe un mayor flujo de fotones y es posible estimular el proceso en serie que involucra la absorción multifotónica y la emisión de fotones, consecuencia del mecanismo de recombinación de electrones excitados. Debido a la naturaleza no lineal de fenómeno de absorción, la señal TPL depende cuadráticamente de la potencia de excitación y puede ser amplificada por varios ordenes de magnitud cuando es excitada por nanopartículas metálicas (Wang et al., 2013; Morales et al., 2019). Diversos estudios han demostrado que el reforzamiento de la fotoluminiscencia por parte de nanoestructuras metálicas, es resultado de la optimización en el acoplamiento de frecuencias de resonancia de plasmones de superficie, los cuales son conocidos por favorecer las propiedades ópticas lineales y no lineales de un material (Durr et al., 2007; Zheng et al., 2012; Liu et al., 2016).

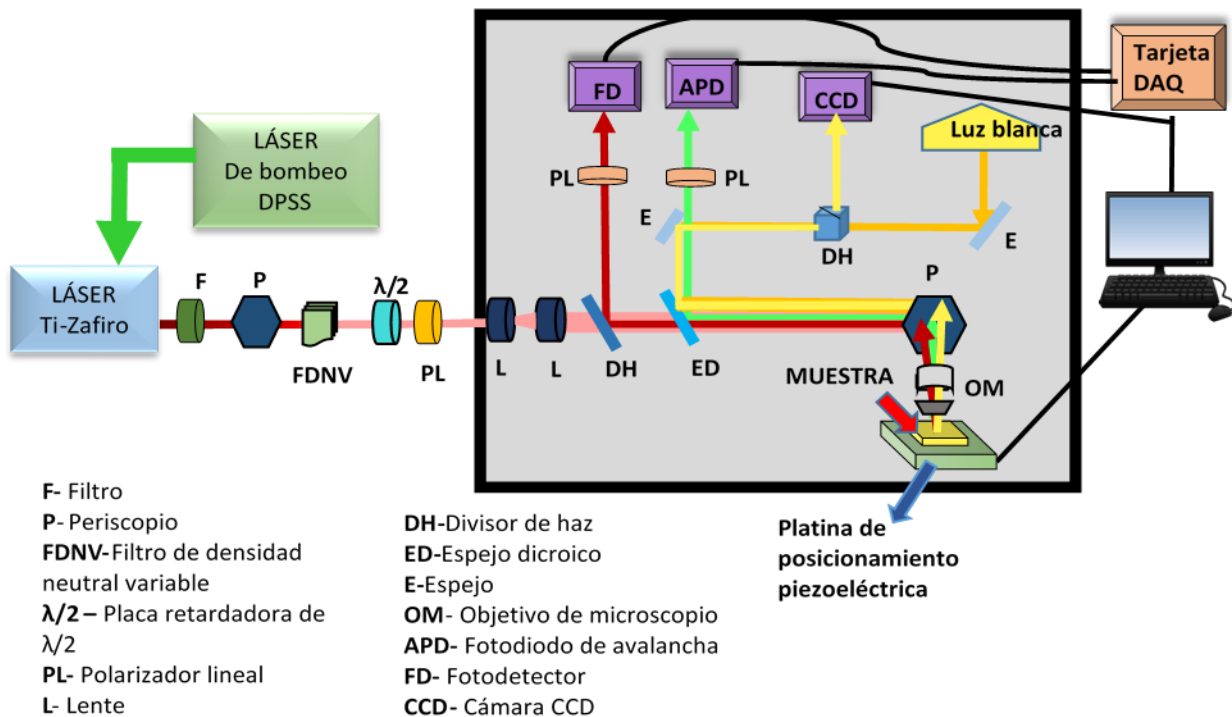
En un sistema, por ejemplo, de nanopartículas metálicas que se encuentran esparcidas aleatoriamente sobre una superficie metálica, la señal TPL resultante, además de ser reforzada tenderá a interferir con las ondas evanescentes que se propagan en las brechas espaciales entre partículas generando así, concentraciones potenciadas de energía en espacios locales conocido como “puntos calientes” (del término *hot spot* en inglés). El incremento de este tipo de zonas sobre la superficie implica un aumento de la absorción local del material, lo que permite abrir canales de transferencia de calor. El control sobre estos efectos en función de los parámetros láser como la potencia, la longitud de onda, la polarización del haz incidente, le proporciona al sistema del microscopio TPL la capacidad de inducir por intercambio térmico,

modificaciones sobre las nanoestructuras superficiales por fusión o reordenamiento de éstas (Sun y Khurgin, 2011).

En la presente investigación de tesis, se utilizó un arreglo de barrido de microscopia TPL para realizar la reestructuración de las nanopartículas con la irradiación láser, analizar la superficie irradiada utilizando potencias bajo el umbral de modificación y obtener imágenes de contrastes luminiscentes en el campo lejano que describen la composición estructural de un área micrométrica de la superficie.

### 3.2.3 Arreglo óptico experimental para microscopia TPL y procesamiento láser

Una aportación que destaca en este trabajo es el arreglo experimental que se usó para lograr la modificación estructural y la caracterización de la señal TPL, de forma paralela (Figura 15). Este arreglo experimental consta de tres fases: la fuente láser de excitación; el arreglo experimental para el procesamiento láser y la excitación de la señal TPL; y, el sistema de detección y adquisición de datos. En los siguientes apartados se explica con detenimiento cada una de estas fases.



**Figura 15.** Esquema del arreglo óptico y funcionamiento del microscopio TPL. El haz emitido por el oscilador de Ti: Zafiro está señalado por el camino óptico en rosa. Los caminos ópticos en rojo, verde y amarillo indican las señales del primer armónico, TPL y de reflexión, correspondientemente.

### Fuente láser de excitación.

En la Figura 16, se observa un diagrama de la fuente de excitación usada. Primeramente, se genera emisión láser a una longitud de onda ( $\lambda$ ) de 532 nm y una potencia pico de 3.5 W de un sistema de bombeo de onda continua de estado sólido bombeado por diodos (DPSS, de las siglas en inglés *Diode-Pumped Solid-State*), modelo Sproud-H™ de LigthHouse Photonics®. Inmediatamente, este láser alimenta a un oscilador láser de estado sólido de Ti: Zafiro (Griffin-10®, KM Labs Inc®), capaz de producir pulsos <25 fs, con una tasa de repetición de 75-102 MHz. El oscilador láser alcanza una potencia máxima de 1.4 W y tiene un ancho espectral sintonizable entre 750 y 840 nm. La cavidad de este láser se compone de un conjunto de espejos (E) que permiten guiar el haz, una lente (L) para focalizar el haz incidente, un par de espejos curvos (EC) como medio resonador, el medio activo que es un cristal de zafiro dopado con Titanio (C), un par de prismas movibles (P1 y P2) y un acoplador de salida (AS), permitiendo operar el oscilador en modo pulsado.

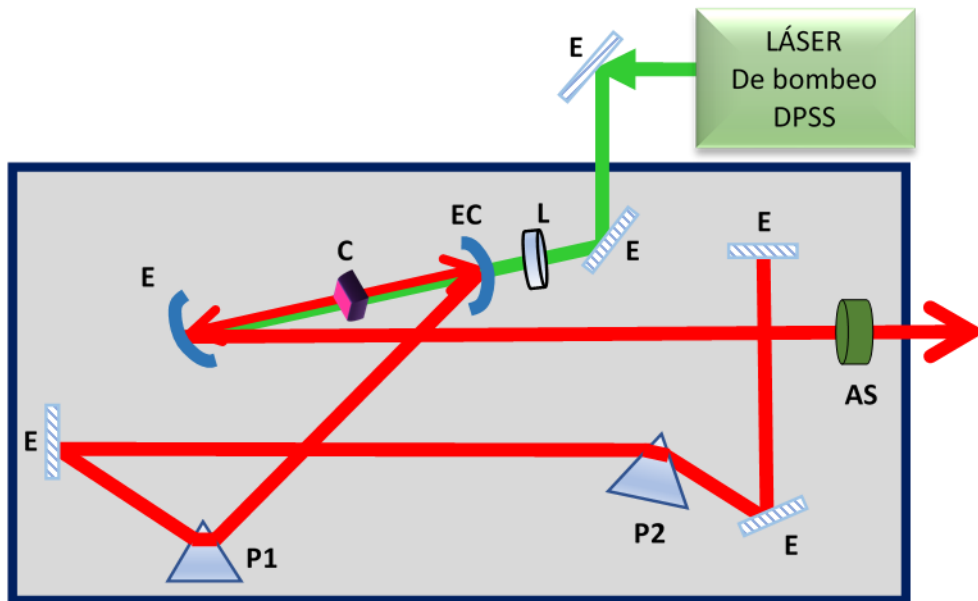
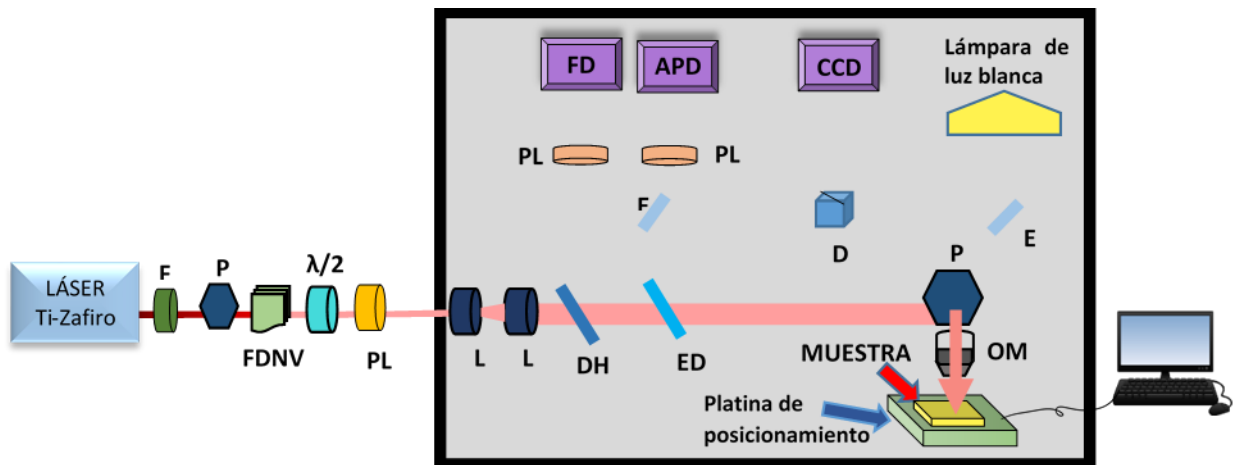


Figura 16. Esquema de la estructura interna del oscilador Ti: Zafiro.

### Arreglo experimental para el procesamiento láser y la excitación de la señal TPL.

En esta etapa, es necesario hacer incidir los pulsos láser de femtosegundos sobre la muestra para procesarla y generar la señal de TPL. Para ello, el haz de luz emitido por el láser de Ti: Zafiro en modo pulsado se utilizó como fuente de iluminación a la frecuencia del primer armónico (FH de las siglas en

inglés *First Harmonic*) con la longitud de onda de trabajo de 787 nm, ya que a esta longitud de onda no hay resonancias específicas de plasmones superficiales. En la Figura 17 se muestra la distribución de las componentes ópticas del arreglo que se utilizan para esta fase. Por un lado, los elementos de control de energía se modulan desde el exterior de la cabina de oscuridad (filtro de densidad neutral variable (FDNV), una placa retardadora de  $\lambda/2$  y un polarizador lineal (PL). Por otro lado, el sistema de detección y la muestra se localizan en el interior de dicha cabina, con la finalidad de limitar la entrada de contaminantes y luz externa que pueda dañar los sensores y obstaculizar la medición.



**Figura 17.** Esquema del microscopio TPL, la línea en rojo señala el camino óptico de incidencia sobre la muestra.

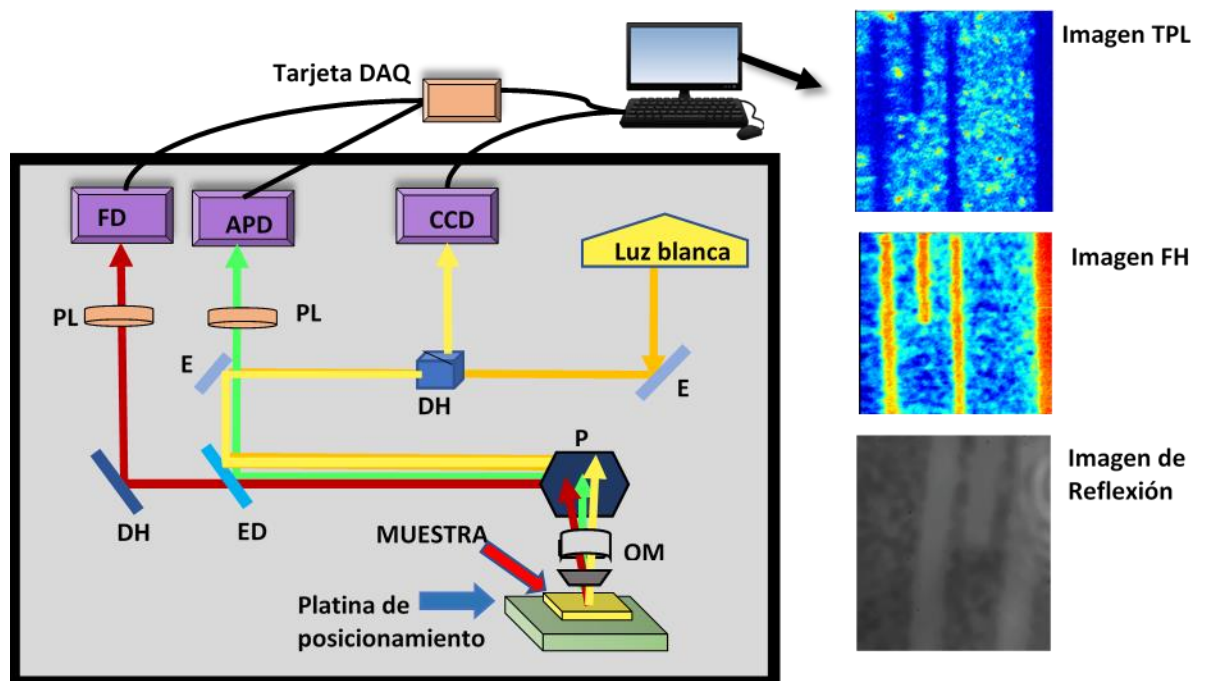
Inicialmente, los pulsos láser linealmente polarizados pasan a través de un filtro óptico (F) que suprime la señal restante del haz de bombeo (532 nm) y transmite el pulso láser con la longitud de onda de trabajo hacia un periscopio que ajusta la altura del recorrido en dirección a los elementos de control de energía, donde se controla la atenuación del haz mediante las variaciones en la posición del FDNV, mientras que el uso conjunto de la placa de  $\lambda/2$  y el PL permiten ajustar de manera precisa la potencia incidente y el modo de la polarización del haz. La selección y monitoreo de la potencia se realiza con un potenciómetro calibrado a la longitud de onda de trabajo. Con ayuda de un espejo móvil colocado justo después del PL, el camino del haz láser se desvía hacia el fotodetector del potenciómetro. Es importante mencionar que la potencia medida por el fotodetector se reduce a un 10% al final del camino debido a las pérdidas de energía que sufre el haz en su recorrido hasta la muestra.

Una vez seleccionada la potencia incidente, se retira el espejo móvil y el haz láser continúa su trayecto en línea recta hacia el conjunto de lentes colimadoras que homogenizan la trayectoria del haz, haciendo

que éste se propaga al interior de la cabina guiado hacia un periscopio que recibe la señal y la orienta en dirección normal hacia la muestra. El haz incidente se enfoca sobre un área de  $\sim 1 \mu\text{m}^2$  con ayuda de un objetivo de microscopio Nikon® modelo CFI Plan Achromatic NCG (100x, N.A.= 0,9, W.D.= 1 mm). La muestra está montada sobre una estación piezoeléctrica 3-Axis NanoMax Flexure Stage de ThorLabs® (de  $\sim 100$  mV como umbral de ruido), que nos permite controlar el posicionamiento en los ejes X, Y, Z de ésta con respecto al haz de irradiación. El sistema de movimiento piezoeléctrico es controlado directamente por el software LabVIEW 2013® con el programa TPL\_CEGO\_V106, el cual fue desarrollado por el grupo de Nano-Óptica de la Unidad Foránea Monterrey del CICESE.

### Sistema de detección y adquisición de datos.

Las señales del primer armónico FH y TPL emitidas por la muestra en modo de reflexión se indican por las flechas en rojo y verde respectivamente en la Figura 18. Tales señales se colectan simultáneamente por el objetivo de microscopio y se envían sobre el mismo camino óptico de regreso hacia el sistema de detección y adquisición de datos. Un espejo dicroico (DH) transmitirá la señal del FH y separará la señal TPL reflejándola hacia un polarizador lineal.



**Figura 18.** Esquema del microscopio TPL en el proceso de adquisición de datos. Las imágenes del lado derecho corresponden a las diferentes señales que se pueden recabar por el microscopio TPL.

Por un lado, la señal del FH que fue transmitida por el espejo dicróico es redirigida con ayuda del divisor de haz hacia un polarizador lineal que envía la luz linealmente polarizada a un fotodetector (FD) y a un voltímetro que mide la potencia en Volts de la señal. Por el otro lado, la señal TPL que fue reflejada, al ser un efecto de tercer orden, su medición requiere de un sensor cuyas características permita identificar las bajas intensidades de la señal ( $\sim 1000$ - $14000$  kilo cuentas de fotones por segundo). Por tanto, para monitorear la señal luminiscente se empleó un contador de fotones de avalancha (APD, del inglés *Avalanche Photodiode*) modelo PicoHarp 300<sup>®</sup> de PicoQuant<sup>®</sup>, con una banda de transmisión de 350 - 550 nm y,  $\sim 200$  kilo-cuentas por segundo (kcps) de ruido de corriente de oscuridad. El sistema de detección, formado por el APD y el fotodetector, colectan los dos tipos de luz, por separado y envía la información al sistema de adquisición de datos (DAQ, de las siglas en inglés *Data Acquisition System*), permitiendo convertir las señales de las ondas analógicas en valores digitales para su procesamiento por el programa TPL\_CEGO\_V106. El cual, además de controlar el proceso de barrido, permite adquirir y leer la información en forma de matrices de datos, que posteriormente son procesadas con MATLAB<sup>®</sup> para la obtención de imágenes de TPL y del FH (Figura 18).

Además del microscopio TPL, se tiene instalado un microscopio óptico en modo de reflexión, el cual está compuesto por una fuente de luz blanca que se hace incidir sobre la muestra con la ayuda de un conjunto de espejos, como se indica por las líneas en amarillo en la Figura 18. La luz reflejada por la muestra se colecta con el objetivo de microscopio y se guía sobre el mismo camino óptico de incidencia hacia un divisor de haz, el cual envía la señal de reflexión al sensor de una cámara CCD (del acrónimo en inglés *Charge Coupled Device*). La cámara está conectada al sistema de cómputo donde se procesa la imagen de la muestra con una resolución limitada debido a que el sistema óptico del microscopio no cuenta con las componentes necesarias para captar de manera óptima la información de reflexión de la muestra. Sin embargo, el perfil obtenido de la superficie es de gran utilidad para monitorear la dirección del barrido y posicionar el haz incidente sobre el área de interés, así como localizar la posición focal de manera manual con la ayuda de los tornillos milímetros de la platina de posicionamiento. Es importante mencionar que en el correcto manejo del equipo solo puede encenderse un microscopio a la vez durante el proceso de medición, ya que la fuente de luz del microscopio de reflexión puede saturar y dañar los sensores del microscopio TPL.



### 3.3 Análisis numérico

#### 3.3.1 Modelo vectorial de múltiple esparcimiento vía interacciones de plasmones polaritones de superficie debidas a nanopartículas superficiales

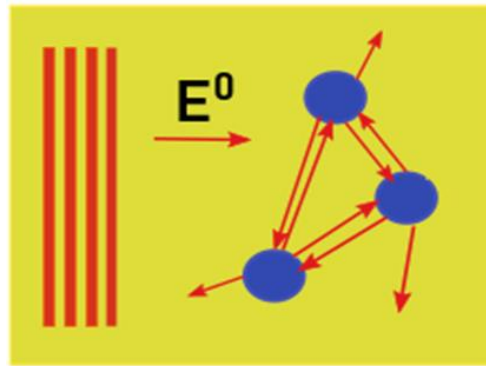
La interacción de la luz con materiales nanoestructurados da lugar al surgimiento de campos ópticos nanoestructurados. Las propiedades de este tipo de campos provocan fenómenos fascinantes, tales como la interferencia, difracción, esparcimiento, anisotropía, localización de luz (Olesiak-Banska et al., 2019), el reforzamiento de señal óptica (Novikov et al., 2017) y efectos no lineales, entre otros (Ticconi et al., 2011). Para nuestro trabajo es de principal interés, un entendimiento profundo del esparcimiento de luz producido a partir de esta interacción. El reforzamiento de la señal óptica, de hasta varios ordenes de magnitud con respecto a la señal de incidencia, en locaciones espaciales que se ubican en la escala nanométrica, es uno de los efectos más notables en este contexto y juega un papel principal en el esparcimiento Raman y la generación del segundo armónico (SH del acrónimo en inglés, *Second Harmonic*). No obstante, el análisis de este fenómeno no es sencillo. Incluso, una situación relativamente simple como el esparcimiento de un SPP debido a una sola nanopartícula esférica, requiere de elaboradas simulaciones numéricas (Bozhevolnyi y Coello, 2009).

En este proyecto de investigación, se usó como método de análisis el Modelo vectorial de múltiple esparcimiento vía interacciones de plasmones polaritones de superficie debidas a nanopartículas superficiales (Beermann et al., 2006). Esta aproximación permite analizar el esparcimiento del campo eléctrico incidente ( $E_0$ ) inducido por partículas esféricas, metálicas e idénticas de dimensiones sub-longitud de onda. También, a través de este modelo es posible realizar el análisis de la emisión de campos autoconsistente del FH y del SH, mediante un enfoque basado en dos consideraciones importantes. La primera, es la aproximación de las nanopartículas como dipolos eléctricos puntuales. Es decir, que cada partícula en el arreglo se considera como un dispersor dipolar que interactúa individualmente con el campo esparcido. La segunda consideración, es la representación analítica del tensor diádico de Green, que calcula desde un punto de observación, el esparcimiento del campo  $E_0$  emitido por un punto fuente, utilizando dos tensores que toman en cuenta las distancias entre estos puntos (Søndergaard y Bozhevolnyi, 2003).

Por un lado, el tensor de Green del campo cercano analiza los efectos que ocurren en distancias  $< \lambda/2$  entre las interacciones partícula-partícula y partícula-superficie, que corresponden a las contribuciones

directas e indirectas del tensor, respectivamente. Por otro lado, el otro tensor abarca los fenómenos observables en el campo lejano (distancias  $> \lambda/2$ ). Al igual que el anterior, también se compone de dos contribuciones. Mientras la componente directa se atribuye a la dispersión en el espacio libre, la componente indirecta describe la reflexión en la interfaz metal-dieléctrica y la excitación de SPPs desde el campo lejano, cuando el punto fuente y el de observación están cerca del centro de dispersión, pero lejos uno del otro, separados por distancias que exceden unas pocas longitudes de onda (Beermann et al., 2006). El tensor diádico de Green total es la suma de las contribuciones de las componentes directas e indirectas de cada tensor.

Se ha demostrado en trabajos anteriores (Cortes y Coello, 2009; Segovia y Coello, 2012), la versatilidad de este modelo para estudiar de manera detallada el fenómeno de múltiple esparcimiento en superficies nanoestructuradas, con diseños que incluyan variaciones de las distancias entre partículas (Figura 19) y distintitos perfiles y configuraciones del haz incidente.



**Figura 19.** Representación esquemática del múltiple esparcimiento que ocurre cuando una onda plana plasmónica, que se propaga a lo largo de la interfaz metal-dieléctrica, interactúa con varias nanopartículas esféricas dispuestas aleatoriamente sobre una superficie metálica.

Tomando en cuenta las aproximaciones descritas anteriormente, el modelo vectorial de múltiple esparcimiento calcula la respuesta del esparcimiento del haz incidente como un campo total autoconsistente en el sitio de incidencia, mediante la siguiente ecuación:

$$E(r_i) = E_0(r_i) + k_0^2 \sum_{i \neq j}^N G(r_i, r_j) \cdot \alpha \cdot E(r_j), \quad (19)$$

donde  $E(r_i)$ , es el campo eléctrico autoconsistente total en la posición  $r_i$  de la partícula  $i$ ;  $\alpha$ , es el tensor de polarizabilidad de la partícula que toma en cuenta el esparcimiento entre la partícula y la superficie metálica, así como los factores de tamaño y material del esparcidor que afectan a la interacción;  $k_0$ , es el número de onda en el espacio libre;  $E^0(r_i)$ , es el campo eléctrico incidente en el sitio de la partícula  $i$ ;  $\gamma$ , la función diádica de Green total  $G(r_i, r_j)$  que describe el esparcimiento del campo incidente en el punto de observación  $r_i$ , analizada desde el punto fuente  $r_j$ .

El resultado del cálculo será un campo total autoconsistente en la posición del dipolo  $i$ , compuesto por el campo entrante en el sitio del dispersor y la suma de los campos dispersos por el resto de los dipolos del sistema sobre el dipolo  $i$ . Para que el problema de dispersión múltiple en cuestión pueda formularse explícitamente, el modelo asume que los dispersores dipolares puntuales actúan mediante la excitación y esparcimiento de los SPPs. Por lo tanto, los campos de SPPs son dominantes en el campo total cerca de la interfaz cuando se analiza desde el campo lejano. Esto provoca que el modelo sea muy atractivo para el estudio teórico de los fenómenos colaterales del esparcimiento de SPPs en las brechas espaciales entre partículas, mediante simulaciones de imágenes de las emisiones del FH y SH. Para realizar el análisis numérico de este trabajo, se utilizó este modelo para simular muestras con configuraciones semejantes a la experimental con la finalidad de corroborar la dependencia de sus propiedades plasmónicas a las variaciones en las propiedades estructurales de la muestra como la densidad o el tamaño de nanopartículas a través de su respuesta espectral, con la obtención de un espectro de reflectancia.

### 3.3.2 Valores triestímulo y función de acoplamiento de color

El color es una cualidad perceptiva, no una propiedad física de la luz, cuya apreciación está relacionada con las propiedades de reflectancia de los materiales. Un color se caracteriza generalmente por tres atributos que son: la tonalidad, lo que normalmente interpretamos como color; la saturación, que se refiere a cuán puro es el color en función de su mezcla con el blanco, por ejemplo, el color rojo sangre está más saturado que el color rosa (rojo mezclado con blanco); y, el brillo/opacidad, que expresa la intensidad con la que percibimos el color (MacAdam, 1981)

La colorimetría es la rama de la ciencia del color que cuantifica el color de un estímulo visual, definido físicamente a través de los valores triestímulo dentro de un sistema cromático. La tricromía es una propiedad fundamental de la visión humana, basada en el funcionamiento de nuestro sistema ocular y los

estímulos neuronales. La retina es el elemento foto-receptor del ojo humano y está compuesta por dos tipos de células foto receptoras, los bastones y los conos. Mientras que los bastones son sensibles a la intensidad de la luz, los conos son responsables de la percepción del color. Estos últimos se catalogan en tres clases dependiendo de su curva de respuesta electromagnética ante el estímulo de luz visible (380-830 nm). Los de primera clase son los que codifican la información luminosa en el rango espectral del color azul (380-500nm). Los de segunda clase analizan la señal de color verde (500-650 nm). Finalmente, los de tercera clase observan los estímulos luminosos de color rojo (650-800nm) (Song et al., 2019). Al sumar la contribución de cada señal de color es posible generar cualquier tonalidad mezclando los tres valores primarios. Cada una de estas contribuciones se le conoce como valor triestímulo, lo cual da origen a lo que se denomina sistema de color RGB (del acrónimo en inglés *Red, Green and Blue*).

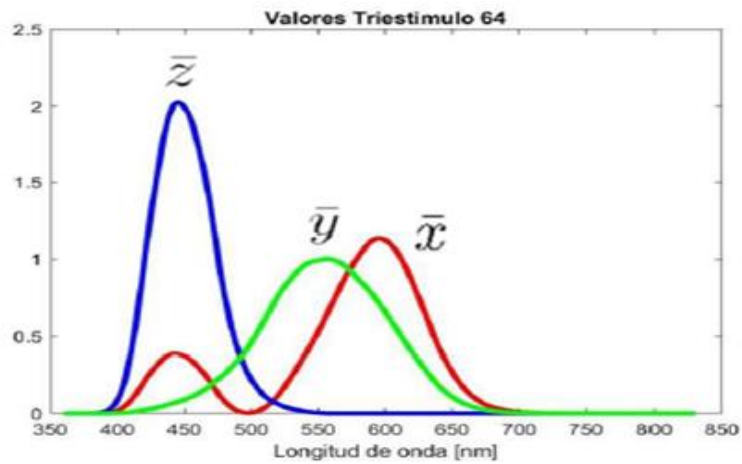
Existen dos consideraciones importantes al calcular cada uno de los valores triestímulos. En primer lugar, es posible tener estímulos luminosos físicamente diferentes que produzcan el mismo triplete de respuestas del cono, en cuyo caso las luces observadas tendrán el mismo color. En segundo lugar, si dos luces tienen el mismo color dentro de un contexto compartido, también se verán idénticas si se cambia el marco debido a que las respuestas neuronales son las mismas en ambas etapas de la visión. Por lo tanto, es importante señalar que el color no es una propiedad de la luz, sino una propiedad de nuestro sistema visual.

Adicionalmente, se estudia la formación de colores mediante las funciones de acoplamiento de color (CMFs, del inglés *Color Matching functions*), las cuales permiten asociar tonalidades a los valores triestímulo en un espacio de color. En 1931, la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE, de sus siglas en francés *Comission Internationale de L'Éclairage*) propuso dos conjuntos de funciones de igualación de colores para un observador estándar, conocidos como CIE RGB y CIE XYZ. De acuerdo con el CIE RGB, la tonalidad de una luz monocromática  $E\lambda_i$  de longitud de onda  $\lambda_i$  es el resultado de la suma aditiva de la contribución promedio de cada color primario, que está expresado por la siguiente ecuación:

$$E\lambda_i = \bar{r}(\lambda_i)R + \bar{g}(\lambda_i)G + \bar{b}(\lambda_i)B, \quad (20)$$

donde  $\bar{r}(\lambda_i)$ ,  $\bar{g}(\lambda_i)$ ,  $\bar{b}(\lambda_i)$  son los valores triestímulos. Esto planteó un problema, ya que los cálculos se realizaban de forma manual en 1931 y por lo tanto los errores eran bastante comunes en el cálculo de los valores triestímulos (Bertalmio, 2020). Por tal razón, las funciones de igualación de color de la CIE XYZ se introdujeron junto al sistema CIE RGB. Estas funciones  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$  y  $\bar{z}(\lambda)$ , en vez de realizar una mezcla aditiva como se hacía inicialmente, expresan qué tanto se requiere de cada uno de los colores primarios

para igualar un color monocromático a partir de una muestra estándar, la cual se estableció en el sistema de color CIE 1964 (Figura 20).



**Figura 20.** Valores triestímulo  $\bar{x}(\lambda)$ ,  $\bar{y}(\lambda)$ ,  $\bar{z}(\lambda)$  del sistema CIE 1964 para un observador estándar (Luna Llanes, 2019).

Para extender el concepto de valores triestímulo en función de una distribución espectral de potencia  $R(\lambda)$  (potencia luminosa relativa emitida, reflejada o transmitida por un objeto), la contribución de cada uno de ellos se calcula usando las siguientes ecuaciones:

$$X = \frac{1}{k} \int_{\lambda} \bar{x}(\lambda) I(\lambda) R(\lambda) d\lambda, \quad (21)$$

$$Y = \frac{1}{k} \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) I(\lambda) R(\lambda) d\lambda, \quad (22)$$

$$Z = \frac{1}{k} \int_{\lambda} \bar{z}(\lambda) I(\lambda) R(\lambda) d\lambda, \quad (23)$$

donde  $I(\lambda)$ , es la distribución espectral de energía de la fuente de luz con la que se midió la respuesta espectral del objeto y,  $k = \int_{\lambda} \bar{y}(\lambda) I(\lambda) d\lambda$ , es un factor de normalización integrado en el rango de longitudes de onda de 380-780nm. En el sistema CIE se han establecido clasificaciones para las fuentes de

iluminación que permiten estudiar la coloración de superficies bajo diferentes estímulos luminosos. Las más importantes son la clasificación A para la luz incandescente, B para la luz solar, C para la luz diurna media, D para las fases de la luz diurna, E es el iluminante de igual energía y F que representan las lámparas fluorescentes (Bertalmio, 2020).

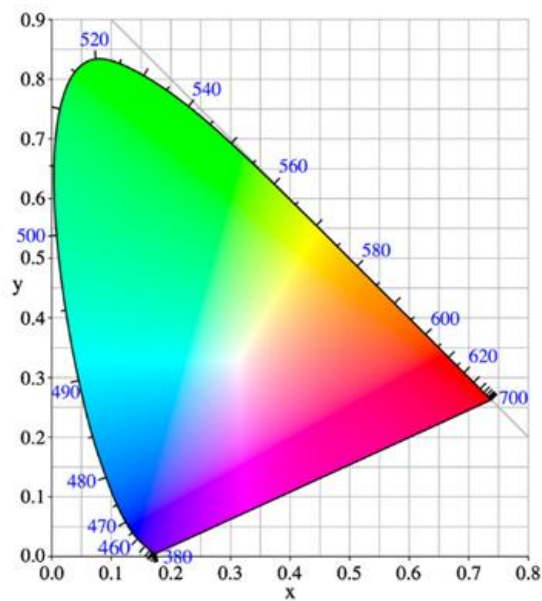
Las funciones de acoplamiento de color resultantes se normalizan y se representan con las ecuaciones de las coordenadas cromáticas:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}, \quad (24)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z}, \quad (25)$$

$$z = \frac{Z}{X+Y+Z}. \quad (26)$$

Cada una de estas coordenadas representa un punto en un gráfico tridimensional de un espacio de color, cumpliendo con la relación  $x + y + z = 1$ . De manera que solo es necesario especificar dos coordenadas para proyectar la información de las cromaticidades en un plano 2D conocido como Diagrama de cromaticidad XY (Figura 21). Este espacio de color representa todas las diferentes cromaticidades que pueden percibirse por un observador estándar. El límite superior del diagrama de cromaticidad es una curva en forma de herradura que corresponde a los colores monocromáticos. El límite inferior corresponde a las mezclas de luces del extremo del espectro, atribuido a colores que no tienen una longitud de onda asociada y son la mezcla de colores puros.



**Figura21.** Diagrama de cromaticidad CIE XY (Bertalmio, 2020).

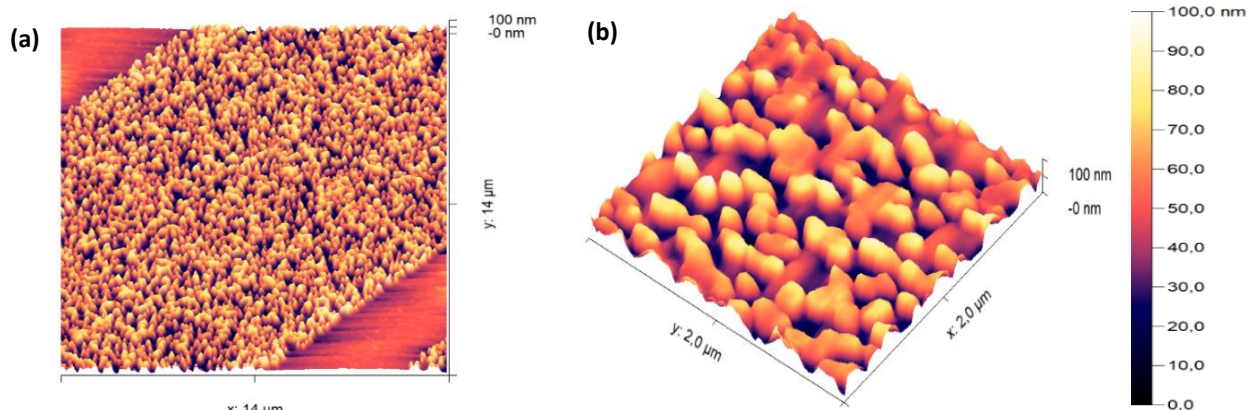
Para realizar el análisis cromático se utilizó el programa basado en MATLAB® CIE Coordinate Calculator (Prashant Patil, 2010), el cual nos permitió ubicar en el espacio de color CIE XY los colores producidos por espectros de reflectancia de muestras teóricas compuestas por arreglos aleatorios de nanopartículas con diferentes radios y densidades.

## Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se presenta el análisis y discusión de los resultados generados por la presente investigación de tesis. Por una parte, se muestran los cambios superficiales inducidos en películas delgadas de nanopartículas de oro bajo la irradiación láser de pulsos ultracortos. Por otra parte, se exponen los resultados del estudio numérico que se efectuó utilizando el modelo vectorial de múltiple esparcimiento para simular el esparcimiento de SPPs en arreglos de nanopartículas bajo un sistema de irradiación láser. A partir de ello, se obtuvieron imágenes del FH en función de las variaciones en los tamaños y densidad de las nanopartículas. Finalmente, se calcularon y procesaron espectros de reflectancia de las muestras simuladas para identificar las coordenadas cromáticas asociadas dentro del espacio de color CIE XY.

### 4.1 Caracterización topográfica mediante AFM de la muestra a procesar

Se realizó un análisis superficial, usando el sistema AFM antes mencionado, sobre la superficie de nuestra muestra a estudiar para medir el perfil topográfico de ésta antes de realizar el proceso de modificación estructural por irradiación láser pulsada. El resultado obtenido se muestra en la Figura 22. Primeramente, se puede observar en la Figura 22a un barrido AFM de  $14 \times 14 \mu\text{m}^2$  que abarca las dos superficies depositadas sobre el sustrato de  $\text{SiO}_2$ . Por un lado, se puede ver la película delgada de oro como una superficie lisa. Mientras que, por el otro lado, se observa una parte rugosa que corresponde al depósito de la película semicontinua compuesta por nanopartículas de oro. Finalmente, la Figura 22b muestra una imagen de barrido AFM, que es una ampliación sobre el área rugosa de la imagen en la Figura 22a.



**Figura 22.** Microscopias AFM de la muestra experimental; (a) Imagen topográfica AFM ( $14 \times 14 \mu\text{m}^2$ ) del depósito por evaporación térmica de NPs de Au sobre la película delgada de oro; (b) Ampliación sobre el área con el depósito de NPs aleatorias, área de barrido ( $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ ).



Cada una de las micrografías obtenidas están usualmente representadas como un área de datos en dos dimensiones de tamaño  $N \times M$ , donde  $N$  y  $M$  son el número de filas y columnas del área de datos, respectivamente. A su vez, el área de barrido también está indicada como  $L_x \times L_y$ , donde  $L_x$  y  $L_y$  son las dimensiones a lo largo de los respectivos ejes  $x$  y  $y$ . Por tanto, de cada uno de los puntos de la matriz es posible realizar un estudio estadístico de la propiedad topográfica de nuestro interés (altura promedio, altura máxima, rugosidad promedio, distribución de alturas, etc.). A partir de las micrografías mostradas en la Figura 22, se determinó la altura promedio de las nanoestructuras, utilizando las herramientas estadísticas del software libre de análisis de imágenes de AFM Gwyddion®. Se obtuvo un valor de altura promedio de las estructuras de  $82 \pm 6$  nm. Este valor es similar a las dimensiones reportadas ( $\sim 70$  nm de altura promedio) por (Pisano et al., 2016) a partir de un análisis similar realizado a micrografías SEM al mismo tipo de muestras.

## 4.2 Irradiación láser

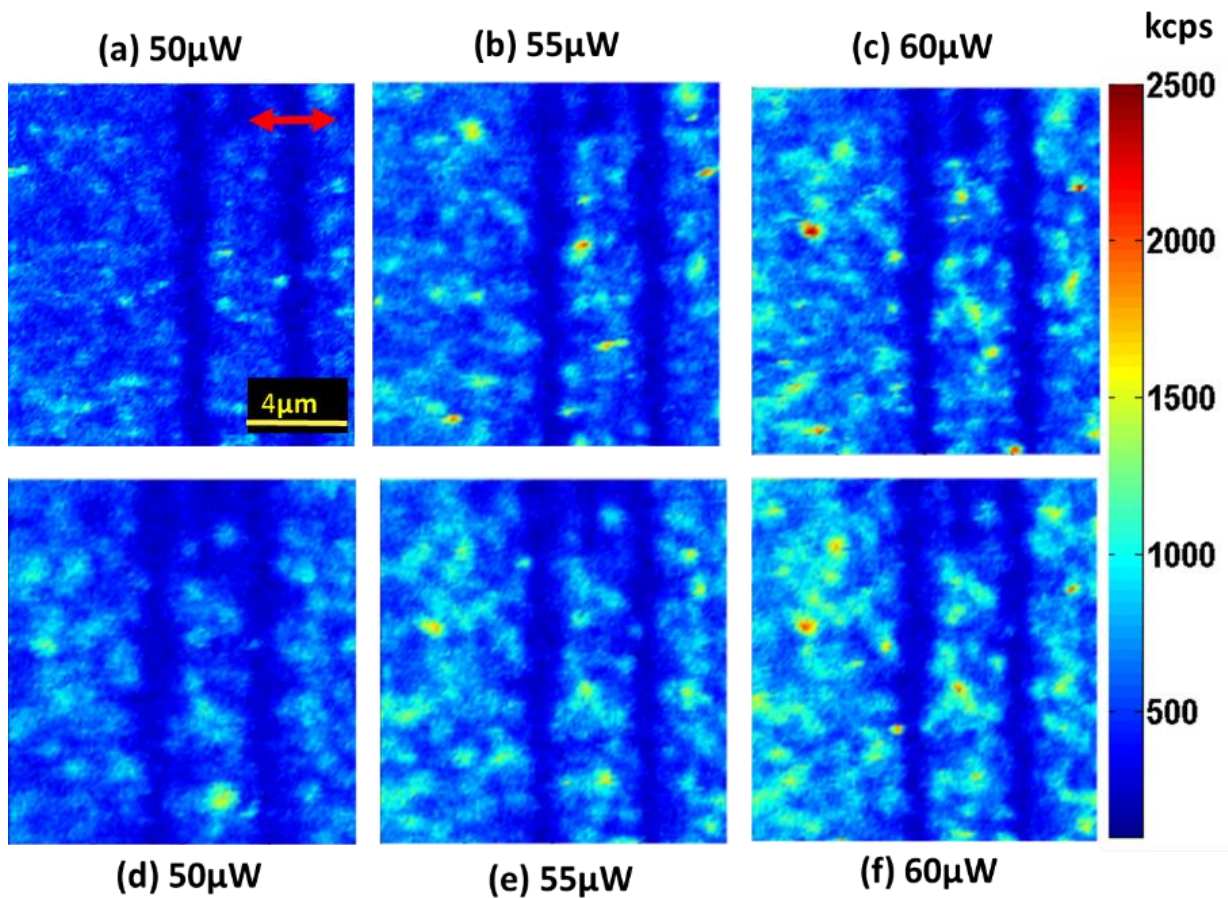
Como se mencionó anteriormente, cuando un pulso láser de femtosegundos se enfoca sobre una superficie metálica nanoestructurada, es posible concentrar altas intensidades del haz dentro del área focal irradiada. Este confinamiento, provocará la excitación de plasmones de superficie, cuyas interacciones en los espacios entre partículas, inducen la localización y el realzado de campos, lo que anteriormente denominamos puntos calientes. En consecuencia, la absorción producirá tanto la emisión de una señal luminiscente (señal TPL), derivada del decaimiento de los electrones excitados durante la irradiación láser, como un calentamiento altamente localizado en la superficie. Para nuestro trabajo experimental, es muy importante caracterizar ambos fenómenos. El primero, debido a su sensibilidad ante superficies nanoestructuradas, es una importante herramienta *in situ* para visualizar los cambios estructurales superficiales. En el segundo, es fundamental conocer el umbral de daño de nuestro material, para tener una modificación estructural controlada. A continuación, se presentan los resultados obtenidos en esta fase experimental.

#### 4.2.1 Caracterización de la dependencia cuadrática de la señal TPL

Debido al proceso de absorción no lineal que induce este tipo de fotoluminiscencia, este fenómeno tiene una dependencia cuadrática respecto a la potencia láser incidente (Ver Sección 2.2.3). Por tanto, es necesario demostrar mediante un mecanismo de histéresis, que la señal TPL emitida por la muestra crece exponencialmente respecto a los cambios en la potencia láser incidente. Con ayuda del microscopio de reflexión, se seleccionó un área total de barrido de la muestra de  $10.5 \times 10.5 \mu\text{m}^2$ , sobre la cual se realizaron tres barridos TPL con una  $\lambda = 787 \text{ nm}$ , variando la potencia incidente ( $P_i$ ). Primeramente, se realizó una serie de barridos sobre la misma área a tres diferentes potencias: 50, 55 y 60  $\mu\text{W}$ . Posteriormente, se repitió esta metodología sobre la misma área de barrido con el orden inverso al variar la potencia incidente, es decir, de 60, 55 y 50  $\mu\text{W}$ . Es importante mencionar que la secuencia de barridos se obtuvo en la misma sesión de laboratorio.

Los mapeos TPL obtenidos se muestran en la Figura 23. Mientras que las Figuras 23a (50  $\mu\text{W}$ ), 23b (55  $\mu\text{W}$ ) y 23c (60  $\mu\text{W}$ ), corresponden a las imágenes de barrido TPL resultantes de los primeros tres mapeos aumentando la potencia, las Figuras 23d (60  $\mu\text{W}$ ), 23e (55  $\mu\text{W}$ ) y 23f (50  $\mu\text{W}$ ) son los barridos TPL disminuyendo la potencia incidente. Se puede observar un realce de la señal luminiscente conforme se aumenta la potencia, así como un incremento de puntos calientes, que corresponde a valores máximos en la barra de color que acompaña a dichas figuras. Este aumento en la señal va acompañado de un mínimo en el área atribuida a la película delgada ausente de nanoestructuras.

Cabe recordar que, dentro del área estructurada, se induce la excitación plasmónica y la interferencia constructiva de ondas evanescentes en los espacios entre partículas, por lo que la distribución de los puntos calientes más intensos se da de manera aleatoria sobre la superficie nanoestructurada en los distintos barridos. Claramente, se observa que estos fenómenos se ven favorecidos conforme se incrementa la potencia incidente.

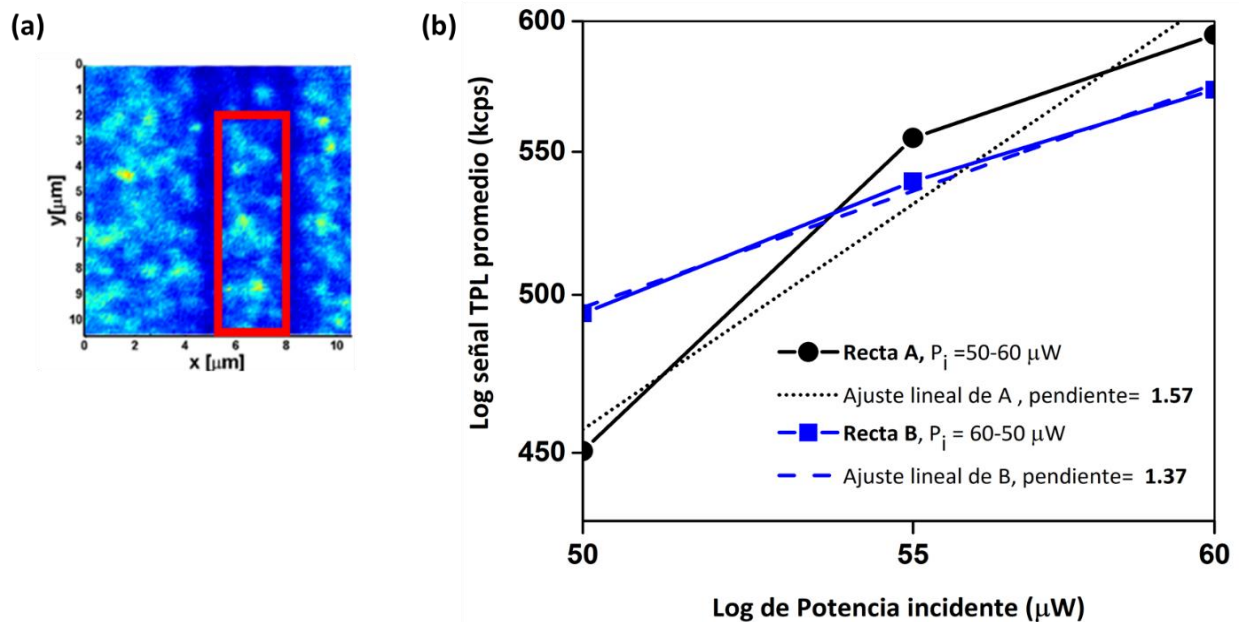


**Figura 23.** Imágenes de barrido TPL del proceso de histéresis realizado sobre el área total de barrido de la muestra de  $10.5 \times 10.5 \mu\text{m}^2$  para; (a-c) las potencias en orden ascendente de 50, 55 y  $60 \mu\text{W}$ , respectivamente; (d-f) las potencias en orden descendente, la flecha roja indica la orientación de polarización del haz láser incidente.

Para determinar la dependencia cuadrática de la señal TPL con respecto a la potencia incidente, se eligió la misma área en cada uno de los mapeos de la Figura 23, la cual corresponde al bloque de nanopartículas central, como se muestra en la Figura 24a. Después, se extraen los valores de intensidad referentes a esa área y se promedian. Cada uno de estos promedios se grafican con respecto a la potencia suministrada a la muestra, en escala logarítmica con la finalidad de observar y medir a través de una recta el crecimiento exponencial de la señal TPL (Figura 24b).

El resultado de la gráfica muestra dos rectas, una que representa nuestras mediciones cuando aumentamos la potencia, y otra para el proceso inverso. El valor de la pendiente para ambas rectas es mayor a 1, lo cual hace referencia a un incremento no lineal de la señal luminiscente respecto a la potencia incidente. Sin embargo, el factor de cambio de una recta que varía con dependencia cuadrática, esta descrita por una pendiente de valor igual a 2. El hecho de que nuestros resultados estén por debajo de

este valor se debe a que las potencias seleccionadas no fueron lo suficientemente altas para propiciar el aumento significativo de la señal TPL y generar una recta de este tipo. Cabe recalcar que la señal TPL es sensible a los cambios locales de las nanoestructuras, por lo que los corrimientos micrométricos en la posición inicial de la muestra afectaron la tendencia de histéresis de la señal.



**Figura 24.** (a) Esquema de la extracción de datos. El valor de la señal TPL promedio se obtuvo del análisis de las intensidades localizadas al interior de la zona enmarcada por el rectángulo rojo. (b) Gráfica logarítmica de la señal TPL promedio respecto a la potencia incidente. La recta A corresponde a los barridos en potencias ascendentes de 50 - 60 μW. La recta B son los datos del proceso con el orden inverso de potencias. Las líneas punteadas y segmentada por guiones son los ajustes lineales de las rectas A y B, respectivamente.

#### 4.2.2 Estudio de la modificación estructural controlada

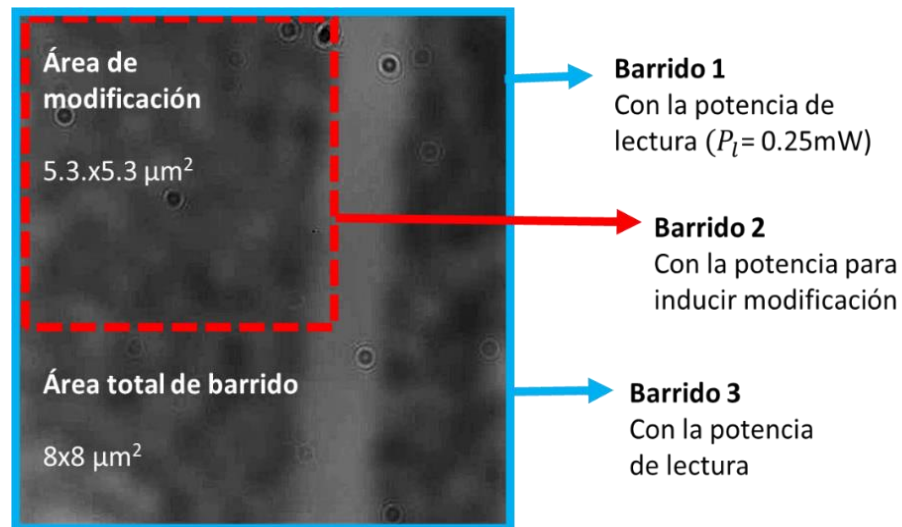
En este apartado, se exponen los resultados de los experimentos que se llevaron a cabo para realizar la reestructuración parcial de las nanoestructuras de manera localizada y controlada utilizando el rango de potencias de modificación entre 1 y 3 mW.

La selección del umbral de potencias se basó en los resultados publicados por Roberts et al., (2019), donde se reportó la modificación de una superficie nanoestructurada de oro bajo el límite de percolación utilizando el tratamiento láser (ver Sección 2.3.2). La composición de este tipo de superficie consiste en el depósito aleatorio de nanopartículas amorfas de oro con dimensiones de entre 5 y 10 nm. Estas características le proporcionan a la muestra una mayor sensibilidad a los cambios de la potencia incidente

durante el procesamiento láser. Dichas muestras fueron modificadas en el interior de un microscopio TPL bajo la irradiación de un láser pulsado de Ti: Zafiro, utilizando el rango de potencias de modificación entre los 0.6 y los 4 mW.

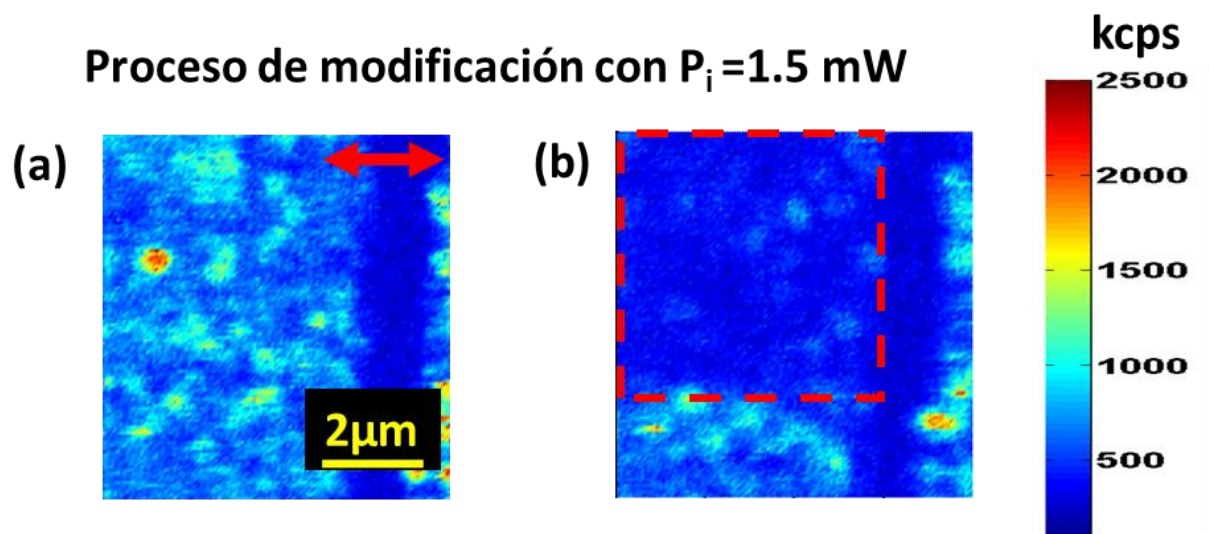
En cambio, la muestra estudiada en este trabajo de tesis está compuesta por nanopartículas con dimensiones de 70-80 nm, al tratarse de un volumen mayor de material depositado sobre la superficie es necesario suministrar una mayor cantidad de energía por pulso láser para inducir su modificación. Con el objetivo de definir el umbral de modificación para nuestra muestra se llevaron a cabo las siguientes mediciones. Inicialmente, se realizaron barridos sobre un área de  $5.3 \times 5.3 \mu\text{m}^2$  con el mecanismo de histéresis con potencias que variaban de 0.1 a 0.25 mW en lapsos de 0.05 mW. De esta forma, se ubicó en 0.25 mW, la potencia de lectura ( $P_l$ ) con la cual es posible realizar el análisis *in situ* de los cambios inducidos sobre las nanoestructuras mediante imágenes de barrido TPL lo suficientemente luminosas sin generar alteraciones sobre la superficie. Posteriormente, utilizando el mecanismo de histéresis, se realizó un barrido en un área distinta de  $5.3 \times 5.3 \mu\text{m}^2$ , utilizando las potencias de 1 a 3 mW. Los cambios en la señal TPL se observaron con imágenes TPL obtenidas con la potencia de lectura al principio y al final del proceso de histéresis, donde fue posible reconocer que la superficie presenta modificaciones estructurales a partir de la irradiación con la potencia de 1mW.

En el esquema de la Figura 25 se describe la metodología de los procesos de barrido que se llevaron a cabo sobre la muestra para inducir modificaciones estructurales de manera controlada. Con el microscopio de reflexión se seleccionó un área total de barrido de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ , sobre la cual se realizaron tres barridos TPL con una  $\lambda=787 \text{ nm}$ . El primero se obtuvo con la potencia de lectura ( $P_l= 0.25 \text{ mW}$ ) sobre el área total de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ . El segundo barrido se realizó abarcando un área de modificación más reducida de  $5.3 \times 5.3 \mu\text{m}^2$  con una  $P_l = 1.5 \text{ mW}$ . Finalmente, para observar las diferencias entre el área irradiada con una potencia mayor y la zona que no sufrió daños, se realizó un tercer barrido con la potencia de lectura sobre el área total de barrido  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ . El proceso de modificación anterior se repitió sobre dos áreas distintas cambiando la potencia de modificación a 2 y 3 mW, respectivamente.

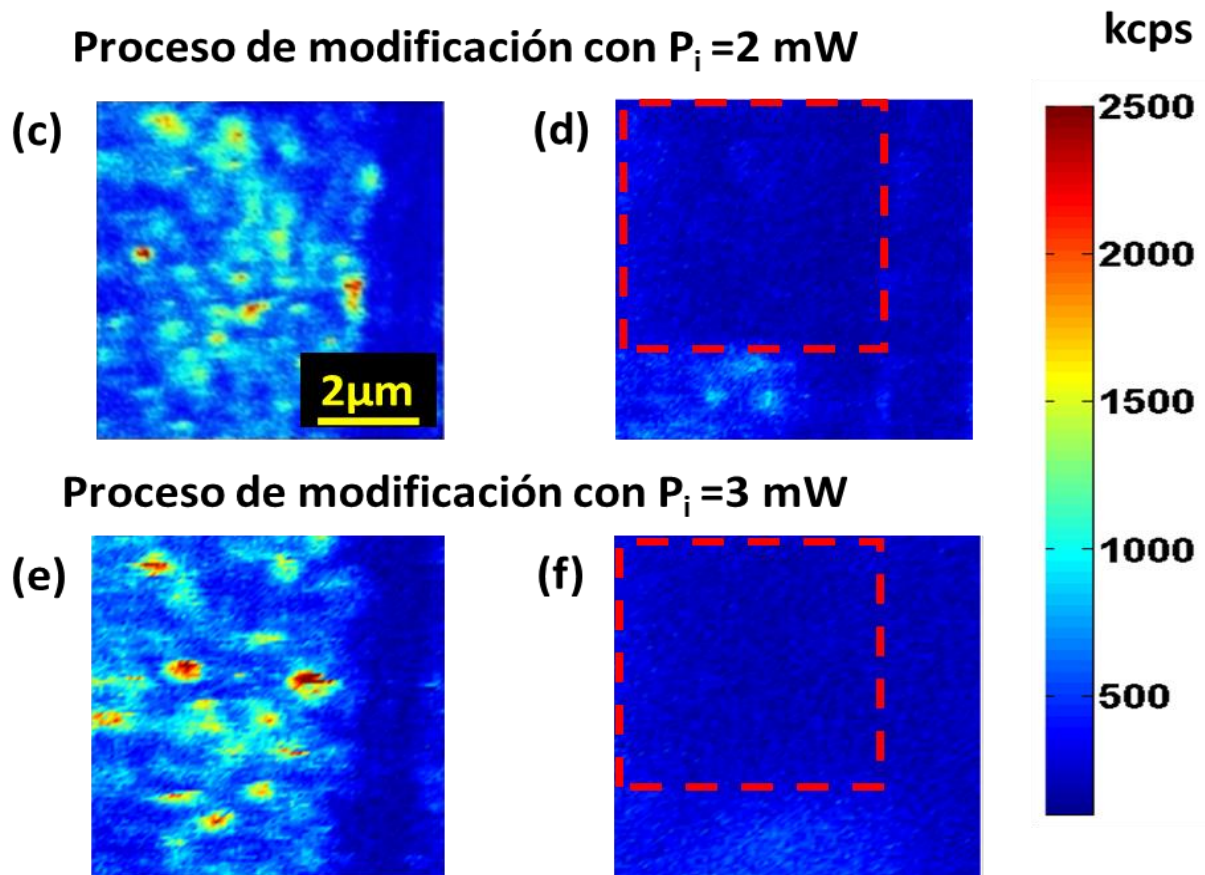


**Figura 25.** Imagen de reflexión de la muestra experimental donde se indica el esquema de los procesos de barrido. La línea continua en azul enmarca el área total de barrido de  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ , que fue irradiada con la potencia de lectura (0.25 mW). El área seccionada por la línea punteada en rojo es el área modificada de  $5.3 \times 5.3 \mu\text{m}^2$ , con potencias de 1.5, 2 y 3 mW.

A continuación, se muestran las imágenes TPL tomadas con las potencias de lectura al inicio y al final del proceso de modificación para las áreas modificadas con las potencias de 1.5 mW (Figuras 26a, 26b), con 2 mW (Figuras 26c, 26d) y con 3 mW (Figuras 26e, 26f). Los cambios más remarcables entre los pares de imágenes se localizan dentro del área de modificación enmarcada por las líneas punteadas en rojo para cada una de las imágenes.







**Figura 26.** Imágenes de barrido TPL tomadas con la potencia de lectura al inicio y al final del proceso de modificación que se realizó utilizando las potencias de (a, b) 1.5 mW, (c, d) 2 mW y (e, f) 3mW. Las zonas enmarcada por las líneas punteadas en rojo en (b,d y f) corresponden a las áreas de modificación de  $5.3 \times 5.3 \mu\text{m}^2$ . La flecha roja en (a), indica la orientación de la polarización del haz láser incidente.

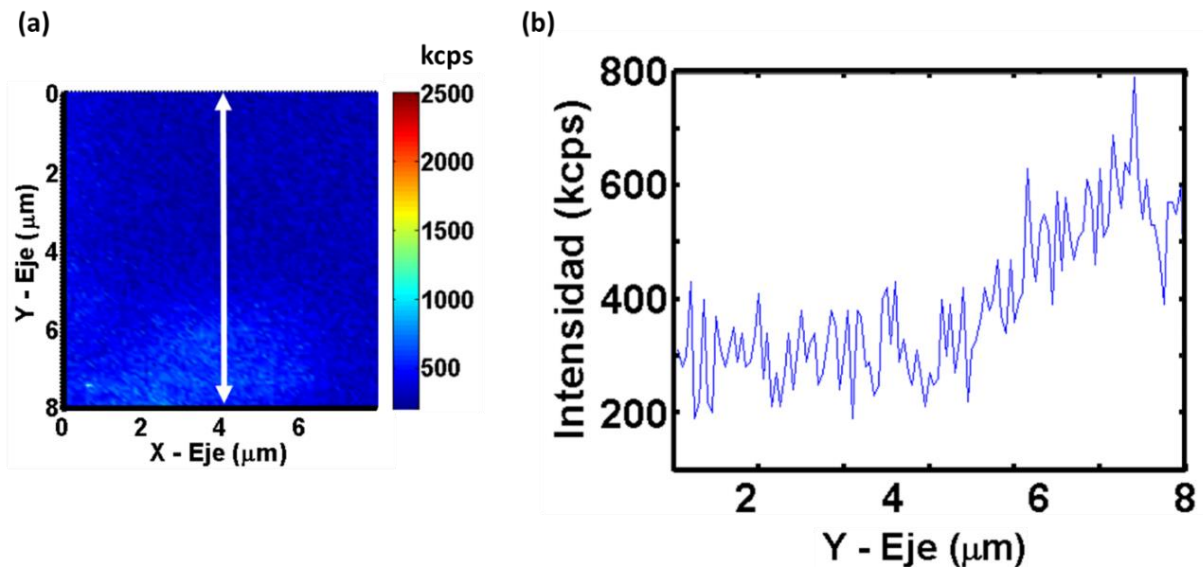
Para cuantificar los cambios de la señal luminiscente provocados por la irradiación con las potencias de modificación, se realizó la extracción de los valores de intensidades localizados al interior del área de modificación antes y después de la reestructuración, se promediaron y posteriormente se compararon para obtener el porcentaje de la reducción en la emisión luminiscente. En el caso de la muestra modificada con 1.5 mW al inicio del proceso, el promedio de la señal TPL emitida por el área de modificación era de 720 kcps y se redujo a 387 kcps después de que dicha zona fuera irradiada con la potencia de 1.5 mW, es decir que la señal luminiscente emitida por las nanopartículas del área de modificación disminuyó un 47%, mientras que las zonas vecinas, localizadas fuera del marco rojo en la Figuras 26b, mantienen niveles de luminiscencia similares a los de la muestra en el estado inicial, lo cual nos habla de la capacidad del mecanismo de irradiación láser para delimitar la zona reestructurada. De manera similar, el proceso de irradiación sobre el área que fue irradiación con la potencia de 2 mW, muestra una modificación más

remarcada, donde el promedio de la emisión luminiscente de las nanopartículas que se encontraban inicialmente dentro del área modificada disminuyó un 56%.

En cambio, los resultados de la muestra irradiada por la potencia láser de 3 mW, muestran claramente que la reestructuración inducida fue más significativa en comparación con los dos casos anteriores. Por un lado, la señal TPL promedio dentro del área de modificación se redujo a un 58 %, es decir que hubo un daño drástico sobre las nanopartículas que emitían luminiscencia al inicio del proceso (Figura 26e). No obstante, las nanopartículas modificadas emiten una señal TPL débil que no es detectable bajo los contrastes luminiscentes proporcionados por la barra de color en la imagen TPL (Figura 26f). Para monitorear dichas emisiones y entender los cambios inducidos en las nanopartículas por el proceso de modificación, se realizó la extracción de la intensidad luminiscente de una sección transversal en la imagen TPL irradiada con 3mW como se muestra en la Figura 27.

La gráfica de intensidad en la sección transversal sobre el eje Y (Figura 27b) permite apreciar los cambios de intensidad de manera detallada. Se puede observar que la señal TPL dentro de la sección modificada se mantiene constante a un nivel máximo de 400 kcps, mientras que en la sección que no fue irradiada con 3mW, la intensidad incrementa progresivamente hasta un máximo de 800 kcps. El incremento en los datos indica que la modificación se extendió, aunque en menor proporción, hacia las zonas vecinas del área de modificación. Debido a que la intensidad es proporcional a la densidad de fotones, al utilizar la potencia de 3mW, se indujo un incremento sustancial en la cantidad de estos incidiendo sobre la muestra. Esta situación provocó un aumento de la densidad de electrones excitados por encima del umbral en la densidad crítica de electrones en la banda de conducción. De manera que la zona irradiada por el haz incidente sufrió una saturación de la energía localizada desde el centro focal hacia la dirección de propagación. Esto propició el reforzamiento de la distribución de energía en forma de ondas evanescentes (SPPs) hacia las afueras del área focal induciendo la reestructuración de las nanopartículas ubicadas en la vecindad del área de modificación.





**Figura 27.** (a) Imagen de barrido TPL tomada con la potencia de lectura al final del proceso de modificación que se realizó utilizando la potencia de 3 mW. La flecha blanca indica la sección transversal sobre la cual se realizó la extracción de datos para obtener la (b) gráfica de la intensidad TPL a lo largo de la sección transversal en Y.

Los resultados de este experimento nos permitieron demostrar la capacidad y sensibilidad de la microscopia TPL para medir los efectos de la modificación láser sobre las nanoestructuras. En consecuencia, fue posible identificar que el rango de potencias entre 1 y 3 mW induce modificaciones importantes en las nanopartículas de manera localizada, delimitando de manera parcial el umbral de modificación. No obstante, es perentorio ampliar el estudio de la interacción láser analizando las modificaciones inducidas sobre la superficie por potencia que varían en lapsos cortos dentro y fuera de dicho rango para encontrar los límites de potencias que permiten inducir una reestructuración controlada. Cabe agregar que, es importante complementar este estudio tanto con la caracterización topográfica de la muestra después del proceso de modificación, como un análisis espectral de la misma para reconocer las longitudes de onda sintonizadas a través de los cambios estructurales, lo que en el bulto se verá como distintos tonos de colores plasmónicos.

### 4.3 Análisis numérico

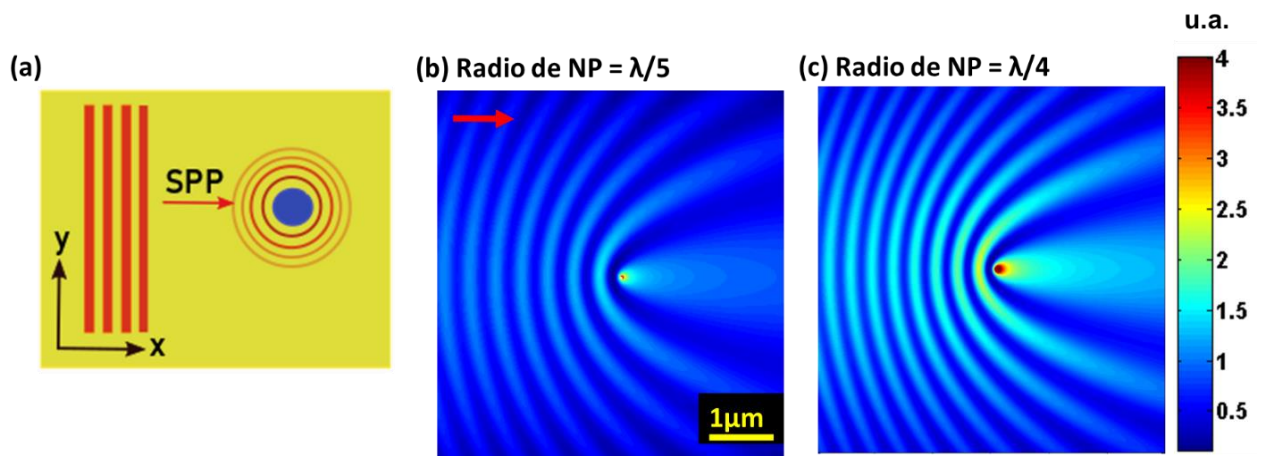
El análisis numérico del procesamiento de materiales con irradiación láser de pulsos ultracortos se realizó utilizando el modelo vectorial de múltiple esparcimiento vía interacciones de plasmones polaritones de

superficie debidas a nanopartículas superficiales. Este modelo toma en cuenta la respuesta del esparcimiento de un haz incidente por dipolos puntuales que actúan mediante la excitación y esparcimiento de los SPPs. Es imperante, para nuestro análisis numérico, estudiar esta interacción tanto en el campo cercano, como en el campo lejano. Por una parte, el estudio de los efectos de múltiple esparcimiento en campo cercano es una herramienta de gran utilidad para visualizar con detalle la excitación y la propagación de ondas plasmónicas en el interior del material. Por otra parte, nos interesa estudiar las variaciones en la respuesta espectral de la muestra en el campo lejano en función de los cambios de la morfología superficial, lo cual nos permite asociar las propiedades plasmónicas de la superficie directamente a los colores resultantes. A continuación, se presentan los resultados de las simulaciones realizadas.

#### 4.3.1 Validación del modelo con sistemas ordenados

Para establecer las bases numéricas de este proyecto, se realizó la simulación de la propagación de un SPP a lo largo de una interfaz metal-dieléctrica que interactúa con un esparcidor de oro esférico de dimensión sub-longitud de onda (Figura 28). Se espera que este sistema simple siga el comportamiento ondulatorio de una onda plana que, al encontrarse con un objeto esférico, genera un frente de onda parabólico debido a la morfología del esparcidor, mientras que su radio permitirá disminuir o intensificar dicha interacción (Figura 28a). Los parámetros de la simulación fueron los siguientes: área total de barrido  $6 \times 6 \mu m^2$ , radio de NP =  $\lambda/5$  y  $\lambda/4$ ,  $\lambda = 750$  nm.

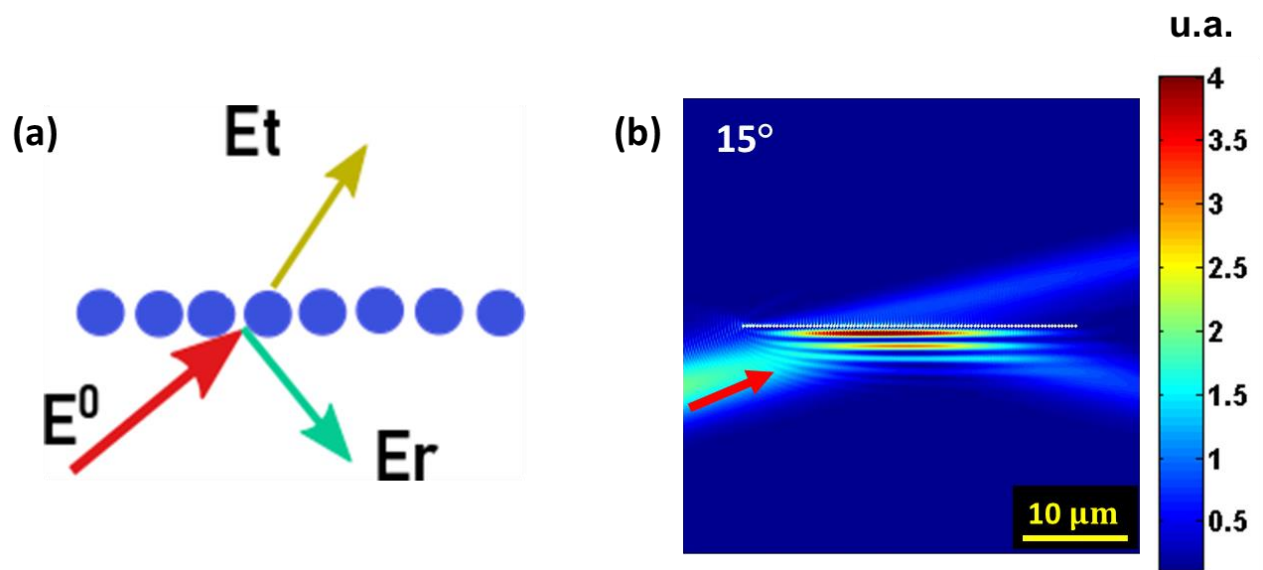
Los resultados de la simulación se presentan en las Figuras 28b y 28c. Se puede observar que el esparcidor y su vecindad concentran la mayor cantidad de intensidad del campo esparcido debido a la excitación del SPP, el cual sigue el comportamiento esperado de una onda evanescente con un frente de onda parabólico que al propagarse sobre la interfaz interactúa con el frente de onda incidente, lo que conlleva a la creación de patrones de interferencia. Dicho efecto de esparcimiento se intensifica conforme se aumenta el radio de la nanopartícula (Figura 28c). Los resultados obtenidos de las simulaciones son consistentes con las observaciones realizadas en trabajos experimentales y numéricos previos encontrados en la literatura (Bozhevolnyi y Coello, 1998; Cortes y Coello, 2009; Coello et al., 2010).



**Figura 28.** (a) Esquema de la interacción entre un frente de onda gaussiano plasmónico (SPP) y una nanopartícula esférica de oro de radio  $\lambda/4$ . (b) Distribución de la intensidad del campo electromagnético total resultado de la interacción, calculado con el modelo vectorial. La flecha roja indica la dirección de incidencia del SPP.

En el sistema de una nanopartícula, la luz incidente se esparce en forma de ondas cilíndricas a lo largo de la interfaz y no se presenta una dirección preferente de propagación. Al agregar una mayor cantidad de nanopartículas, añadidas de manera equidistante en la dirección de propagación del haz incidente, se incrementa la posibilidad de controlar simultáneamente la excitación y la propagación del SPP (Figura 29). Para validar esto, en la Figura 29a se presenta un esquema del funcionamiento de un nano divisor de haz que manipula el comportamiento de un SPP a través de un arreglo ordenado de cien nanopartículas alineadas sobre la superficie metálica, manteniendo una distancia entre cada partícula de  $\lambda/2$ . El haz incidente que interactúa con este sistema consiste en una onda gaussiana plasmonica con una longitud de onda de 750 nm que se propaga con un ángulo de incidencia de  $15^\circ$  de izquierda a derecha.

El resultado de la simulación se muestra en la Figura 29b. Debido a la distribución ordenada de las nanopartículas esféricas, el SPP es separado en una componente de reflexión especular, la cual provoca la creación de patrones de interferencia con el haz incidente. Al mismo tiempo, se transmite parte de la luz a través del arreglo de nanopartículas. Finalmente, el resto de la luz es absorbida por parte de la red de nanopartículas.



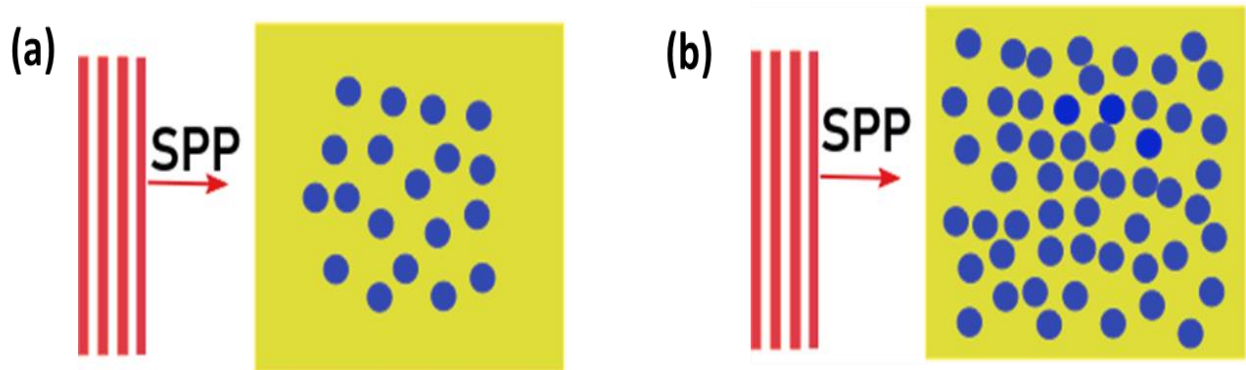
**Figura 29.** (a) Esquema del funcionamiento de un nano divisor de haz. (b) Simulación del sistema compuesto por una línea de nanopartículas con radio de  $\lambda/6$ , separadas por una distancia de  $\lambda/2$ , al ser irradiado con una onda plasmónica de  $\lambda=750\text{nm}$ , con un ángulo de incidencia de  $15^\circ$ . El tamaño de imagen es de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . La flecha roja en (b) indica la dirección de incidencia del SPP.

El comportamiento del nano divisor de haz depende fuertemente de parámetros geométricos como el ángulo de incidencia, las distancias entre partículas y el número de esparcidores (Coello et al., 2010). La optimización de estos factores permite un funcionamiento estable y eficiente del confinamiento de la luz. El análisis teórico de arreglos ordenados y periódicos de nanopartículas iluminadas por un campo eléctrico incidente, abren un espacio amplio e interesante para el estudio y la fabricación de nano componentes ópticos que controlan la propagación bidimensional de SPPs (Cortes y Coello, 2009).

#### 4.3.2 Uso del modelo con sistemas desordenados

Una vez analizado el comportamiento electrodinámico de la interacción en sistemas simples y ordenados, el modelo se aplicó para calcular el esparcimiento de un SPP que se propaga en la interfaz metal-dieléctrica, por un conjunto aleatorio de esparcidores. En la Figura 30, se muestran los esquemas de dos superficies con diferentes densidades de nanopartículas distribuidas aleatoriamente sobre la interfaz. A medida que el SPP se propaga a través del bloque de nanopartículas, se espera que los frentes de ondas tiendan a interferir con otros que provengan de diferentes caminos. Si la densidad de partículas es alta, lo

suficientemente para que los efectos de múltiple interferencia se incrementen, los modos electromagnéticos pueden volverse localizados y su energía tenderá a concentrarse en ondas estacionarias (efecto de localización).

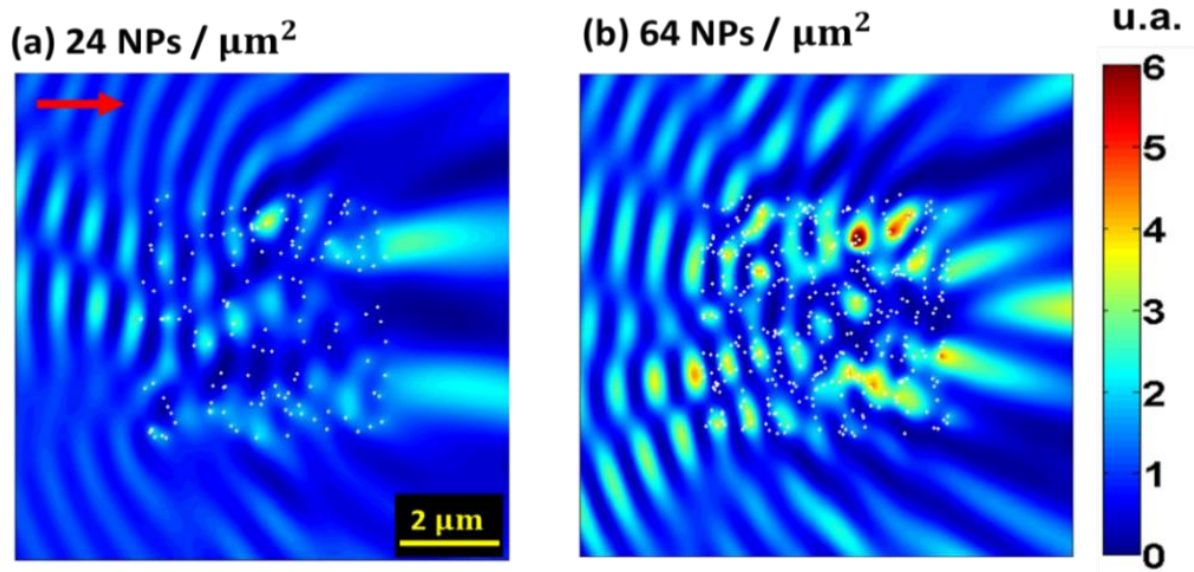


**Figura 30.** Representación esquemática del arreglo de nanopartículas distribuidas aleatoriamente sobre la superficie con distintas densidades de nanopartículas: (a) alta densidad; (b) baja densidad.

Se realizaron los cálculos tomando en cuenta una onda gaussiana plasmónica de  $\lambda = 750 \text{ nm}$  que interactúa con una superficie metálica de oro de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , compuesta por un bloque de nanopartículas de  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ , con densidades de  $24 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$  y  $64 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ . Cada nanopartícula de radio de  $40 \text{ nm}$  interactúa con el campo esparcido y a su vez genera la excitación de plasmones de superficie que se refuerzan al propagarse entre las brechas entre partículas. Dependiendo de los cambios en la densidad de nanopartículas, se espera una disminución o un incremento del fenómeno de múltiple esparcimiento y los efectos de localización en el interior de la zona nanoestructurada.

Los resultados nos muestran que, para una densidad de nanopartículas de  $24 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ , el campo se transmite con mayor facilidad a través del bloque y los efectos de múltiple interferencia son débiles (Figura 31a). Sin embargo, para una densidad de nanopartículas más alta ( $64 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ ), vemos que la excitación de puntos calientes se incrementa debido a los efectos de localización que ocurren cuando los frentes de onda provenientes de diferentes direcciones interfieren constructivamente en un espacio localizado (Figura 31b). El resto de los frentes de onda que no se suman constructivamente, se esparcen creando patrones de interferencia dentro del bloque de las nanopartículas, donde los campos eléctricos son significativamente más fuertes que los campos resultantes a las afuera de la zona. Finalmente, se puede observar que cuando el bloque presenta una mayor cantidad de nanopartículas, éste tiende a comportarse como un cuerpo uniforme. En otros términos, el campo se refleja con mayor intensidad sobre los bordes

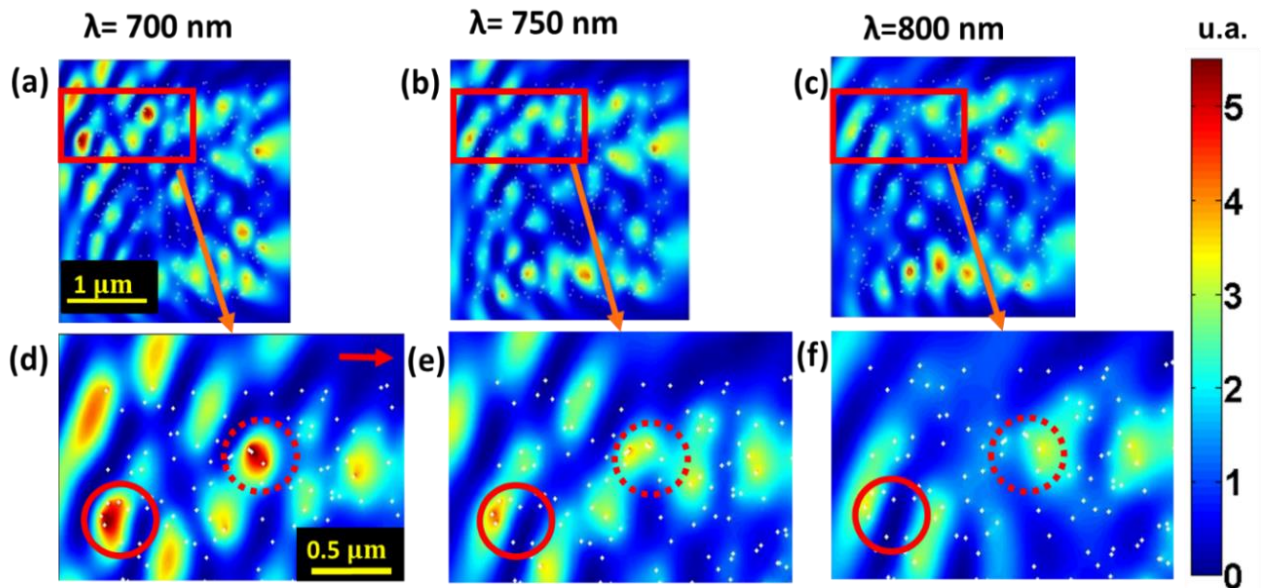
que interactúan directamente con el frente de onda plasmónico y el campo concentrado en el interior del bloque de nanopartículas al igual que el campo transmitido, tiende a localizarse.



**Figura 31.** Simulación de la distribución de intensidades de un SPP incidente con  $\lambda = 750$  nm esparcida por un bloque de nanopartículas esféricas de oro de  $3 \times 3 \mu m^2$ , con radio de 40 nm, distribuidas aleatoriamente sobre la superficie con una densidad de: (a)  $24 \text{ NPs}/\mu m^2$ , (b)  $64 \text{ NPs}/\mu m^2$ . La flecha roja en (a) indica la dirección del SPP incidente.

Los patrones de interferencia resultantes del esparcimiento de la onda incidente por el arreglo de nanopartículas dependerán tanto del número y acomodo de las nanopartículas, así como del periodo espacial del campo incidente descrito por la longitud de onda. En el siguiente experimento numérico (Figura 32), se realizó la simulación de una superficie de oro de  $3 \times 3 \mu m^2$  con una densidad de nanopartículas de  $64 \text{ NPs}/\mu m^2$  y radio de 40 nm irradiada con tres longitudes de onda diferentes: 700 nm (Figura 32a), 750nm (Figura 32b) y 800 nm (Figura 32c).





**Figura 32.** Imágenes de la distribución de la intensidad de una onda plasmónica esparcida por el mismo arreglo de nanopartícula desordenadas con radio de 40 nm, densidad de  $64 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$  para una longitud de onda incidente de: (a)  $\lambda = 700$ ; (b)  $\lambda = 750$ ; y, (c)  $\lambda = 800$  nm. (d, e, f) Ampliación sobre la zona de nanopartículas marcadas con el recuadro rojo de las Figuras (a, b, c) respectivamente. La flecha roja en (d) indica la dirección de incidencia del SPP.

Los resultados muestran que la excitación de puntos calientes ocurre aleatoriamente dentro del arreglo de nanopartículas y que la intensidad de éstos cambia progresivamente conforme se incrementa la longitud de onda incidente. En las Figura 32d, se observa una ampliación sobre un área de interés de la imagen de la Figura 32a, haciendo énfasis sobre dos puntos calientes que fueron excitados con la longitud de onda de 700 nm, indicados por las marcas circulares continuas y punteadas. Conforme se va incrementando la longitud de onda a  $\lambda = 750$  nm y  $\lambda = 800$  nm es posible observar, en las respectivas ampliaciones (Figuras 32e y 32f), que las intensidades relativas de estos dos puntos calientes disminuyen considerablemente. Inclusive, para la  $\lambda = 800$  nm el punto caliente con la marca circular punteada sufre un decremento total.

Los efectos de localización de energía son resultado de los efectos de múltiple interferencia, donde los patrones resultantes dependen de la distribución espacial tanto de las nanopartículas dentro del bloque como de los cambios en el periodo espacial de la onda incidente (Søndergaard y Bozhevolnyi, 2003; Shalaev y Kawata, 2007). Si, además, consideramos un sistema con una densidad alta de nanopartículas desordenadas, se obtiene una mayor probabilidad de acoplamiento del SPP. Así, la variedad de canales plasmónicos inducidos dentro de los espacios entre partículas implican que los plasmones localizados soportados por estas estructuras cubran, en conjunto, una gama amplia de modos resonantes que abarca

las frecuencias del espectro de luz visible, lo que caracteriza la absorción y la reflectancia de la superficie (Novikov et al., 2017; Song et al., 2019).

#### **4.3.3 Excitación de SPP usando incidencia de iluminación normal a la interfaz**

Una vez modelada la propagación del SPP en la interfaz metal-dieléctrica, se procedió a calcular el múltiple esparcimiento de SPPs y simular un control simultáneo de la excitación y la propagación de éstos por bloques de nanopartículas iluminados por un campo eléctrico con perfil gaussiano incidente sobre la normal a la interfaz metal-dieléctrica. Debido a la naturaleza electromagnética del SPPs, se espera observar una dependencia de los fenómenos de esparcimiento con la orientación de la polarización del campo incidente. Para simular la configuración del sistema de iluminación se utilizó la función diádica de Green con una función de transferencia que permite aproximar el esparcimiento de SPPs, tomando en cuenta los puntos fuente y de observación que pueden colocarse en diferentes ángulos entre ellos y separarse con distancias que incrementan hacia el infinito (Beermann et al., 2006).

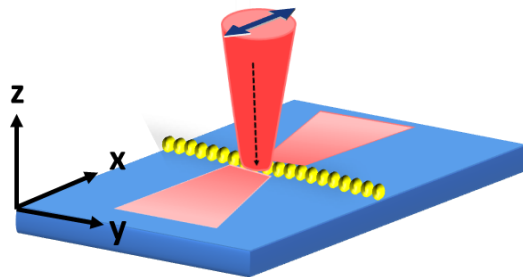
Por tanto, se realizó la simulación en el campo cercano de la excitación del SPP por una barrera de cien nanopartículas alineadas sobre la superficie metálica, con radios de 10 nm y una distancia entre cada partícula de  $\lambda/12$ . Además, consideramos un haz gaussiano incidiendo normalmente a la superficie, con una longitud de onda de 750 nm y enfocado en el centro de la barrera con polarización TM, para ambas orientaciones (vertical y horizontal), respecto al plano de incidencia (Figura 33). La excitación del SPP bajo esta configuración de incidencia requiere de un haz láser enfocado sobre la cresta, con una polarización transversal magnética (TM) y una orientación que permita inducir la incidencia de una de las componentes eléctricas del haz sobre el plano de la interfaz, empatando así las fases entre la onda incidente, el plasmón y el polaritón.

El resultado de estas simulaciones se muestra a continuación en la Figura 34. Se puede observar que la excitación del SPP ocurre cuando la orientación de la polarización del haz incidente es vertical respecto a la barrera de nanopartículas (Figuras 33a y 34b), debido a que la divergencia del SPP generado es igual a la divergencia de la luz de excitación (García et al., 2017). En el caso contrario, cuando la orientación de la polarización del haz incidente es horizontal, no se satisfacen las condiciones de frontera y la divergencia del SPP es inexistente (Figuras 33b y 34c). Los resultados obtenidos siguen las condiciones de resonancia del SPP establecidas por los parámetros de frontera y de geometría, lo cual nos permite validar el modelo

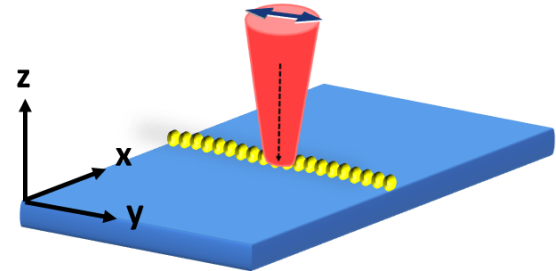


bajo la configuración de un haz incidente sobre la interfaz metal-dieléctrica para el análisis de la excitación plasmónica.

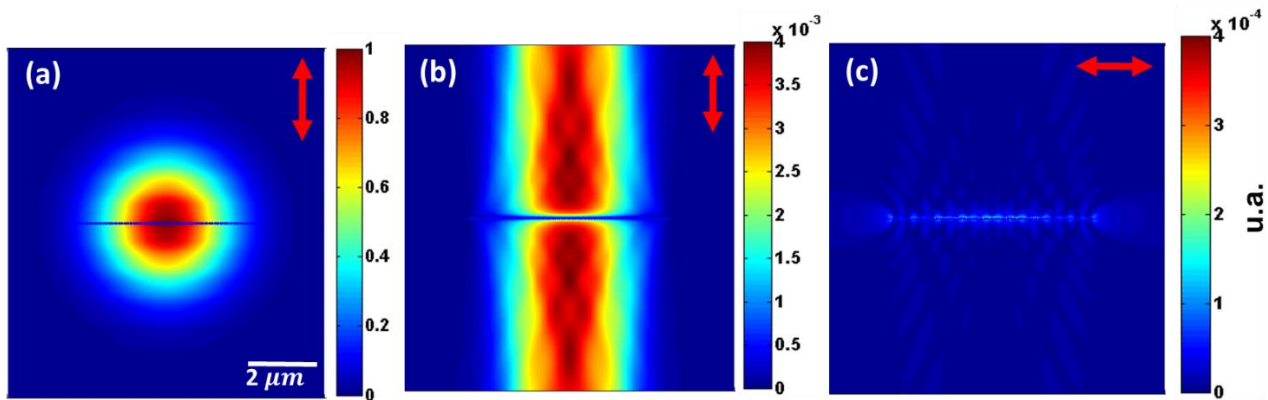
(a) Orientación vertical



(b) Orientación horizontal



**Figura 33.** Esquemas de un haz Gaussiano incidente con polarización TM sobre un arreglo de nanopartículas alineadas sobre la superficie metálica. La orientación de la polarización del haz incidente está indicada por la flecha azul: (a) orientación vertical; y, (b) orientación horizontal.

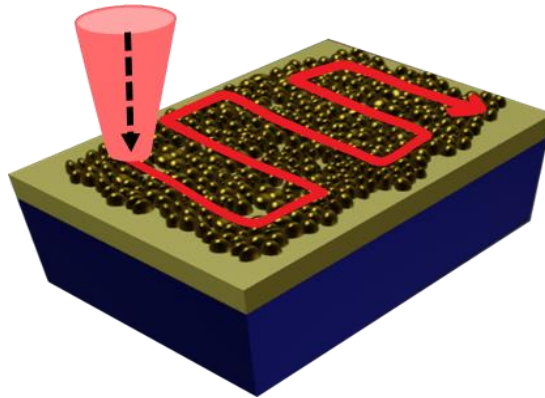


**Figura 34.** Imágenes simuladas de  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  de la distribución de los campos resultantes: (a) Campo incidente; (b) Campo dispersado para el haz incidente con polarización vertical; (c) Campo dispersado para el haz incidente con polarización horizontal. Las flechas rojas indican la orientación de la polarización del haz incidente.

#### 4.3.4 Simulación del mecanismo de barrido láser en el proceso de modificación

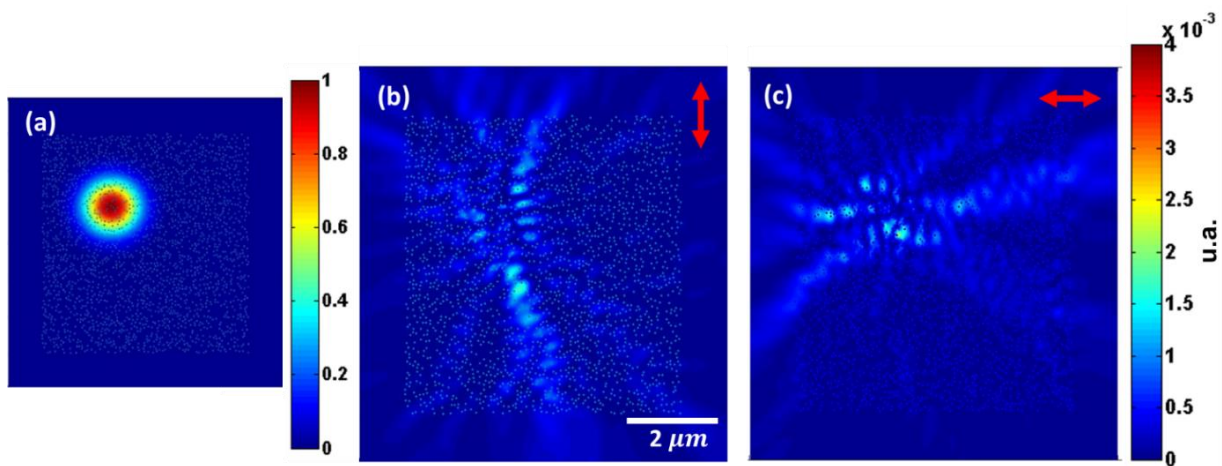
A continuación, se analizó desde el campo cercano los efectos que tiene la orientación de la polarización del haz incidente en la excitación de SPPs y por ende en la múltiple interferencia que controla la propagación y absorción de energía dentro del arreglo desordenado de nanopartículas. Para ello, fue

necesario simular el mecanismo de barrido láser sobre un arreglo de nanopartículas esféricas de oro de dimensiones sub-longitud de onda, dispuesta aleatoriamente sobre una superficie de oro (Figura 35), que emula a la muestra experimental.



**Figura 35.** Esquema del mecanismo de barrido simulado con un sistema de irradiación láser incidente sobre la normal a la superficie nanoestructurada.

La simulación del sistema de barrido láser se realizó utilizando como fuente un haz gaussiano (con una cintura del haz de 500 nm y a una  $\lambda = 750$  nm) que incide en dirección normal hacia el centro del bloque de nanopartículas de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , con una densidad de  $64 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$  y radio de nanopartículas de 40 nm. En la Figura 36, se muestran los mapas de la distribución de intensidades del haz y del múltiple esparsimiento de SPPs para ambas orientaciones de polarización (vertical y horizontal) del campo incidente.



**Figura 36.** Simulación de un haz gaussiano incidente sobre la normal a la zona central del bloque de nanopartículas aleatorias de  $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ , con densidad de  $64 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ . Distribución de intensidades de: (a) El campo total incidente; (b) El campo resultante de SPPs excitados con un campo incidente con polarización vertical (flecha roja); y, (c) El campo resultante de SPPs excitados con un campo incidente con polarización horizontal (flecha roja).

En primer lugar (Figura 36a), se puede observar la distribución gaussiana de la intensidad del haz incidente sobre la superficie. En las Figuras 36b y 36c, se puede observar que la configuración aleatoria de las nanopartículas dentro del bloque permite la excitación de SPPs para ambas orientaciones de la polarización del haz incidente. A medida que los SPPs excitados se propagan, estos tenderán a interferir con los frentes de onda plasmónicos que provienen desde otros caminos. Tanto la dirección de propagación de los SPPs como los efectos de múltiple interferencia plasmónica, dependerán de la orientación de la polarización. En el bulto, la capacidad de guiar la propagación de las ondas evanescentes en áreas nanométricas y localizar la energía en cierta dirección del plano, resulta una ventaja para el mecanismo de irradiación, que permite favorecer la reestructuración de las nanopartículas en función de la polarización.

#### 4.3.5 Obtención de espectros de reflectancia teóricos

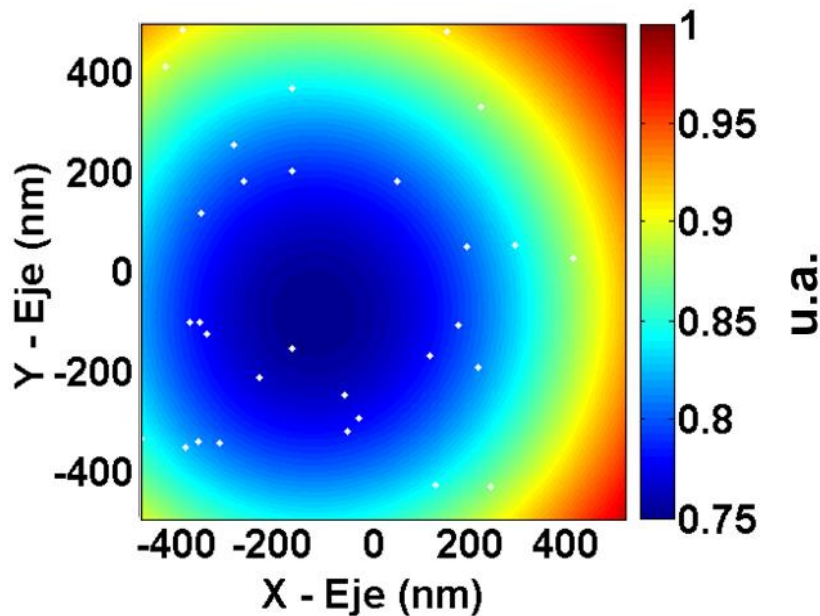
Hasta ahora, el análisis en el campo cercano de los efectos del múltiple esparcimiento de SPPs en el interior de arreglos desordenados de nanopartículas, nos ha permitido observar con precisión la propagación de ondas evanescentes y los efectos provocados por su interacción. Principalmente, se realizó el reconocimiento sobre las condiciones de irradiación que optimizan el confinamiento de energía en el interior de los arreglos desordenados de nanopartículas mediante los efectos de múltiple interferencia plasmónica, que es nuestra base para inducir la modificación estructural sobre las nanoestructuras y generar colores plasmónicos.

A partir de ello, analizamos la respuesta espectral en el campo lejano de arreglos desordenados de nanopartículas con distintitas configuraciones de densidad y tamaño de nanopartícula, utilizando la siguiente expresión que relaciona la respuesta del primer armónico (FH), la cual describe al campo resultante que oscila a la frecuencia fundamental, con la respuesta de reflexión lineal:

$$E^0(r) = e_p E^0 \exp\left(-\frac{(x-x_{scan})^2 + (y-y_{scan})^2}{w_0^2}\right) \times (e^{ik_0 z} + \gamma e^{-ik_0 z}), \quad (27)$$

donde  $E^0$ , es la amplitud del campo incidente;  $e_p$ , es el vector de polarización; el centro del haz está localizado en las coordenadas de escaneo  $(x_{scan}, y_{scan})$ ;  $y$ ,  $w_0$  es el radio del haz a un nivel de intensidad de  $e^{-1}$ . La diferencia de fase entre el campo incidente y el reflejado se incorpora mediante el ultimo termino, donde  $\gamma = (1 - n)/(1 + n)$ , es el coeficiente de reflexión de la superficie de oro medido a una

altura  $z$  sobre la superficie. De esta forma, el campo total auto consistente en el sitio de incidencia se calcula con la ecuación 19, sustituyendo el campo en los centros de los esparcidos  $E_0(r_i)$ , usando la expresión del campo eléctrico de la ecuación 27 (Beermann et al., 2006). El resultado se representa como una imagen de barrido con la distribución de intensidades de FH (Figura 37), calculada a partir de la suma de los campos plasmónicos esparcidos por las nanopartículas y el campo incidente reflejado por una superficie metálica plana en la posición de un detector remoto.



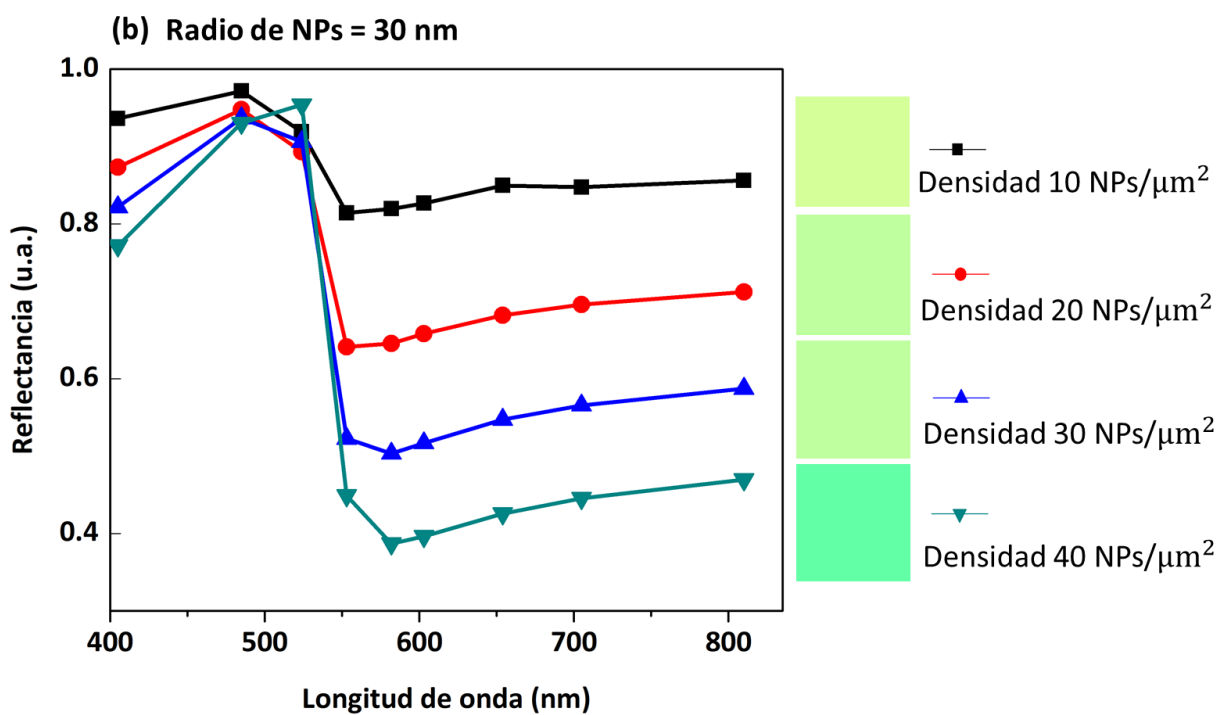
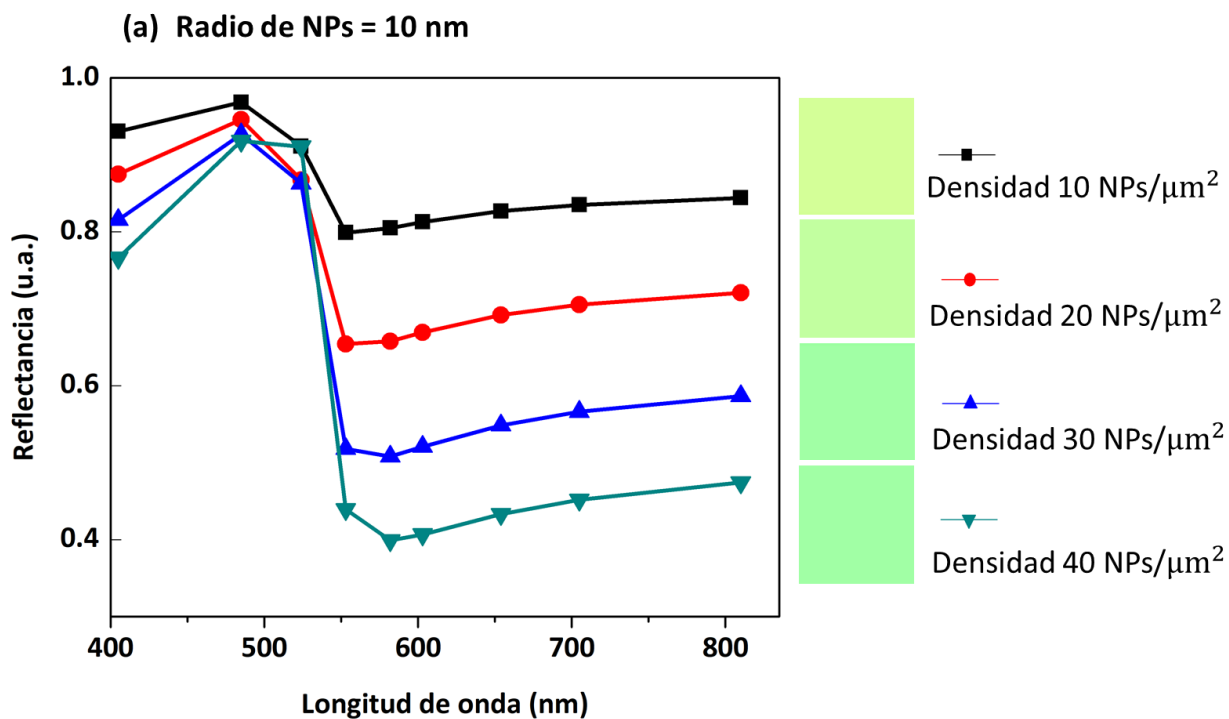
**Figura 37.** Simulación de la distribución de energía del FH de una superficie de oro con un depósito aleatorio de nanopartículas con radio de 30 nm y una densidad de 30 NPs/ $\mu\text{m}^2$  al ser irradiada en un proceso de barrido por un haz gaussiano con  $\lambda=403$  nm.

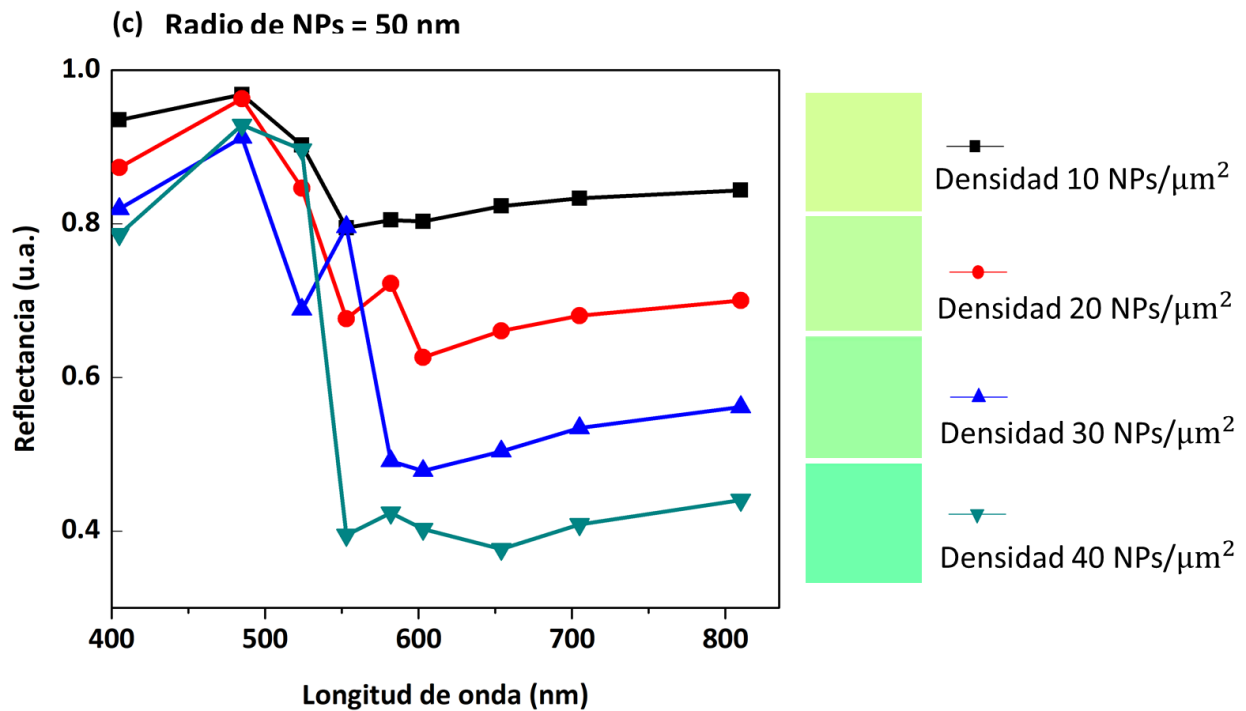
La imagen del FH obtenida, está formada por una matriz de datos en dos dimensiones de tamaño  $N \times M$ , donde  $N$  y  $M$  son el número de filas y columnas de la matriz, respectivamente. A partir de dicha matriz de datos, se extrajeron los valores de intensidad del área total y se promediaron para obtener la señal de reflectancia promedio del área simulada ( $R_{\text{sim}}$ ). Posteriormente para generar los espectros de reflectancia se utilizó la siguiente relación,  $\text{Reflectancia} = R_{\text{sim}}/R_{\text{ref}}$ , donde  $R_{\text{ref}}$  es la señal de referencia asociada a la intensidad del campo incidente. En nuestro caso se seleccionó  $R_{\text{ref}} = 10000$  para todas las longitudes del espectro de luz visible simulado, el cual comprende de los 400-830nm. Esta condición permite obtener una concordancia cuantitativa con la fuente de iluminación tipo E, de la clasificación en inglés *Equal energy* (ver Sección 3.3.2) que se utilizó para realizar la simulación del barrido espectral y el cálculo de las coordenadas cromáticas. Es importante mencionar que la simulación del barrido espectral sobre la

superficie nanoestructurada implica un ajusté en el programa de simulación entre cada cambio de longitud de onda, de los parámetros de  $\lambda$  y la  $\epsilon(\lambda)$  del material, cuyos valores para el oro en el bulto se obtuvieron de Babar y Weaver (2015). Finalmente, cada uno de los valores de reflectancia calculados se grafican con respecto a la longitud de onda suministrada a las muestras. Los espectros resultantes se procesaron con el programa CIE Coordinate Calculator (Prashant Patil, 2010) para obtener las coordenadas cromáticas asociadas y ubicarlas dentro del diagrama de cromaticidad CIE XY.

El rango del radio de nanopartículas esféricas estudiado se estableció entre los 5 y 100 nm, de acuerdo a las condiciones que limitan el esparcimiento óptimo de ondas electromagnéticas por nanopartículas de dimensiones sub-longitud de onda según lo establecido por la ley de esparcimiento de Raleigh (Shalaev y Kawata, 2007). En cuanto al parámetro de densidad se estableció el rango a estudiar entre las 10 y 60 NPs/ $\mu\text{m}^2$ , en función de los resultados mostrados en la Sección 4.3.2 de este capítulo, donde se demostró que una densidad de 60 NPs/ $\mu\text{m}^2$  optimiza la excitación de SPPs, mientras que densidades inferiores a 20 NPs/ $\mu\text{m}^2$  muestran una baja excitación plasmonica. Además, las combinaciones de densidad-radio de nanopartículas se seleccionaron de manera que la proporción de distribución se mantuviera bajo los límites reales permitidos por micra cuadrada.

La simulación del barrido espectral se realizó utilizando un haz gaussiano incidente sobre la normal a la interfaz metal-dieléctrica con una cintura del haz de 500 nm, el cual realiza un mapeo sobre un área de  $1 \mu\text{m}^2$ . Inicialmente se midió dicha interacción con 9 longitudes de onda distribuidas equitativamente en el espectro de luz visible con el objetivo de hacer un barrido espectral rápido que nos permitiera reconocer la forma de los espectros y la posible gama generada bajos las condiciones estructurales. Se analizaron las variaciones en la señal de reflectancia conforme se incrementaba la densidad de 10 a 20, 30 y 40 NPs/ $\mu\text{m}^2$  para los radios de 10, 30 y 50 nm. Los espectros de reflectancia resultantes, así como los colores asociados a cada barrido espectral, se muestran en la Figura 38. La gama generada muestra tonos verdes que van del verde arrecife (con el código hexadecimal #D1FF99) pasando por el verde pálido (#6BFFA6) hasta el verde primavera (#00FFA7).





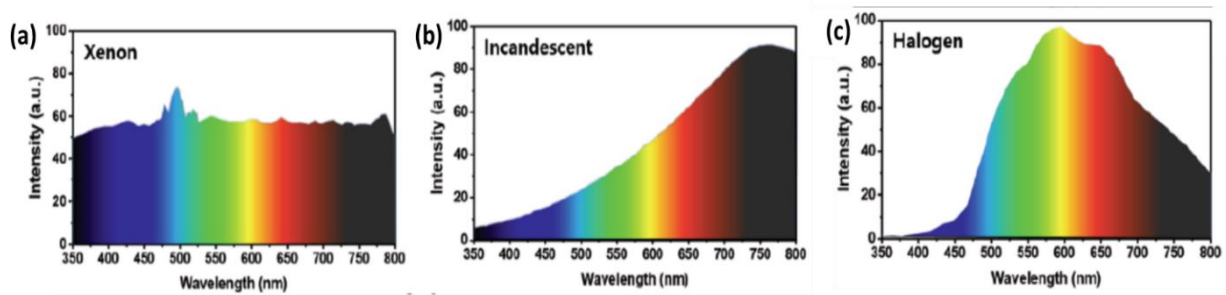
**Figura 38.** Espectros de reflectancia simulados de un área metálica de  $1 \mu m^2$  con un depósito de nanopartículas de oro esféricas con densidades de 10, 20, 30 y 40 NPs/ $\mu m^2$ , y con radios de nanopartículas de: (a) 10 nm; (b) 30 nm; y, (c) 50 nm. Los recuadros de color indican el color resultante de las coordenadas cromáticas calculadas para cada espectro.

Por un lado, es notable observar como el comportamiento de los espectros es similar en los cálculos realizados bajo los distintos parámetros de densidad y radio de nanopartículas. La contribución de reflectancia de las longitudes de onda de 550 a 800 nm donde se ubican parte de los tonos verdes y el espectro de los tonos rojos decrece conforme se aumenta la densidad de nanopartículas, es decir, que dentro de este rango espectral hay una mayor absorción por excitación de plasmones de superficie. Dicho comportamiento concuerda con lo observado en las simulaciones de campo cercano (Sección 4.3.2), donde la probabilidad de absorción de longitudes de onda de 750 nm se incrementa conforme se aumenta las densidades de nanopartículas debido a la optimización de la múltiple interferencia de SPPs que ocurre al interior de la zona nanoestructurada.

Por otro lado, en el rango de longitudes de onda de 400 - 550 nm, donde se localiza la zona de los tonos azules, se presentan distintos picos de reflectancia con máximos  $\geq 0.9$ . Esta respuesta se puede interpretar como una caída en la capacidad de absorción del arreglo de nanopartículas debido a la disminución del número de modos plasmónicos que pueden ser excitados por este rango espectral. Cabe destacar, que la

luz incidente es reflejada con contribuciones de energía similares a las del perfil de la fuente de iluminación, la cual se estableció bajo los parámetros de un iluminante tipo E, donde el peso energético de todas las longitudes de onda que la componen se mantiene al 100%. Por lo tanto, en el espectro la reflectancia en el rango de luz azul domina sobre el resto de las contribuciones de color.

Este resultado nos permitió reconocer que el color resultante, calculado a partir de un espectro luminoso depende fuertemente del tipo de fuente de luz con la que se midió. En el caso de utilizar una fuente de iluminación con una distribución espectral de energía distintita, como las que se ejemplifican en la Figura 39. La distribución de valores en los espectros de reflectancia del material tendrá un peso diferente para cada longitud de onda medida según el perfil de las contribuciones energéticas de la fuente de iluminación. Esto afectará directamente a los cálculos de las funciones de acoplamiento de color (RGB) y por tanto el color observado.

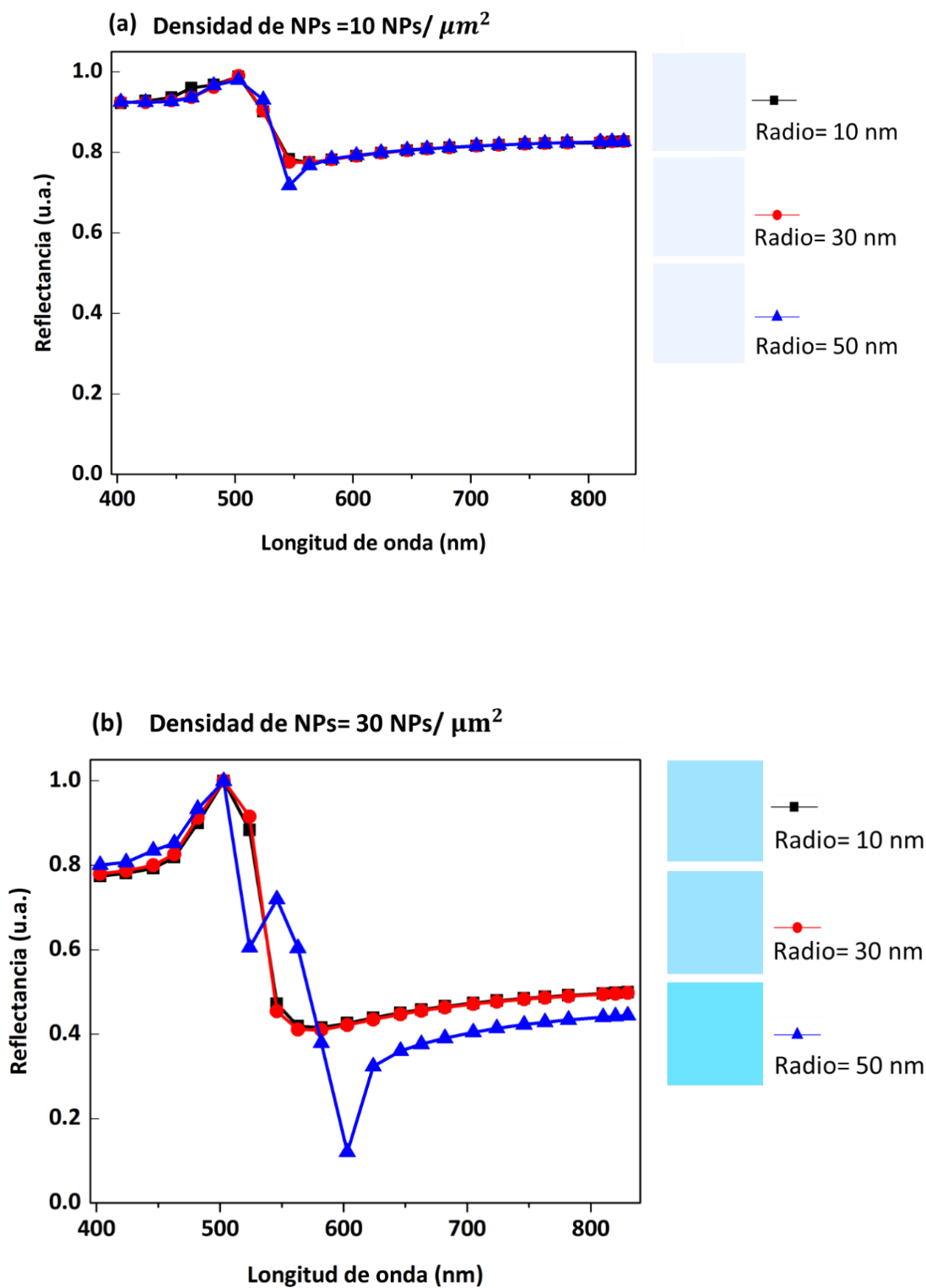


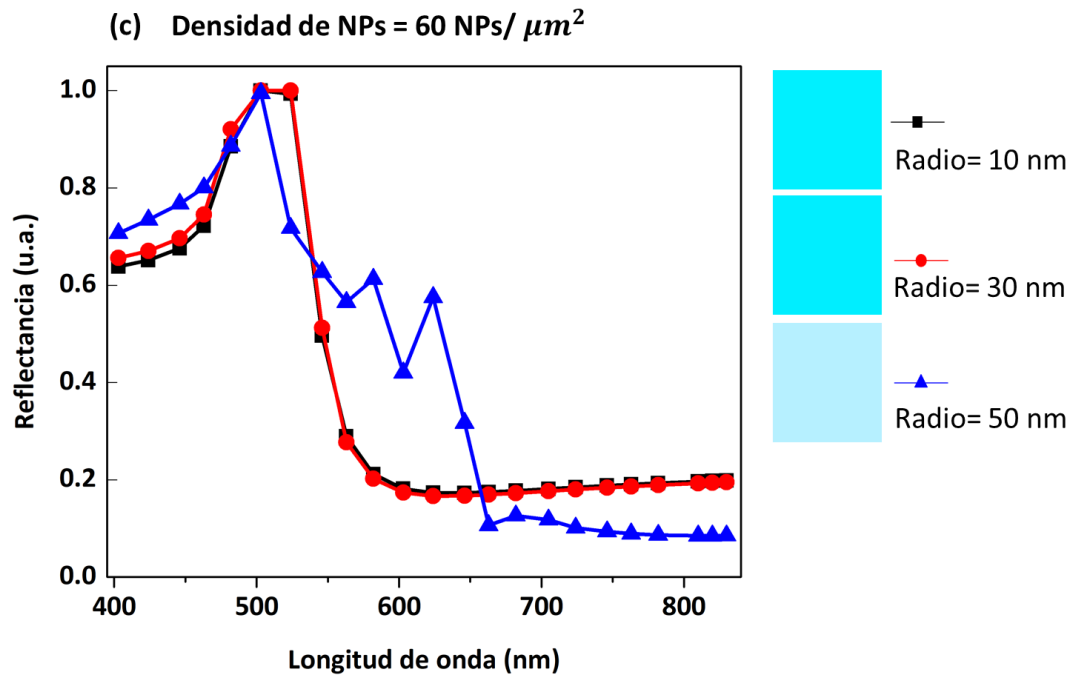
**Figura 39.** Espectros de emisión de diferentes fuentes de iluminación establecidas en el sistema CIE 1931: (a) Lámpara de Xenón; (b) Lámpara incandescente de filamento de Tungsteno; (c) Lámpara de Halógeno. Reimpreso con el permiso de (Kim et al., 2018). Copyright © 2018 Bentham Science.

El cálculo de las funciones tricromáticas RGB responde a la cantidad de datos que se aportan al espectro de emisión del material, entre mayor número de datos luminosos se le proporcionen al cálculo, el resultado de la tonalidad de un material estará más próximo al color real visto por el ojo humano bajo ciertas condiciones de iluminación. Se espera que el incremento en el número de reflectancia calculadas nos permita obtener coordenadas cromáticas distintitas. Para corroborar esto, en el segundo experimento de simulación se aumentó a 22 longitudes de onda distribuidas equivalentemente dentro del espectro visible y se simuló su interacción con arreglos aleatorios de nanopartículas distribuidos sobre un área de  $1 \mu\text{m}^2$ , con densidades de 10, 30 y  $60 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ . Para cada densidad, se analizaron los cambios de la respuesta espectral en función de las variaciones en el radio de nanopartículas para valores de 10, 30 y 50 nm.



Los espectros de reflectancia resultantes (Figura 40) muestran la misma tendencia en longitud de onda que presentaban los espectros anteriores. No obstante, hay un cambio de color importante hacia la gama de azules, los cuales van del azul Alice (#EBF3FF), pasando por el azul turquesa (#9FE3FF) y llegando hasta el azul aqua (#00F0FF).



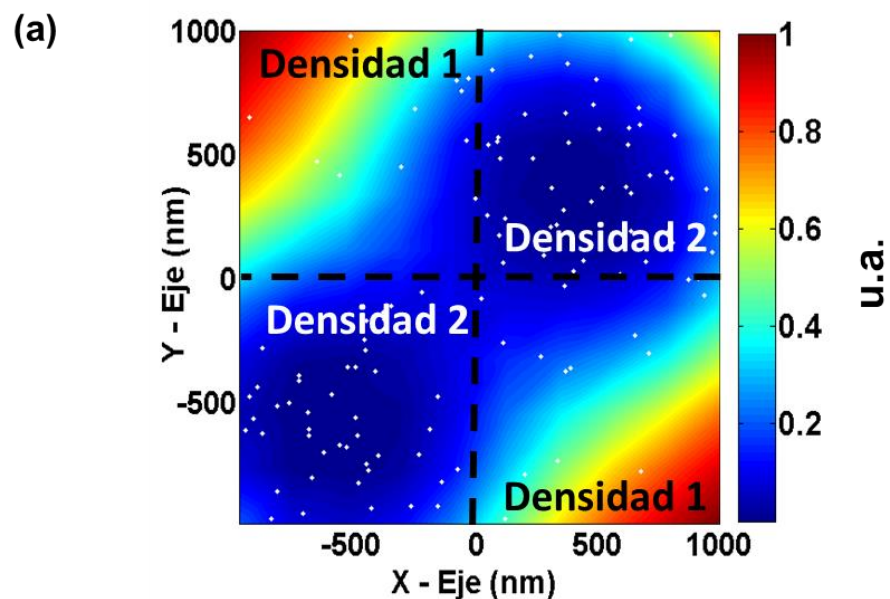


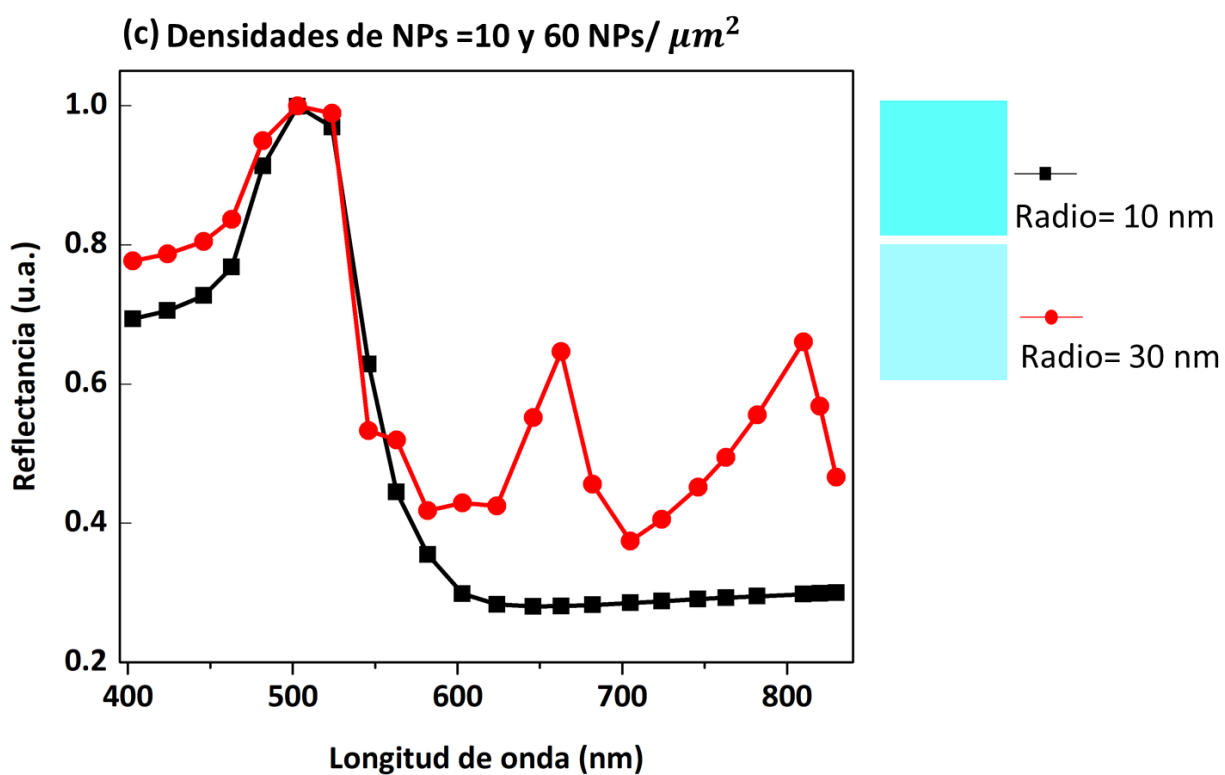
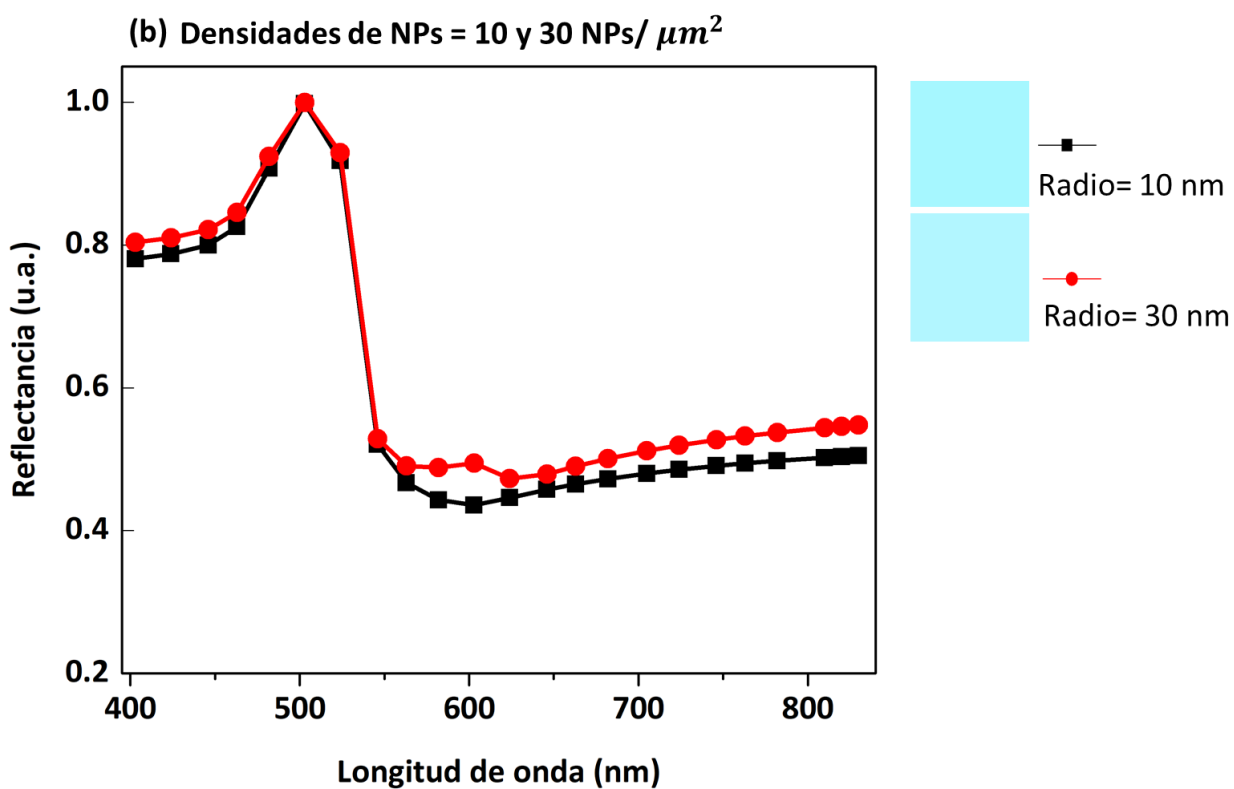
**Figura 40.** Espectros de reflectancia simulados de una superficie metálica con un depósito de nanopartículas de oro esféricas con radios de 10, 30 y 50 nm para las densidades de: (a)  $10 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ ; (b)  $30 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ ; y, (c)  $60 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ .

Al tener una mayor cantidad de puntos, es posible apreciar de manera detallada el control que proporcionan las variaciones en el radio y la densidad de nanopartículas sobre el color resultante. Por consiguiente, los cambios graduales en el número de nanopartículas permiten parametrizar la saturación del tono. Por un lado, en el espectro de la superficie con densidad de  $10 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$  (Figura 40a), la luz incidente es reflejada por encima del 50% en todo el espectro debido a que el fenómeno de la reflexión domina sobre el de absorción. No obstante, la presencia de nanopartículas permite tener un pico de reflectancia en la gama de los azules, lo que explica la sintonización del tono azul Alice (#EBF3FF), un tono insaturado con coordenadas cromáticas localizadas cerca de la zona del blanco en el diagrama CIE XY. El color blanco dentro de este sistema se caracteriza por ser un color neutral donde las contribuciones individuales de los colores primarios (RGB) se mantienen iguales a  $1/3$  (Charles, 2012). Por otro lado, cuando la densidad de nanopartículas es mayor ( $30$  y  $60 \text{ NPs}/\mu\text{m}^2$ ) se presentan gamas de azules menos saturadas con tonos como el azul turquesa (#9FE3FF) (Figura 40b) y el azul aqua (#00FOFF) (Figura 40c). Esta gama de colores se obtiene debido a que los niveles de reflectancia para algunas zonas del espectro disminuyen conforme se incrementa la densidad, lo que físicamente significa que hay una mayor contribución de la absorción por parte de los plasmones superficiales, por tanto, los pesos de cada función RGB varían y se acercan a los tonos saturados.

También, es importante notar que el control que proporcionan las variaciones en el radio de las nanopartículas no ocurre sobre el tono, si no recae en las brillantes u opacidad del conjunto de colores que se puede generar con cierta densidad de nanopartículas. En los espectros de la Figuras 40a, 40b y 40c, se pueden apreciar que el incremento en la dimensión de la nanopartícula favorece la caída en la reflectancia localizada en un rango corto de longitudes de onda (500 a 650 nm), asociado al color verde. La presencia de valles en la reflectancia de estas longitudes de onda se atribuye a la resonancia del plasmón de superficie localizado, el cual ocurre en el interior de las nanopartículas. Dicho efecto plasmónico influye en el cálculo de las coordenadas cromáticas debido a que las funciones RGB se ven afectadas de manera puntual por las longitudes absorbidas, lo que disminuye o intensifica la luminosidad de un tono. De manera que las variaciones en el radio de nanopartículas permiten inducir transiciones finas sobre el brillo y la opacidad del color resultante.

Para complementar los resultados, se realizó un tercer experimento numérico que consistió en simular un área compuesta por bloques de nanopartículas con distintas densidades. Se espera que el resultado de color de esta superficie responda a la suma aditiva de las contribuciones luminiscente de los bloques de nanopartículas individuales. Para ello, se realizó la simulación de dos áreas metálicas de  $2 \mu\text{m}^2$  conformadas cada una, por cuatro bloques de nanopartículas de  $1 \mu\text{m}^2$  (Figura 41a) con dos valores de densidades de nanopartículas conocidas. Para la primera área se utilizó la combinación de 10 y 30  $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$  y para la segunda 10 y 60  $\text{NPs}/\mu\text{m}^2$ . Se analizaron los cambios de la respuesta espectral de los arreglos de nanopartículas para los radios de nanopartícula de 10 y 30 nm. Los espectros de reflectancia resultantes se muestran a continuación en las Figuras 41b y 41c.

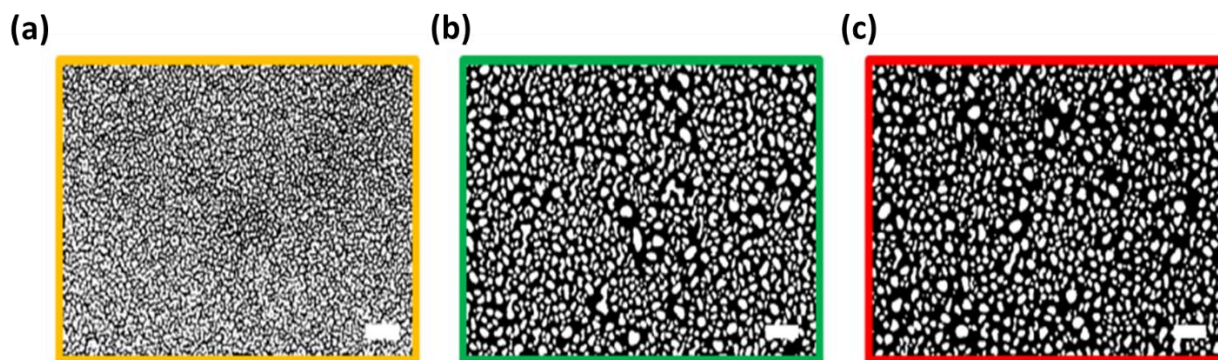




**Figura 41.** (a) Esquema de la distribución de los bloques de nanopartículas con densidades diferentes que componen a la superficie. Espectros de reflectancia simulados de las superficies con nanopartículas de radios de 10 y 30 nm para las densidades promedio de (b) 40 NPs/ $\mu\text{m}^2$  y (c) 70 NPs/ $\mu\text{m}^2$ .

Los resultados de color muestran una ampliación en la gama de azules obtenidos, agregando las tonalidades baby blue (#5CFFFA), para la densidad promedio de 70 NPs/ $\mu\text{m}^2$ , y columbia blue (#A6F7FF), para la densidad promedio de 40 NPs/ $\mu\text{m}^2$ , con sus respectivas variantes de intensidad en función del radio. El comportamiento de ambos espectros de reflectancia se puede discutir desde dos puntos de vista. El primero es la naturaleza plasmónica de las nanoestructuras estudiadas, las cuales inducen una óptima absorción para las longitudes de onda del espectro rojo y verde mientras que el dominio sobre la reflectancia se localiza en la zona espectral de los colores azules. En segundo lugar, dicha respuesta plasmónica se ve estimulada y reforzada por la fuente de iluminación. El radiador de igual energía (E) mantiene los valores triestímulo en las posiciones estándar (Figura 21), los cuales se multiplican por el espectro de reflectancia de la muestra para calcular las funciones RGB, de manera que los colores calculados están limitados por las condiciones del peso de la fuente de luz.

En el caso de una superficie compuesta por varios arreglos de nanopartículas, donde se suman las contribuciones espectrales de las diferentes configuraciones estructurales, consideramos que las variaciones de densidades de nanopartículas dentro del mismo arreglo deben complementarse con la contribución de distintitos radios de nanopartículas para ampliar la gama de colores permitidos. En el trabajo experimental reportado por Roberts et al. (2019), se demostró que un arreglo de nanopartículas superficiales de oro desordenadas puede producir colores que abarcan la gama de los tonos verdes hasta los tonos rojizos, pasando por los amarillos y anaranjados. Dichas coloraciones fueron medidas experimentalmente bajo la irradiación de una lámpara de halógeno con un microscopio óptico de campo brillante (Figura 42). La modificación estructural que se indujo sobre estas superficies por irradiación láser permitió generar una diversificación en el tamaño, densidad y forma de las nanopartículas en el mismo arreglo. El resultado de estas configuraciones a nivel fotónico es una ampliación de los canales plasmónicos que permiten excitar diferentes modos resonantes tanto del SPP como del SPL. Estos dos canales coexisten espacialmente en el interior de los arreglos desordenados al interactuar con la luz blanca incidente, permitiendo caracterizar y reforzar la absorción por parte de la superficie en el bulto, lo que lleva a generar un abanico amplio de colores plasmónicos.



**Figura 42.** Imágenes SEM de las superficies compuestas por los arreglos de nanopartículas de oro bajo el límite de percolación que emiten los colores (a) amarillo, (b) verde y (c) rojo. La escala de la barra es de 100 nm. Reimpreso con el permiso de (Roberts et al., 2019). Copyright © 2019 American Chemical Society.

De acuerdo a la teoría del color (Shevell, 2003), la obtención de los colores secundarios como el amarillo o el naranja ocurre cuando la contribución de dos de los colores primarios domina en la suma de las funciones RGB. Por ejemplo, la obtención de una superficie con paleta de color amarilla resulta de una superficie que cuenta con las propiedades estructurales capaces de proporcionarle al espectro de reflectancia las contribuciones de la tricromía RGB con un dominio sobre la función del rojo y del verde en proporciones semejantes. Del mismo modo, la gama de naranjas resulta de la suma del verde y rojo, con un dominio de la función tricromática de éste. En el caso de Roberts et al. (2019), la superficie de oro tiene en su estado natural, una coloración amarilla. Al modificar sus propiedades superficiales, las componentes estructurales, que atribuyen peso a los colores primarios, son separadas reajustando así los valores RGB de la superficie en el bulto. El resultado son tonos que abarcan los colores primarios dominantes en la naturaleza luminiscente del material y las sumas aditivas posibles entre estos. En nuestro caso, los resultados del análisis numérico se mantienen bajo el dominio de la función de color azul en todos los espectros, por lo tanto, una gama con colores secundarios no es posible bajo las condiciones estructurales establecidas. Para ello, es necesario inducir el peso de las otras dos funciones de color a través de la diversificación en el radio y densidad de nanopartículas para permitir sintonizar la emisión de colores diferentes.

## Capítulo 5. Conclusiones y trabajo futuro

---

En este capítulo se exponen las conclusiones generadas por el trabajo realizado en esta investigación de tesis. La investigación consistió en estudiar de manera experimental y numérica la producción de color plasmónico en superficies de oro con depósitos aleatorios de nanopartículas utilizando la irradiación láser como herramienta de modificación estructural. Así mismo, se expone la propuesta del trabajo futuro para esta investigación.

### 5.1 Conclusiones

Se estudiaron arreglos desordenados de nanopartículas en una interfaz metal dieléctrica que, de acuerdo con su densidad, generan diferentes tonos y colores plasmónicos.

- Se demostró que la irradiación láser pulsada permite inducir modificaciones estructurales controladas sobre nanoestructuras metálicas superficiales a partir de los cambios en la potencia incidente.
- Se demostró que usando microscopia TPL se pueden caracterizar los cambios inducidos *in situ* a través de la obtención de mapas de foto-luminiscencia.
- Se demostró, numéricamente, la generación de colores plasmónicos sobre un arreglo desordenado de nanopartículas esféricas de oro depositado sobre una superficie del mismo metal utilizando el modelo vectorial de múltiple esparcimiento vía interacciones de plasmones polaritones de superficie debidas a nanopartículas superficiales.
- El análisis colorimétrico de los espectros lineales de reflexión en el campo lejano permitió demostrar que la tonalidad resultante depende de los cambios en la densidad y tamaño de nanopartículas. Mientras la densidad de nanopartículas permite controlar la saturación del color, las variaciones en el radio de nanopartículas proporcionan un dominio sutil sobre la luminosidad del tono.

- El cálculo de las funciones tricromáticas RGB responde a la cantidad de datos que se aportan al espectro de emisión del material. A un mayor número de datos generan una aproximación realista al color observado por el ojo humano bajo las condiciones de medición.
- La fuente de iluminación permite balancear tanto las componentes energéticas del espectro de emisión de la muestra, así como la proporción de los valores triestímulo.
- El perfil de iluminación de un radiador de igual energía (tipo  $E$ ) nos permitió estudiar de manera directa el comportamiento plasmónico de las muestras nanoestructuradas en su interacción con diferentes longitudes de onda.
- Se demostró la factibilidad de, mediante análisis numéricos, la generación de colores plasmónicos que puedan tener diversas tonalidades y que pueden ser creados en la base de un nanoarreglo de relativa fácil implementación.

## 5.2 Trabajo futuro

- Es necesario complementar la información estructural proporcionada por las imágenes TPL con la caracterización topográfica de las superficies modificadas, usando técnicas de microscopía como AFM, SEM o TEM.
- Ampliar el análisis sobre la interacción de la muestra con el rango de potencias de modificación establecido para encontrar el umbral que induce daño sobre las nanoestructuras de manera controlada.
- Medir experimentalmente los espectros de reflectancia y las imágenes ópticas del material modificado, lo cual permitirá observar los colores sintonizados.
- Llevar los resultados generados numéricamente al desarrollo experimental, utilizando el tratamiento láser.



- Extraer el perfil topográfico de las muestras experimentales a partir de una microscopia SEM, y simular los espectros de reflectancia lineales utilizando el método numérico planteado en este trabajo de tesis bajo las condiciones de iluminación experimentales.
- Ampliar la capacidad del modelo para simular arreglos desordenados de nanopartículas aleatorias de oro con variaciones en el radio y densidad de nanopartículas dentro del mismo arreglo.
- Utilizar el análisis numérico planteado en este trabajo para realizar el estudio teórico de la generación de color plasmónico en diferentes metales.

## Literatura citada

---

- Abujetas, D. R., Mandujano, M. A. G., Méndez, E. R., Sánchez-Gil, J. A. 2017. High-contrast fano resonances in single semiconductor nanorods. *ACS Photonics*, 4(7), 1814–1821. doi:10.1021/acsphotonics.7b00395
- Babar, S., Weaver, J. H. 2015. Optical constants of Cu, Ag, and Au revisited. *Applied Optics*, 54(3), 477. doi:10.1364/ao.54.000477
- Beermann, J., Bozhevolnyi, S. I., Coello, V. 2006. Modeling of nonlinear microscopy of localized field enhancements in random metal nanostructures. *Physical review B - Condensed matter and materials physics*, 73(11), 1–10. doi:10.1103/PhysRevB.73.115408
- Berlanga Mora, I. 2013. Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. Tesis de Doctorado en Química. Universidad Autónoma de Madrid. 151 pp.
- Bertalmio, M. 2020. Vision models for high dynamic range and wide colour gamut imaging. Elsevier Ltd: London.
- Blanco Gálvez, J., Malaro Rodríguez, S., Peralta, J., Sánchez, B., Cardona, A. I. 2005. Diseño de reactor para fotocatalisis: evaluación comparativa de las distintas opciones. En M. . Blesa y J. Blanco Gálvez (Eds.), *Solar Safe Water. Tecnologías solares para la desinfección y descontaminación del agua*. UNSAM: Buenos Aires. pp. 243–266.
- Bozhevolnyi, S. I., Coello, V. 1998. Elastic scattering of surface plasmon polaritons: Modeling and experiment. *Physical review B*, 58(16), 10899–10910. doi:10.1103/PhysRevB.58.10899
- Brongersma, M. L., Kik, P. G. 2007. Surface plasmon nanophotonics. En: M. L. Brongersma y P. G. Kik (Eds.), *Springer series in optical sciences (Vol.131)*. Springer: Dordrecht. doi:10.1007/978-1-4020-4333-8
- Castillejo, M., Ossi, P. M. 2014. Lasers in materials science. En: L. Zhigilei (Ed.), *Springer series in materials science*. doi:10.1007/978-3-319-02898-9
- Charles, P. 2012. The CIE system of colorimetry. En *Digital video and HD. Algorithms and interfaces (2da ed.)*. Elsevier: Waltham. pp. 266–285.
- Chen, Y., Ding, F., Coello, V., Bozhevolnyi, S. I. 2018. On-chip spectropolarimetry by fingerprinting with random surface arrays of nanoparticles. *ACS Photonics*, 5(5), 1703–1710. doi:10.1021/acsphotonics.7b01059
- Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., Alvensleben, F., Tünnermann, A. 1996. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids. *Applied physics a materials science & processing*, 63(2), 109–115. doi:10.1007/BF01567637

- Chowdhury, S. N., Nyga, P., Kudyshev, Z. A., Garcia Bravo, E., Lagutchev, A. S., Kildishev, A. V., Shalaev, V. M., Boltasseva, A. 2021. Lithography-free plasmonic color printing with femtosecond laser on semicontinuous silver films. *ACS Photonics*, 8(2), 521–530. doi:10.1021/acsp Photonics.0c01506
- Clausen, J. S., Højlund-Nielsen, E., Christiansen, A. B., Yazdi, S., Grajower, M., Taha, H., Levy, U., Kristensen, A., Mortensen, N. A. 2014. Plasmonic metasurfaces for coloration of plastic consumer products. *Nano letters*, 14(8), 4499–4504. doi:10.1021/nl5014986
- Coello, Víctor. 2019. Nanofotónica. Los grandes avances y retos de un mundo pequeño. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 13(24), 1e-4e. doi:10.22201/ceiich.24485691e.2020.24.69607
- Coello, Victor, Bozhevolnyi, S. I. 2009. Surface plasmon polariton excitation and manipulation by nanoparticle arrays. *Optics communications*, 282(14), 3032–3036. doi:10.1016/j.optcom.2009.04.012
- Coello, Victor, Cortes, R., Segovia, P., Garcia, C., Elizondo, N. 2011. Plasmonic phenomena in nanoarrays of metallic particles. En: T. V. Shahbazyan, M. I. Stockman, y K. N. Helsey (Eds.), *Plasmons: theory and applications*. Springer: Dordrecht. pp. 217–235.
- Colomban, P., Tournié, A., Ricciardi, P. 2009. Raman spectroscopy of copper nanoparticle-containing glass matrices: ancient red stained-glass windows. *Journal of raman spectroscopy*, 40(12), 1949–1955. doi:10.1002/jrs.2345
- Cortes, R., Coello, V. 2009. Modeling of plasmonic phenomena in nanostructured surfaces. *Nano: brief reports and reviews*, 04(04), 201–216. doi:10.1142/S1793292009001721
- Duan, X., Kamin, S., Liu, N. 2017. Dynamic plasmonic colour display. *Nature communications*, 8(1), 14606. doi:10.1038/ncomms14606
- Duempelmann, L., Casari, D., Luu-Dinh, A., Gallinet, B., Novotny, L. 2015. Color rendering plasmonic aluminum substrates with angular symmetry breaking. *ACS Nano*, 9(12), 12383–12391. doi:10.1021/acsnano.5b05710
- Durr, N. J., Larson, T., Smith, D. K., Korgel, B. A., Sokolov, K., Ben-Yakar, A. 2007. Two-photon luminescence imaging of cancer cells using molecularly targeted gold nanorods. *Nano letters*, 7(4), 941–945. doi:10.1021/nl062962v
- Elbahri, M., Hedayati, M. K., Homaeigohar, S., Abdelaziz, M. 2020. Reawakening of plasmonic nanocomposites with the polarizonic reflective coloration: from metal to molecules. En: P. Milani y M. Sowwan (Eds.), *Cluster beam deposition of functional nanomaterials and devices* (Vol. 15). doi:10.1016/B978-0-08-102515-4.00007-6
- Esqueda Barrón, Y. 2018. Síntesis de los óxidos metálicos inducidos por irradiación láser de pulsos ultracortos: ZnO y SnO. Tesis de Doctorado en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 63 pp.

- Flauraud, V., Reyes, M., Paniagua-Domínguez, R., Kuznetsov, A. I., Brugger, J. 2017. Silicon nanostructures for bright field full color prints. *ACS Photonics*, 4(8), 1913–1919. doi:10.1021/acsp Photonics.6b01021
- Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., Higgitt, C. 2008. The Lycurgus cup - A roman nanotechnology. *Gold bulletin*, 40(4), 270–277. doi:10.1007/BF03215599
- Garcia-Ortiz, C. E., Pisano, E., Coello, V. 2017. Description and characterization of plasmonic gaussian beams. *Journal of optics*, 19(8), 085001. doi:10.1088/2040-8986/aa7724
- Gartia, M. R., Hsiao, A., Pokhriyal, A., Seo, S., Kulsharova, G., Cunningham, B. T., Bond, T. C., Liu, G. L. 2013. Colorimetric plasmon resonance imaging using nano Lycurgus cup arrays. *Advanced optical materials*, 1, 68–76. doi:10.1002/adom.201200040
- Guay, J. M., Calà Lesina, A., Côté, G., Charron, M., Poitras, D., Ramunno, L., Berini, P., Weck, A. 2017. Laser-induced plasmonic colours on metals. *Nature communications*, 8(16095). doi:10.1038/ncomms16095
- Gürses, A., AçıkyıldızKübra, M., Güneş, K., Gürses, M. S. 2016. Dyes and pigments. En: Sharma, S. K. (Ed.), *Springer briefs in green chemistry for sustainability*. Springer International Publishing: Switzerland. doi:10.1007/978-3-319-33892-7
- Heavens, O.S. 1991. *Optical properties of thin solid films*. Dover Publications: New York.
- Huang, Y., Fuksman, L., Zheng, J. 2018. Luminescence mechanisms of ultrasmall gold nanoparticles. *Dalton Transactions*, 47(18), 6267–6273. doi:10.1039/C8DT00420J
- Hutchinson, I. H. 2002. *Principles of plasma diagnostics (2da ed)*. Cambridge University press: New York.
- Jalili, N., Laxminarayana, K. 2004. A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14(8), 907–945. doi:10.1016/j.mechatronics.2004.04.005
- Kawata, S., ShalaeV, V. M. 2007. *Nanophotonics with surface plasmons*. En: *Advances in nano optics and nano photonics*. Elsevier: Amsterdam.
- Kim, S., Jahandar, M., Jeong, J. H., Lim, D. C. 2018. Recent progress in solar cell technology for low-light indoor applications. *Current alternative energy*, 3(1), 3–17. doi:10.2174/1570180816666190112141857
- Kumar, K., Duan, H., Hegde, R. S., Koh, S. C. W., Wei, J. N., Yang, J. K. W. 2012. Printing colour at the optical diffraction limit. *Nature nanotechnology*, 7(9), 557–561. doi:10.1038/nnano.2012.128
- Lee, T., Jang, J., Jeong, H., Rho, J. 2018. Plasmonic and dielectric based structural coloring: from fundamentals to practical applications. *Nano convergence*, 5(1), 1. doi:10.1186/s40580-017-0133-y

- Li, M., Cushing, S. K., Wu, N. 2015. Plasmon enhanced optical sensors: a review. *The Analyst*, 140(2), 386–406. doi:10.1039/C4AN01079E
- Loos, M. 2015. Nanoscience and nanotechnology. En: *Carbon nanotube reinforced composites*. Elsevier: Waltham. pp. 1–36. doi:10.1016/B978-1-4557-3195-4.00001-1
- Lu, B.-R., Xu, C., Liao, J., Liu, J., Chen, Y. 2016. High resolution plasmonic structural colors from nanohole arrays with bottom metal disks. *Optics letters*, 41(7), 1400. doi:10.1364/OL.41.001400
- Luna Llanes, C. 2019. *Coordenadas cromáticas producidas por absorción y esparcimiento de nanopartículas plasmónicas*. Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 56 pp.
- MacAdam, D. L. 1981. *Color measurement*. Springer series in optical sciences (Vol. 27). Springer: Heidelberg. doi:10.1007/978-3-662-13508-2
- Mahou, P., Vermot, J., Beaurepaire, E., Supatto, W. 2014. Multicolor two-photon light sheet microscopy. *Nature methods*, 11(6), 600–601. doi:10.1038/nmeth.2963
- Maier, S. A. 2007. *Plasmonics. Fundamentals and applications*. Springer: New York.
- Mayer, K. M., Hafner, J. H. 2011. Localized surface plasmon resonance sensors. *Chemical reviews*, 111(6), 3828–3857. doi:10.1021/cr100313v
- Morales-Dalmau, J., Vilches, C., Sanz, V., de Miguel, I., Rodríguez-Fajardo, V., Berto, P., Martínez-Lozano, M., Casanovas, O., Durduran, T., Quidant, R. 2019. Quantification of gold nanoparticle accumulation in tissue by two-photon luminescence microscopy. *Nanoscale*, 11(23), 11331–11339. doi:10.1039/C9NR01198F
- Murthy, S., Pranov, H., Feidenhans'l, N. A., Madsen, J. S., Hansen, P. E., Pedersen, H. C., Taboryski, R. 2017. Plasmonic color metasurfaces fabricated by a high speed roll-to-roll method. *Nanoscale*, 9(37), 14280–14287. doi:10.1039/C7NR05498J
- Novikov, S. M., Beermann, J., Frydendahl, C., Stenger, N., Coello, V., Mortensen, N. A., Bozhevolnyi, S. I. 2016. Enhancement of two-photon photoluminescence and SERS for low-coverage gold films. *Optics Express*, 24(15), 16743. doi:10.1364/OE.24.016743
- Novikov, S. M., Frydendahl, C., Beermann, J., Zenin, V. A., Stenger, N., Coello, V., Mortensen, N. A., Bozhevolnyi, S. I. 2017. White light generation and anisotropic damage in gold films near percolation threshold. *ACS Photonics*, 4(5), 1207–1215. doi:10.1021/acsphotonics.7b00107
- Novotny, L., Hecht, B. 2012. *Principles of nano-optics (2da ed)*. Cambridge University Press: Cambridge.
- Olesiak-Banska, J., Waszkielewicz, M., Obstarczyk, P., Samoc, M. 2019. Two-photon absorption and photoluminescence of colloidal gold nanoparticles and nanoclusters. *Chemical society reviews*, 48(15), 4087–4117. doi:10.1039/C8CS00849C

- Olson, J., Manjavacas, A., Liu, L., Chang, W.-S., Foerster, B., King, N. S., Knight, M. W., Nordlander, P., Halas, N. J., Link, S. 2014. Vivid, full-color aluminum plasmonic pixels. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(40), 14348–14353. doi:10.1073/pnas.1415970111
- Papadopoulos, M., Andrzej, S., Leszczynski, J. (Eds.) 2006. *Non-linear optical properties of matter*. (Vol.1). Springer Netherlands: Dordrecht. doi:10.1007/1-4020-4850-5
- Paschotta, R. 2008. Field guide to laser pulse generation. En: J. E. Greivenkamp (Ed.), *SPIE field guides*. doi:10.1117/3.800629
- Pisano, E., Coello, V., Garcia-Ortiz, C. E., Chen, Y., Beermann, J., Bozhevolnyi, S. I. 2016. Plasmonic channel waveguides in random arrays of metallic nanoparticles. *Optics express*, 24(15), 17080. doi:10.1364/OE.24.017080
- Powers, P. E. 2013. Field guide to nonlinear optics. En: *SPIE field guides*. doi:10.1117/3.1002081
- Prashant Patil. 2010. CIE coordinate calculator. Recuperado el 18 de marzo de 2021, de Central file exchange website: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/29620-cie-coordinate-calculator>
- Rider, A. E., Ostrikov, K., Furman, S. A. 2012. Plasmas meet plasmonics. *The european physical journal*, 66(9), 226. doi:10.1140/epjd/e2012-30273-3
- Roberts, A. S., Novikov, S. M., Yang, Y., Chen, Y., Boroviks, S., Beermann, J., Mortensen, N. A., Bozhevolnyi, S. I. 2019. Laser writing of bright colors on near-percolation plasmonic reflector arrays. *ACS Nano*, 13(1), 71–77. doi:10.1021/acsnano.8b07541
- Rodríguez-Beltrán, R. I., Martínez-Tong, D. E., Reyes-Contreras, A., Paszkiewicz, S., Szymczyk, A., Ezquerro, T. A., Moreno, P., Rebollar, E. 2019. Laterally-resolved mechanical and tribological properties of laser-structured polymer nanocomposites. *Polymer*, 168, 178–184. doi:10.1016/j.polymer.2019.02.034
- Rodríguez Beltrán, R. I. 2012. Estudio de absorción inducida por pulsos de femtosegundos en el polímero fotocromático M1C1. Tesis de Maestría en Ciencias. Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. 100 pp.
- Rullière, Claudie. 2005. Femtosecond laser pulses. En: Claude Rullière (Ed.), *Advanced texts in physics* (2da ed). Springer: New York. doi:10.1007/b137908
- Schaaf, Peter, S. ( Ed.) 2010. *Laser processing of materials*. (Vol. 139.) Springer, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-13281-0
- Segovia, P., Coello, V. 2012. Elastic surface plasmon polariton scattering: Near- and far-field interactions. *Nano: Brief reports and reviews*, 07(1), 1150003. doi:10.1142/S1793292011500032
- Shalaev, V. M. 2002. Optical properties of nanostructured random media. En: V. M. Shalaev (Ed.), *Topics in applied physics* (Vol.82). Springer, Heidelberg. doi:10.1007/3-540-44948-5

- Shevell, S. K. 2003. *The science of color* (2da ed). Elsevier Ltd: Kidlington.
- Sinha Ray, S. 2013. Techniques for characterizing the structure and properties of polymer nanocomposites. En: *Environmentally friendly polymer nanocomposites*. Woodhead publishing limited, Cambridge. pp. 74–88. doi:10.1533/9780857097828.1.74
- Søndergaard, T., Bozhevolnyi, S. I. 2003. Vectorial model for multiple scattering by surface nanoparticles via surface polariton-to-polariton interactions. *Physical review B*, 67(16), 165405. doi:10.1103/PhysRevB.67.165405
- Song, M., Wang, D., Peana, S., Choudhury, S., Nyga, P., Kudyshev, Z. A., Yu, H., Boltasseva, A., Shalaev, V. M., Kildishev, A. V. 2019. Colors with plasmonic nanostructures: A full-spectrum review. *Applied physics reviews*, 6(4), 041308. doi:10.1063/1.5110051
- Sun, G., Khurgin, J. B. 2011. Plasmon enhancement of luminescence by metal nanoparticles. *IEEE Journal on selected topics in quantum electronics*, 17(1), 110–118. doi:10.1109/JSTQE.2010.2047249
- Ticconi, F., Pulvirenti, L., Pierdicc, N. 2011. Models for scattering from rough surfaces. En: Zhurbenko, V. (Ed.), *Electromagnetic waves*. InTech. pp. 205–226. doi:10.5772/19318. Recuperado el 18 de mayo de 2021, de: <http://www.intechopen.com/books/electromagnetic-waves/models-for-scattering-from-rough-surfaces>
- Triedman, K. 2015. *Colour: The professional's guide. Understanding and mastering colour in art* (R. Silverlight, Ed.). ILEX: Great Britain.
- Von Der Linde, D., Sokolowski-Tinten, K., Bialkowski, J. 1997. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied surface science*, 109(110), 1–10. doi:10.1016/S0169-4332(96)00611-3
- Wagner, F. E., Haslbeck, S., Stievano, L., Calogero, S., Pankhurst, Q. A., Martinek, K. P. 2000. Before striking gold in gold-ruby glass. *Nature*, 407(6805), 691–692. doi:10.1038/35037661
- Wang, T., Halaney, D., Ho, D., Feldman, M. D., Milner, T. E. 2013. Two-photon luminescence properties of gold nanorods. *Biomedical optics express*, 4(4), 584–595. doi:10.1364/BOE.4.000584
- Yang, B., Cheng, H., Chen, S., Tian, J. 2019. Structural colors in metasurfaces: principle, design and applications. *Materials chemistry frontiers*, 3(5), 750–761. doi:10.1039/C9QM00043G
- Yu, R., Mazumder, P., Borrelli, N. F., Carrilero, A., Ghosh, D. S., Maniyara, R. A., Baker, D., García de Abajo, F. J., Pruneri, V. 2016. Structural coloring of glass using dewetted nanoparticles and ultrathin films of metals. *ACS Photonics*, 3(7), 1194–1201. doi:10.1021/acsphotonics.6b00090
- Zayats, A. V., Smolyaninov, I. I., Maradudin, A. A. 2004. Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics reports*, 408, 131–314. doi:10.1016/j.physrep.2004.11.001
- Zeng, B., Gao, Y., Bartoli, F. J. 2013. Ultrathin nanostructured metals for highly transmissive plasmonic subtractive color filters. *Scientific reports*, 3(1), 2840. doi:10.1038/srep02840

Zhao, Y., Xie, Z., Gu, H., Zhu, C., Gu, Z. 2012. Bio-inspired variable structural color materials. *Chemical society reviews*, 41(8), 3297–3317. doi:10.1039/c2cs15267c

Zheltikov, A., L'Huillier, A., Krausz, F. 2007. Nonlinear Optics. En: F. Träger (Ed.), *Springer handbook of lasers and optics*. Springer, New York. pp. 157–248. doi:10.1007/978-0-387-30420-5\_4