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



Programa de Posgrado en Ciencias en Óptica

Investigación de los efectos no lineales en estructuras bidimensionales con nanopartículas metálicas

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Doctor en Ciencias

Presenta:

Claudia Ivette García Gil

Ensenada, Baja California, México

2016

Tesis defendida por

Claudia Ivette García Gil

y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Anatoly Khomenko Director del Comité

Dr. Raúl Rangel Rojo

Dr. Israel Rocha Mendoza

Dr. Evgeny Kuzin

Dr. Rafael Salas Montiel



Dr. Pedro Negrete Regagnon Coordinador del Programa de Posgrado en Óptica

> Dra. Rufina Hernández Martínez Director de Estudios de Posgrado

Claudia Ivette García Gil © 2016 Queda prohibida la reproducción parcial o total de esta obra sin el permiso formal y explícito del autor Resumen de la tesis que presenta Claudia Ivette García Gil como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Óptica con orientación en Óptica Física.

Investigación de los efectos no lineales en estructuras bidimensionales con nanopartículas metálicas

Resumen aprobado por:

Dr. Anatoly Khomenko Director de Tesis

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de metales nobles se rigen por las oscilaciones coherentes de los electrones de la banda de conducción, conocidos como plasmones de superficie localizados (PSL). Las resonancias plasmónicas pueden aumentar considerablemente los campos electromagnéticos locales en el entorno de las partículas metálicas. A su vez, éstas generan fuertes respuestas no lineales en nanoestructuras las cuales pueden usarse como aplicaciones en la biología, la medicina, en procesos de almacenamiento óptico de información, etc. En este proyecto de tesis estudiamos las propiedades ópticas no lineales de segundo y tercer orden de nanobarras de oro, los cuales proporcionan ventajas significativas con respecto a las nanopartículas con otras formas. Para estas nanopartículas, la longitud de onda de resonancia del PSL depende de la relación entre la longitud y el diámetro, por lo que se puede ser adaptada a una longitud de onda particular por el método de fabricación establecido, importante para diferentes aplicaciones. En el presente trabajo, las propiedades ópticas no lineales de las nanobarras de oro se estudiaron embebidas en diferentes medios como en suspensiones y en una superficie de un semiconductor. Se investigaron experimentalmente los efectos de la generación de segundo armónico (GSA), el índice de refracción no lineal, la absorción no lineal, el efecto termo-óptico y la fotocalefacción en un líquido por nanobarras. En los estudios de GSA, se propuso un método que aumenta significativamente la señal de GSA y se demuestra experimentalmente. Este método consiste en la fabricación de un perfil periódico en la superficie de un semiconductor, dando como resultado la formación de órdenes de difracción con una intensidad más alta que la intensidad de GSA para el caso de una superficie plana. El estudio de la GSA se enfocó principalmente en las mediciones de las dependencias de la polarización de la luz de bombeo en el segundo armónico. Los experimentos se realizaron en las siguientes muestras: suspensiones acuosas de nanobarras, nanobarras sobre superficies planas, superficies de silicio con un perfil periódico, además, en tiras de películas delgadas de oro sobre una superficie de silicio. Se investigaron los efectos no lineales de tercer orden empleando el método de Z-scan con resolución en el tiempo y un láser de Ti: Zafiro de femtosegundos como fuente de luz, lo que permitió medir por separado los efectos térmicos lentos y los efectos electrónicos ultrarrápidos. Se ha mostrado que el método de Z-scan permite la investigación del calentamiento en suspensiones de nanopartículas por un haz de láser con una resolución en el tiempo de alrededor de 15 μ s.

Palabras Clave: Nanopartículas metálicas, rejillas, no lineal, segundo armónico, efecto termoóptico, método z-scan. Abstract of the thesis presented by Claudia Ivette García Gil as a partial requirement to obtain the Doctor of Science degree in Doctor in Optical Science with orientation in Physical Optics .

Investigation of nonlinear effects on bidimensional structures with metallic nanoparticles

Abstract approved by:

Dr. Anatoly Khomenko Thesis Director

The optical properties of noble metals nanoparticles such as gold and silver are mainly governed by the coherent oscillations of conduction band electrons known as localized surface plasmons (LSPs). The plasmon resonances excited by light lead to strong enhancement local electromagnetic fields in the vicinity of the metallic particles. In turn, this leads to strong nonlinear responses of nanostructures that can find applications in optical storage devices, biology, medicine, etc. In this thesis project, we study the nonlinear optical properties of the second and third order of gold nanorods that provide significant advantages over nanoparticles of other forms. First of all, the wavelength of nanorods plasmonic resonance depends on nanoparticle aspect ratio, namely, on the ratio between length and diameter and can be easily tailored to a particular wavelength by an established fabrication method, which is very important for many applications. In present work the nonlinear optical properties of gold nanorods were studied in different environments of nanoparticles, namely, in suspensions and on a surface of a semiconductor. The second harmonic generation (SHG), nonlinear refractive index, nonlinear absorption, thermos-optic effect, and photoheating of liquid by nanorods were investigated experimentally. In studies of SHG a method was proposed and experimentally confirmed that would significantly increase the SHG signal from nanoparticles on a surface of a semiconductor. The method involved formation of a periodic profile on the semiconductor surface that leads to the formation of diffraction second harmonic diffraction orders with higher intensity than intensity of SHG in the case of flat surface. The study of SHG was focused mainly on measurements of the polarization dependence of second harmonic from the pump light polarization. The experiments were performed with the following samples: aqueous suspension of gold nanorods, gold nanorods on flat surfaces and on the silicon surface with periodic profile, and strips of thin films of gold on a silicon surface. The timeresolved Z-scan method with Ti:Sapphire femtosecond laser was used for investigation of nonlinear effects of third order, which allowed to measure separately the fast electronic and slow thermal effects. It has been shown that Z-scan method allows investigation of nanoparticles suspension heating by a laser beam with time resolution about 15 μs .

Keywords: Nanoparticles, nonlinear optics, second harmonic generation, thermo-optical effect, z-scan method.

A mis papás: Martha y Antonio, mis modelos a seguir.

> A mi novio: Manuel, quien esparce la luz en mí, como el cielo al sol.

Agradecimientos

A mi familia. Especialmente a mis padres: Martha y Antonio, y mi hermano Toñito, por todo el apoyo y comprensión a lo largo de mi carrera profesional y personal.

A mi novio Manuel, quiero agradecerle la paciencia, su apoyo, comprensión y por todo su amor brindado a lo largo de este recorrido para poder culminar mi tesis. Gracias por creer en mí y darme la confianza para poder lograr todas mi ideas. Esta tesis será una pilar para la construcción de nuevos y grandes proyectos juntos.

A mi comité de tesis: el asesor de tesis Dr. Anatoly Khomenko por darme la oportunidad de ser parte de su grupo de trabajo, por brindarme asesoría, su tiempo y paciencia para poder realizar este trabajo. A los doctores Raúl Rangel, Israel Rocha, Rafael Salas y Evgeny Kuzin, por su tiempo dedicado, interés y las valiosas observaciones de cada uno que hicieron mejor este trabajo.

Al Dr. Carlos Torres, por invitarme a colaborar con él y su grupo de trabajo. Gracias por la confianza brindada y su amistad.

Al Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, por darme la oportunidad de ser parte de su comunidad estudiantil. A cada uno de mis profesores en el posgrado de Óptica, quienes me brindaron una excelente educación y formación para mi desarrollo.

Al personal técnico y administrativo del posgrado, quienes me apoyaron con cualquier cosa que necesitara y que hicieron mi estancia más grata.

A todos mis amigos del posgrado y CICESE, pero en especial a mi mejor amigo Gibraham, con quien compartí momentos muy bonitos durante todo el doctorado. Además de Joss y Ricardo, por su gran ayuda y amistad durante mi estancia en Francia.

Al CONACyT, por la beca otorgada para la realización de mis estudios de Doctorado.

Tabla de contenido

Página

Resu	men e	n español	ii		
Resu	men e	n inglés	iii		
Dedi	catoria	l	iv		
Agra	decimi	entos	v		
Lista	de fig	uras	viii		
Lista	de tab	plas	xii		
1.	Introd	ducción	1		
	1.1.	La plasmónica y sus aplicaciones	1		
	1.2.	Antecedentes del grupo	5		
	1.3.	Objetivo principal de la Tesis	6		
		1.3.1. Objetivos específicos	6		
	1.4.	Estructura de la tesis	6		
2.	Fund	amentos Teóricos	8		
	2.1.	Soluciones a las ecuaciones de Maxwell	8		
	2.2.	Función Dieléctrica de Metales	10		
	2.3.	Aproximación cuasiestática para esferas metálicas	12		
	2.4.	Métodos numéricos	17		
	2.5.	Síntesis y fabricación de nanopartículas	19		
	2.6.	Respuesta óptica no lineal de nanopartículas metálicas	19		
		2.6.1. Coeficientes no lineales	20		
		2.6.2. Generación armónica	23		
		2.6.3. Generación de segundo armónico	24		
	2.7.	Efectos térmicos en nanopartículas	27		
3.	Metodología Experimental 30				
	3.1.	Fabricación de rejillas en Si mediante fotolitografía	30		
	3.2.	Pasos del proceso de fotolitografía realizados en la fabricación de las muestras .	31		
		3.2.1. Limpieza y corte de la oblea	31		
		3.2.2. Depósito del fijador en el substrato	31		
		3.2.3. Depósito de la fotorresina en el substrato	32		
		3.2.4. Grabación del patrón	32		
		3.2.5. Revelado	32		
		3.2.6. Corrosión química	33		
		3.2.7. Eliminación de la fotorresina	36		
	3.3.	Depósito de nanopartículas en las rejillas	36		
	3.4.	Arregio experimental para la detección de GSA	39		
	3.5.	Arregio experimental para la investigación de GSA en coloides	40		
	3.6.	Adquisición de datos en experimentos con GSA	41		

	3.7.	Arreglo experimental para la investigación de la no linealidad de tercer orden conresolución en el tiempo3.7.1.Técnica del barrido en z (z-scan)	42 43
4.	Resu	Iltados	56
	4.1.	Resultados de la investigación de GSA en coloides	56
	4.2.	GSA por una placa lisa de silicio	58
	4.3.	GSA por una rejilla de silicio	59
		4.3.1. GSA por nanobarras depositados en una rejilla de silicio	61
	4.4.	GSA por nanobarras de oro en un substrato plano de silicio	64
	4.5.	Rejilla de silicio con canales llenos de películas de oro	67
	4.6.	Investigación de efecto termo-óptico en suspensiones acuosas de nanobarras de	
		oro	69
5.	Cond	clusiones	80
L	ista de re	ferencias bibliográficas	83
Α	. Apér	ndice	89
	A.1.	Parámetros usados en la fabricación de rejillas de silicio por litografía	89
	A.2.	Programa utilizado para promediar los datos obtenidos para la GSA	91

Figura

Lista de figuras

1. Esquema del modo dipolar para una partícula esférica al aplicarle un campo externo E_{ext} . Las líneas producidas por la resonancia del plasmón son indicadas en la partícula como líneas discontinuas. En la parte inferior (B): esquema para los modos longitudinal	10
y transversal de una nanobarra. Así como un ejemplo de su respectiva gráfica espectral de la extinción para cada partícula.	10
 (a) Imagen de las nanobarras de oro utilizadas en esta tesis tomada en un microsco- pio electrónico de transmisión. (b) Espectros de absorción de nanobarras de oro con diámetros en el rango de 550 - 1400 nm (Ambas imágenes tomadas de la página de Sigma-Aldrich). 	17
3. Intensidad de la GSA en su componente "p" de color azul y "s" de color rojo como función del ángulo de polarización de la luz de bombeo para diferentes nanopartículas con radio (a), (e) R= 10 nm; (b),(f) R=100 nm; (c),(g) R=150 nm; (d),(h) R=200 nm. La longitud de bombeo para (a)-(d) de $\lambda = 800$ nm y para (e)-(h) de $\lambda = 780$ nm (Capretti et al., 2014a)	26
4. Intensidad de la GSA en su componente "s" en función del ángulo de polarización de la luz de bombeo para diferentes nanopartículas con radio R= 80 nm (color verde), R=120nm (color rojo), R=140 nm (color negro), R =150 nm (color azul). Con una longitud de bombeo de $\lambda = 780$ nm. (Capretti et al., 2014b)	26
5. Intensidad de la GSA en su componente "p" como función del ángulo de la polarización de la luz de bombeo para diferentes nanopartículas con radio (a), (e) R= 40 nm; (b),(f) R=50 nm; (c), (g) R=75 nm; (d), (h) R =100nm. La longitud de bombeo para (a)-(d) es de 800 nm y para (e)-(h) de 840nm.(Capretti et al., 2014a)	27
6. Arreglo interferómetrico para grabar rejillas sobre las muestras.	33
7. Rejillas de silicio con perfil periódico de superficie. (a) Fotografía de las rejillas fabri- cadas, (b) esquema de una muestra grabada, (c) y (d) imágenes obtenidas con el microscopio de barrido electrónico de las rejillas en superficies de silicio con diferentes amplificaciones.	34
8. Las imágenes del SEM. (a), (b) y (c) Las rejillas del perfil de superficie de silicio con diferente amplificación de las imágenes; (d) La imagen de un corte transversal de la oblea de silicio con la película de fotorresina la rejilla después de haber sido revelada, por lo que los escalones mostrados son del material de la fotorresina antes de haber sido realizado el proceso de etching.	35
9. Imagen del microscopio electrónico del corte transversal de la muestra después del etching mostrando una depresión en el material de 208 nm, tomando como referencia la superficie inicial donde se hizo el deposito de la fotorresina.	36
10. (a) Imagen de las nanobarras por TEM (imagen tomada de la página internet de la compañía Sigma-Aldrich); (b) una fotografía de las cubetas usadas en nuestras experimentas con nanobarras de oro.	37

viii

enes tomadas del SEM de las rejillas después del depósito de nanobarras de oro. Iema del arreglo experimental para la detección de GSA en nanobarras de oro e un sustrato de silicio con un perfil periódico	38 39 41
ema del arreglo experimental para la detección de GSA en nanobarras de oro e un sustrato de silicio con un perfil periódico	39 41
iema de los órdenes difractados del armónico fundamental y segundo iema del arreglo experimental para el estudio de GSA por nanopartículas en sus- ión	41
iema del arreglo experimental para el estudio de GSA por nanopartículas en sus- ión	
	42
iema del arreglo experimental de la técnica Z-scan cerrado	44
ema del arreglo experimental de la técnica z-scan abierto.	44
arrollo de la técnica z-scan, para el caso de un material con un índice de refracción neal positivo (valle-pico)	45
a de transmitancia z-scan abierto para el caso de absorción saturable (línea azul) a absorción de dos fotones (línea roja)	46
epresentación del cortador de pulsos para modular el tren de pulsos. (b) Esquema arreglo experimenta con el disco en el camino óptico del tren de pulsos, L_3 y L_4 entes. (c) Modulación del tren pulsos.	53
tión escalón ideal para la modulación del tren de pulsos (en negro). Oscilograma ren de pulsos para medir el tiempo en que el haz láser pasa totalmente a través hopper (t_{ch}). En el caso mostrado t_{ch} = 20 μs	53
Representación del disco para modular el tren de pulsos. (b) Esquema del arreglo rimental con el disco en el camino óptico de del tren de pulsos, L_3 y L_4 lentes. (c) ulación del tren de pulsos (Rojas-Santana, 2014)	54
iema del programa para el control de posición de la muestra y captura de datos en rimentos de z-scan.	55
al de segundo armónico como función de la potencia de entrada de la forma log- para coloides de nanobarras de oro. Los puntos de color azul son los datos corres- lientes a polarización "p" y los de color rojo correspondientes a la polarización "s" luz incidente. En el ajuste de los datos (línea negra) se obtuvo una pendiente de ximadamente 1.9.	57
paración de los datos experimentales de la dependencia de la GSA respecto la rización de la luz de bombeo obtenidos con un analizador de polarización con eje ansmisión paralelo a dirección "s" (rojo) y el eje"p" (azul).	58
cción de una rejilla dependiente de su longitud de onda	60
al del GSA como función de la potencia promedio del haz de bombeo para la stra de silicio con nanobarras en su superficie periódica. Los puntos azules son los s correspondientes a polarización "p" y los rojos correspondientes a la polarización el haz de bombeo.	62
ie ie in a se iere hiere hiere i iere hiere hier	5n.ama del arreglo experimental de la técnica Z-scan cerrado.ama del arreglo experimental de la técnica z-scan abierto.rrollo de la técnica z-scan, para el caso de un material con un índice de refraccióneal positivo (valle-pico).a de transmitancia z-scan abierto para el caso de absorción saturable (línea azul)a absorción de dos fotones (línea roja).a absorción del cortador de pulsos para modular el tren de pulsos. (b) Esquemareglo experimenta con el disco en el camino óptico del tren de pulsos, L ₃ y L ₄ ntes. (c) Modulación del tren pulsos.ón escalón ideal para la modulación del tren de pulsos (en negro). Oscilogramaen de pulsos para medir el tiempo en que el haz láser pasa totalmente a travésioper (t _{ch}). En el caso mostrado t _{ch} = 20 μs.apresentación del disco para modular el tren de pulsos. (b) Esquema del arregloimental con el disco en el camino óptico de del tren de pulsos, L ₃ y L ₄ lentes. (c)lación del tren de pulsos (Rojas-Santana, 2014).ema del programa para el control de posición de la muestra y captura de datos enimentos de z-scan.de segundo armónico como función de la potencia de entrada de la forma log- ara coloides de nanobarras de oro. Los puntos de color azul son los datos corres- entes a polarización "p" y los de color rojo correspondientes a la polarización esaración de los datos experimentales de la dependencia de la GSA respecto la zación de la luz de bombeo obtenidos con un analizador de polarización con eje nsmisión paralelo a dirección "s" (rojo) y el eje"p" (azul).cción de una rejilla dependiente de su longitud de onda.de los GAcomo función de la potencia promedio del haz de b

28.	Dependencia de la intensidad de SA respecto la polarización del haz de bombeo: (a) datos experimentales obtenidos con un analizador de polarización con eje de transmisión paralelo a s , (b) datos experimentales para polarización p en el analizador, (c) señales s y p graficados en la misma escala para su comparación.	63
29.	Señal de GSA con respecto la señal del haz bombeo en una placa de Si con nanoba- rras de Au. Los puntos color azul son los datos correspondientes a la polarización <i>p</i> y los de color rojo correspondientes a la polarización <i>s</i> incidente.	65
30.	Señal de la GSA como función de la polarización del haz de bombeo. Datos experi- mentales obtenidos con un analizador de polarización con eje de transmisión paralelo a la dirección <i>s</i> (rojo), datos experimentales para polarización <i>p</i> (azul)	66
31.	Imagen de una rejilla de silicio fabricada con canales de oro, observada a través del SEM.	67
32.	Señal de GSA en coloides de nanobarras de oro de la forma log-log. Los puntos de color azul son los datos correspondientes a polarización "p"	68
33.	Dependencia de la GSA en función de la polarización de bombeo para tiras de oro en superficie de la rejilla de silicio.	68
34.	Espectro del láser utilizado para las mediciones del z-scan, centrado a una longitud de onda de 815 nm.	70
35.	Traza de autocorrelación para los pulsos del láser de femtosegundos del laboratorio (a) curva experimental y (b) curva teórica obtenida mediante un ajuste por mínimos cuadrados δ S=0.03	71
36.	Espectro de absorción para 3 concentraciones diferentes de nanobarras de oro en suspensión: azul: 5×10^{11} , verde: 2.5×10^{11} y negro: $1.25 \times 10^{11} \ 1/cm^3 \ \dots \ \dots$	72
37.	Esquema del arreglo experimental de la técnica Z-scan	73
38.	Transmitancia normalizada del canal para el modo cerrado de la muestra de nanoba- rras en agua con una concentración de 2.5 x 10 ¹¹ 1/cm ³ y una potencia promedio del láser de 160 nW.	74
39.	Diferencia entre valle-pico a lo largo del tiempo (8 ms) para diferentes potencias pro- media P_0 incidentes. Línea rosa: P_0 = 260 mW, línea celeste, P_0 =160mW, línea roja, P_0 = 80 mW, línea verde, P_0 = 40 mW y en azul la curva teórica calculada para una potencia promedio de P0= 100mW.	76
40.	Diferencia entre valle-pico a lo largo del tiempo (8 ms) para las diferentes potencias P_0 de la figura 39 pero con sus datos normalizados para 100 ms como 100 Sp-v (t) / P_0 , donde P_0 está en la escala de mW.	77
41.	Incremento de temperatura calculado para una muestra con una concentración de 5 \times 10 ¹¹ 1/cm ³ y una potencia de 260 mW.	78
42.	Traza de <i>z-scan</i> abierto para una muestra con una concentración de $5 \times 10^{11} \ 1/cm^3$ y una potencia de 260 mW.	78

43.	Traza de z-scan abierto en función del tiempo para una muestra con una concentración	
	de 5 $ imes$ 10 ¹¹ 1/cm ³ y una potencia de 260 mW	79

Lista de tablas

Tabla

1.	Valores de las señales medidas de la generación de segundo armónico para los caso de polarización p y s para diferentes muestras.	69
2.	Parámetros usados y características medidas de la rejillas en silicio fabricadas por litografía.	90

Capítulo 1. Introducción

1.1. La plasmónica y sus aplicaciones

Las propiedades ópticas de los metales nobles tales como el oro y la plata se rigen principalmente por las oscilaciones coherentes de los electrones de la banda de conducción, conocidos como plasmones (Pelton et al., 2008; Atwater, 2007). Estas oscilaciones pueden ser catalogadas de acuerdo a las condiciones en que ocurren (Maier, 2007). Las superficies metálicas extendidas dan lugar a plasmones polaritones de superficie (SPP, por sus siglas en inglés), los cuales son ondas electromagnéticas de superficie propagándose en la interfaz metal-dieléctrica donde las oscilaciones de la densidad de carga longitudinal se propagan a lo largo de la interfaz como ondas de polarización del medio y decaen exponencialmente dentro del metal y en el espacio lejano a la interfaz. Existen dos modos de propagación de las ondas: el modo transversal magnético (TM) y el modo transversal eléctrico (TE). Las condiciones de frontera entre un metal y un dieléctrico permiten solamente que los modos TM puedan excitar los plasmones de superficie. La luz no puede ser acoplada directamente a los plasmones debido a que los vectores de onda en el plano nunca son empatados. El empatamiento de fase puede ser logrado mediante modificaciones locales en la superficie usando una rejilla de difracción o acoplando la luz a través de un prisma de índice de refracción alto. Cuando las oscilaciones del plasma están confinadas en las tres dimensiones espaciales, como en materiales metálicos nanoestructurados o nanopartículas metálicas, el modo de oscilación es llamado plasmón de superficie localizado (LSP, por sus siglas en inglés), cuyas resonancias dependen del tamaño, material y forma de la partícula; así como del medio en el que se encuentra embebido (Maier, 2007). Los LSP pueden causar un aumento considerable en procesos de esparcimiento, absorción y confinamiento de la luz en dimensiones de orden nanométrico, resultado del aumento del campo electromagnético local en la vecindad de la nanopartícula (Kohlgraf-Owens et al., 2008).

Se le llama plasmónica al área de la ciencia dedicada a estudiar la generación, el control, la manipulación y la transmisión de estas excitaciones en nanoestructuras metálicas o semiconductores. En las últimas dos décadas ésta ha sido de mucho interés debido a las posibles aplicaciones en campos tan diversos, por ejemplo, en medicina, telecomunicaciones, química, energías alternas renovables, industria para el desarrollo e innovación de productos como: pinturas, perfumes, alimentos, entre otras.(Wang *et al.*, 2004; Lal *et al.*, 2007).

El presente trabajo de tesis de doctorado está dedicado a la investigación del efecto termo-óptico

y los efectos no lineales provocados por las excitaciones plasmónicas en nanoestructuras fabricadas en un semiconductor y en nanopartículas de oro, así como sus posibles aplicaciones.

La respuesta de un material al aplicarle un campo óptico depende de manera no lineal de la intensidad del mismo campo óptico, razón por la que son conocidos como efectos ópticos no lineales. Los efectos de segundo y tercer orden son los más importantes para las aplicaciones. La respuesta del segundo orden da origen a efectos de mezclado de ondas que llevan a una conversión de frecuencia. El ejemplo más común es la generación de segundo armónico (GSA, por sus siglas en español), donde la frecuencia incidente (ω) es convertida en su segundo armónico (2 ω) (Boyd, 2003). Nuevas frecuencias se pueden originar también de las no linealidades del tercer orden. Sin embargo, el efecto de tercer orden con mayor interés es la modificación no lineal en el índice de refracción debido a una respuesta del tercer orden conocido como el efecto Kerr óptico, permitiendo conmutación óptica y/o la modulación de la luz (Sutherland, 2003). Combinando las no linealidades Kerr con cavidades ópticas u otros sistemas de retroalimentación es posible obtener biestabilidad óptica, que puede ser usada para el desarrollo de dispositivos ópticos ultrarrápidos. Por otro lado, los efectos de difracción y no linealidad pueden equilibrarse uno al otro dando origen a solitones espaciales ópticos (Kauranen y Zayats, 2012).

Los efectos no lineales pueden ser mejorados en gran medida gracias a las resonancias plasmónicas donde los campos ópticos pueden ser notablemente aumentados y confinados en las nanopartículas.

Además, existe una mayor absorción de la luz cuando ésta está a la frecuencia de la resonancia plasmónica de las nanopartículas dando lugar a la generación de calor significativo en volúmenes muy pequeños, con dimensiones nanométricas. Estos efectos térmicos y no lineales son la base para el desarrollo de aplicaciones únicas en el área de la plasmónica. Por ejemplo, la capacidad de las nanopartículas de confinar la luz se utiliza en microscopía de campo cercano con una resolución que excede el límite de difracción (Hillenbrand *et al.*, 2003; Kalkbrenner *et al.*, 2005; Novotny y Hecht, 2012). La generación de calor por nanopartículas localizadas se emplea en medicina para la destrucción selectiva de células patógenas sin dañar el tejido de alrededor (Kitz *et al.*, 2011; O'Neal *et al.*, 2004; Willets y Van Duyne, 2007), así como en fármacos de acción selectiva en el organismo del paciente (Bhumkar *et al.*, 2007). Además, las nanopartículas metálicas son ampliamente utilizadas para el diagnóstico de cáncer y otras enfermedades (Agarwal *et al.*, 2007; Pérez-Juste *et al.*,

2005). Otro ejemplo es el aumento de la señal en microscopía Raman, técnica conocida como espectroscopía SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy), la cual consiste en colocar moléculas sobre superficies metálicas nanoestructuradas permitiendo una mayor detección de éstas debido a los campos locales asociados con las excitación de la resonancia del plasmón en las nanopartículas e intensificando la señal de esparcimiento de Raman (Stiles *et al.*, 2008). En telecomunicaciones, el uso de nanopartículas metálicas en fotodetectores y antenas plasmónicas permite reducir el tamaño del área sensible del dispositivo, superando el límite de difracción e incrementando su funcionamiento sin perder la eficiencia de detección de la luz (Pelton y Bryant, 2013). El número de aplicaciones potenciales del uso de las nanopartículas metálicas en diferentes áreas se sigue incrementando día a día.

El calentamiento local causado por la absorción de la luz por las nanopartículas metálicas puede emplearse también para estimular reacciones químicas y en procesos de deposición química de vapor (Adleman *et al.*, 2009; Boyd, 2003). En el primer caso, el calentamiento local del líquido genera el vapor que estimula la reacción química; mientras que en el segundo caso, el calentamiento local causa la descomposición de vapores y el depósito de materiales sólidos sobre un substrato.

Las nanopartículas que absorben la luz a la frecuencia plasmónica pueden alcanzar temperaturas locales muy por encima del punto de ebullición, y de tal manera, generar vapores sin calentar todo el volumen del líquido por encima de la temperatura de ebullición. Una aplicación útil de este fenómeno es en energías alternas renovables para mejorar la eficiencia de conversión de la energía solar a eléctrica (Taylor *et al.*, 2011). Los llamados nanolíquidos desarrollados para este propósito son suspensiones de nanopartículas metálicas con gran resistencia a la luz solar que fácilmente pueden pasar a través de bombas y tuberías (Neumann *et al.*, 2012; Kitz *et al.*, 2011; Fang *et al.*, 2013).

Como se mencionó anteriormente, las propiedades ópticas de las nanopartículas son especialmente atractivas para una extensa variedad de aplicaciones cuando la frecuencia de la luz corresponde a la frecuencia de resonancia plasmónica, la cual depende de las características de las nanopartículas y los materiales circundantes. En particular, la frecuencia del modo plasmónico longitudinal de una nanopartículas en forma de barra o también llamado *rod* en inglés depende fuertemente de la relación entre su longitud y el diámetro de la partícula; mientras que la frecuencia del modo transversal se mantiene prácticamente sin cambios (Link *et al.*, 1999; Nehl y Hafner, 2008). Usando la relación de aspecto como parámetro de control, la longitud de onda que corresponde al modo plasmónico longitudinal de nanobarras de oro puede ser fácilmente ajustada a cualquier valor en el rango de 550-2000 nm (Huang *et al.*, 2009; Pérez-Juste *et al.*, 2005). Es así que la tecnología de la fabricación bien desarrollada y la disponibilidad comercial hace que las nanopartículas de oro en forma de barras sean muy atractivas para emplearlas en diferentes aplicaciones, dado que las nanobarras de oro pueden ser fabricadas con características optimizadas para ser usadas a cualquier longitud de onda particular en un rango espectral amplio. A pesar de que en los últimos años fue realizada una intensa búsqueda de nuevos materiales con el objetivo de obtener una combinación óptima entre el aumento del campo local y las pérdidas parásitas de la luz (de Abajo, 2013; Naik *et al.*, 2013; Guler *et al.*, 2012), las nanopartículas de oro todavía tienen un potencial mayor que otros materiales para un gran número de aplicaciones.

Es importante recalcar que las excitaciones plasmónicas pueden ser extremadamente sensibles a las propiedades dieléctricas del metal y del medio envolvente, por lo que una modificación en el índice de refracción del metal es resultado de modificaciones significativas de la resonancia plasmónica. En óptica no lineal, esta sensibilidad extraordinaria puede ser explotada para controlar la luz con luz, usando haces de control para inducir un cambio no lineal en las propiedades dieléctricas en uno de los materiales, modificando de este modo las resonancias del plasmón y la propagación de un haz. Además, las excitaciones plasmónicas pueden tener una respuesta casi instantánea, en pocos femtosegundos, permitiendo procesos ultrarrápidos de señales ópticas. Los efectos no lineales en la plasmónica pueden conducir a varias funciones nanofotónicas muy interesantes.

El proceso de GSA en nanopartículas metálicas es muy sensible al medio en que se encuentre embebido. En particular, si una nanopartícula se encuentra sobre una superficie de un material dieléctrico o semiconductor, la GSA dependerá de las condiciones de la superficie, por ejemplo, la presencia de óxidos o contaminación. Esto permite generar segundo armónico en nanopartículas metálicas para un control de calidad de superficies en escala nanométrica (Gramotnev y Bozhevolnyi, 2010; Hutter y Fendler, 2004; Lee *et al.*, 2009). Uno de los métodos más usados y simples para la fabricación de nanopartículas metálicas es el método de Turkevich (Enustun y Turkevich, 1963) dando como resultado una suspensión coloidal de nanopartículas. Secando la suspensión en una superficie, las nanopartículas pueden ser distribuidas en un área grande del substrato, siendo ésta una alternativa sencilla y barata a la litografía electrónica para el control de superficie en la fabricación de nanoestructuras para la GSA. Un haz de luz puede ser enfocado con un diámetro del orden de micrómetros para generar segundo armónico; sin embargo, la eficiencia de la GSA en este caso es bastante débil debido a distribuciones aleatorias de nanopartículas en la superficie, dando como resultado una contribución incoherente de cada nanopartícula en la señal de SA.

1.2. Antecedentes del grupo

Previo a este trabajo, en nuestro grupo de trabajo, se realizaron dos proyectos de tesis de maestría cuyos resultados obtenidos en dichos proyectos se utilizaron para la planeación y realización del presente proyecto de doctorado. En particular, se llevó a cabo un estudio teórico-numérico de la GSA en nanopartículas de oro distribuidas aleatoriamente en una superficie con perfil periódico (Verdugo-Gutiérrez, 2014). En este caso, el aumento de la intensidad de segundo armónico se logra debido a un empatamiento de fase en una cierta dirección definida por la periodicidad del substrato. Los programas desarrollados permitieron calcular las distribuciones tridimensionales de las intensidades de segundo armónico para diferentes densidades y distribuciones de nanopartículas en el substrato. Además, se calcularon las dependencias de la intensidad de GSA en función al número de nanopartículas, en una cierta dirección, con diferentes distribuciones de nanopartículas en el substrato. Los resultados numéricos demostraron que el depósito de nanopartículas un substrato con una superficie periódica permite aumentar la señal de GSA. La verificación experimental de estos resultados es uno de los objetivos de este trabajo, el cual requirió la fabricación de las muestras adecuadas, el desarrollo de la metodología experimental y la realización de las mediciones. En nuestro grupo de trabajo la investigación experimental de la GSA se llevó a cabo por primera vez en presente trabajo. Se muestra experimentalmente que la eficiencia de GSA puede ser incrementada notablemente si las nanopartículas metálicas son depositadas en un substrato con una estructura periódica de superficie, ocasionando una difracción cuasi-coherente en las direcciones definidas por el período de la superficie.

En la tesis de maestría de Rojas-Santana (2014) se desarrolló un arreglo experimental totalmente automatizado para la investigación de la no linealidad óptica de tercer orden por el método conocido como z-scan con resolución en tiempo. Este método permitió monitorear la evolución temporal de la señal de z-scan mediante la modulación del tren de pulsos de un láser de Titanio-zafiro, y de tal manera, separando los efectos lentos, como lo son los efecto térmicos, y los efectos rápidos, por ejemplo, efectos no lineales electrónicos. Utilizando este método, se investigó la no linealidad de tercer orden en suspensiones de nanopartículas esféricas de oro recubiertas con SiO_2 y un polímero, fabricadas en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología, UNAM por el grupo del Dr. A. Simakov. La parte experimental del trabajo se enfocó principalmente en la medición del efecto Kerr, discriminando la contribución del efecto termo-óptico. Por este motivo, las mediciones se realizaron sólo en la etapa inicial de la evolución temporal de la señal de z-scan, cuando la contribución del efecto termo-óptico crece linealmente con el tiempo. En el presente trabajo de doctorado se utilizó el arreglo experimental desarrollado en el proyecto de maestría de Rojas-Santana (2014) con la meta principal de demostrar experimentalmente que el efecto termo-óptico puede servir como una herramienta para la investigación y la caracterización de nanolíquidos, en este caso en suspensiones de nanopartículas en forma de barras para el desarrollo de aplicaciones en las áreas de energías alternas y catálisis por fotoestimulación. (Verdugo-Gutiérrez, 2014).

1.3. Objetivo principal de la Tesis

El objetivo de esta tesis es la investigación de los efectos no lineales de segundo y tercer orden de nanobarras de oro en suspensiones acuosas, así como los efectos de la generación de segundo armónico por las nanobarras de oro sobre superficies de silicio con perfil periódico.

1.3.1. Objetivos específicos

- La investigación de los efectos del índice de refracción no lineal, la absorción no lineal y el efecto termo-óptico en suspensiones acuosas con nanobarras de oro.

- La investigación de la generación de segundo armónico de nanobarras en suspensiones acuosas, en particular, la dependencia de la intensidad y el estado de polarización del segundo armónico en función de la polarización de la luz de bombeo.

- La fabricación de las muestras de silicio con un perfil periódico de superficie por el método de fotolitografía.

- La investigación de la generación de segundo armónico por nanopartículas de oro sobre superficies de silicio.

1.4. Estructura de la tesis

En este primer capítulo se introduce el tema proporcionando una mejor comprensión a la investigación realizada, mencionando la importancia de ésta, algunos antecedentes y trabajos previos, así como una breve explicación de los conceptos básicos, la hipótesis de la tesis y sus objetivos específicos.

En el capítulo 2 se describen los fundamentos teóricos empleados para la comprensión de los fenómenos ocurridos a lo largo de esta tesis.

En el capítulo 3 se explica la metodología experimental empleada para lograr los objetivos de esta tesis.

En el capítulo 4 se describen los resultados obtenidos en esta investigación y una breve discusión de los mismos.

Finalmente, en el Capítulo 5 se discute las conclusiones obtenidas a partir de la teoría y los resultados obtenidos en este trabajo de investigación.

Capítulo 2. Fundamentos Teóricos

Este capítulo está dedicado a los fundamentos teóricos necesarios para la comprensión de los fenómenos investigados. En realidad, no hay una teoría que defina exactamente el comportamiento general de las muestras propuestas: rejillas bidimensionales con nanobarras extraídas de coloides sobre una superficie periódica, por lo que se explicarán los conceptos fundamentales de los fenómenos ocurridos por etapas, es decir, los fundamentos principales de la óptica no lineal y plasmónica, así como las teorías propuestas para el estudio de la no linealidad en nanopartículas y nanoestructuras para su comprensión.

Las nanopartículas metálicas pueden considerarse demasiado grandes para permitir que sus propiedades sean calculadas usando un modelo cuántico; por lo que una descripción clásica y macroscópica será suficiente para una correcta e intuitiva comprensión de las excitaciones del plasmón en nanopartículas metálicas, inclusive para nanopartículas con dimensiones muy pequeñas de unos cuantos nanómetros. Clásicamente, la respuesta plasmónica es descrita como una polarización local de la partícula metálica provocada por campos externos. Una vez que la respuesta dieléctrica macroscópica del metal es conocida, puede ser usada junto con las leyes de Maxwell para determinar los modos del plasmón y la respuesta óptica de las nanopartículas metálicas. En la plasmónica, la palabra "modo" es usada para referirse a la resonancia del plasmón en la nanopartícula metálica. Los modelos clásicos están basados en las soluciones a las ecuaciones de Maxwell sujetos a condiciones de frontera.

2.1. Soluciones a las ecuaciones de Maxwell

Una descripción clásica de la interacción de la luz con las nanopartículas metálicas inicia con las soluciones a las ecuaciones de Maxwell. En unidades gaussianas, estas ecuaciones son (Saleh y Teich, 1991):

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho,\tag{1}$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},\tag{2}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \tag{3}$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t},\tag{4}$$

donde ρ es la densidad de carga libre, **J** es la densidad de corriente de portadores libres, y *c* es la velocidad de la luz. El desplazamiento eléctrico **D** está relacionado con el campo eléctrico total **E**, el cual incluye los campos de polarización de los materiales, a través de una relación constitutiva. Para un material isotrópico, esta relación es simplemente:

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E},\tag{5}$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del material. Una relación similar conecta la inducción magnética **B** y el campo magnético **H** de la siguiente manera: **B** = μ **H**. A frecuencias ópticas, todos los materiales de origen natural son no magnéticos, por lo que la permeabilidad magnética es $\mu = 1$.

Las ecuaciones de Maxwell se pueden combinar en una sola ecuación:

$$\nabla^2 E - \nabla (\nabla \cdot \mathbf{E}) = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}.$$
 (6)

En ausencia de cualquier fuente, la divergencia del campo eléctrico es nula, obteniendo la siguiente ecuación de onda:

$$\nabla^2 E = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2}.$$
(7)

En cualquier límite o frontera entre dos medios ópticos uniformes dieléctricos, las componentes normales de **D** y **B**, así como las componentes tangenciales de **E** y **H** tienen que ser continuas. Determinando la respuesta de un objeto a una onda electromagnética aplicada es necesario resolver la ecuación de onda de acuerdo a las condiciones de fronteras dadas.

Cualquier solución puede ser escrita como una superposición de ondas planas monocromáticas de la forma $\mathbf{E} = Re[\mathbf{E}(\omega)\exp(i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t))]$. Para tal onda plana se puede determinar inmediatamente la relación de dispersión, que relaciona al vector de onda \mathbf{k} y la frecuencia ω :

$$\mathbf{k}^2 = \frac{\epsilon \,\omega^2}{c^2}.\tag{8}$$

Esta relación de dispersión rige la configuración de las soluciones a la ecuación de onda y determina cómo las ondas empatan en las interfaces. Las ondas son propagantes si $\epsilon > 0$ y son evanescentes si $\epsilon < 0$. Las ondas pueden ser transmitidas en un medio si $\epsilon_{med} > 0$, y son reflejadas en la interfaz si $\epsilon_{med} < 0$. Para ondas planas, de la ecuación (1a), se obtiene que $\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0$, por lo que la dirección de polarización es perpendicular a la dirección de propagación. De la ecuación (1b), $\mathbf{B} = (c/\omega)(\mathbf{k} \times \mathbf{E})$; entonces, **B**,**E** y **k** son mutuamente ortogonales, además $|\mathbf{B}| = \sqrt{\omega/\epsilon} |\mathbf{E}|$.

En la ecuación (2), ϵ ha sido escrito como una constante, lo cual implica que el desplazamiento eléctrico responde instantáneamente al campo eléctrico aplicado. Todos los materiales tienen una respuesta finita en el tiempo, sin embargo se pueden escribir las soluciones de las ecuaciones de Maxwell como una superposición de ondas monocromáticas. En este caso, ϵ es tomado como una función de la frecuencia ω :

$$\mathbf{D}(\omega) = \epsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega). \tag{9}$$

La función dieléctrica dependiente de la frecuencia provee una descripción completa de la respuesta óptica de los materiales. Por lo tanto, con el fin de desarrollar un modelo clásico para nanopartículas metálicas plasmónicas, primero se tiene que desarrollar un modelo para la función dieléctrica de metales.

2.2. Función Dieléctrica de Metales

El modelo más simple para la respuesta dieléctrica de un metal se basa en modelo para conducción eléctrica de metales conocido como el modelo de Drude o modelo de electrones libres. En él, los electrones de conducción están modelados como un gas libre y sin interacción entre ellos. Varios experimentos han mostrado que tal modelo funciona bien como una primera aproximación para muchos metales simples, particularmente a bajas frecuencias. La razón por la cual funciona es porque el modelo clásico surge de la naturaleza cuántica de los electrones en el metal. La red cristalina define un potencial periódico para los electrones, con mínimos locales en cada ion positivo de los núcleos. Para el primer orden, estos iones pueden ser considerados como fijos en su lugar. Esto significa que la función de onda para un electrón moviéndose en su posible espacio puede ser descrito como el producto de una función de una onda plana envolvente y una función periódica, conocida como la función de Bloch, que tiene la misma periodicidad que la red cristalina. El movimiento del electrón es entonces determinado por el comportamiento de las funciones de la envolvente de la onda plana. Debido a que el resultado de las funciones para las envolventes de ondas son extendidas a través de la red cristalina, cualquier electrón de conducción interactúa primeramente con el potencial promedio producido por todos los otros electrones de conducción en el sistema. Este promedio domina en todas las interacciones entre cualquier par de electrones, por lo que cada electrón de conducción puede ser tratado como un electrón sin interacción moviéndose en un potencial definido por este campo promedio. En el caso más simple, los electrones cuasi-libres difieren de los electrones verdaderamente libres únicamente en que tienen una masa efectiva diferente a la masa de los electrones libres. Para metales nobles como la plata y el oro, la masa efectiva del electrón es casi idéntica a la masa de un electrón libre.

Para un cristal en "bulto" de un metal simple se puede describir el movimiento de los electrones en la red cristalina usando el modelo clásico de los electrones libres:

$$m\frac{d^{2}x}{dt^{2}} = \frac{m}{\tau}\frac{dx}{dt} - q(E_{tot})(t),$$
(10)

donde *m* es la masa efectiva del electrón, *q* es la carga del electrón, τ es el tiempo de decaimiento teniendo en cuenta el esparcimiento del electrón, y E_{tot} es el campo eléctrico total actuando en el electrón, incluyendo cualquier campo externo e interno generado por la contribución de todos los otros electrones.

Para un campo oscilatorio que es aplicado con frecuencia ω , el desplazamiento espacial y cualquier campo inducido oscilará a la misma frecuencia ω , por lo que $E_{tot}(t) = Re[E_{tot}(\omega)exp(-i\omega t)]$ y $x(t) = Re[x(\omega)exp(-i\omega t)]$. De aquí se obtiene:

$$x(\omega) = \frac{qE_{tot}(\omega)}{m(\omega^2 + i\omega/\tau)}.$$
(11)

La polarización inducida P, derivada del desplazamiento x está dada por :

$$P(\omega) = qx(\omega)n, \tag{12}$$

donde *n* es la densidad de los electrones de conducción.

La función dieléctrica ϵ está relacionada con el desplazamiento eléctrico y la polarización de la siguiente manera:

$$D(\omega) = \epsilon(\omega)E_{tot}(\omega) \equiv \epsilon_0(\omega)E_{tot}(\omega) + 4\pi P(\omega), \tag{13}$$

donde $\epsilon_0(\omega)$ es cualquier otra respuesta dieléctrica y *P* la polarización de los electrones de conducción, obteniendo así la función dieléctrica en la base del modelo de electrones libres de Drude de la siguiente forma:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_0(\omega) - \frac{\epsilon_0(\omega)\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau},$$
(14)

donde la frecuencia del plasma es:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi q^2 n}{\epsilon_0 m}}.$$
(15)

2.3. Aproximación cuasiestática para esferas metálicas

Las partículas esféricas y pequeñas son las estructuras más simples que permiten resonancia plasmónica.

Bajo ciertas circunstancias, la respuesta óptica de estas partículas se describe usando expresiones analíticas. Sin embargo, es necesario realizar varias aproximaciones para obtener una simple descripción de la respuesta de la partícula.

A continuación, se explica uno de los métodos donde el diámetro de la partícula, a, es menor que la longitud de onda λ del campo incidente. Esta aproximación permite que los efectos de retraso sean ignorados, por lo que se le conoce como la aproximación cuasi-estática. Esto es, la variación de la fase de un campo externo a través de la partícula sea despreciable, y así, una onda plana incidente se puede aproximar por un campo constante.

Las ecuaciones de Maxwell se pueden resolver en términos de un potencial eléctrico, Φ , donde $\mathbf{E} = -\nabla \Phi$. Para un campo aplicado en la dirección *z*, el potencial aplicado es $\Phi = -Ez$, o, en coordenadas polares, $\Phi = -Ercos(\theta)$. Los potenciales dentro y fuera de la partícula metálica se pueden escribir en términos de los polinomios de Legendre $P_l(\theta)$, (Pelton *et al.*, 2008):

$$\Phi_{in}(r,\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} A_l r^l P_l(Cos(\theta)),$$
(16)

$$\Phi_{out}(r,\theta) = \sum_{l=1}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(Cos(\theta)) - ErCos(\theta),$$
(17)

para $r \ge a$, donde *a* es el radio de la partícula.

Aplicando las condiciones de frontera donde el potencial y al componente normal de **D** son continuas en r = a, se obtiene:

$$l = 0: \quad A_0 = B_0 = 0, \tag{18}$$

$$l = 1: A_1 = \frac{-3\epsilon_m E}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}, \quad B_1 = \frac{(\epsilon_p - \epsilon_m)Ea^3}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}, \tag{19}$$

$$l > 1: -\frac{\epsilon_m}{\epsilon_p} \frac{l+1}{l} = 1, \quad A_l = \frac{B_l}{a^{2l+1}}.$$
 (20)

En estas expresiones, ϵ_p es la permitividad relativa de la partícula metálica y ϵ_m es la permitividad relativa del medio circundante.

No existe el término constante l=0, ya que el término representaría una carga neta sobre la partícula. Para l = 1, existe una respuesta a cualquier frecuencia, siempre que exista un campo excitando a la partícula. Sin embargo, cuando $Re[\epsilon_p + 2\epsilon_f] = 0$, A_1 y B_1 se vuelven valores muy grandes. En ausencia de una decaimiento, (por ejemplo, $Im[\epsilon_p] = Im[\epsilon_m] = 0$), se tendrían singularidades, indicando que existe un modo que es excitado por el campo incidente. Para l > 1, la respuesta es independiente de *E*, indicando que los modos de orden mayor no se pueden excitar por un campo constante.

La nanopartícula metálica, por lo tanto, actúa como un dipolo con una frecuencia de resonancia, ω_1 . En el límite cuasiestático, el potencial de un dipolo con momento dipolar μ apuntando a lo largo de z es $\Phi = \mu z / \epsilon_m r^3$ (Jackson, 1999). En comparación con la forma de ψ para la nanopartícula metálica, se obtiene:

$$\alpha = \frac{(\epsilon_p - \epsilon_m)\epsilon_m a^3}{\epsilon_p + 2\epsilon_m},\tag{21}$$

donde $\alpha = \mu/E$ es la polarizabilidad electroestática de la partícula. Dentro de la partícula, el cam-

po eléctrico es constante, pero es reducido, en comparación con el el campo externo. El factor de reducción en el campo es:

$$FR = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}.$$
(22)

Si la esfera se encuentra en el vacío o en el aire, esto es $\epsilon_o = 1$, y la permitividad relativa del metal es aproximada por el modelo de Drude sin decaimiento entonces el factor de reducción y la polarizabilidad serían:

$$FR_{Drude} = \frac{\omega^2}{\omega^2 - \omega_1^2},\tag{23}$$

у

$$\alpha_{Drude} = \frac{-\omega_1^2 a^3}{\omega^2 - \omega_1^2}.$$
(24)

A una frecuencia $\omega = 0$, la partícula se convierte un conductor perfecto, y el factor de reducción FR = 0. Si $\omega \rightarrow \omega_1$, la respuesta se vuelve resonante. Para $0 < \omega < \omega_1$, el campo interno es mayor que el campo externo. Si $\omega > \omega_1$, el campo interno es aumentado y en fase con el campo externo. La polarización del dipolo es resonante a la frecuencia ω_1 . Se encuentra en fase con el campo debajo de ω_1 y fuera de fase por encima de la resonancia. Para una frecuencia corta ω , la polarizabilidad, α , es igual a la polarizabilidad estática, a^3 . Para una ω larga, α desaparece y no hay dipolo inducido porque la respuesta de la partícula no puede seguir el campo externo de excitación (campo forzador).

Sin embargo sólo existe una resonancia dipolar la cual puede ser excitada por una onda plana. Los campos externos de orden mayor con frentes más complejas pueden excitar resonancias de orden mayor, a una frecuencia que cumpla con:

$$(l+1)\epsilon_m = l\epsilon_p. \tag{25}$$

Para un metal, bajo el modelo de Drude, sin decaimiento, estas resonancias ocurren a la frecuencia:

$$w_l = \sqrt{l/(l + (l+1)\epsilon_m)}.$$
(26)

La frecuencia ω_l se encuentra entre límite mejor definido por ω_1 y el límite superior determinado por la frecuencia del plasmón de superficie, $\omega_p/\sqrt{\epsilon_m + 1}$. En el límite cuasiestático, ω_l es Para el caso de una partícula esférica isotrópica de radio a (menor a una longitud de onda) sumergida en un medio sujeto a un campo electromagnético externo, la polarizabilidad electrostática de la partícula está dada por (Khlebtsov, 2008):

$$\alpha = a^3 \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m},\tag{27}$$

donde ϵ_p y ϵ_m son las permitividades de la partícula y del medio, respectivamente. De la ecuación 24, se tiene que la resonancia del sistema se da cuando

$$\epsilon_m = -2\epsilon_m. \tag{28}$$

Considerando el modelo de Drude para partículas muy pequeñas ($a \ll \lambda$), la frecuencia de resonancia del plasmón (ω_m) y su correspondiente longitud de onda (λ_m) están dadas por:

$$\omega_m = \frac{\omega_p}{\sqrt{\epsilon_{ib} + 2\epsilon p}},\tag{29}$$

у

$$\lambda_m = \lambda_p \sqrt{\epsilon_{ib} + 2\epsilon_p},\tag{30}$$

donde ϵ_{ib} es la contribución de las transiciones electrónicas interbandas, ω_p y λ_p son la frecuencia y la longitud de onda del plasma, respectivamente (Licea-Rodríguez, 2014).

En el caso particular de las nanopartículas de oro con geometría esférica, la resonancia del plasmón se desplaza hacia longitudes de onda mayores y se ensancha a medida que se incrementa el diámetro de la nanopartícula. En el caso de nanopartículas de oro con geometría de barra como las que en esta tesis se estudian, se ha observado que dicha resonancia se desdobla en dos picos debido a la diferencia de tamaño entre sus ejes como se muestra en la figura 1.



Figura 1: Esquema del modo dipolar para una partícula esférica al aplicarle un campo externo E_{ext} . Las líneas producidas por la resonancia del plasmón son indicadas en la partícula como líneas discontinuas. En la parte inferior (B): esquema para los modos longitudinal y transversal de una nanobarra. Así como un ejemplo de su respectiva gráfica espectral de la extinción para cada partícula.

Este efecto se puede explicar con una aproximación cuando se considera el caso de nanopartículas cilíndricas, donde se tiene que la polarizabilidad está dada por (Khlebtsov, 2008)

$$\alpha_p = \frac{V}{4\pi} \frac{\epsilon_{nb} - \epsilon_m}{\epsilon_{nb} + (\epsilon_{nb} - \epsilon_m)L_p},\tag{31}$$

donde V es el volumen de la nanopartícula, ϵ_{nb} y ϵ_m son las permitividades de la partícula en forma de barra y del medio, respectivamente; *L* es un factor geométrico de depolarización proporcional al tamaño de los ejes *a* y *b* de la nanopartícula alargada y satisface la relación $L_s + 2L_p = 1$ y L = 1/3 para el caso de nanopartículas esféricas. De manera similar a la ecuación 27 se tiene que la resonancia para nanopartículas en forma de barras es:

$$\lambda_s^{max} = \lambda_p \sqrt{\epsilon_{ib} + (1/L_s - 1)\epsilon_m},\tag{32}$$

la cual predice el corrimiento de la resonancia hacia las longitudes de onda mayor al incrementarse la razón de los tamaños de los ejes de las nanopartículas como es mostrado en la figura 2.



Figura 2: (a) Imagen de las nanobarras de oro utilizadas en esta tesis tomada en un microscopio electrónico de transmisión. (b) Espectros de absorción de nanobarras de oro con diámetros en el rango de 550 - 1400 nm (Ambas imágenes tomadas de la página de Sigma-Aldrich).

2.4. Métodos numéricos

En la literatura, la mayoría de las soluciones analíticas para los modos del plasmón son para geometrías simples, incluyendo interfaces, cilindros, esferas y esferoides (Butet *et al.*, 2010b; Hua y Gersten, 1986; Dadap *et al.*, 2004). Sin embargo, han sido encontradas soluciones analíticas y semi-analíticas para diferentes geometrías como cubos, bordes (Voisin *et al.*, 2000; De La Cruz *et al.*, 2012) y hemisferios (Buffat y Borel, 1976). Estas teorías están basadas en modelos simples para respuestas

dieléctricas como el modelo de Drude. Obtener un resultado teórico cuantitativo requiere el uso de aproximaciones computacionales. Por otra parte, los métodos numéricos son fundamentales para una mejor comprensión de la respuesta óptica en estructuras más complicadas. Sin embargo, en esta tesis no se empleó ningún método numérico en específico debido a la complejidad del sistema, por lo que sólo se mencionarán las posibles técnicas para usar en el futuro y ser comparadas con nuestros resultados obtenidos experimentalmente.

En la actualidad, existen varios métodos numéricos desarrollados para resolver diferentes geometrías arbitrarias. Entre los más comunes y usados están: el método de dominio del tiempo para diferencias finitas, mejor conocido como FDTD por sus siglas en inglés (finite-difference time-domain) (Link et al., 2000); la aproximación discreta dipolar (DDA) (Draine y Flatau, 1994); la aproximación de la función de Green (Pelton et al., 2006; Valencia et al., 2003); el método de multipolos múltiples (MMP) (Dadap et al., 2004); técnicas de esparcimiento o scattering; aproximaciones a la matriz de transferencia (Butet et al., 2010b), expansiones de ondas planas (Chen et al., 1981), y métodos de elementos de frontera (BEM) (Lippitz et al., 2005). Todos estos métodos numéricos están basados en aproximaciones y tienen sus ventajas y desventajas dependiendo del sistema que se desee modelar. Por ejemplo, el método de expansiones de ondas planas y la matriz de transferencia, se aproximan bastante bien si es posible aproximar el campo local en funciones de expansión. Este puede ser el caso para arreglos periódicos de nanopartículas no acopladas pero no para las nanopartículas con una forma arbitraria o para arreglos de nanopartículas acopladas. El número de funciones de expansión es limitado para poder representar con una mejor exactitud a los campos de la estructura. Estas aproximaciones son más difíciles de aplicar para los siguientes casos: NP individuales de un tamaño menor que la longitud de onda, NP con geometría arbitraria, NP fuertemente acopladas y para NP espaciadas cercanamente y para estructuras con escalas de longitud múltiple. Para todos estos casos es más conveniente usar métodos en el espacio real que son más comunes de emplear directamente, obteniendo la respuesta del campo cercano y lejano para las estructuras metálicas más complicadas.

En la búsqueda de la comprensión de las propiedades de la resonancia del plasmón en partículas con forma de nanobarra y el factor que controla esta resonancia, se encontró que existen varios modelos teóricos desarrollados, como los de (Link *et al.*, 1999) y (Nehl y Hafner, 2008), en los cuales se determina la resonancia del plasmón de las nanobarras de oro de acuerdo a su tamaño, forma, polarización de excitación y el medio embebido.

Es importante mencionar que estas características ópticas lineales son determinantes para el estudio de sus propiedades no lineales.

2.5. Síntesis y fabricación de nanopartículas

La capacidad de estudiar y comprender las propiedades ópticas de los metales recae en la habilidad de fabricar nanopartículas metálicas con los tamaños y formas deseadas. La producción de las nanopartículas metálicas y nanoestructuras se puede dividir en dos tipos: el primero requiere de técnicas altamente sofisticadas de microfabricación que han sido desarrolladas en la industria de semiconductores, y el segundo requiere técnicas de síntesis y formación química (Enustun y Turkevich, 1963). Estas técnicas requeridas siguen en continuo desarrollo y en la creación de nuevas técnicas híbridas, como es el caso de esta tesis en la que se empleó la técnica de litografía óptica y síntesis química en conjunto, que se explicará en el capítulo de Metodología. Además de las técnicas presentes dentro de estas dos clasificaciones, existen otras técnicas usadas para la fabricación de nanoestructuras como por ejemplo: implantación de iones (Reyes-Esqueda *et al* 2009, Torres-Torres *et al*, 2010), electrodepósito de soluciones Sol-Gel (Trejo-Valdez *et al* 2013) y fabricación de nanopartículas por medio de ablación de metales con láseres ultracortos (Mafuné *et al.*, 2001; Compagnini *et al.*, 2002; Dolgaev *et al.*, 2002).

En el presente proyecto se utilizaron coloides de oro fabricados por la síntesis de coloides, en forma de nanobarras de 10 nm de diámetro y 40 nm de largo, con una resonancia plasmónica longitudinal a 808 nm, fabricados por la compañía Sigma-Aldrich (modelo 716820).

2.6. Respuesta óptica no lineal de nanopartículas metálicas

Hasta ahora se han considerado únicamente las propiedades ópticas lineales de las nanopartículas metálicas, esto es asumiendo que la respuesta en el campo cercano y el campo lejano es proporcional a la intensidad de la luz incidente, lo cual es válido para intensidades con las que se experimentan día a día. Sin embargo, con intensidades muy altas, la respuesta de los materiales empieza a cambiar. El aumento local de los campos asociados con excitaciones de las resonancias de los plasmones en las nanopartículas metálicas, indica que se puede alcanzar un régimen ópticamente no lineal en forma relativamente fácil, es decir, a intensidades mucho más bajas que las requeridas.

La medición de la respuesta no lineal de las nanopartículas metálicas provee información del de-

talle físico acerca de procesos dinámicos en nanopartículas. Las no linealidades, además, tienen el potencial de convertir las nanopartículas plasmónicas de estructuras pasivas a activas, permitiendo modular las señales ópticas en tiempos a escala ultrarrápida o convertir la luz de una frecuencia a otra. Estos efectos están basados en la respuesta no lineal de las mismas nanopartículas o pueden surgir a través de las interacciones entre las nanopartículas y el material circundante.

2.6.1. Coeficientes no lineales

Formalmente, las respuestas no lineales de un material pueden ser descritas en función de cómo responde el material al incidirle un campo eléctrico (Boyd, 2003). Anteriormente se mencionó la relación lineal entre el desplazamiento **D** y el campo eléctrico **E**:

$$\mathbf{D} = \epsilon E. \tag{33}$$

Para este caso, se asume que el material es isotrópico, por lo que la constante dieléctrica es escalar y la ecuación anterior puede ser escrita en términos de las magnitudes de **D** y **E**; en general, para los campos se debe usar cantidades vectoriales, y ϵ como un tensor de segundo rango.

Usando la definición $\mathbf{D} = E + P$, se puede reescribir la ecuación anterior como:

$$P = \chi E, \tag{34}$$

donde la susceptibilidad $\chi = (1 - \epsilon)$. Para intensidades altas, una respuesta no lineal corresponde a una dependencia no lineal de la polarización del medio del campo eléctrico *E*. Esta dependencia puede describirse en términos de una expansión en series de *E*:

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \dots = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \dots,$$
(35)

donde $\chi^{(1)}$ es la susceptibilidad lineal, $\chi^{(2)}$ y $\chi^{(3)}$ son conocidas como las susceptibilidades no lineales de segundo y tercer orden, respectivamente. Similarmente, $P^{(1)}$ es conocida como la polarización lineal, $P^{(2)}$ como la polarización no lineal de segundo orden y así sucesivamente. Se está asumiendo que el material es isotrópico, por lo que todas las susceptibilidades no lineales son escalares; en general, estas susceptibilidades son tensores de orden cada vez mayor. Por otra parte, se asume que la respuestas del medio son instantáneas por lo que las susceptibilidades son constantes e independientes del tiempo, sin embargo es mejor no asumir esto y reescribir la respuesta lineal en términos de la dependencia en frecuencia de la función dieléctrica compleja $\epsilon(\omega)$. La respuesta puede ser escrita en términos de la susceptibilidad $\chi^{(1)}(\omega)$ dependiente de la frecuencia compleja. Para un campo incidente como una frecuencia ω , toma la forma de:

$$P^{(1)}(\omega) = \chi^{(1)}(\omega)E(\omega). \tag{36}$$

Las respuestas con órdenes mayores pueden ser descritas de una manera similar, pero con susceptibilidades que son funciones de más de una frecuencia. Por ejemplo, la respuesta del segundo orden dependiente de la frecuencia es:

$$P^{(2)}(\omega_3) = g\chi^{(2)}(\omega_3; \omega_1, \omega_2) E(\omega_1) E(\omega_2),$$
(37)

donde el factor de degeneración (g) es igual a 2 si $\omega_1 \neq \omega_2$, y g es igual a 1 si $\omega_1 = \omega_2$. Como la polarización no lineal descrita por la ecuación anterior es proporcional al producto de los campos incidentes a frecuencias ω_1 y ω_2 , la frecuencia de esta polarización debe ser $\omega_3 = \omega_1 + \omega_2$. La polarización del material resulta en la generación de radiación a esta nueva frecuencia.

Un caso particularmente importante ocurre cuando la luz incidente tiene una sola frecuencia, esto es, cuando $\omega_1 = \omega_2 = \omega$:

$$P^{(2)}(2\omega) = \chi^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)E^2(\omega).$$
(38)

Una parte de la energía del campo incidente a la frecuencia ω es convertida en un campo de salida con el doble de frecuencia: 2ω . Este proceso es mejor conocido como generación de segundo armónico (GSA).

Un caso similar ocurre para una linealidad de tercer orden, conocido como generación de tercer armónico (GTA):

$$P^{(3)}(3\omega) = \chi^{(3)}(3\omega; \omega, \omega\omega) E^3(\omega).$$
(39)

Una respuesta diferente del tercer orden es posible por el mismo campo incidente a una sola frecuencia:

$$P^{(3)}(3\omega) = \chi^{(3)}(\omega = \omega + \omega - \omega; \omega) |E(\omega)|^2 E(\omega).$$
(40)

Esta respuesta puede ser entendida si se reescribe la polarización total: $P^{(1)}(\omega) + P^{(3)}(t) = \chi_{eff}E(\omega)$, con $\chi_{eff} = \chi^{(1)} + 3\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)|E(\omega)|^2$. Asumiendo que la absorción del medio es despreciable, χ_{eff} es puramente real, si $\chi^{(3)}$ es puramente real. La respuesta de un medio puede ser descrita en términos del índice de refracción efectivo, n_{eff} . Como en el caso de un índice refracción lineal: $n_{eff}^2 = 1 + 4\pi\chi_{eff}$, entonces:

$$n_{eff} \approx n_0 + n_2 I, \tag{41}$$

donde $I = |E(\omega)|^2$ es la intensidad del campo incidente, $n_0 = \sqrt{1 + 4\pi\chi^{(1)}}$ el índice de refracción lineal, y $n_2 = 6\pi\chi^{(3)}(\omega; \omega, \omega, -\omega)/n_0$ es el índice de refracción no lineal. Esta respuesta puede describir a un material cuyo índice de refracción depende de la intensidad de la luz incidente. Este fenómeno es conocido como refracción no lineal o efecto Kerr óptico.

El índice de refracción no lineal n_2 está a su vez directamente relacionado con la parte real de la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ mediante:

$$n_2 = \frac{3}{4\epsilon_0 n_0^2 c} Re\{\chi^{(3)}\}.$$
(42)

La parte imaginaria de $\chi^{(3)}$, de manera similar, describe el coeficiente de absorción que depende también de la intensidad de la luz incidente en el material:

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I, \tag{43}$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal del material y β es el coeficiente de absorción no lineal del material. Este coeficiente, β , está relacionado a su vez con la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal de tercer orden $\chi^{(3)}$ mediante:

$$\beta = \frac{3\pi}{\lambda\epsilon_0 n_0^2 c} Im\{\chi^{(3)}\},\tag{44}$$

donde λ es la longitud de onda del la luz incidente.

El signo de la parte imaginaria de la susceptibilidad no lineal distingue si se tiene un efecto de absorción saturable, en el cual la absorción decrece si la intensidad del haz incidente se incrementa; o de una absorción de dos fotones o absorción saturable inversa, en la cual la absorción crece si

la intensidad del haz incidente crece también. En general la luz incidente altamente intensa a una sola frecuencia puede inducir cambios en la absorción de la misma luz incidente y, al mismo tiempo, generar una segunda frecuencia.

Cuando las nanopartículas son excitadas a su resonancia plasmónica existe la posibilidad de que ocurran procesos no lineales coherentes. La oscilación coherente de un electrón asociado con la resonancia del plasmón tiene un comportamiento como el de un oscilador armónico a una amplitud relativamente baja. Para una amplitud lo suficientemente alta para que exista un desplazamiento grande, esta oscilación debe convertirse en una oscilación anarmónica. Los electrones de conducción no pueden ser conducidos fuera de la superficie de las nanopartículas, por lo que su amplitud de oscilación deberá saturarse a potencias altas. Una oscilación plasmónica anarmónica corresponde a una no linealidad coherente de tercer orden en la susceptibilidad de las nanopartículas.

2.6.2. Generación armónica

Previamente se mencionó que se debe considerar la posibilidad de no linealidades ópticas coherentes en nanopartículas metálicas que surgen de las oscilaciones anarmónicas de los plasmones. No linealidades coherentes a la frecuencia de radiación incidente, ω , pueden producir la generación de luz a múltiplos de esta frecuencia o armónicos $n\omega$. La cantidad de n-ésimos armónicos producidos es proporcional a E^{2n} , donde E es la magnitud del campo incidente fundamental. El aumento local de campos electromagnéticos en (y alrededor) de las nanopartículas por los plasmones tiene el potencial de incrementar el número de armónicos producidos tanto en la partícula como alrededor de ella.

La conversión de frecuencias de la luz láser es comúnmente lograda usando cristales no lineales. La radiación armónica puede ser emitida coherentemente por estos cristales en direcciones específicas, pero sólo bajo la condición de "empatamiento de fases" en la que el haz fundamental y el del armónico generado viajan con la misma velocidad de fase a través del medio. En contraste, la generación armónica por nanopartículas aisladas es emitida incoherentemente sobre un gran rango de ángulos. La radiación de salida obtenida se asemeja al esparcimiento de Rayleigh por la partícula, excepto que tiene una frecuencia más alta que la radiación incidente. El proceso de generación de segundo armónico a partir de pequeñas partículas es comúnmente referido como esparcimiento hyper-Rayleigh (Nappa *et al.*, 2005a; Hao *et al.*, 2002).
2.6.3. Generación de segundo armónico

Debido a que la generación de segundo armónico es el proceso de orden menor en la generación de armónicos, uno esperaría que fuera más fácil observarlo que procesos no lineales de un orden mayor. Sin embargo, cualquier medio centrosimétrico no generará segundo armónico (Boyd, 2003), es decir, cualquier material con inversión de simetría, incluyendo un material en bulto de plata u oro. La inversión de simetría asegura que si el campo incidente produce alguna polarización no lineal, entonces un campo de la misma magnitud apuntando a una dirección opuesta debe producir una polarización opuesta o con signo contrario. La única manera de que esto sea cierto es si $\chi^{(2)} = 0$.

Las superficies planas, incluyendo las que contienen nanopartículas, carecen de simetría por inversión, sin embargo, es posible generar segundo armónico, ya que en la interfaz del metal y el dieléctrico es posible romper esta simetría (Dadap *et al.*, 2004). Para nanopartículas esféricas, en el límite cuasi-estático, la radiación armónica emitida en un punto sobre su superficie interfiere con la radiación armónica generada en el punto opuesto en la superficie. Esta interferencia es destructiva para las direcciones de arriba y abajo, por lo que la GSA emitida es particularmente débil a ángulos rectos de la radiación incidente. En un microscopio estándar, la luz es colectada en cualquiera de sus direcciones, arriba o abajo, por lo que dificulta detectar la señal de GSA proveniente de nanopartículas esféricas y muy pequeñas.

Existen varios trabajos con el propósito de aumentar la eficiencia de la GSA empleando nanopartículas metálicas y reduciendo su simetría. Por ejemplo, arreglos de nanopartículas acumuladas entre interfaces líquido-líquido y nanoestructuras asimétricas fabricadas por litografía (McMahon *et al.*, 2007; Ferrara *et al.*, 2007; Genevet *et al.*, 2010). Sin embargo, la simetría es fácil de romper simplemente depositando nanopartículas en un sustrato, siendo suficiente para que la GSA sea observable. Cualquier partícula no esférica, incluyendo formas como barras o elipsoides, pueden generar segundo armónico cuando son iluminadas en ángulo oblicuo (Rocha-Mendoza *et al.*, 2011). Las irregularidades en la forma de las nanopartículas fabricadas por litografía rompen la simetría y dan origen a GSA (McMahon *et al.*, 2007; Kujala *et al.*, 2007), e incluso para partículas totalmente esféricas está demostrado que pueden generar SA si sus dimensiones están fuera del límite cuasi-estático (Nappa *et al.*, 2005b).

La señal del armónico en todos estos casos proviene no sólo de la superficie metálica por sí misma, sino también de cualquier superficie cercana inmediata, ya sea el medio en el que estén

embebidas las nanopartículas, cualquier molécula ligada a la superficie, o cualquier impureza en la película como óxidos o sulfuros formados espontáneamente, sobretodo, en la superficie de nanopartículas de plata. La comprensión de los fenómenos dependientes de la composición y configuración de las capas de la superficie es aún muy pobre, además de que el resultado es significativamente diferente de una muestra a otra, incluso de un área a otra en la misma muestra, originando variaciones grandes de intensidad en la señal de la GSA (Pelton y Bryant, 2013).

Las medición de la generación del segundo armónico en nanopartículas de oro y plata es complicada en la presencia de una señal no lineal fluorescente. Esta fluorescencia es particularmente fuerte en nanopartículas de oro (Chen *et al.*, 1981). A longitudes de onda cercanas a la longitud de la GSA, la fluorescencia por absorción de dos fotones dominará; esto ocurre cuando dos fotones incidentes son absorbidos simultáneamente dando como resultado la emisión de un fotón con alta energía. La eficiencia de fluorescencia por absorción de dos fotones en metales es normalmente baja pero el mismo reforzamiento del campo que aumentan la señal de GSA pueden incrementar también la fluorescencia. Además, la fluorescencia de dos fotones depende cuadraticamente de la intensidad de entrada como la GSA, por lo que la dependencia en intensidad no puede ser considerada para distinguir entre las dos señales. Por otro lado, la fluorescencia de dos fotones por metales es emitida en un rango amplio de longitudes de onda por lo que puede ser espectralmente distinguido de la GSA, la cual es emitida únicamente a la mitad de la longitud de onda incidente.

Existen publicaciones acerca de la dependencia de la intensidad de la señal de GSA respecto a su polarización en las que se han hecho cálculos y mediciones experimentales en nanopartículas esféricas de oro y plata en vacío (Nappa *et al.*, 2005b; Russier-Antoine *et al.*, 2007; Capretti *et al.*, 2014a), así como en coloides de oro (Capretti *et al.*, 2014b) donde se presenta una dependencia no sólo de la polarización sino también del tamaño de las nanopartículas como se muestra en las figuras 2.6.3 y 2.6.3, tomadas del mismo artículo.

Para partículas pequeñas $R \ll \lambda/2\pi$, la componente "p" es regida por el dipolo del segundo armónico, resultando una intensidad independiente del ángulo de polarización del haz de bombeo (Dadap *et al.*, 2004; Rocha-Mendoza *et al.*, 2011). En la figura 2.6.3 se presenta un análisis experimental para nanoesferas de oro donde se puede observar que para (a), (b), (e), y (f) surge una pequeña componente octopolar. La interferencia entre el dipolo de GSA y la componente octopolar da como resultado un patrón elipsoidal con un máximo en su intensidad para un ángulo de incidencia



Figura 3: Intensidad de la GSA en su componente "p" de color azul y "s" de color rojo como función del ángulo de polarización de la luz de bombeo para diferentes nanopartículas con radio (a), (e) R= 10 nm; (b),(f) R=100 nm; (c),(g) R=150 nm; (d),(h) R=200 nm. La longitud de bombeo para (a)-(d) de $\lambda = 800$ nm y para (e)-(h) de $\lambda = 780$ nm (Capretti et al., 2014a)



Figura 4: Intensidad de la GSA en su componente "s" en función del ángulo de polarización de la luz de bombeo para diferentes nanopartículas con radio R= 80 nm (color verde), R=120nm (color rojo), R=140 nm (color negro), R=150 nm (color azul). Con una longitud de bombeo de $\lambda = 780$ nm. (Capretti et al., 2014b)



Figura 5: Intensidad de la GSA en su componente "p" como función del ángulo de la polarización de la luz de bombeo para diferentes nanopartículas con radio (a), (e) R= 40 nm; (b),(f) R=50 nm; (c), (g) R=75 nm; (d), (h) R =100nm. La longitud de bombeo para (a)-(d) es de 800 nm y para (e)-(h) de 840nm.(Capretti et al., 2014a)

 $\alpha = 90^{\circ}$ (Butet *et al.*, 2010a). Se puede observar la variación de la dependencia de polarización y tamaño en la intensidad de GSA para el caso de una nanopartícula totalmente esférica y simétrica. Para el caso de una nanopartícula en forma de barra se ha reportado experimentalmente que existe también una respuesta altamente sensible a la geometría de la nanobarra y una dependencia de la polarización (Muskens *et al.*, 2008). Se mencionó que se observó un comportamiento puramente dipolar donde el máximo de amplitud corresponde al eje longitudinal de la nanobarra. El débil efecto de polarización se le atribuye al aumento de absorción por la resonancia del plasmón de superficie transversal.

2.7. Efectos térmicos en nanopartículas

A lo largo de la última década se han realizado bastantes trabajos relacionados con la respuesta de las nanopartículas al ser iluminadas por pulsos de láseres altamente intensos, que van desde el estudio de su respuesta óptica, hasta con el daño causado en ellas por la iluminación. En estos casos es importante señalar que los resultados varían también con la frecuencia a la que son iluminadas. Recuérdese que la resonancia del plasmón de la nanopartícula resulta en la absorción de esta misma, por lo que a frecuencias incidentes a la misma de resonancia, la respuesta de absorción será mucho mayor. La ventaja de emplear nanopartículas es que la resonancia del plasmón puede ser modulada si se emplean nanopartículas con forma de nanobarras o *nanoshells* (nanocascarón), como ya se había mencionado anteriormente. Esta característica es muy importante para aumentar la absorción en un medio biológico para calentar nanopartículas colocas al rededor de tumores y destruir células cancerígenas.

El proceso de generación de calor debido a la iluminación de nanopartículas ha sido bastante atractivo para aplicaciones en medicina y energías renovables. Este proceso de generación del calor no sólo involucra a la absorción de los fotones incidentes, sino también la trasferencia de calor generado por las nanopartículas de la matriz del material en el que se encuentren embebidas (Govorov y Richardson, 2007). El efecto de calentamiento es mayor para nanopartículas metálicas debido a la presencia de electrones móviles. Éste es reforzado bajo la resonancia del plasmón cuando la frecuencia del láser coincide con la resonancia de la nanopartícula. Como las nanopartículas metálicas tienen un rendimiento bajo cuántico, es decir, no son buenos emisores de luz, la cantidad total de calor generado puede ser estimado de una manera directamente proporcional al valor de la absorción óptica total. Este parámetro es de mucha importancia para aplicaciones actuales de calentamiento de nanopartículas en nanomedicina (Huang *et al.*, 2006).

La aplicación del calentamiento de las partículas más estudiada u observada es la que emplea el calor generado por las nanopartículas para destruir células cancerígenas colocando las NP cerca o alrededor de tumores e incidiendo luz intensa. El calentamiento de NP también es usado en la técnica de imagen fototérmica. Otra propiedad es que el calor puede cambiar las propiedades ópticas de los materiales como, por ejemplo, su índice de refracción en un medio no homogéneo. Es por esto que el estudio de la generación de calor en NP es de gran importancia y debe ser considerado en el uso de NP con láseres pulsados altamente intensos, como es nuestro caso.

El calentamiento de nanopartículas puede también causar inmediatamente que en su entorno ocurran transiciones de fase. Para nanopartículas suspendidas en líquidos, no es difícil llegar al punto de ebullición empleando pulsos altamente energéticos. El gran calentamiento local del solvente por encima del punto de ebullición seguirá aumentando hasta acercarse a su temperatura crítica. En este punto, ocurre una explosión por ebullición, es decir, una burbuja de vapor, rápidamente expandida y colapsada en unos cuantos nanosegundos (Kotaidis *et al.*, 2006). Para láseres altamente intensos y de pulsos relativamente largos, bajo una iluminación continua, las burbujas pueden desprenderse de las nanopartículas y emerger a la superficie del líquido.

Para los experimentos de medición de los efectos de tercer orden es sumamente importante tener en cuenta que se está trabajando con pulsos ultra cortos de 140 femtosegundos y que en trabajos anteriores se han reportado las contribuciones de efectos térmicos en el incremento de la eficiencia en las mediciones. En trabajos como: Gnoli *et al.* (2005); Falconieri y Salvetti (1999); Can-Uc (2015), describen un modelo que permite discernir si un cambio de índice de refracción no lineal es debido a contribuciones electrónicas o térmicas. En esta tesis se emplearon estos modelos, los cuales son descritos con mayor detalle en el capítulo de Metodología.

Capítulo 3. Metodología Experimental

Como se mencionó en un principio, los objetivos de este trabajo incluyen el estudio experimental de los efectos ópticos no lineales de segundo y tercer orden en suspensiones de nanopartículas de oro y en estructuras con las mismas nanopartículas sobre la superficie de un semiconductor. Las estructuras que fueron fabricadas y estudiadas en este trabajo son estructuras de silicio con un perfil de superficie plano o periódico con nanobarras de oro en su superficie.

En el presente capítulo se describen en detalle los métodos utilizados para fabricar las muestras de silicio con perfil periódico, así como la metodología experimental para la investigación de los efectos no lineales de tercer orden en suspensiones de nanopartículas; a saber, el método del barrido en **z**, conocido como z-scan, con resolución en tiempo, que permite medir por separado los efectos lentos termo-ópticos y efectos no lineales electrónicos ultrarrápidos. Además, en este capítulo se presenta la metodología de investigación de efectos ópticos no lineales de segundo orden, en específico, la generación de segundo armónico por nanobarras de oro.

3.1. Fabricación de rejillas en Si mediante fotolitografía

La técnica que se empleó para hacer el grabado de una rejilla en un substrato de silicio fue la de fotolitografía. La litografía es la técnica que permite crear patrones en la superficie de diferentes materiales. En esta técnica, para crear un patrón, el substrato se cubre con una capa de resina, que cambia sus propiedades químicas bajo la exposición a la luz, de tal manera que las zonas expuestas pueden diluirse en un solvente específico, fotorresina en el caso de litografía positiva, o las zonas no expuestas en el caso de litografía con una fotorresina negativa. Este proceso se llama revelado pues es análogo al proceso de revelado de películas fotográficas. Después de la eliminación de la resina en las zonas expuestas cualquier material puede ser depositado directamente a la superficie del substrato permitiendo crear la estructura deseada.

Originalmente, la fotolitografía fue desarrollada en la ingeniería electrónica para la fabricación de tarjetas de circuito impreso, que son superficies constituidas por pistas de material conductor laminadas sobre una base no conductora. En este caso los tamaños típicos de las estructuras fabricadas son en escala de milímetros. Con los años, la tecnología litográfica ha avanzado mucho permitiendo una resolución espacial más fina. Esto, a su vez , ha permitido grandes avances en electrónica de los semiconductores. Actualmente, en la industria no sólo se utiliza la técnica de fotolitografía, sino que también es empleada la técnica de litografía por haz de electrones la cual permite tener aún mayor resolución por debajo de los 10 nm. Esto es debido a que la longitud de onda de un electrón en un haz de electrones es menor que la longitud de onda de la luz. En el presente trabajo era necesario fabricar muestras de silicio con perfil periódico de superficie en escala de cientos de nanómetros o micrómetros. Para este propósito, la técnica más simple y fiable es una versión de fotolitografía co-nocida como fotolitografía holográfica, donde un patrón de la iluminación periódica es creada por la interferencia de dos haces de luz coherente. El patrón que se necesitaba grabar, correspondía a una serie de líneas periódicas, por lo que se empleó un interferómetro holográfico para generar un patrón de franjas brillantes y oscuras, de tal manera que al ser revelada la fotorresina, las zonas expuestas a la luz fueran removidas y así obtener una rejilla periódica. La fabricación de estas muestras periódicas en silicio fueron realizadas en el Laboratorio de Nanotecnología e Instrumentación Óptica de la Universidad Tecnológica de Troyes, Francia.

3.2. Pasos del proceso de fotolitografía realizados en la fabricación de las muestras

El proceso de fotolitografía conlleva una serie de pasos bien definidos los cuales se explican a continuación.

3.2.1. Limpieza y corte de la oblea

El material usado como substrato fue una oblea de silicio. Esta oblea primero fue cortada en piezas cuadradas de 1.5x1.5 cm, aproximadamente. Las piezas obtenidas fueron sumergidas en acetona en una vaso de precipitado, el cual fue depositado en una máquina de ultrasonido para ser limpiadas durante 5 minutos. Al terminar este paso fueron secadas con aire comprimido.

3.2.2. Depósito del fijador en el substrato

El hexametildisilazono (HMDS) es una sustancia comúnmente usada como fijador previo ya que permite una mejor adhesión de la fotorresina en el substrato. Esta sustancia es depositada mediante la técnica de recubrimiento por centrifugación, conocida como *spin coating* por su nombre en inglés. Unas gotas de la solución de fijador se aplican a la oblea y luego se hace girar la oblea en una máquina centrífuga. La fuerza centrífuga extiende el líquido sobre la oblea. Una capa delgada de solución de fijador se seca y forma una película delgada uniforme de fijador. El espesor deseado de la pelí-

cula se puede lograr mediante la selección adecuada de la velocidad de centrifugado y el número de gotas de la solución utilizada en el proceso. Los parámetros usados para el depósito fueron: 300 rpm de velocidad de giro y una aceleración de 4000 rpm/s durante 30 segundos. Después del depósito, la muestra fue cocida a una temperatura de 90 °C durante 2 minutos en una placa calefactora.

3.2.3. Depósito de la fotorresina en el substrato

El substrato fue cubierto con fotorresina mediante un depósito de centrifugado bajo los mismos parámetros que el fijador. La fotorresina usada fue de la marca Shipley modelo S1805 para obtener una capa de 500 nm de grosor. Esta fotorresina es del tipo positivo, ésta es soluble en el revelador cuando es expuesta, y puede ser expuesta bajo fuentes de luz con un rango espectral de 305 nm a 450 nm. El substrato fue cocido nuevamente a una temperatura de 90 ° durante 2 minutos en la placa calefactora.

3.2.4. Grabación del patrón

Como se mencionó anteriormente, se utilizó un arreglo holográfico (figura 6) para grabar un patrón interferométrico de franjas brillantes y oscuras en la fotorresina. Como fuente de luz se usó un láser diodo continuo con una longitud de onda de 406 nm. La potencia usada en cada brazo fue de aproximadamente 220 μ W. Como es bien conocido, el periodo de las franjas en el patrón de interferencia de dos ondas planas es $d_f = \lambda / \sin \theta$, donde θ es el ángulo entre dos haces en los brazos del interferómetro. Seleccionando el ángulo adecuado, se fabricaron muestras con periodos 1 y 2 μ m del perfil de la superficie. El tiempo de exposición se determinó experimentalmente y el mejor resultado se obtuvo con una exposición de 2.5 minutos a esta potencia. La exposición de luz provoca una cambio químico en la resina, permitiendo ser removida con una solución reveladora. Una fotorresina del tipo positivo, ésta es soluble en el revelador cuando es expuesta; para fotorresina del tipo negativa, las regiones no expuestas son solubles en el revelador.

3.2.5. Revelado

El substrato fue removido del interferómetro y revelado usando un revelador de la marca Shipley modelo MF319. La muestra fue inmersa en el revelador durante 5 segundos y después enjuagada



Figura 6: Arreglo interferómetrico para grabar rejillas sobre las muestras.

en una inmersión de agua desionizada durante un minuto (paro de revelado). Este proceso es muy similar al proceso de revelado en una fotografía.

En la figura 7 (a) se muestra una fotografía de algunas muestras fabricadas, mientras que en la figura 7 (b) se presentan los tamaños típicos de una oblea de silicio con la rejilla grabada.

Las muestras fabricadas se examinaron usando el microscopio de barrido electrónico con el propósito de determinar la periodicidad exacta de cada rejilla, la profundidad y la calidad de éstas. En la figura 8 mostramos 4 imágenes de una rejilla fabricada con una periodicidad de 1.98 μ m, vista desde diferentes ángulos y altura. La imagen en la figura 8 (d) corresponde a un corte transversal de la oblea de silicio después del procesos de revelación y antes de la remoción del material. Los escalones de un tono más claro en la fotografía corresponden a los canales formados por fotorresina sobre el substrato de silicio.

3.2.6. Corrosión química

La corrosión por iones reactivos (RIE, por sus siglas en inglés) es un método de corrosión en seco, que utiliza un plasma químicamente reactivo para eliminar una capa superficial del substrato. El plasma se genera en una cámara de presión con gas, bajo un campo electromagnético de radiofrecuencia, por lo general de unas decenas de MHz. El campo acelera los electrones hasta una energía lo suficientemente alta para permitir ionizar las moléculas de gas y después acelerar los iones de gas para bombear la superficie de substrato. La presión y composición del gas son diferentes para diferentes materiales del substrato. En nuestro caso, para el silicio se emplea una mezcla de oxígeno O_2



Figura 7: Rejillas de silicio con perfil periódico de superficie. (a) Fotografía de las rejillas fabricadas, (b) esquema de una muestra grabada, (c) y (d) imágenes obtenidas con el microscopio de barrido electrónico de las rejillas en superficies de silicio con diferentes amplificaciones.



Figura 8: Las imágenes del SEM. (a), (b) y (c) Las rejillas del perfil de superficie de silicio con diferente amplificación de las imágenes; (d) La imagen de un corte transversal de la oblea de silicio con la película de fotorresina la rejilla después de haber sido revelada, por lo que los escalones mostrados son del material de la fotorresina antes de haber sido realizado el proceso de etching.



Figura 9: Imagen del microscopio electrónico del corte transversal de la muestra después del etching mostrando una depresión en el material de 208 nm, tomando como referencia la superficie inicial donde se hizo el deposito de la fotorresina.

y tetrafluorometano SF_6 . Los iones de fluoruro acelerados a alta energía reaccionan químicamente con la superficie del silicio destruyéndolo y causando corrosión. La fabricación de las muestras fue realizada con una velocidad de corrosión conocida de 170 nm/min. El tiempo del proceso se puede modificar para obtener la profundidad del perfil de superficie deseado.

3.2.7. Eliminación de la fotorresina

Finalmente, la fotorresina ya no es necesaria, por lo que debe ser removida del substrato. Para eliminar la fotorresina se sumergieron las muestras obtenidas dentro de un recipiente de cristal con acetona durante un tiempo mínimo de 30 minutos.

En total se fabricaron 13 rejillas con periodicidades de 1 μ m y 2 μ m, aproximadamente, y una profundidad de alrededor de los 200 nm. Los parámetros de la fabricación y características de cada una de éstas, son mostrados en el apéndice. El trabajo de fabricación se realizó en colaboración con el grupo de Fotónica y Nano-Óptica de la Universidad Tecnológica de Troyes (Francia), bajo la supervisión del Dr. Rafael Salas Montiel.

3.3. Depósito de nanopartículas en las rejillas

Una vez fabricadas las obleas de silicio con una superficie perfilada, se realizó el depósito de las nanopartículas. El material de partida para el depósito de NP en la superficie de substrato fue una suspensión acuosa de nanobarras de oro con una concentración de 30 $\mu g/cm^3$ (Sigma-Aldrich). La

razón de ejes de estas nanobarras, la razón entre la longitud y el diámetro de la nanopartícula, fue de 4 con un diámetro de 10 nm y una longitud de 40 nm. En la figura 11 se muestra la absorbancia de estas nanobarras, donde debido a sus dimensiones, la resonancia plasmónica longitudinal es de 806 nm, la cual coincide con el rango de longitudes de onda del láser sintonizable de Titanio-Zafiro que se utilizó en los experimentos. Para el depósito de nanopartículas en la superficie, la oblea de silicio fue calentada sobre una plancha térmica a 70 grados centígrados y, durante el calentamiento, se fueron depositando de 7 a 10 gotas de suspensión de NP. Este proceso se realizó en un tiempo de 5 minutos, esperando que se evaporara el agua de manera homogénea para disminuir la tensión superficial en las gotas con NP y obtener una distribución homogénea de nanopartículas sobre superficie. Las imágenes de las muestras son mostradas en la sección de resultados.





Figura 10: (a) Imagen de las nanobarras por TEM (imagen tomada de la página internet de la compañía Sigma-Aldrich); (b) una fotografía de las cubetas usadas en nuestras experimentas con nanobarras de oro.

El resultado del depósito en las rejillas fue observado también en el SEM, estimando un número menor de 100 nanopartículas por micrómetro cuadrado. Es importante mencionar que, debido al método utilizado para depositar las nanopartículas de oro en la superficie de silicio, las nanobarras quedaron distribuidos sobre la superficie de forma aleatoria y no homogénea, por lo que en las mediciones se escogieron las zonas donde hubiera mayor número de nanopartículas y una mejor distribución para obtener una mayor contribución de éstas para la generación de segundo armónico. La figura 12 muestra dos imágenes tomadas en el SEM en las que podemos observar las nanobarras depositados en las superficies de silicio con perfil periódico.



Figura 11: Espectro de absorción de las nanobarras de 10 nm x 40 nm.



Figura 12: Imágenes tomadas del SEM de las rejillas después del depósito de nanobarras de oro.

3.4. Arreglo experimental para la detección de GSA

Para la investigación de la generación de segundo armónico en nuestras muestras se usó el arreglo mostrado en la figura 13. Como fuente de luz de bombeo se utilizó un láser de Ti:Zafiro de la marca Del Mar Photonics modelo Tresles 100, el cual opera bajo un régimen de *mode-locking* generando pulsos de femtosegundos. El rango espectral de sintonización es de 800-850 nm, con una frecuencia de repetición entre 80 y 90 MHz, con una duración de pulso menor de 100 fs.



Figura 13: Esquema del arreglo experimental para la detección de GSA en nanobarras de oro sobre un sustrato de silicio con un perfil periódico.

El haz de bombeo atraviesa un interruptor de haz mecánico, el cual consiste en un disco con aberturas que permite modular la potencia promedia del haz con una frecuencia de 100 hasta 1000 Hz. La modulación del haz permite aumentar la razón de señal/ruido utilizando un amplificador *lockin* como filtro de frecuencias de banda estrecha, sintonizado a la frecuencia de modulación de la luz. Para el control de la potencia promedio del haz de bombeo se utilizó una placa retardadora de $\lambda/2$ y un cubo polarizador de calcita (PC). El haz de bombeo sale polarizado linealmente horizontal de la fuente. La placa $\lambda/2$ rota la polarización permitiendo así controlar la transmitancia del haz a través del cubo-polarizador; de tal manera, se puede modificar la potencia del haz incidente durante el experimento al rotar la placa. La placa de $\lambda/2$ fue sujetada a una montura de rotación motorizada marca Klinger para poder controlar la posición angular de la placa programada. El haz fue enfocado en la muestra mediante un objetivo de microscopio 10X con una abertura numérica de NA=0.25. La luz de SA generada por la muestra fue recolectada por una lente L1 y después filtrada por un filtro SEMROCK, FF01-435/40 con banda de transmisión centrada en 435 nm y un ancho espectral de 40 nm. Esta señal fue enfocada en un tubo fotomultiplicador, Hamamatsu modelo H10721-20, cuya ganancia puede ser variada utilizando una fuente de alto voltaje en el rango de 500 a 1100 V. La señal del fotomultiplicador fue amplificada utilizando un amplificador Newport Instruments 70710. Finalmente, la señal fue enviada a un amplificador *lock-in* para amplificar y filtrar el ruido. El disco que modula la intensidad del haz de bombeo, tiene en su diseño un LED/fotodiodo que proporciona la señal que coincide exactamente con la frecuencia y está en fase con la modulación del haz de bombeo. Esta señal se utiliza como señal de referencia para el *lock-in*. La señal filtrada y amplificada procedente de la salida del *lock-in* llega a un osciloscopio, marca LeCroy WaveRunner modelo 610Zi, para su visualización y grabación permitiendo después aplicar el procesamiento de señales grabados utilizando programas de Matlab.

Un diafragma frente al fotomultiplicador permitió seleccionar la luz de SA generada en una cierta dirección. La luz de bombeo y del segundo armónico es difractada por la superficie perfilada de la muestra que resulta en una distribución de la intensidad en el plano de diafragma que se muestra esquemáticamente en la figura 14. En el diagrama se puede observar que los órdenes de difracción del segundo armónico se superponen con los órdenes de difracción de la luz de frecuencia fundamental, sin embargo, se puede ver que es posible seleccionar un solo orden de difracción de SA para ser detectado por el fotomultiplicador. A pesar de la alta calidad del filtro utilizado para filtrar el SA no fue posible detectar los órdenes de números par debido a que la señal de la luz de bombeo fue mucho más alta que la señal asociada con la GSA. Por lo tanto, en este estudio sólo se midió la intensidad de la luz en los órdenes de difracción de SA con números impares.

3.5. Arreglo experimental para la investigación de GSA en coloides

Para estudiar la generación de SA fueron desarrollados dos arreglos experimentales: uno para el estudio de la GSA por nanopartículas en superficies de silicio que se describió en la sección anterior; y otro para la investigación de la GSA por las nanopartículas en volumen de suspensiones acuosas. En ambos arreglos fueron utilizados los mismos equipos y programas para la detección, grabación y procesamiento de datos experimentales así como el equipo óptico. En la figura 15 se



Figura 14: Esquema de los órdenes difractados del armónico fundamental y segundo.

muestra la modificación del arreglo para muestras en coloides. La suspensión acuosa de nanobarras fue depositada en una cubeta de plástico con alta transparencia para la luz a la longitud de onda de bombeo así como para la luz de SA. La cubeta está formada por 4 ventanas ópticas que permite detectar la GSA en transmisión, reflexión y en dirección perpendicular a la dirección de incidencia de la luz de bombeo. Como se mencionó en el capítulo 2 la máxima intensidad de SA es generada en dirección ortogonal a la dirección de propagación del haz de bombeo. Por lo tanto la SA fue detectada utilizando las ventanas laterales de la cubeta como se muestra la figura 15.

3.6. Adquisición de datos en experimentos con GSA

En el estudio de GSA se midió la dependencia de la intensidad de SA con la intensidad de la luz de bombeo y con su polarización. Como se mencionó anteriormente, el arreglo experimental fue semi-automatizado para la obtención de datos más precisos en un menor tiempo.

Para controlar la intensidad del bombeo fueron utilizados un cubo polarizador y una placa retardadora de $\lambda/2$. La placa fue montada en una montura rotatoria motorizada marca Newport URS50BCC con un motor de pasos. La placa $\lambda/2$ permite rotar el plano de la polarización de la luz linealmente polarizado sin cambiar su intensidad. Detrás de las placa se instaló un polarizador para que permita controlar la intensidad de la luz con la rotación de la placa $\lambda/2$. El controlador de la montura permite establecer manualmente las posiciones inicial y final de la montura así como el paso angular y número de pasos. El tiempo de integración de la señal por el amplificador *lock-in* fue de 3 segundos. Este fue mucho mayor que el periodo de pulsación del láser de Titanio-zafiro y el tiempo



Figura 15: Esquema del arreglo experimental para el estudio de GSA por nanopartículas en suspensión.

del paso de la montura rotada, permitiendo obtener en la salida del amplificador una señal continua como función de la posición angular de la placa $\lambda/2$. La señal de la salida de *lock-in* fue grabada por un osciloscopio digital marca LeCroy Waverunner. Normalmente, la señal fue grabada para un ángulo de rotación de la placa $\lambda/2$ durante un tiempo de 5 minutos. La señal grabada fue procesada directamente en el osciloscopio utilizando los programas de Matlab. Estos programas desarrollados en Matlab fueron escritos para promediar los datos obtenidos de la señal medida. En nuestro experimento es posible detectar cada pulso, por lo que la señal grabada está compuesta por cada uno de estos pulsos (muestras), los cuales son más de cientos de miles durante el tiempo de medición. El programa promedia el número total de datos, reduciéndolos a no más de 50000 muestras (datos) por canal y generando un archivo de menor tamaño. La señal obtenida por este programa es suavizada y después graficada, obteniendo finalmente la señal de cada canal promediada y reducida. La señal obtenida es comparada con la señal de referencia donde se pudo apreciar un comportamiento cuadrático respecto al referente. El programa utilizado para promediar los datos es mostrado en el Apéndice A.

3.7. Arreglo experimental para la investigación de la no linealidad de tercer orden con resolución en el tiempo

Dentro de los objetivos de esta tesis se encuentra el estudiar las propiedades ópticas no lineales de tercer orden de suspensiones acuosas de nanobarras de oro, a saber, el índice de refracción no lineal n_2 y el coeficiente de absorción no lineal β .

Entre las técnicas experimentales para el estudio de efectos ópticos no lineales más empleadas están: la técnica de *z-scan* (Sheik-Bahae *et al.*, 1990), el mezclado de ondas degeneradas DFWM, por sus siglas en inglés (Wherrett *et al.*, 1983) y la compuerta Kerr óptica (Ippen y Shank, 1975). Cada una de estas técnicas presentan diferentes grados de dificultad en el desarrollo experimental y en el análisis de su resultados. Además, cada una permite determinar diferentes componentes del tensor de susceptibilidad.

La técnica de medición que se decidió utilizar fue la técnica de z-scan, que permite medir el signo y la magnitud del índice de refracción no lineal y el coeficiente de absorción no lineal con una sensibilidad comparable a métodos interferómetricos (Sheik-Bahae *et al.*, 1990). Otra de las ventajas de esta técnica es que permite medir el índice de refracción no lineal n_2 así como el coeficiente de absorción no lineal β y sus signos, a diferencia de DFWM. Sin embargo, el análisis numérico de la información obtenida puede ser complicado y no da información de la respuesta temporal del medio.

3.7.1. Técnica del barrido en z (z-scan)

La técnica de *z-scan* se llama así porque consiste en hacer un barrido de la muestra en el eje *z* a lo largo del eje óptico de la lente de enfoque. El cambio de la posición de la muestra a lo largo del eje óptico permite cambiar la intensidad pico en la muestra sin cambiar la potencia total de la luz que pasa a través de la muestra. La intensidad máxima tiene lugar cuando la muestra está en el plano focal de la lente y la intensidad disminuye cuando la muestra está fuera del plano focal. Considerando un haz gaussiano de un láser pulsado con duración de pulsos, la irradiancia pico en el foco está dada por:

$$I_0 = \frac{2\xi}{\pi \tau_p w_0^2},$$
 (45)

donde ξ es la energía por pulso y w_0^2 es la cintura del haz gaussiano.

Existen dos modificaciones de la técnica de *z-scan* que se conocen como *z-scan* abierto y *z-scan* cerrado. La primera permite la medición de la absorción no lineal mientras que la segunda se utiliza para estudiar el índice de refracción no lineal. La diferencia entre estos dos esquemas es una abertura colocada enfrente del fotodetector. Para la modalidad de *z-scan* cerrado esta abertura o diafragma estará cerrado un 40 % de su transmitancia total, mientras que para el caso z-scan abierto, la abertura estará totalmente abierta permitiendo dejar transmitir toda el área del haz (100%). Por

ello en el esquema es representado como si no hubiera una abertura lo cual es el equivalente. La figura 16 muestra el esquema del arreglo experimental para la técnica de *z-scan* cerrado y la figura 17 un esquema en la modalidad *z-scan* abierto.



Figura 16: Esquema del arreglo experimental de la técnica Z-scan cerrado.



Figura 17: Esquema del arreglo experimental de la técnica z-scan abierto.

Para explicar cómo funciona la técnica *z-scan* cerrado se considera un material óptico con un índice de refracción no lineal y con absorción no lineal. Para evitar autoenfocamiento interno, se supone que el espesor de la muestra L es menor a la longitud de difracción $z_0 = \pi w_0^2 \lambda$, es decir $L < z_0$. Un material con un índice de refracción no lineal positivo puede ser visto como una lente delgada con una longitud focal variable que depende de la irradiancia pico del haz. Empezando el recorrido de la muestra a una distancia lejana del foco (-z), la irradiancia pico en la muestra será baja y el efecto no lineal despreciable; obteniendo una señal constante.

En la figura 18 se muestra cómo cambia la transmitancia dependiendo de la posición de la muestra en el eje z. En este caso, el material presenta un índice de refracción no lineal positivo, por lo que en la muestra mostrará el efecto de autoenfocamiento. En el inciso (a), la muestra se encuentra lo bastante alejada antes del plano focal; se puede observar que el *spot* del haz antes de la abertura es lo suficientemente grande. En la gráfica de la columna derecha se ve que para estas condiciones



Figura 18: Desarrollo de la técnica z-scan, para el caso de un material con un índice de refracción no lineal positivo (valle-pico).



Figura 19: Curva de transmitancia z-scan abierto para el caso de absorción saturable (línea azul) y para absorción de dos fotones (línea roja).

la transmitancia no cambia mucho de la posición de la muestra. Al ir avanzando la muestra hacia el plano focal, se puede apreciar en (b) debido al efecto de autoenfocamiento, que el haz es enfocado antes del plano focal, mostrando una divergencia mayor del haz en el plano de la abertura, por lo que la irradiancia transmitida por la abertura será mucho menor y en la gráfica se va a apreciar una caída (un valle) de la transmitancia. Una vez que la muestra llegue al plano focal como se muestra en (c), por estar la muestra en el foco, ésta no tendrá ningún efecto en el perfil espacial del haz y, por lo tanto, la transmitancia tiene un valor como en el caso de la posición de la muestra lejana del plano focal. A medida que la muestra sobrepase el plano focal, la muestra enfoca el haz incidente en el plano de la abertura, disminuyendo su ancho y aumentando la irradiancia en el fotodetector que, a su vez, resulta en un pico en la gráfica. Finalmente, la muestra será recorrida hasta encontrarse lo suficientemente lejos del foco, donde la intensidad del haz es baja y la señal detectada regresará a un estado de transmisión constante, es decir, no habrá efectos no lineales como en (e).

Si en la curva obtenida de los datos tomados de la transmitancia durante el recorrido, muestra una transmitancia máxima antes del foco (un pico) seguido de una transmitancia mínima post-focal (valle), se tiene la curva de *z*-*scan* típica de un material óptico con una no linealidad refractiva negativa. En el caso de refracción no lineal positiva, siguiendo la misma analogía, la curva esperada será un vallepico, como ya se describió. La figura 19 muestra un ejemplo de las curvas típicas obtenidas mediante la técnica de *z*-*scan*.

Es importante mencionar que las curvas mostradas en la figura 19 son para el caso donde el

material no presenta una absorción no lineal, donde se puede ver una simetría en la magnitud del pico y del valle. En el caso de absorción multifotónica, ésta misma absorción disminuirá el pico e incrementará el valle; mientras que para el caso de absorción saturable, se observará un efecto opuesto. En el arreglo, la sensibilidad a la refracción no lineal es debida totalmente a la abertura; al remover esta abertura se elimina el efecto. Sin embargo, en este caso, la técnica *z-scan* será aún sensible a la absorción no lineal. Dividiendo la señal de barrido en **z** cerrado entre la señal en el caso abierto se suprime la contribución de la absorción no lineal, quedando sólo la información de la refracción no lineal.

La diferencia en transmitancia entre el pico y valle, ΔT_{P-V} es proporcional al cambio en fase no lineal.

Asumiendo que se tiene un haz Gaussiano, TEM_{00} , con un radio en su cintura de w_0 y viajando en dirección de +*z*, el capo E se puede describir como:

$$\mathsf{E}(z,r,t) = \mathsf{E}_{0}(t) \frac{w_{0}}{w(z)} exp(-\frac{r^{2}}{w(z)} - i\frac{kr^{2}}{2R(z)}) exp(-i\phi(z,t)), \tag{46}$$

donde $w^2(z) = w_0^2(1+z^2/z_0^2)$ es el radio del haz como función de la posición z, $R(z) = z(1+z_0^2/z^2)$ es el radio de curvatura del frente de onda en z, $z_0 = kw_0^2/2$ es la longitud de difracción del haz o longitud de Rayleigh, $k = 2\pi/\lambda$ es el vector de onda y λ es la longitud de onda del láser, todo en el espacio libre. $E_0(t)$ representa el campo eléctrico en el foco y contiene a la envolvente temporal del pulso láser. El término $exp(-i\phi(z,t))$ contiene todas las contribuciones a la variación de fase axial.

Usando la aproximación de una envolvente de variación lenta (SVEA, por sus siglas en inglés Slowly Varying Envelope Approximation), el campo se rige por las siguientes dos ecuaciones que describen la propagación en el medio:

$$\frac{d\Delta\phi}{dz'} = \Delta n(I)k \tag{47}$$

у

$$\frac{dI(z,r,t)}{dz'} = \alpha(I)I(z,r,t),$$
(48)

donde $\alpha(I)$ incluye los términos de absorción lineal y no lineal. Las ecuaciones (47) y (48) se resuelven para obtener el cambio de fase $\Delta \phi$ en la salida de la muestra para una posición *z* dada.

En ausencia de absorción no lineal, la absorción, $\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I$, es ahora $\alpha = \alpha_0$. Sustituyendo ésta en la ecuación (48):

$$I(z' = L) = I(z' = 0)exp(-\alpha_0 L),$$
(49)

donde I(z'=0) = I(z, r, t). Sustituyendo $\Delta n(I) = n_2 I(z, r, t)$ en la ecuación (47) e integrando con respecto a z', se obtiene el cambio de fase no lineal $\Delta \phi_{NL}$ provocado por el material, dado por:

$$\Delta\phi_{\rm NL}(z,r,t) = kn_2 \frac{\eta_0 \epsilon_0 c}{2} |E(z,r,t)|^2 \left(\frac{1 - exp(-\alpha_0 L)}{\alpha_0}\right),\tag{50}$$

con

$$|E(z,r,t)|^{2} = |E_{0}(t)|^{2} \frac{w_{0}^{2}}{w^{2}(z)} exp\left(-\frac{2r^{2}}{w^{2}(z)}\right).$$
(51)

Reescrita esta expresión de una forma más conveniente:

$$\Delta\phi_{\rm NL}(z,r,t) = \Delta\phi(z,t)exp(-\frac{2r^2}{w^2(z)}),\tag{52}$$

siendo:

$$\Delta\phi(z,t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + z^2/z_0^2},$$
(53)

el cambio de fase con respecto a la posición y $\Delta \Phi_0(t)$ es el cambio de fase sobre el eje en el plano focal, definido como:

$$\Delta \Phi_0(t) = k \Delta n_0(t) L_{eff}, \tag{54}$$

donde $L_{eff} = (1 - exp(-\alpha_0 L))/\alpha_0$, es el espesor efectivo de la muestra con longitud L; $\Delta n_0(t) = n_2 I_0(t)$, siendo $I_0(t)$ la irradiancia sobre el eje de propagación en el plano focal. De las ecuaciones (49) y (52), se puede expresar el campo eléctrico complejo emergente de la muestra E(z') con la distorsión de fase no lineal:

$$E(z') = E_{sal} = E(z, r, t) exp(-\alpha_0 L/2) exp(i\Delta\phi_{NL}\phi(z, r, t)),$$
(55)

donde esta distorsión de fase no lineal hace que el haz se propague en forma diferente a la de un haz completamente Gaussiano, provocando un cambio en la forma del perfil espacial del haz.

La potencia transmitida a través de la abertura se obtiene integrando espacialmente la irradiancia $|E_{ab}(r, t)|^2$ sobre el radio de la abertura r_a , obteniendo:

$$P_{T}(\Delta\Phi_{0}(t)) = c\epsilon_{0}n_{0}\pi \int_{0}^{r_{a}} \left| E_{ab}(r,t) \right|^{2} r dr.$$
(56)

Tomando en cuenta la variación temporal del pulso, la transmitancia del barrido en z normalizada T(z) se puede calcular como:

$$T(z) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} P_T(\Delta \phi_0(t)) dt}{S \int_{-\infty}^{\infty} P_i(t) dt},$$
(57)

donde $P_i(t) = \pi w_0^2 I_0(t)/2$ es la potencia instantánea dentro de la muestra y $S = 1 - e^{-2r2_a/w_a^2}$ es la transmitancia lineal de la abertura, con w_a denotando el radio del haz en la abertura en el régimen lineal, sin modificaciones.

La transmitancia normalizada de un barrido en Z cerrado se puede escribir como:

$$T(z,\Delta\Phi_0) = \frac{\left|E_{ab}(z,r=0,\Delta\phi_0\right|^2}{\left|E_{ab}(z,r=0,\Delta\phi_0=0\right|^2} = \frac{\left|(g+id/d_0)^{-1}+i\Delta\phi_0(g+id/d_1)^{-1}\right|^2}{\left|(g+id/d_0)^{(-1)}\right|^2}.$$
 (58)

La condición de campo lejano $d >> z_0$ puede ser usada para simplificar aún más (58), resultando en una transmitancia normalizada que es independiente de la geometría:

$$T(z, \Delta \Phi_0) \simeq 1 - \frac{4\Delta \Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)},$$
(59)

donde $x = z/z_0$. La posición del pico y el valle obtenidos en el barrido en Z cerrado pueden ser calculados al resolver la ecuación $dT(z, \Delta \Phi_0)/dz = 0$. Las soluciones a esta ecuación se encuentran en:

$$x_{p,v} = \pm \sqrt{\frac{\sqrt{52} - 5}{3}} \simeq \pm 0.858.$$
 (60)

Tanto el pico como el valle se localizan a la misma distancia con respecto al plano focal, donde la separación entre el pico y el valle es:

$$\Delta Z_{p-\nu} \approx 1.7 z_0. \tag{61}$$

La presencia de una respuesta no lineal refractiva grande en un material se asocia comúnmente a una transición resonante de naturaleza mono o multifotónica. La absorción no lineal que emerge en estos materiales debido a absorción multifotónica directa, saturación de absorción de un solo fotón, o a absorción dinámica de portadores libres, tiene fuertes efectos en las mediciones de la refracción no lineal mediante la técnica de barrido en *z*.

En el caso del barrido en *z* cerrado en presencia de absorción no lineal, las contribuciones no lineales refractivas y de absorción están acopladas. Por ejemplo, la presencia de absorción de dos fotones ocasionará una supresión del pico y un reforzamiento del valle en una traza refractiva. Para el caso complementario de saturación de absorción, en la traza del barrido en z cerrado, el pico será acentuado mientras que el valle sufrirá una reducción. Debido a que la información de la contribución del índice de refracción no lineal se encuentra en $\Delta T_{p-\nu}$ es necesario desacoplar estas contribuciones. Esto se puede lograr al caracterizar la contribución de absorción no lineal al realizar un barrido en *z* abierto.

Un barrido en z con una abertura completamente abierta, S = 1, sólo es sensible a los cambios en absorción inducidos al variar la irradiancia del haz enfocado. En materiales con contribuciones de absorción no lineal, se espera que las trazas de barrido en z sin abertura tengan forma de un pico o un valle simétrico centrado en el plano focal en el caso de absorción de dos fotones o en el caso de saturación de absorción, respectivamente. Los coeficientes de absorción no lineal se pueden extraer de estas trazas de transmitancia.

En el caso de la absorción de dos fotones, $\beta \neq 0$, es necesario recalcular las ecuaciones (47) y (48) para obtener la distribución de irradiancia y el cambio de fase no lineal a la salida de la muestra. Integrando (48), se obtienen:

$$I_{sal}(z,r,t) = \frac{I(z,r,t)e^{-\alpha_0 L}}{1+q(z,r,t)},$$
(62)

у

$$\Delta\phi_{\rm NL}(z,r,t) = \frac{kn_2}{\beta} \ln[1+q(z,r,t)], \tag{63}$$

donde $q(z, r, t) = \beta I(z, r, t) L_{\text{eff}}$. Desarrollando las expresiones (62) y (63), se obtiene el campo

complejo en la superficie de salida de la muestra:

$$E_{sal}(z,r,t) = E(z,r,t)e^{-\alpha_0 L/2}(1+q)^{(ikn_2/\beta - 1/2)}.$$
(64)

De forma similar al caso puramente refractivo, se puede descomponer la ecuación (64) en una suma de haces gaussianos mediante una expansión en serie de potencias binomial, que en el caso de |q| < 1 se puede expresar como:

$$E_{sal} = E(z, r, t)e^{-\alpha_0 L/2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{q^m}{m!} \left[\prod_{n=0} \left(i\frac{kn_2}{\beta} - 1/2 - n + 1 \right) \right],$$
(65)

donde el perfil espacial Gaussiano se encuentra en q y E. La potencia transmitida total se puede obtener al integrar espacialmente sobre r la ecuación (62) en z, obteniendo:

$$P(z,t) = P_i(t)e^{-\alpha_0 L} \frac{\ln[1+q_0(z,t)]}{q_0(z,t)},$$
(66)

donde $q_0(z,t) = \beta I_0(t) L_{\text{eff}} / (1+z^2/z_0^2)$ y $P_i(t)$ se definió en la ecuación (57). Al considerar un pulso temporalmente Gaussiano, se puede obtener la transmitancia al integrar con respecto al tiempo la energía normalizada:

$$T_{\text{abierto}}(z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}q_0(z,r)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln\left[1 + q_0(z,r)e^{-r^2}\right] d\tau.$$
(67)

El cambio en el índice de refracción puede estar asociado con varios mecanismos físicos tales como la orientación molecular en líquidos, la polarización electrónica de átomos y moléculas y los efectos térmicos. Dependiendo del mecanismo, los valores del índice de refracción no lineal pueden diferir en 10 o más ordenes de magnitud, así como el tiempo de respuesta del medio no lineal. Por ejemplo, un valor típico para el índice de refracción no lineal de un medio con respuesta electrónica es $10^{-20}m^2/V^2$ con un tiempo de respuesta de $10^{-15}s$, mientras que para un efecto térmico estos parámetros son $10^{-10}m^2/V^2$ y $10^{-3}s$, respectivamente (Boyd, 2008). Sólo los efectos rápidos son de interés para procesos ultrarápidos de señales ópticas, y en el estudio de los medios no lineales, por lo que los efectos rápidos deben ser separados de los efectos lentos que casi siempre se acompañan. Por otro lado, la absorción de la luz en nanopartículas metálicas tiene varias aplicaciones

importantes. Las nanopartículas metálicas pueden ser usadas como fuentes de calor de alta eficiencia a la escala nanométrica. Varias aplicaciones han sido propuestas empleando este efecto como generación de energía en diferentes campos como en medicina y catálisis química. La generación de calor es bastante grande cuando la frecuencia de la luz corresponde a la frecuencia de la resonancia del plasmón localizado de la nanopartícula metálica, la cual depende del material, tamaño, forma y medio embebido, como ya se mencionó anteriormente. La absorción de la luz por nanopartículas provoca calentamiento de medio ambiente, que a su vez resulta en un cambio del índice de refracción, es decir, un efecto termo-óptico. La investigación de la dinámica del cambio del índice de refracción utilizando los métodos de óptica no lineal permite explorar la dinámica de generación de calor que es importante para las aplicaciones que implican efectos térmicos en medios y estructuras con nanopartículas.

Es posible distinguir las contribuciones de los diferentes mecanismos no lineales realizando un monitoreo de la evolución temporal de la señal de *z-scan* con una resolución temporal adecuada mediante la modulación del tren de pulsos de láser (Gnoli *et al.*, 2005; Falconieri y Salvetti, 1999).

En caso de un láser que genera un tren de pulsos ultracortos, los efectos térmicos pueden ser acumulados de un pulso a otro, si el tiempo entre los pulsos es menor al tiempo característico dado por:

$$t_c = w^2/4D,\tag{68}$$

donde *D* es el coeficiente de difusión térmico del material , el cual tiene unidades de cm^2/s . Debido a que los valores de *D* están entre 10^{-3} y $6x10^{-3}cm^2/s$ para líquidos y vidrio, el tiempo característico es mayor que 40 μs , es decir, cuando la frecuencia de repetición de pulsos es mayor a algunas decenas de KHz, se tendrá un crecimiento del efecto térmico-óptico con cada pulso.

Agregando un cortador de pulsos, mejor conocido como *chopper* por su nombre en inglés, se puede modular el tren de pulsos dentro de la escala de microsegundos. Este cortador consiste en un disco con una abertura que gira a una frecuencia angular. El ancho de la abertura y la frecuencia permiten seleccionar el tiempo de irradiancia en la muestra cuando el tren de pulsos del láser pasa por la abertura, así como el tiempo de relajación del material cuando es obstruido el tren de pulsos por el mismo chopper. En la figura 20 se muestra este procedimiento donde $t_{(irr)}$ es el tiempo de irradiación de la muestra en que el haz láser pasa totalmente a través del disco, y t_{rel} es el tiempo de relajación del material en que la temperatura en todos los partes de la muestra regresa a su valor

inicial. Para reducir el tiempo de subida y bajada, el disco se coloca en el plano focal de la lente L_3 donde el diámetro del haz es mínimo. La lente L_4 es para colimar nuevamente el haz. El cortador de pulsos utilizado durante este trabajo es de la marca SRS modelo SR540.



Figura 20: (a) Representación del cortador de pulsos para modular el tren de pulsos. (b) Esquema del arreglo experimenta con el disco en el camino óptico del tren de pulsos, L_3 y L_4 son lentes. (c) Modulación del tren pulsos.

Bajo este mecanismo, la modulación del tren de pulsos no puede ser considerada como una tipo escalón ya que toma cierto tiempo para que el disco permita que el haz láser pase totalmente (t_{ch}) . Se determinó como cero virtual cuando la amplitud de la señal ha alcanzado el 50 % del voltaje promedio, figura 21. En ésta, la curva en azul (guiada por la función escalón) está formada por la amplitud máxima de cada pulso resuelto, el fondo rojo constituye puntos para la resolución de los pulsos



Figura 21: Función escalón ideal para la modulación del tren de pulsos (en negro). Oscilograma del tren de pulsos para medir el tiempo en que el haz láser pasa totalmente a través del chopper (t_{ch}). En el caso mostrado t_{ch} = 20 μ s.

El disco cortador permite modular el tren de pulsos, sin embargo los parámetros de velocidad y el control de la mesa de translación que mueve a la muestra durante la medición deberá de estar

sincronizada con el tiempo de irradiancia y de relajación que están determinadas por la velocidad de rotación del disco. Para poder sincronizar estas dos herramientas, primero se observó el tren de pulsos sin modulación en el osciloscopio, en el cual se pudo visualizar cada pulso y determinar que el tiempo entre cada máximo es $\Delta t = 12ns$, por lo que la frecuencia de repetición de los pulsos $(f_r = 1/\Delta t)$ es $f_r = 83.3$ MHz.

Nótese que los fotodetectores y el osciloscopio empleados en nuestro laboratorio en 25 nanosegundos permite resolver cada pulso en tren por separado como se muestra la figura 22. Si se monitorean los pulsos durante 500 μs en cada posición z, el número de pulsos medidos son aproximadamente 46000 y, dado que cada pulso está conformado por unas 23 muestras de la señal en el osciloscopio digital, esto implica que para cada posición en *z* se generará un archivo con un millón de puntos aproximadamente. Además, a lo largo de la dirección de barrido, *z*, las mediciones tienen que ser realizadas en más de 100 puntos, lo que resulta en un archivo de datos muy grande para cada experimento. Es por esto que se diseñó un programa que permitiera detectar el máximo de cada pulso y promediar su valor en un número de 1000 puntos.



Figura 22: (a) Representación del disco para modular el tren de pulsos. (b) Esquema del arreglo experimental con el disco en el camino óptico de del tren de pulsos, L_3 y L_4 lentes. (c) Modulación del tren de pulsos (Rojas-Santana, 2014).

Además, se puede apreciar en la misma figura 22 una pequeña variación en la amplitud de los máximos de cada pulso (puntos máximos en azul), lo que es consecuente de factores como las fluctuaciones en la potencia del láser y el batimiento entre la frecuencia de muestreo y la frecuencia de los pulsos, dando como resultado un error de digitalización. Promediando los datos sobre un número n de máximos, es posible eliminar el efecto de batimiento y reducir los errores asociados con



Figura 23: Esquema del programa para el control de posición de la muestra y captura de datos en experimentos de z-scan.

fluctuaciones de la potencia del láser en una proporción de $1/\sqrt{n}$, con n < 100. El valor de este promedio define un punto de la curva de transmitancia para una posición *z* en un determinado tiempo (Rojas-Santana, 2014).

Promediando sobre n máximos se permite pasar del régimen de los nanosegundos a escalas mayores, por lo que el valor del parámetro n debe ser determinado tomando en consideración la velocidad de la respuesta no lineal del medio. En otras palabras, el tiempo característico del material.

El proceso que se llevó a cabo para controlar la posición y capturar los datos de la muestra es descrito en el diagrama de flujo de la figura 23.

La montura de traslación permite realizar un recorrido de 150 mm con un paso o desplazamiento mínimo de 0.5 μ m. En este caso cada intervalo de desplazamiento Δz fue calculado dividiendo la distancia total de recorrido entre el número de puntos o datos adquiridos.

Las pausas entre cada intervalo de desplazamiento fueron de tres segundos, tiempo bastante superior que el tiempo característico de nuestras muestras. La velocidad del recorrido en la mesa de translación fue de 10 mm/s permitiendo realizar el barrido total en el eje *z* en aproximadamente 15 minutos. El tiempo estimado fue de $T_t = 248s$. Las primeras pruebas realizadas con esta metodología fueron hechas en nanopartículas de oro suspendidas en alcohol obteniendo las trazas típicas del cambio de la transmitancia con el tiempo en cada posición a lo largo del eje *z* para configuraciones del arreglo experimental z-scan cerrado y abierto.

Capítulo 4. Resultados

Los resultados obtenidos empleando las técnicas descritas en el capítulo anterior de metodología son presentados en este capítulo, el cual está dividido en dos partes principales. En la primera parte se presentan los resultados obtenidos de la investigación de la generación de segundo armónico por nanobarras de oro sobre superficie de silicio con perfil periódico. En la segunda parte se muestran los resultados obtenidos de la investigación de los efectos no lineales de tercer orden en las suspensiones de nanobarras de oro en agua. En cada sección se presenta también una breve discusión acerca de los resultados obtenidos.

4.1. Resultados de la investigación de GSA en coloides

Artículos ya publicados (Nappa *et al.*, 2005a; Eisenthal, 2006; Bachelier *et al.*, 2008; Russier-Antoine *et al.*, 2007), muestran generación de segundo armónico en coloides o gelatinas (Butet *et al.*, 2010b) con nanopartículas de oro esféricas. Como se describió en el capítulo anterior, utilizamos coloides de nanobarras de oro para depositarlos en las superficies perfiladas de silicio. En la búsqueda bibliográfica, no encontramos reportados resultados de GSA por suspensiones de nanobarras de Au; únicamente fueron reportados resultados sobre GSA por nanopartículas formados por litografía en un substrato (McMahon *et al.*, 2007; Hubert *et al.*, 2007). Se encontraron también resultados publicados de investigaciones sobre la absorción lineal para un solo nanorod de oro en aire, así como su dependencia de la polarización de la luz y de la forma de la nanopartícula (Muskens *et al.*, 2008).

Para detectar la señal de GSA, empleamos el sistema mostrado en la figura 15 donde el haz incidente es polarizado linealmente en dirección vertical. Una parte del haz incidente es transmitido y la otra esparcida en el medio embebido de las nanopartículas. Como es conocido, las nanopartículas generan SA con intensidad máxima en dirección ortogonal a la dirección de propagación de haz de bombeo (Bachelier *et al.*, 2008), por lo que en los experimentos con suspensiones de nanobarras de oro, el fotodetector fue colocado ortogonalmente al haz de bombeo como se muestra en la figura 15. La eficiencia de GSA por nanopartículas de oro es extremadamente baja, por lo que en la mayoría de los experimentos la señal de SA es mucho menor que la señal del armónico fundamental esparcida por la muestra y por los otros componentes del arreglo experimental, a pesar de haber utilizado filtros pasa banda para absorber la luz de bombeo. Como ya es sabido, la potencia del SA tiene una dependencia cuadrática respecto a la potencia del haz de bombeo. Graficando los datos experimento

tales de la señal del fotomultiplicador como función de la potencia del haz de bombeo, en una escala logarítmica doble, debemos tener la pendiente de la gráfica igual a 1 en el caso de una señal pura del fundamental y una pendiente de valor 2 en el caso de SA. En las mediciones obtuvimos en el ajuste una línea recta con una pendiente de aproximadamente 1.9, indicándonos que la señal de SA está presente (24). Siguiendo la misma metodología, se realizaron mediciones para una polarización lineal horizontal incidente y para una vertical respecto a la mesa de trabajo, es decir, una polarización *p* incidente y una *s* respecto el plano de incidencia.



Coloide de nanobarras de oro

Figura 24: Señal de segundo armónico como función de la potencia de entrada de la forma log-log, para coloides de nanobarras de oro. Los puntos de color azul son los datos correspondientes a polarización "p" y los de color rojo correspondientes a la polarización "s" de la luz incidente. En el ajuste de los datos (línea negra) se obtuvo una pendiente de aproximadamente 1.9.

Se observó una mínima diferencia en la señales medidas en la salida mostrados en la figura 24, una señal máxima de 5 V para el caso de polarización *s* y una señal máxima de 4.10 V para el caso *p*. Se realizaron también experimentos para medir la dependencia de la GSA respecto a su polarización usando el arreglo de la figura 15 donde la generación es analizada con un polarizador colocado a la salida de la cubeta con la suspensión de nanobarras y antes del tubo fotomultiplicador. Para medir esta dependencia se colocó el eje de transmisión del analizador de polarización en posición *s* y se midió la señal detectada, mientras se rotaba 360 grados la polarización de la luz de bombeo incidente en la muestra. Se repitió el mismo procedimiento con el eje de transmisión del analizador en *p*. Los datos obtenidos para ambas polarizaciones son presentados en coordenadas polares en la figura 25, donde se muestra la señal medida con el eje de transmisión del analizador de polarización paralelo a la polarización *s* de color rojo, y en color azul cuando el eje del analizador es paralelo a *p*. Ambos resultados están graficados en la misma escala donde se puede observar una diferencia entre las amplitudes de estas señales.

Coloide de nanobarras de oro



Figura 25: Comparación de los datos experimentales de la dependencia de la GSA respecto la polarización de la luz de bombeo obtenidos con un analizador de polarización con eje de transmisión paralelo a dirección "s" (rojo) y el eje"p" (azul).

4.2. GSA por una placa lisa de silicio

En la sección anterior mostramos los resultados de la presencia de SA por nanobarras en agua. En esta sección, mostramos los resultados de la búsqueda de GSA por silicio. Los experimentos consistieron en medir la señal esparcida por una placa de silicio, de la misma forma que en los experimentos de la sección anterior, esperando observar GSA, tal como reportan en algunos artículos la presencia de SA en cristales de Si (Golovan *et al.*, 2001).

La placa de silicio utilizada se tomó de la misma oblea de Si con la que fueron fabricadas las rejillas. Después se realizó un barrido angular de la muestra para buscar la señal del segundo armónico.

Como resultado de estos experimentos, no logramos detectar la presencia de generación de

segundo armónico en la placa lisa de silicio. Esta conclusión se basó en el análisis de los datos obtenidos, los cuales mostraban una dependencia lineal, y no cuadrática, respecto a la señal incidente. Esto permite concluir que la señal del fotodetector, en este caso, fue formada principalmente por la luz de la frecuencia fundamental dispersada. Probablemente, este resultado es una consecuencia de la calidad de los filtros espectrales utilizados en nuestro arreglo experimental, la cual no es muy alta.

4.3. GSA por una rejilla de silicio

Al incidir un haz en una rejilla se puede observar la difracción de esta luz incidente en los diferentes órdenes de difracción. El número de órdenes y su posición angular dependen de la longitud de onda y del periodo de la rejilla. El ángulo para cada orden de difracción puede ser calculado con la fórmula (Saleh y Teich, 1991):

$$\sin\theta_q = \sin\theta_i + q\frac{\lambda}{\Lambda},\tag{69}$$

donde θ_q es el ángulo de difracción de orden q, θ_i es el ángulo de incidencia del haz en la rejilla, λ es la longitud de onda de la luz difractada y Λ es el período de la rejilla. Los ángulos de difracción del primer armónico pueden ser calculados sustituyendo λ por 810 nm que corresponde a la longitud de onda del láser del bombeo, mientras que para el cálculo de los ángulos de segundo armónico se usa λ =405 nm.

En nuestros experimentos utilizamos las rejillas con los períodos mostrados en la tabla 1. Las rejillas de aproximadamente 1 μ m, iluminadas a un ángulo de incidencia normal, sólo producen los dos primeros órdenes de difracción, -1 y +1 del fundamental, ubicados en los ángulos ±54°, el caso de la rejilla de 1 μ m. Las rejillas con un período alrededor de 2 μ m tienen dos primeros y dos segundos órdenes de difracción: -2,-1,+1,+2; ubicados a ±24° y ±54°, aproximadamente.

Análogamente, los órdenes de difracción del segundo armónico para una rejilla de 1 μ m serán encontrados en los ángulos de ±24° y ±54° y para una rejilla de 2 μ m en los ángulos ±12°, ±24°, ±36° y ±54°.

Si el ángulo de incidencia es de 45°, los ángulos de difracción del armónico fundamental por la rejilla de 1 μ m son de -6° para el primer orden y -65° para el segundo orden. Para este mismo ángulo de incidencia en la rejilla de 2 μ m, los ángulos de difracción son 17.6°, -6°, 30.5° y 66° para q=-1,-2,-3 y -4, respectivamente. Al mismo tiempo, con la rejilla de difracción de 2 μ m, el SA tiene
que ser difractado en dos primeros órdenes de difracción con ángulos de 30.3° y 65°, así como en los ángulos de 17.6°, 6°, -6°, -17.6°, -30.5°, -45.2° y -65°, para q=-2,-3,-4,-5,-6,-7 y -8, respectivamente.

Comparando los ángulos de difracción para el primer y el segundo armónico podemos ver que en algunas direcciones hay difracción de ambos armónicos en cualquier ángulo de incidencia. Experimentalmente encontramos que el SA no puede ser detectado en estas direcciones porque el armónico fundamental domina en señal del fotodetector. Sin embargo, en las direcciones en las que sólo está presente el SA, este puede ser fácilmente detectado, ya que en este caso la rejilla de difracción sirve como un filtro espectral adicional que atenúa el armónico fundamental. Por lo tanto, todas las mediciones de SA en el presente trabajo fueron realizadas en las direcciones de difracción del SA pero no en las del armónico fundamental. La difracción por la rejilla en el substrato de silicio nos permitió una mejor detección de la señal de los órdenes de manera sencilla, a diferencia del esparcimiento generado en las muestra de nanobarras en agua.

Para el caso de una rejilla de 2 μ m, se espera observar 4 órdenes difractados: -2,-1, 1 y 2; incidiendo un haz con una longitud de onda de 810 nm. En este caso el tubo fotomultiplicador fue colocado justo en medio de los órdenes 1 y 2 del fundamental, empleando un diafragma para evitar la entrada de algún otro orden. La figura 26 muestra una explicación ilustrativa de esta configuración. Sin embargo, no se detectó ninguna señal de SA en las direcciones esperadas.



Figura 26: Difracción de una rejilla dependiente de su longitud de onda.

4.3.1. GSA por nanobarras depositados en una rejilla de silicio

Siguiendo la metodología anteriormente presentada, medimos la señal detectada de una rejilla de silicio con nanobarras depositados en su superficie. Los resultados obtenidos son mostrados en una gráfica log-log de la señal de bombeo contra el logaritmo de la señal detectada por el fotomultiplicador en la figura 27.

La señal en el fotodetector fue de 300 mV para una polarización *s* incidente y de 200 mV para polarización *p*. La señal para ambas polarizaciones fue menor que en los experimentos con suspensiones acuosas de nanobarras. Sin embargo, este resultado esperado, debido a que el número de nanopartículas irradiadas simultáneamente en la superficie de silicio es mucho menor que en el volumen de la solución. Recordemos que estamos utilizando un objetivo de microscopio de 10x para enfocar el haz en la muestra, el diámetro del haz es de 10 μ m y la profundidad de enfocamiento del haz es 200 μ m. La densidad de nanobarras en la suspensión era 5 × 10¹¹ cm⁻³, es decir, el haz de bombeo ilumina en la suspensión casi 10 000 nanobarras que contribuyen en la GSA. Mientras que la distribución de nanobarras en la superficie de silicio no fue uniforme. Además, estimar el número de nanopartículas iluminadas simultáneamente por haz de bombeo fue difícil. Sin embargo, en base al estudio de las imágenes con el SEM, se puede concluir que en este caso el número de nanopartículas que contribuyeron en la GSA fue desde 10 hasta 100 veces menor.

Las dependencias de la intensidad de dos componentes ortogonales de SA como funciones de la dirección de polarización del haz de bombeo son presentadas en la figura 28. En la gráfica (c) podemos observar que la intensidad de la componente de polarización *s* es mucho mayor que la componente *p* para cualquier polarización de la luz de bombeo. En otras palabras, el SA conserva una y la misma polarización para diferentes polarizaciones de bombeo y la dirección de esta polarización es ortogonal al vector de la rejilla grabada en la superficie de substrato de silicio.

Recordemos que la propuesta de esta tesis es direccionar las contribuciones de las nanopartículas distribuidas en una superficie en forma aleatoria en unas determinadas direcciones por medio de una rejilla de difracción para aumentar la eficiencia de GSA. En el caso de que no haber una rejilla y sólo se hubieran colocado las nanobarras sobre una substrato plano de silicio, se esperaría que hubiera una contribución por parte de las NP, además que la señal del segundo armónico estaría generada en forma de esparcimiento, por lo que su detección sería más difícil.



Muestra de silicio con nanobarras en su superficie periódica

Figura 27: Señal del GSA como función de la potencia promedio del haz de bombeo para la muestra de silicio con nanobarras en su superficie periódica. Los puntos azules son los datos correspondientes a polarización "p" y los rojos correspondientes a la polarización "s" del haz de bombeo.



Muestra de silicio con nanobarras en su superficie periódica

Figura 28: Dependencia de la intensidad de SA respecto la polarización del haz de bombeo: (a) datos experimentales obtenidos con un analizador de polarización con eje de transmisión paralelo a s, (b) datos experimentales para polarización p en el analizador, (c) señales s y p graficados en la misma escala para su comparación.

4.4. GSA por nanobarras de oro en un substrato plano de silicio

En un substrato de silicio se depositó la misma cantidad de gotas del coloide, utilizando el mismo método que en la rejilla. Después se midió la señal del segundo armónico. Esta señal fue recolectada en un ángulo donde pudo ser detectado GSA, sin embargo, la señal fue 5 veces menor. En base a las estimaciones teóricas esperábamos que el aumento de señal por la redistribución en el espacio de la potencia de SA por la difracción sería más grande, hasta mil veces. La diferencia con el experimento puede ser explicada por la ausencia de un enfocamiento efectivo de los haces difractados. A su vez, debido a esta necesidad de enfocar el haz de bombeo en la superficie de la rejilla con un área pequeña de sólo 10 μ m de diámetro, se obtuvo una gran divergencia de los haces difractados.

La señales de la GSA son mostradas en la figura 29 en dos gráficas log-log.



Placa de Si con nanobarras de Au

Figura 29: Señal de GSA con respecto la señal del haz bombeo en una placa de Si con nanobarras de Au. Los puntos color azul son los datos correspondientes a la polarización p y los de color rojo correspondientes a la polarización s incidente.





Figura 30: Señal de la GSA como función de la polarización del haz de bombeo. Datos experimentales obtenidos con un analizador de polarización con eje de transmisión paralelo a la dirección *s* (rojo), datos experimentales para polarización *p* (azul).

4.5. Rejilla de silicio con canales llenos de películas de oro

Unas muestras de las rejillas de silicio fueron utilizadas para fabricar las estructuras periódicas con tiras delgadas de oro. Las películas de oro fueron ubicadas en el fondo de los canales de la rejilla formando una estructura periódica. Para que el oro tuviera una mejor adhesión en el silicio se le depositó primero una película de cromo y después la del oro, obteniendo una altura de 10 nm de oro en los canales, aproximadamente (figura 31.



Figura 31: Imagen de una rejilla de silicio fabricada con canales de oro, observada a través del SEM.

Siguiendo la misma metodología que fue aplicada en experimentos con otras muestras, buscamos la generación del segundo armónico en estas muestras. Los resultados de los experimentos están presentados en la figura 32, donde pudimos observar que la GSA tiene lugar sólo en el caso de la polarización *p* de la luz de bombeo, es decir, paralela al plano incidente. En este caso, el vector de la rejilla era ortogonal al plano de incidencia, es decir, las tiras de oro fueron iluminadas con luz de bombeo polarizada ortogonalmente a éstas. Como es conocido, sólo en esta configuración los efectos plasmónicos pueden aumentar el campo local de la tira metálica y de tal manera contribuir a la GSA (Wang y Shen, 2006). Esto explica por qué para el caso de una rejilla con las tiras de oro, la respuesta GSA no es observado para ambos tipos de polarización del haz de bombeo. Las gráficas de los resultados obtenidos para la dependencia de GSA de la polarización de bombeo son mostrados en la figura 33. Rejilla de silicio con canales llenos de películas de oro









Figura 33: Dependencia de la GSA en función de la polarización de bombeo para tiras de oro en superficie de la rejilla de silicio.

Como resumen de los resultados obtenidos en los experimentos anteriores, se muestran en la tabla 2 los valores de las señales medidas de la generación de segundo armónico para los casos de polarización "p" y "s" para cada una de las muestras empleadas.

Muestra	Señal GSA con polarización p	Señal GSA con polarización s	
Nanobarras en coloides	4.10 V	5 V	
Rejilla de superficie con nanobarras	200 mV	300 mV	
Substrato plano de Si con nanobarras	42 mV	60 mV	
Tiras de oro en superficie de Si	30 mV		

Tabla 1: Valores de las señales medidas de la generación de segundo armónico para los caso de polarización p y s para diferentes muestras.

4.6. Investigación de efecto termo-óptico en suspensiones acuosas de nanobarras de oro

En esta sección se presentan los resultados de la investigación de los efectos no lineales de tercer orden en suspensiones acuosas de nanobarras de oro. Como se indicó en el capitulo 2, en materiales con no linealidad de tercer orden, la propagación de luz intensa resulta en cambios de las propiedades ópticas del medio: el índice de refracción y el coeficiente de la absorción se vuelven función de la intensidad. Empleando la técnica de z-scan y monitoreando la evolución temporal de la señal de z-scan mediante la modulación del tren del pulsos (Gnoli *et al.*, 2005; Falconieri, 1999), como es descrito en el capítulo 3, se investigaron los coeficientes del índice de refracción no lineal, la absorción no lineal y el efecto termo-óptico no lineal en suspensiones de nanobarras en agua.

Previamente mencionamos que para calcular los parámetros de la no linealidad de un medio con base en los resultados obtenidos en los experimentos por el método z-scan es necesario conocer los parámetros del haz que incide en la muestra. La precisión del cálculo de los parámetros no lineales es fuertemente dependiente de la exactitud de los parámetros del haz, por lo que es importante caracterizar el haz del láser que empleamos. Los parámetros básicos para los cálculos son: el radio del haz en la cintura, la duración del pulso, su perfil temporal, la frecuencia de repetición de pulsos, el perfil de la intensidad del haz y, además, los parámetros de los elementos ópticos como, por ejemplo, la distancia focal de la lente que se usa para enfocar el haz a la muestra.



Figura 34: Espectro del láser utilizado para las mediciones del z-scan, centrado a una longitud de onda de 815 nm.

Empleando un espectrómetro de la marca Oriel modelo 77400, analizamos y medimos el espectro del láser de pulsos a la salida de éste, el cual es mostrado en la figura 34. Podemos observar que tiene una forma gaussiana centrada a una longitud de onda de 815 nm con un ancho espectral (FWHM, por sus siglas en inglés) de $\Delta\lambda$ =24 nm.

Para caracterizar la duración temporal τ_p del pulso se empleó en el laboratorio la técnica de auto-correlación en interferencia con la cual se puede obtener información sobre la duración, τ_p , y el parámetro de *chirp*, *a*, de los pulsos. En esta técnica se generan dos replicas del pulso mediante un divisor de haz, una se utiliza como señal y la otra como referencia, con un retardo variable τ entre ellas (Diels y Rudolph, 2006). Los pulsos son traslapados espacialmente y se les hace incidir en un material con una no linealidad instantánea, tal como un medio con una no linealidad de segundo orden, que permita la generación de segundo armónico o un material con fluorescencia por absorción de dos fotones. En nuestro laboratorio la traza de autocorrelación se obtuvo mediante un autocorrelador de interferencia basado en la absorción de dos fotones en un LED (Arthur *et al.*, 2003).

Autocorrelación en interferencia

La figura 35 muestra una curva de auto-correlación de pulsos de un láser de femtosegundos utilizado en nuestros experimentos. Tomando en cuenta que $\omega = 2\pi v_p$, el ancho de banda de



Figura 35: Traza de autocorrelación para los pulsos del láser de femtosegundos del laboratorio (a) curva experimental y (b) curva teórica obtenida mediante un ajuste por mínimos cuadrados δ S=0.03.

frecuencias del pulso $\Delta v p$ al nivel FWHM afectado por el *chirp* lineal a se obtiene por la ecuación:

$$\Delta v_p = \frac{2ln(2)}{\pi \tau_p} \sqrt{1+a^2},\tag{70}$$

y el ancho espectral del pulso $\Delta\lambda$ está dado por:

$$\Delta\lambda_0 = \frac{\lambda_0^2 \Delta v_p}{c},\tag{71}$$

El efecto del *chirp* lineal *a* provoca un ensanchamiento de Δv_p respecto al caso límite cuando *a*=0, conocido como límite por la transformada de Fourier.

La señal de autocorrelación medida y la curva teórica obtenida mediante el valor de ajuste por mínimos cuadrados son mostradas en la figura 35.

El ajuste de los datos experimentales se hizo con los parámetros τ_G =120 fs, *a*=5.5 y ω correspondiente a λ =805 nm, usando el método de mínimos cuadrados. Aplicando las ecs. (33) y (35-36) se obtiene que la duración de los pulsos es τ_p = 141 fs, el ancho de banda es Δv_p =0.175 × 10¹⁴ Hz y el ancho espectral es $\Delta \lambda$ = 37 nm. El ancho del espectro en la figura 35(a) corresponde al orden de la estimación teórica. Para *a* = 0 se tiene Δv_p =0.031 × 10¹⁴ Hz y $\Delta \lambda$ = 6.7 nm, este ancho de espectro no se observa experimentalmente y por lo tanto se corrobora la presencia del chirp en los pulsos.

Reproduciendo las condiciones para obtener la figura 35(a) y colocando un modulador electroóptico de la marca QT modelo 21-LA y un polarizador de calcita de 1.5 cm, obteniendo la señal de



Figura 36: Espectro de absorción para 3 concentraciones diferentes de nanobarras de oro en suspensión: azul: 5×10^{11} , verde: 2.5×10^{11} y negro: $1.25 \times 10^{11} \ 1/cm^3$

autocorrelación mostrada en la figura 35(b).

Calculando $4\tau_p$, $\tau_p = \sqrt{2ln2\tau_G}$, y Δv_p de la ecuación 70, se obtiene que la duración de los pulsos es $\tau_p = 471$ fs, el ancho de banda es $\Delta v_p = 0.188 \times 1014$ Hz y el ancho espectral $\Delta \lambda = 40.5$ nm.

En los experimentos para la medición de los efectos no lineales de tercer orden, el material usado fue la suspensión acuosa de nanobarras de oro de la marca Sigma-Aldrich, con su resonancia plasmónica longitudinal de 808 nm. Con la intención de medir la dependencia no lineal respecto la concentración de nanopartículas, realizamos mediciones empleando la técnica de z-scan con 3 diferentes concentraciones: 5×10^{11} , 2.5×10^{11} y 1.25×10^{11} cm⁻³. En la figura 36 mostramos el espectro de absorción para estas 3 suspensiones.

El arreglo implementado es mostrado en la figura 37. Para este arreglo utilizamos la misma fuente láser de Titanio-Zafiro de la marca Del Mar Photonics modelo Tresles 100, el cual opera bajo un régimen de *mode-locking* (amarre de modos) generando pulsos de femtosegundos, con una frecuencia de repetición de 83.3 MHz, con una duración de pulso de 141 fs La longitud de onda central y el ancho espectral del pulso fueron de 815 nm y 24 nm, respectivamente. La potencia promedio del haz del láser es controlada con una placa $\lambda/2$ y un divisor-polarizador. El haz del láser es modulado por un *chopper* mecánico colocado a 7 cm en el plano focal de la lente L_1 . La frecuencia de la modu-



Figura 37: Esquema del arreglo experimental de la técnica Z-scan

lación del haz láser por el modulador fue aproximadamente de 18 Hz con un tiempo de iluminación de la muestra de 0.8 ms y un tiempo de oscuridad de 56 ms. Debido a que el modulador del haz se encuentra en el plano focal del lente L_1 , el tiempo de subida de la intensidad fue menor a 15 μ s.

Para poder realizar las mediciones de *z-scan*, las suspensiones fueron depositadas en una cubeta de cuarzo de 1 mm de espesor, respetando la condición de la aproximación de una muestra delgada.

La muestra es trasladada en ambos lados del plano focal de la lente L_3 (f=10 cm) por una platina de traslación de alta precisión, MD, y controlada por una computadora. En cada uno de los pasos dados de la muestra, la señal correspondiente a los canales modo abierto y cerrado fueron grabados por un osciloscopio digital (LeCroy 610Zi). En el canal de modo cerrado, el diafragma D permite transmitir un 40 % de la potencia del haz incidente. Como detectores, se emplearon dos fotodiodos de lnGaAs, con un tiempo de respuesta < 175 ps , un tiempo de integración lo suficientemente rápido para resolver por separado cada pulso, evitando un traslape en la señal. Esta señal es digitalizada por el osciloscopio. El tiempo de muestreo de nuestro osciloscopio era lo suficientemente rápido para resolver cada pulso en el tiempo, permitiéndonos almacenar la señal de cada pulso durante un tiempo de 800 ms para cada posición de la cubeta a lo largo de eje *z*. Una vez almacenada la señal de 800 ms para una posición en *z*, la montura continúa su recorrido y después se detiene para grabar la señal de la próxima posición de la cubeta. Una vez que es terminado el recorrido, se promediaron los picos de



Figura 38: Transmitancia normalizada del canal para el modo cerrado de la muestra de nanobarras en agua con una concentración de 2.5 x 10^{11} 1/cm³ y una potencia promedio del láser de 160 nW.

las señales detectadas y se graficaron en tres dimensiones, permitiendo el análisis de la evolución en el tiempo de las señales de los fotodetectores del canal abierto y cerrado. Para normalizar la transmitancia de ambos canales, cerrado y abierto, las señales fueron grabadas en una posición de la muestra antes y después del plano focal de la lente L_3 donde la intensidad de la luz fuera muy baja y los efectos no lineales despreciables. La absorción no lineal fue pequeña comparada con la lineal y no influyó en el foto-calentamiento de nuestras muestras en los experimentos.

No se observó la precipitación de las nanobarras durante el experimento. Las mediciones fueron completamente automatizadas permitiendo completar un experimento en 3 minutos, por lo que la precipitación de las nanopartículas no afectó en el resultado de nuestros experimentos.

La figura 38 muestra el ejemplo típico de la señal grabada en nuestro experimento en el canal cerrado que representa la transmitancia normalizada como función del tiempo para cada posición de la muestra.

De acuerdo al modelo del efecto termo-óptico presentado por Falconieri (1999) para el caso de absorción multifotónica, la transmitancia normalizada del canal cerrado en un arreglo de z-scan esta

dada por:

$$S(\xi,t) = 1 + \vartheta t a n^{-1} \left(\frac{2\xi}{[9+\xi^2] \frac{t_c(\xi)}{2t} + 3 + \xi^2} \right),$$
(72)

donde ξ es la posición de la muestra normalizada: $\xi : z/z_0, z_0$ es la longitud de Rayleigh de un haz gaussiano, t_c es el tiempo característico térmico: $t_c = \sqrt{1 + \xi^2}/4D$, el cual depende de la posición de la muestra; D es el coeficiente de difusión térmica y ϑ es el poder de la lente térmica, o bien un número inverso a la distancia focal de la lente térmica:

$$\vartheta = \frac{LP_0\alpha}{\lambda\kappa} \frac{dn}{dT},\tag{73}$$

donde κ es la conductividad térmica de la muestra, α es el coeficiente de absorción y L la longitud de la muestra.

Una gráfica bidimensional de $S(\xi, t)$ muestra una curva de la forma pico-valle muy similar a la gráfica de experimental de la figura 38. De acuerdo a la ecuación (39), la señal del canal cerrado $S(\xi, t)$ depende únicamente de dos parámetros independientes del material no lineal, a saber, el poder la lente térmica ϑ y el tiempo característico térmico en la posición z=0, $t_{c_0} = w_0^2/4D$, donde w_0 es el radio de la cintura del haz gaussiano. Ambos parámetros pueden ser determinados experimentalmente usando la técnica z-scan con resolución en el tiempo y mediante un ajuste en los datos experimentales y teóricos.

En este trabajo, se intentó medir simultáneamente el efecto Kerr, la absorción no lineal y el efecto termo-óptico en las suspensiones de las nanobarras de oro usando el método z-scan con resolución en el tiempo. La idea principal detrás de este método es que el efecto Kerr tiene la respuesta instantánea y depende de la potencia pico del pulso, mientras que el tiempo de respuesta termo-óptica es bastante largo y depende de la potencia promedio de los pulsos. En este caso las señales de ambos efectos se suman y la señal del efecto Kerr esta presentada como un pedestal de la señal del efecto termo-óptico. El valor del efecto Kerr puede ser calculado por extrapolación de la señal a t = 0, donde la señal del efecto termo-óptico es cero. Por desgracia, el procesamiento digital escrupuloso no permitió con certeza detectar los efectos de absorción no lineal y Kerr. Las señales de estos efectos estuvieron por debajo o en el nivel de ruido de las señales experimentales. Sin embargo, la señal del efecto termo-óptico se detecta fácilmente en todos nuestros experimentos.



Figura 39: Diferencia entre valle-pico a lo largo del tiempo (8 ms) para diferentes potencias promedia P_0 incidentes. Línea rosa: P_0 = 260 mW, línea celeste, P_0 =160mW, línea roja, P_0 = 80 mW, línea verde, P_0 = 40 mW y en azul la curva teórica calculada para una potencia promedio de P0= 100mW.

El tiempo térmico característico, t_{c0} =0.15 ms, es mucho más largo que la distancia temporal entre los pulsos del láser de femtosegundos con la frecuencia de repetición de 80 MHz, lo que resulta en un calentamiento acumulativo por los pulsos de láser. El análisis de la señal del canal con la abertura abierta muestra que el efecto de la absorción no lineal es insignificante en comparación con la absorción lineal. En este caso, el efecto termo-óptico no depende de la potencia pico de los pulsos de láser y sólo depende de la potencia promedia del haz de láser. Para confirmar esto, hemos realizado experimentos con el láser Titanio-Zafiro en modo de generación continua y se obtuvieron los mismos resultados que obtuvimos con el láser en el modo de generación de pulsos de femtosegundos.

En la figura 39 se muestra la diferencia valle-pico $\delta S_{p-\nu}(t)$ de la señal de transmitancia en el modo cerrado para diferentes potencias, P_0 del haz en el arreglo, así como la curva teórica basada en la ecuación **??**. Para comprobar el modelo propuesto por Falconieri (1999), se muestra en la figura

Debido a que la concentración de oro en nuestras muestras es pequeño, igual o menor que 30 μ g/cm³, para los cálculos usamos el coeficiente termo-óptico del agua pura: 9.1×10^{-5} 1/°C, tomado del artículo de Daimon y Masumura (2004). El resultado del cálculo del incremento local de la temperatura en nuestro experimento con una potencia promedio de 0.26 W y una concentración de 5x10¹¹ 1/cm³, es mostrado en la figura 41. Podemos observar que aquí el aumento de temperatura máximo después de 0.8 ms de ser irradiada la muestra es de 8.2° C. Para poder alcanzar el punto de ebulli-



Figura 40: Diferencia entre valle-pico a lo largo del tiempo (8 ms) para las diferentes potencias P_0 de la figura 39 pero con sus datos normalizados para 100 ms como 100 Sp-v (t) / P_0 , donde P_0 está en la escala de mW.

ción en el agua bajo las mismas condiciones experimentales es necesario irradiar la muestra con una potencia al rededor de 2.4 W, sin embargo, esto no es posible en nuestro experimento. El incremento de la temperatura promedio de una suspensión, así como la concentración de nanopartículas y el tiempo de irradiación, pueden conducir a una reducción significativa de la potencia requerida para alcanzar el punto de ebullición. Las condiciones específicas para alcanzar el punto de ebullición en nanolíquidos pueden ser calculadas en base a los datos experimentales obtenidos por el método descrito en el presente trabajo.

Para el caso de la absorción no lineal medida con la técnica z-scan en el modo abierto y bajo las mismas condiciones que en el modo cerrado, $W_o=19 \ \mu m$, =120 fs y una frecuencia de repetición de 80 MHz, se observó una absorción no lineal saturable de $\beta=-1.2 \times 10^{-10}$ cm/W, para una potencia promedio de 160 mW. Se muestra en la figura 42 la traza de *z-scan* abierto para una concentración de 5×10^{11} 1/cm³ y un potencia de 260 mW. Esta misma medición en función del tiempo se muestra en la figura 43 donde se puede observar un aumento casi nulo (menor al 1%) en la transmitancia debido al calentamiento de la muestra. Concluyendo que este efecto no afecta en la medición de la absorción no lineal. Cabe señalar, que esta medición fue también hecha utilizando el láser emitiendo en régimen continuo donde no se observó un cambio en la transmitancia en función el tiempo.



Figura 41: Incremento de temperatura calculado para una muestra con una concentración de $5 \times 10^{11} \ 1/cm^3$ y una potencia de 260 mW.



Figura 42: Traza de *z-scan* abierto para una muestra con una concentración de $5 \times 10^{11} 1/cm^3$ y una potencia de 260 mW.



Figura 43: Traza de *z-scan* abierto en función del tiempo para una muestra con una concentración de 5×10^{11} $1/cm^3$ y una potencia de 260 mW.

Capítulo 5. Conclusiones

En este trabajo de tesis fue realizado un estudio de las propiedades ópticas no lineales de nanopartículas de oro en diferentes entornos, es decir, en suspensión y en una superficie de un semiconductor. Se estudió la no linealidad de segundo orden, a saber, la generación de segundo armónico, así como no linealidades de tercer orden: índice de refracción no lineal, absorción no lineal y efecto termo-óptico. Cabe señalar que el estudio de GSA en nuestro grupo de trabajo se efectuó por primera vez en el presente trabajo de tesis.

En estudios de GSA se propuso y confirmó experimentalmente un método que permitiera aumentar significativamente la señal de GSA por nanopartículas sobre una superficie de un semiconductor. El método implicó la creación de un perfil periódico de la superficie del semiconductor, que llevó a la formación de órdenes de difracción de SA con una intensidad más alta que la intensidad de SA en el caso de superficie plana. Podemos decir que en el presente trabajo fue realizado un estudio de la difracción no lineal con generación de SA. Las muestras para este estudio fueron fabricadas por el método de litografía holográfica y un aumento de señal de GSA de cinco veces fue alcanzado experimentalmente en el caso de los substratos con una superficie perfilada, en comparación con las muestras de substratos de silicio con una superficie plana.

El estudio de la GSA fue enfocado principalmente en las mediciones de la dependencia de la polarización de SA para diferentes polarizaciones de la luz de bombeo. Los experimentos fueron realizado con las siguientes muestras: suspensión acuosa de nanorods de oro, nanorods de oro sobre superficies planas y con perfil periódico, además en tiras de películas delgadas de oro sobre una superficie de silicio. En los experimentos fueron utilizados nanorods con resonancia plasmónica a la longitud de onda del láser de titanio-zafiro. Las dependencias de la polarización obtenidas para diferentes muestras son notablemente diferentes, en particular son distintas en los casos de los nanorods sobre una superficie plana de silicio y una superficie perfilada. Esto nos permitió suponer que, después de una investigación adicional, las mediciones de las dependencias de GSA de la polarización pueden ser utilizadas para la caracterización de superficies de semiconductores. Por lo tanto, está planeado continuar con la investigación en nuestro grupo de trabajo tomando como base los resultados obtenidos en el presente proyecto de tesis.

Se utilizó el método de Z-scan resuelto en el tiempo para investigar no linealidades ópticas de tercer orden como la absorción no lineal, el índice de refracción no lineal y el efecto termo-óptico.

Como fuente de luz en los experimentos fue utilizado un láser de titanio-zafiro con una alta frecuencia de repetición de pulsos. Por lo general, en experimentos con este tipo de láseres, los efectos no lineales electrónicos con respuestas ultra rápidas están acompañados por los efectos térmicos que son mucho más lentos. Estudiando los cambios de la respuesta del medio no lineal como función del tiempo, se puede dividir los efectos lentos y rápidos si la resolución temporal del arreglo experimental es lo suficiente alta. En caso contrario, el efecto termo-óptico que crece con el tiempo domina en la señal de Z-scan y no permite medir los efectos electrónicos que por lo general son muy débiles. En nuestro caso la resolución en el tiempo fue limitada por la velocidad de modulación del tren de pulsos por el valor aproximado de 15 μ s. En los experimentos se encontró que con cualquier potencia de luz de bombeo que tuvimos disponible (hasta 250 mW), la señal del efecto termo-óptico es mucho más alta que el señal del efecto Kerr óptico en 15 μ s. Por lo tanto, no fue posible medir los parámetros correspondientes y la investigación fue enfocada al efecto termo-óptico.

Utilizando el método Z-scan resuelto en el tiempo, se estudiaron los efectos fototérmicos de suspensiones de nanorods de oro en agua con tres concentraciones diferentes, iluminando las muestras con una longitud de onda cerca de la resonancia longitudinal de un plasmón superficial localizado. Se encontró que el efecto de fotocalentamiento de las suspensiones depende linealmente de la concentración de nanopartículas al menos en el rango de $1/5 \times 10^{11}$ 1/ cm³. Este resultado experimental nos permitió calcular la distribución espacial de cambio de la temperatura en el volumen de la suspensión, generada por la absorción de luz por nanorods de oro en función del tiempo. Para el cálculo del cambio de temperatura utilizamos el modelo presentado por Falconieri, M. (1999). El incremento máximo de temperatura en nuestro experimento con una potencia promedio de 0.26 W del láser, enfocado en la suspensión por el lente con distancia focal de 5 cm, fue de 8.2° C. Nuestros cálculos muestran que en la mismas condiciones experimentales, la temperatura de ebullición del agua puede ser alcanzada en 0.8 ms si la potencia promedio del láser es de 2.4 W. Los resultados de la investigación de los efectos de fotocalentamiento de una suspensión de nanopartículas, así como el método teórico-experimental desarrollado en presente trabajo, pueden ser útiles para desarrollar e investigar nanolíquidos, que son suspensiones de nanopartículas, en su mayoría nanopartículas metálicas. En los últimos años, los nanolíguidos han atraído mucho la atención de los investigadores e ingenieros como un medio eficaz para la absorción de la luz solar en el desarrollo de fuentes de energía alternativa.

Las propiedades ópticas de los metales nobles tales como el oro y la plata se rigen principalmente

por las oscilaciones coherentes de los electrones de conducción de banda, conocidos como plasmones. Cuando la frecuencia de la luz coincide con la resonancia plasmónica de las nanopartículas, los efectos no lineales son particularmente grandes, dando como resultado un aumento considerable del campo electromagnético local. En el presente proyecto de tesis, seleccionamos nanopartículas de oro en forma de barras, también conocidas como nanorods en inglés, con el objetivo de de investigar las no literalidad de segundo y tercer orden, con un láser de titanio-zafiro, cuya longitud de onda coincide con la resonancia del plasmón de las nanopartículas. Los experimentos fueron realizados en suspensiones de nanobarras de oro en agua y en nanobarras de oro depositados en una placa de silicio como substrato. La superficie del silicio fue perfilada mediante la técnica de litografía holográfica obteniendo como resultado una rejilla de difracción. Como resultado de la investigación de las no lineales de segundo orden, presentamos experimentalmente demostraciones donde la eficiencia de GSA es mayor cuando las nanopartículas metálicas son depositadas en el substrato con una estructura periódica. También, se presentan las dependencias de la GSA respecto la polarización de la luz incidente, observando una notable anisotropía en las muestras. El estudio de las no linealidades de tercer orden fue realizado empleando la técnica de Z-scan resuelto en el tiempo, lo que permitió medir el cambio en el índice de refracción por la presencia del efecto termo-óptico en la suspensiones de nanorods de oro. Mostramos que el efecto de fotocalentamiento de las suspensiones depende linealmente de la concentración de nanopartículas. así como una estimación de la potencia necesaria para llegar al punto de ebullición. El estudio del calentamiento plasmónico de la suspensiones tienen un lugar importante en el desarrollo de energías alternas renovables como un medio para mejorar la eficiencia de conversión de la energía solar a energía eléctrica.

Lista de referencias bibliográficas

- Adleman, J. R., Boyd, D. A., Goodwin, D. G., y Psaltis, D. (2009). Heterogenous catalysis mediated by plasmon heating. *Nano letters*, **9**(12): 4417–4423.
- Agarwal, A., Huang, S., O?Donnell, M., Day, K., Day, M., Kotov, N., y Ashkenazi, S. (2007). Targeted gold nanorod contrast agent for prostate cancer detection by photoacoustic imaging. *Journal of applied physics*, **102**(6): 064701.
- Arthur, M. G., Rojo, R. R., Jamasbi, N., y Mohebi, M. (2003). Diseno y construcción de un autocorrelador de pulsos de femtosegundos usando absorción de dos fotones en un diodo luminiscente. *Revista mexicana de física*, **49**(3): 258–263.
- Atwater, H. A. (2007). The promise of plasmonics. *Scientific American*, **296**(4): 56–62.
- Bachelier, G., Russier-Antoine, I., Benichou, E., Jonin, C., y Brevet, P.-F. (2008). Multipolar secondharmonic generation in noble metal nanoparticles. *JOSA B*, **25**(6): 955–960.
- Bhumkar, D. R., Joshi, H. M., Sastry, M., y Pokharkar, V. B. (2007). Chitosan reduced gold nanoparticles as novel carriers for transmucosal delivery of insulin. *Pharmaceutical research*, 24(8): 1415–1426.
- Boyd, D. A., Greengard, L., Brongersma, M., El-Naggar, M. Y., y Goodwin, D. G. (2006). Plasmonassisted chemical vapor deposition. *Nano letters*, **6**(11): 2592–2597.
- Boyd, R. W. (2003). Nonlinear optics. Academic press.
- Buffat, P. y Borel, J. P. (1976). Size effect on the melting temperature of gold particles. *Physical Review A*, **13**(6): 2287.
- Butet, J., Bachelier, G., Russier-Antoine, I., Jonin, C., Benichou, E., y Brevet, P.-F. (2010a). Interference between selected dipoles and octupoles in the optical second-harmonic generation from spherical gold nanoparticles. *Physical review letters*, **105**(7): 077401.
- Butet, J., Duboisset, J., Bachelier, G., Russier-Antoine, I., Benichou, E., Jonin, C., y Brevet, P.-F. (2010b). Optical second harmonic generation of single metallic nanoparticles embedded in a homogeneous medium. *Nano letters*, **10**(5): 1717–1721.
- Can-Uc, B. (2015). *Efectos ópticos no-lineales y guiado de onda en nanopartículas metálicas*. Tesis de doctorado, (Tesis de Doctorado). Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. México.
- Capretti, A., Forestiere, C., Dal Negro, L., y Miano, G. (2014a). Full-wave analytical solution of secondharmonic generation in metal nanospheres. *Plasmonics*, **9**(1): 151–166.
- Capretti, A., Pecora, E. F., Forestiere, C., Dal Negro, L., y Miano, G. (2014b). Size-dependent secondharmonic generation from gold nanoparticles. *Physical Review B*, **89**(12): 125414.
- Chen, C., De Castro, A., y Shen, Y. (1981). Surface-enhanced second-harmonic generation. *Physical Review Letters*, **46**(2): 145.
- Compagnini, G., Scalisi, A. A., y Puglisi, O. (2002). Ablation of noble metals in liquids: a method to obtain nanoparticles in a thin polymeric film. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**(12): 2787–2791.

- Dadap, J. I., Shan, J., y Heinz, T. F. (2004). Theory of optical second-harmonic generation from a sphere of centrosymmetric material: small-particle limit. *JOSA B*, **21**(7): 1328–1347.
- de Abajo, F. G. (2013). Graphene nanophotonics. Science, 339(6122): 917-918.
- De La Cruz, S., Méndez, E. R., Macías, D., Salas-Montiel, R., y Adam, P.-M. (2012). Compact surface structures for the efficient excitation of surface plasmon-polaritons. *physica status solidi (b)*, **249**(6): 1178–1187.
- DeSalvo, R., Sheik-Bahae, M., Said, A., Hagan, D. J., y Van Stryland, E. W. (1993). Z-scan measurements of the anisotropy of nonlinear refraction and absorption in crystals. *Optics letters*, **18**(3): 194–196.
- Diels, J.-C. y Rudolph, W. (2006). Ultrashort laser pulse phenomena. Academic press.
- Dolgaev, S., Simakin, A., Voronov, V., Shafeev, G., y Bozon-Verduraz, F. (2002). Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *Applied surface science*, **186**(1): 546–551.
- Draine, B. T. y Flatau, P. J. (1994). Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *JOSA A*, **11**(4): 1491–1499.
- Eisenthal, K. B. (2006). Second harmonic spectroscopy of aqueous nano-and microparticle interfaces. *Chemical reviews*, **106**(4): 1462–1477.
- Enustun, B. y Turkevich, J. (1963). Coagulation of colloidal gold. *Journal of the American chemical society*, **85**(21): 3317–3328.
- Falconieri, M. (1999). Thermo-optical effects in z-scan measurements using high-repetition-rate lasers. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, **1**(6): 662.
- Falconieri, M. y Salvetti, G. (1999). Simultaneous measurement of pure-optical and thermo-optical nonlinearities induced by high-repetition-rate, femtosecond laser pulses: application to cs2. *Applied physics B*, **69**(2): 133–136.
- Fang, Z., Zhen, Y.-R., Neumann, O., Polman, A., García de Abajo, F. J., Nordlander, P., y Halas, N. J. (2013). Evolution of light-induced vapor generation at a liquid-immersed metallic nanoparticle. *Nano letters*, **13**(4): 1736–1742.
- Ferrara, D., Tetz, K., McMahon, M., y Haglund Jr, R. (2007). Time-resolved second-harmonic generation from gold nanoparticle arrays. En: *NanoScience+ Engineering*. International Society for Optics and Photonics, pp. 664112–664112.
- Genevet, P., Tetienne, J.-P., Gatzogiannis, E., Blanchard, R., Kats, M. A., Scully, M. O., y Capasso, F. (2010). Large enhancement of nonlinear optical phenomena by plasmonic nanocavity gratings. *Nano Letters*, **10**(12): 4880–4883.
- Gnoli, A., Razzari, L., y Righini, M. (2005). Z-scan measurements using high repetition rate lasers: how to manage thermal effects. *Optics Express*, **13**(20): 7976–7981.
- Golovan, L., Timoshenko, V. Y., Fedotov, A., Kuznetsova, L., Sidorov-Biryukov, D., Kashkarov, P., Zheltikov, A., Kovalev, D., Künzner, N., Gross, E., *et al.* (2001). Phase matching of second-harmonic generation in birefringent porous silicon. *Applied Physics B*, **73**(1): 31–34.

- Govorov, A. O. y Richardson, H. H. (2007). Generating heat with metal nanoparticles. *Nano today*, **2**(1): 30–38.
- Graciano-Armenta, G. A. (2011). *Control de polarización en mezclado de cuatro ondas en cristales semiconductores con efecto Kerr óptico*. Tesis de doctorado, (Tesis de Maestría). Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. México.
- Gramotnev, D. K. y Bozhevolnyi, S. I. (2010). Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature photonics*, **4**(2): 83–91.
- Guler, U., Naik, G. V., Boltasseva, A., Shalaev, V. M., y Kildishev, A. V. (2012). Performance analysis of nitride alternative plasmonic materials for localized surface plasmon applications. *Applied Physics B*, **107**(2): 285–291.
- Hao, E., Schatz, G., Johnson, R., y Hupp, J. (2002). Hyper-rayleigh scattering from silver nanoparticles. *The Journal of chemical physics*, **117**(13): 5963–5966.
- Hillenbrand, R., Keilmann, F., Hanarp, P., Sutherland, D., y Aizpurua, J. (2003). Coherent imaging of nanoscale plasmon patterns with a carbon nanotube optical probe. *Applied physics letters*, 83(2): 368–370.
- Hua, X. M. y Gersten, J. I. (1986). Theory of second-harmonic generation by small metal spheres. *Physical Review B*, **33**(6): 3756.
- Huang, X., El-Sayed, I. H., Qian, W., y El-Sayed, M. A. (2006). Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, **128**(6): 2115–2120.
- Huang, X., Neretina, S., y El-Sayed, M. A. (2009). Gold nanorods: from synthesis and properties to biological and biomedical applications. *Advanced Materials*, **21**(48): 4880.
- Hubert, C., Billot, L., Adam, P.-M., Bachelot, R., Royer, P., Grand, J., Gindre, D., Dorkenoo, K., y Fort,
 A. (2007). Role of surface plasmon in second harmonic generation from gold nanorods. *Applied physics letters*, **90**(18): 181105.
- Hutter, E. y Fendler, J. H. (2004). Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced Materials*, **16**(19): 1685–1706.
- Ippen, E. y Shank, C. (1975). Picosecond response of a high- repetition- rate cs2 optical kerr gate. *Applied Physics Letters*, **26**(3): 92–93.
- Jackson, J. D. (1999). Classical electrodynamics. Wiley.
- Kalkbrenner, T., Håkanson, U., Schädle, A., Burger, S., Henkel, C., y Sandoghdar, V. (2005). Optical microscopy via spectral modifications of a nanoantenna. *Physical review letters*, **95**(20): 200801.

Kauranen, M. y Zayats, A. V. (2012). Nonlinear plasmonics. *Nature Photonics*, 6(11): 737–748.

Khlebtsov, N. G. (2008). Optics and biophotonics of nanoparticles with a plasmon resonance. *Quantum electronics*, **38**(6): 504.

- Kitz, M., Preisser, S., Wetterwald, A., Jaeger, M., Thalmann, G., y Frenz, M. (2011). Vapor bubble generation around gold nano-particles and its application to damaging of cells. *Biomedical optics express*, **2**(2): 291–304.
- Kohlgraf-Owens, D. C., Kik, P. G., *et al.* (2008). Numerical study of surface plasmon enhanced nonlinear absorption and refraction. *Optics express*, **16**(14): 10823–10834.
- Kotaidis, V., Dahmen, C., Von Plessen, G., Springer, F., y Plech, A. (2006). Excitation of nanoscale vapor bubbles at the surface of gold nanoparticles in water. *The Journal of chemical physics*, **124**(18): 184702.
- Kujala, S., Canfield, B. K., Kauranen, M., Svirko, Y., y Turunen, J. (2007). Multipole interference in the second-harmonic optical radiation from gold nanoparticles. *Physical review letters*, **98**(16): 167403.
- Lal, S., Link, S., y Halas, N. J. (2007). Nano-optics from sensing to waveguiding. *Nature photonics*, **1**(11): 641–648.
- Lee, B., Roh, S., y Park, J. (2009). Current status of micro-and nano-structured optical fiber sensors. *Optical Fiber Technology*, **15**(3): 209–221.
- Licea-Rodríguez, J. (2014). *Implementación de técnicas de microscopía no-lineal para el estudio de materiales biológicos y nanoestructurados*. Tesis de doctorado, (Tesis de Doctorado). Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. México.
- Link, S., Mohamed, M., y El-Sayed, M. (1999). Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant. *The Journal of Physical Chemistry B*, **103**(16): 3073–3077.
- Link, S., Wang, Z. L., y El-Sayed, M. A. (2000). How does a gold nanorod melt?#. *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**(33): 7867–7870.
- Lippitz, M., van Dijk, M. A., y Orrit, M. (2005). Third-harmonic generation from single gold nanoparticles. *Nano letters*, **5**(4): 799–802.
- Mafuné, F., Kohno, J.-y., Takeda, Y., Kondow, T., y Sawabe, H. (2001). Formation of gold nanoparticles by laser ablation in aqueous solution of surfactant. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**(22): 5114–5120.
- Maier, S. A. (2007). Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media.
- Maystre, D., Reinisch, R., Coutaz, J., y Nevière, M. (1988). Integral theory for metallic gratings in nonlinear optics and comparison with experimental results on second-harmonic generation. *JOSA B*, **5**(2): 338–346.
- McMahon, M., Ferrara, D., Bowie, C., Lopez, R., y Haglund Jr, R. (2007). Second harmonic generation from resonantly excited arrays of gold nanoparticles. *Applied Physics B*, **87**(2): 259–265.
- Mie, G. (1908). Articles on the optical characteristics of turbid tubes, especially colloidal metal solutions. Ann. Phys, 25(3): 377–445.

- Muskens, O. L., Bachelier, G., Fatti, N. D., Vallee, F., Brioude, A., Jiang, X., y Pileni, M.-P. (2008). Quantitative absorption spectroscopy of a single gold nanorod. *The Journal of Physical Chemistry C*, **112**(24): 8917–8921.
- Naik, G. V., Shalaev, V. M., y Boltasseva, A. (2013). Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver. *Advanced Materials*, **25**(24): 3264–3294.
- Nappa, J., Revillod, G., Russier-Antoine, I., Benichou, E., Jonin, C., y Brevet, P. (2005a). Electric dipole origin of the second harmonic generation of small metallic particles. *Physical Review B*, 71(16): 165407.
- Nappa, J., Russier-Antoine, I., Benichou, E., Jonin, C., y Brevet, P.-F. (2005b). Wavelength dependence of the retardation effects in silver nanoparticles followed by polarization resolved hyper rayleigh scattering. *Chemical physics letters*, **415**(4): 246–250.
- Nehl, C. L. y Hafner, J. H. (2008). Shape-dependent plasmon resonances of gold nanoparticles. *J. Mater. Chem.*, **18**(21): 2415–2419.
- Neumann, O., Urban, A. S., Day, J., Lal, S., Nordlander, P., y Halas, N. J. (2012). Solar vapor generation enabled by nanoparticles. *Acs Nano*, **7**(1): 42–49.
- Novotny, L. y Hecht, B. (2012). Principles of nano-optics. Cambridge university press.
- O'Neal, D. P., Hirsch, L. R., Halas, N. J., Payne, J. D., y West, J. L. (2004). Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles. *Cancer letters*, **209**(2): 171–176.
- Pelton, M. y Bryant, G. W. (2013). *Introduction to metal-nanoparticle plasmonics*, Vol. 5. John Wiley & Sons.
- Pelton, M., Liu, M., Park, S., Scherer, N. F., y Guyot-Sionnest, P. (2006). Ultrafast resonant optical scattering from single gold nanorods: Large nonlinearities and plasmon saturation. *Physical Review B*, **73**(15): 155419.
- Pelton, M., Aizpurua, J., y Bryant, G. (2008). Metal-nanoparticle plasmonics. *Laser & Photonics Reviews*, **2**(3): 136–159.
- Pérez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., Liz-Marzán, L. M., y Mulvaney, P. (2005). Gold nanorods: synthesis, characterization and applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 249(17): 1870–1901.
- Reyes-Esqueda, J. A., Rodríguez-Iglesias, V., Silva-Pereyra, H.-G., Torres-Torres, C., Santiago-Ramírez, A.-L., Cheang-Wong, J. C., Crespo-Sosa, A., Rodríguez-Fernández, L., López-Suárez, A., y Oliver, A. (2009). Anisotropic linear and nonlinear optical properties from anisotropy-controlled metallic nanocomposites. *Optics express*, **17**(15): 12849–12868.
- Rocha-Mendoza, I., Rangel-Rojo, R., Rodríguez-Fernández, L., y Oliver, A. (2011). Second-order nonlinear response of composites containing aligned elongated silver nanoparticles. *Optics express*, **19**(22): 21575–21587.
- Rojas-Santana, J. A. (2014). Estudio de propiedades ópticas no lineales de nanorreactores basados en nanopartículas de metales nobles. Tesis de doctorado, (Tesis de Maestría). Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. México.

- Russier-Antoine, I., Benichou, E., Bachelier, G., Jonin, C., y Brevet, P. (2007). Multipolar contributions of the second harmonic generation from silver and gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(26): 9044–9048.
- Saleh, B. E. y Teich, M. C. (1991). Resonator optics. Fundamentals of Photonics, pp. 310-341.
- Sheik-Bahae, M., Said, A., Wei, T.-H., Hagan, D. J., Van Stryland, E. W., et al. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 26(4): 760–769.
- Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., y Van Duyne, R. P. (2008). Surface-enhanced raman spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **1**: 601–626.
- Sutherland, R. L. (2003). Handbook of nonlinear optics. CRC press.
- Taylor, R. A., Phelan, P. E., Otanicar, T. P., Adrian, R., y Prasher, R. (2011). Nanofluid optical property characterization: towards efficient direct absorption solar collectors. *Nanoscale research letters*, 6(1): 1–11.
- Torres-Torres, C., Perea-Lopez, N., Reyes-Esqueda, J. A., Rodriguez-Fernandez, L., Crespo-Sosa, A., Cheang-Wong, J. C., y Oliver, A. (2010). Ablation and optical third-order nonlinearities in ag nanoparticles. *International journal of nanomedicine*, **5**: 925.
- Trejo-Valdez, M., Torres-Torres, C., Castro-Chacón, J., Graciano-Armenta, G., García-Gil, C., y Khomenko, A. (2013). Modification of the picosecond optical absorptive nonlinearity by a nanosecond irradiation in a nanostructured zno thin film. *Optics & Laser Technology*, **49**: 75–80.
- Valencia, C. I., Méndez, E. R., y Mendoza, B. S. (2003). Second-harmonic generation in the scattering of light by two-dimensional particles. *JOSA B*, **20**(10): 2150–2161.
- Verdugo-Gutiérrez, V. A. (2014). *Estudio de la difracción no lineal con generación de segundo armónico en estructuras bidimensionales*. Tesis de doctorado, (Tesis de Maestría). Centro de Investigación y de Educación Superior de Ensenada, Baja California. México.
- Voisin, C., Christofilos, D., Del Fatti, N., Vallée, F., Prével, B., Cottancin, E., Lermé, J., Pellarin, M., y Broyer, M. (2000). Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles. *Physical review letters*, 85(10): 2200.
- Wang, F. y Shen, Y. R. (2006). General properties of local plasmons in metal nanostructures. *Physical review letters*, **97**(20): 206806.
- Wang, Q., Xu, J., y Xie, R.-H. (2004). *Nonlinear optics of nanoparticles and nanocomposites*, Vol. 7. American Scientific Publishers. pp. 101–111.
- Wherrett, B. S., Smirl, A. L., y Boggess, T. F. (1983). Theory of degenerate four-wave mixing in picosecond excitation-probe experiments. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, **19**(4): 680–690.
- Willets, K. A. y Van Duyne, R. P. (2007). Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **58**: 267–297.

Apéndice

A.1. Parámetros usados en la fabricación de rejillas de silicio por litografía

En cada una de las muestras fabricadas se utilizó un fijador *Microposit 1803* de la marca SHIPLEY empleando una máquina centrifugadora a una velocidad de 3000 rpm, con una aceleración de 4000 rpm. Posteriormente, fue depositada la resina *S1805* de la misma marca, bajo los mismos parámetros en la máquina para el depósito del fijador. El tiempo de cocción de la resina para cada oblea fue de 2 minutos a una temperatura de 90° C. Las características de las muestras y los parámetros empleados en cada paso de la fabricación son mostrados en la tabla 1. Por ejemplo, en la columna de exposición se muestra el tiempo y la potencia del haz para grabar el patrón de interferencia en la muestra. El tiempo de revelado es el indicado en la columna con el mismo nombre. En la sección de *etching*, se muestra el tiempo empleado durante este proceso, donde la remoción del material es realizada a una velocidad de 170 nm/min. Finalmente, los resultados obtenidos del período y la profundidad en cada muestra son mostrados en las últimas dos columnas.

Muestra	Exposición	Revelado	Etching (170nm/min)	Periodicidad	Profundidad
C1	2.0 min 215 μ W	10 s	1.5 min	1.95 μ m	≈255 nm
C2	2.5 min 215 μW	10 s	1 min	2.04 μ m	≈170 nm
C3	3.0 min 215 μ W	10 s	2 min	1.9 μ m	≈340 nm
L1	2.5 min 288 μW	8 s	1 min	959 nm	≈170 nm
L6	2.5 min 288 μW	4 s	1.17 min	957 nm	≈200 nm
L3	3.0 min 288 μW	4 s	1.17 min	959 nm	≈200 nm
SL4	2.5 min 288 μW	5 s	1.17 min	973 nm	≈200 nm
SL3	2.5 min 288 μW	4 s	1.17 min	924 nm	≈200 nm
SL8	2.7 min 288 μW	4 s	1.17 min	926 nm	≈200 nm
M1	2.5 min 288 μW	4 s	1.17 min	915 nm	≈200 nm
SL2	2.5 min 288 μW	10 s	1.17 min	927 nm	≈200 nm
SL1	2.0 min 288 μW	5 s	1.17 min	930 nm	≈200 nm
SL7	2.7 min 288 μW	4 s	1.17 min	956 nm	≈200 nm
L4	2.5 min 288 μ W	4 s	1.17 min	932 nm	≈200 nm

Tabla 2: Parámetros usados y características medidas de la rejillas en silicio fabricadas por litografía.

A.2. Programa utilizado para promediar los datos obtenidos para la GSA

En el capítulo de la metodología, mencionamos el uso de un programa escrito en MATLAB en la sección de adquisición de datos en experimentos con GSA para promediar los datos obtenidos después las mediciones. A continuación, presenta el código del programa utilizado:

```
disp('C1'); C1='C1por00000.dat';
C1=load(C1);
NP=50000;
na=length(C1);t=1:na;
m=1;
while m*NP < na,
s(m) = mean(C1((1+(m-1)*NP):m*NP));
m=m+1;
end
C1=s;
disp('C2'); C2='C2por00000.dat'; C2=load(C2);
m=1;
while m*NP < na,
s(m) = mean(C2((1+(m-1)*NP):m*NP));
m=m+1;
end
C2=s;
disp('C3'); C3='C3por00000.dat'; C3=load(C3);
m=1;
while m*NP < na,
s(m) = mean(C3((1+(m-1)*NP):m*NP));
m=m+1;
end
C3=s;
disp('C4'); C4=C4por00000.dat'; C4=load(C4);
```

```
m=1;
while m*NP < na,
s(m) = mean(C4((1+(m-1)*NP):m*NP));
m=m+1;
end
C4=s;
t=1:length(C1); figure(1); plot(t,C1,t,C2,t,C3,t,C4);
save resultados C1 C2 C3 C4 -mat
```