



Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ciencias



Efectos lineales y no-lineales en sistemas plasmónicos

Tesis profesional
Para obtener el grado de:

Maestro en Ciencias Aplicadas

PRESENTA:

Luis Enrique Rocha Arredondo

Asesores:

Dra. Amparo Rodríguez Cobos

Dr. César Eduardo García Ortiz

San Luis Potosí, S.L.P. México

Septiembre 2018

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de ciencias

Los miembros del comité de tesis recomiendan la aceptación de la tesis **Efectos lineales y no-lineales en sistemas plasmónicos** de Luis Enrique Rocha Arredondo como un cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el grado de:

Maestría en Ciencias Aplicadas con orientación en Fotónica

Dra. Amparo Rodríguez Cobos
Asesor y Sinodal

Dr. César Eduardo García Ortiz
Co-Asesor

Dr. José Manuel Flores Camacho
Sinodal

Dr. Raúl Eduardo Balderas Navarro
Sinodal

Dr. Augusto David Ariza Flores
Sinodal

*A Cristofher, hijo espero
estés orgulloso de mí.*

Índice general

Dedicación	III
Lista de figuras	VI
Lista de tablas	VIII
Agradecimientos	IX
Resumen	X
I Introducción	11
1 Introducción	12
II Dispositivo emisor de luz basado en autoexcitación de SPP	14
2 Fundamentos teóricos	15
2.1 Campos eléctricos entre diferentes medios e interfaces.	15
2.1.1 Campo eléctrico en un capacitor con dieléctrico.	15
2.2 El modelo de Drude.	18
2.3 Plasmones de superficie.	19
2.3.1 Definición de un plasmón de superficie.	19
2.3.2 Ecuación de onda asociada a plasmones.	20
2.3.3 Plasmón de superficie en una interfaz simple.	22
2.3.4 Sistemas con dos interfaces.	26
2.4 Desarrollo teórico de un dispositivo emisor de luz basado en autoexcitación de plasmones superficiales mediante un campo eléctrico uniforme externo.	28
3 Simulación	33
3.1 Rediseño del dispositivo emisor de luz basado en autoexcitación de plasmones superficiales mediante un campo eléctrico uniforme externo	33
3.2 Simulación del dispositivo.	34
3.2.1 Parámetros de los materiales empleados y dimensiones.	34
3.2.2 Expresiones generales.	35
3.2.3 Simulación del dispositivo.	35
3.2.4 Criterio de generación.	35
4 Resultados y análisis parciales	37
5 Conclusiones parciales	40
III Fotoluminiscencia por absorción de dos fotones en nanoestructuras de oro	41

6	Fundamentos teóricos	42
6.1	Fotoluminiscencia por absorción de dos fotones.	42
7	Materiales y métodos	44
7.1	Arreglo experimental.	44
7.1.1	Láser pulsado.	45
7.1.2	Filtro.	45
7.1.3	Retardador de media onda.	45
7.1.4	Polarizador.	45
7.1.5	Divisor de haz.	45
7.1.6	Espejo dicróico.	46
7.1.7	Plataforma móvil XYZ con objetivo de microscopio.	46
7.1.8	Plataforma móvil XYZ con porta muestra.	46
7.1.9	Filtro de densidad neutral.	46
7.1.10	Filtro pasabajas.	47
7.1.11	Tubo fotomultiplicador.	47
7.1.12	Fotodiodo.	47
7.1.13	Osciloscopio.	47
7.1.14	Sistema de visualización.	47
7.2	Software de control y adquisición de datos.	49
7.2.1	Control de plataforma móvil XYZ.	49
7.2.2	Adquisición de datos.	49
7.3	Muestras a caracterizar	51
7.3.1	Muestras con nanopartículas aleatorias de oro.	51
7.3.2	Muestras con nanoparches de oro.	52
7.4	Características del pulso de excitación.	52
8	Resultados y análisis parciales	53
8.1	Visualización de las muestras.	53
8.2	Respuesta cuadrática de la fotoluminiscencia.	54
8.3	Señal TPL en las nanopartículas de oro.	55
8.4	Reflectancia en las nanopartículas de oro.	57
9	Conclusiones parciales	59
IV	Notas finales	61
10	Notas finales	62
	Referencias	63

Lista de figuras

2.1 Representación del comportamiento de un campo eléctrico en un capacitor.	15
2.2 Diagrama de como los átomos de un dieléctrico forman dipolos gracias a un campo eléctrico externo.	16
2.3 Geometría de la interfaz entre un dieléctrico y un metal, para propagar plasmones de superficie.	20
2.4 Relación de dispersión de SPPs en una interfaz entre un metal de Drude con aire (línea gris) y sílice (línea negra)[1].	24
2.5 Relación de dispersión de SPPs en una interfaz entre plata con aire (línea gris) y sílice (línea negra)[1].	25
2.6 Geometría de un sistema de tres capas que consiste en una capa delgada I intercalada entre dos medios infinitos II y III [1].	26
2.7 a) Diseño del generador SPP (vista lateral). b) Vista superior de la cavidad. Las flechas rojas muestran las direcciones de propagación de los modos generados (m, n) [12].	29
3.1 a) Vista transversal del esquema diseñado para el dispositivo. b) Vista transversal enfocada en una nanoregión. c) Vista superior del PMMA con dimension $L_x \times L_y$	33
3.2 Algoritmo general para la simulación del dispositivo.	36
4.1 Grafica de contorno que muestra los valores del espesor d del PMMA y valor absoluto del vector de onda k para los cuales se cumple el criterio de generación.	37
4.2 Gráfica de contorno en el espacio k-d, que muestra la región de generación para nanopartículas de radio $R = 10\text{nm}$, y los modos (m,n) asociados a k.	38
4.3 Grafica de contorno en el espacio k-d, para nanopartículas de radio $R = 5\text{nm}$, donde se señala el modo (m,n) que se obtendría para $d = 80\text{nm}$	38
4.4 Grafica de contorno en el espacio k-d que muestra los valores para los cuales se cumple el criterio de generación y los modos asociados para cada nanocavidad.	39
6.1 Diagrama de niveles de energía para a) la absorción de un fotón, b) TPL y c) SHG.	42
7.1 Bosquejo general del arreglo experimental implementado.	44
7.2 Esquema de como disponer el divisor de haz.	45
7.3 Esquema de como instalar el espejo dicróico.	46
7.4 Esquema general del sistema de visualización de la muestra.	48

7.5 Representación 3D, de todo el arreglo experimental, manifestando la localización de cada elemento.	48
7.6 Algoritmo del proceso de escaneo de señales.	50
7.7 Esquema en tres dimensiones de la muestra (a). Nanoestructuras (b) y las regiones donde se encuentran confinadas (c) observadas por un microscopio de haz de electrones [21].	51
7.8 Esquema en tres dimensiones de la muestra (a). Nanoparches observadas por un microscopio electrónico de barrido (b).	52
8.1 a) Estructuras con las nanopartículas aleatorias observadas con la ayuda de un objetivo de 40x, nanoparches de oro observados con un objetivo de 100x y c) las nanopartículas aleatorias junto con el spot del láser pulsado, donde también se aprecia el spot correspondiente a una reflexión del sistema vistas con el objetivo de 100x.	53
8.2 Respuesta de la señal TPL en el mismo punto de la muestra, con dos distintas potencias de excitación, 5mw (izquierda) y 30mW (derecha).	54
8.3 Respuesta de la señal TPL respecto a la potencia de entrada en el bulto de oro, la línea roja pertenece al ajuste potencial realizado a los datos experimentales.	55
8.4 Respuesta de la señal TPL respecto a la potencia de entrada en las nanopartículas de oro, con diferentes constantes de discriminación (CFD). La línea roja pertenece al ajuste realizado a los datos experimentales, se puede observar que para potencias de 0-30mW la respuesta se comporta de manera lineal y a partir de 30mW se comporta de manera potencial.	55
8.5 Dos mapeados en distintas áreas y resolución de la señal TPL, la imagen de la izquierda se realizó con pasos de 260nm y la derecha con pasos de 130nm, la flecha roja indica la dirección de polarización del pulso de excitación.	56
8.6 Escaneo de la señal TPL dentro y fuera de la región con nanoparches de oro, ambos escaneos se realizaron con pasos de 130nm, la flecha roja indica la dirección de polarización del pulso de excitación.	56
8.7 Mapeo de la señal TPL dentro de la región con nanoparches de oro, ambos escaneos se realizaron con pasos de 130nm en la misma zona, la flecha negra indica la dirección de polarización del pulso de excitación.	57
8.8 Escaneo de la señal TPL (izquierda) y de reflectancia (derecha) en la misma área, cada punto del mapeo se realizó cada 260nm, la flecha roja indica la dirección de polarización del pulso de excitación.	58
8.9 Imagen tomada del área donde se realizó el escaneo de ambas señales (a). La señal TPL (b1 y c1) y reflectancia (b2 y c2) se tomaron en la misma zona con y sin nanoparches, la flecha negra indica la dirección de polarización del pulso de excitación.	58

Lista de tablas

Tabla 7.1 Especificaciones de la muestra utilizada con nanoparches de oro. 52

Agradecimientos

A CONACYT por el apoyo económico brindado, ya que sin esté no podría haber realizado esta maestría.

A mis profesores, que siempre mostraron dedicación al momento de impartir cada clase, siempre disponibles para resolver y aclarar dudas. Siempre sentí la confianza por parte de ustedes, sin sus enseñanzas y apoyo esto no sería posible.

A mis asesores, gracias por mostrarme el camino, por la dedicación y paciencia, gracias Dra. Amparo, Dr. Cesar y Dr. Balderas por brindarme tantos conocimientos, consejos y enseñanzas, por la confianza y los regañones, gracias por haber sido un apoyo en el aspecto académico y personal, este trabajo no habría salido adelante sin su dedicación.

A mis compañeros, cada uno apporto algo diferente en mi como persona y como estudiante, aprendí mucho de ustedes, gracias por su confianza, por las risas, por las discusiones y por el día a día, gracias unicornios por su amistad y consejos, pero sobre todo por hacer que estos años fueran menos pesados.

A mis padres, que a su manera siempre me apoyaron, siempre estuvieron ahí deseándome lo mejor, les agradezco tanto por haber dado hasta lo que no tenían para que yo pudiera terminar mi licenciatura y que gracias a eso ahora concluyo una etapa más, la maestría. Gracias por recibirme a pesar de no siempre ser un buen hijo, por tener las puertas abiertas para mí. La mitad de mi educación, la mitad de lo que soy como persona viene de su ejemplo.

A mi hermano, sé que siempre podré confiar en ti, sé que puedo contarte todo sin ser juzgado, que siempre recibiré tus consejos. Eres una gran persona y un gran amigo, siempre estaré para ti, te quiero hermanito.

A la madre de mi hijo, quien fue mi mayor apoyo al final de la licenciatura y principio de la maestría, me regañaste, me auxiliaste y felicistaste cuando fue necesario. Me apoyaste a terminar la carrera cuando nuestro hijo venia en camino, quizás no tuve la oportunidad de decírtelo antes, pero muchas gracias por toda esa motivación y fuerzas que me disté junto con nuestro hijo para salir adelante, para prepararme aún más, para no conformarme con una licenciatura y buscar la maestría y más, gracias por mostrarme que no hay límites.

Finalmente, y más importante, a pesar de que al momento que escribí esto no puedas leer, espero ansioso que un día lo veas y te sientas orgulloso. Gracias a ti hijo, me cambiaste la vida, le diste un sentido distinto, no puedo adjudicarme todo el crédito de este logro, ya que tú con tu sonrisa, con simplemente decirme papá, cambias mi mundo. Perdóname por no haber sido un buen padre, por haberme tardado en entender esto de la paternidad, pero como no amarte si eres parte de mi alma y sangre. Eres una personita que vino a darme lecciones de vida, sin ti no sería la persona que hoy soy, espero un día leas esto y te des cuenta lo tanto que significas para mí. Estoy tan orgulloso de ti día a día, ya que eres un niño fuerte y lleno de luz, que ha salido de tantas dificultades, eres muy inteligente e independiente. Recuerda que siempre estaré para ti, te amo hijo.

Resumen

En este trabajo se revisan los efectos lineal y no-lineal en dos sistemas plasmónicos. El primero de estos trata el rediseño y simulación de un dispositivo emisor de luz, cuyo funcionamiento se basa en la autoexcitación de plasmones superficiales mediante un campo eléctrico aplicado externamente. El dispositivo está constituido por dos placas metálicas paralelas conectadas a una diferencia de potencial constante, formando así un capacitor. Las placas metálicas están separadas por una película delgada de polimetilmetacrilato (PMMA) que contiene nanopartículas de Ag, el cual se divide en una serie de nanoregiones delimitadas por otro material dieléctrico (fluoruro de magnesio, MgF_2).^[12]

En esta primera parte se abordan tanto el análisis y desarrollo teórico del dispositivo como la simulación numérica del mismo.

En el segundo apartado de esta tesis, se reportan señales de fotoluminiscencia por absorción de dos fotones (TPL por sus siglas en inglés) y reflectancia generadas por muestras que se componen de regiones con nanopartículas aleatorias y nanoparches de oro sobre una película del mismo material (película de oro). Para tal fin, se realizaron mapeos espaciales en distintas áreas de las muestras, por lo que se exhibe la forma en que las nanoestructuras mejoran la generación de señal TPL. En esta sección se revisó la teoría del fenómeno de TPL y generación de segundo armónico. Reportamos de manera detallada el arreglo experimental empleado, junto con el programa de control y adquisición que se desarrolló específicamente para este trabajo. La finalidad del programa antes mencionado consiste en controlar la base piezoeléctrica donde descansa la muestra, necesaria para realizar el escaneo del área deseada; además de adquirir las imágenes bidimensionales de las señales TPL y fundamental, que se procesa e interpreta mediante un programa de conteo de fotones.

Parte 1

Introducción

Capítulo 1

Introducción

Los plasmones de superficie son oscilaciones colectivas de carga que se encuentran en la interfaz entre un conductor y un dieléctrico. Pueden presentarse como ondas de densidad de electrones que se propagan libremente a lo largo de una superficie metálica o como oscilaciones de electrones localizadas en nanopartículas metálicas. Sus propiedades permiten una amplia gama de aplicaciones prácticas, tales como guía y manipulación de luz a nanoescala, biodetección de una sola molécula, transmisión óptica mejorada e imágenes ópticas de alta resolución por debajo del límite de difracción. ^[1]

En los últimos años, hemos sido testigos de una gran actividad en la investigación y desarrollo de estructuras y dispositivos basados en plasmones de superficie. Sin embargo, mucho antes de estos estudios, los artistas empleaban este fenómeno para generar colores vibrantes en los artefactos de vidrio y manchado de vitrales en las iglesias. Uno de los ejemplos más celebres es la copa de Licurgo que se remonta al Imperio bizantino (siglo IV dC). No obstante, hasta el siglo XX se registraron los primeros estudios en los que se estudiaron a consciencia los plasmones superficiales. ^[22]

En 1902, Robert W. Wood observó características inexplicables en la reflexión óptica en rejillas metálicas. En 1904, Maxwell y Garnett describen los colores brillantes que se observan en las gafas dopadas utilizando la teoría de Drude de los metales y las propiedades electromagnéticas de pequeñas esferas metálicas. En 1908 Gustav Mie desarrolla su teoría de la dispersión de la luz por partículas esféricas. En 1956, David Pines describe teóricamente las pérdidas de energía experimentadas por los electrones que viajan a través de los metales, atribuyendo éstas a las oscilaciones colectivas de electrones libres en el metal, bautizando dichas oscilaciones como "plasmones". En 1957, Rufus Ritchie publica un estudio sobre las pérdidas de energía de los electrones en películas delgadas, demostrando que los modos de plasmón pueden existir cerca de la superficie de los metales. Este estudio representa la primera descripción teórica de los plasmones de superficie. En 1968, Andreas Otto, Erich Kretschmann y Heinz Raether presentan métodos para la excitación óptica de plasmones superficiales en películas metálicas. En 1970, Uwe Kreibig y Peter Zacharias realizan un estudio en el que comparan la respuesta electrónica y óptica de las nanopartículas de oro y plata, describiendo por primera vez las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas en términos de plasmones superficiales. En 1974, Stephen Cunningham introduce el término polaritón de plasmón superficial. En ese mismo año, Martin Fleischmann observó una fuerte

dispersión Raman a partir de moléculas de piridina en las proximidades de superficies rugosas de plata. Esta observación condujo al ahora bien establecido campo de Dispersión Raman Mejorada en la Superficie (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering).^[23]

El progreso de la plasmónica se enfoca en desarrollar elementos fotónicos más pequeños, ya que las nanoestructuras metálicas, que soportan excitaciones electromagnéticas fuertemente localizadas conocidas como polaritones de plasmón superficial (SPP por sus siglas en inglés), pueden confinarse por debajo del límite de difracción óptica y pueden implementarse para la concentración extrema de energía lumínica, ultra detección sensible, microscopía de alta resolución, cálculos ultrarrápidos y muchas otras aplicaciones. No obstante, esto enfrenta desafíos debido a la alta disipación de energía que es inevitable para todas las estructuras metálicas.^[22]

El presente trabajo tiene como objetivo observar y comprender efectos lineales y no-lineales en sistemas plasmónicos. El caso de los efectos lineales, se enfoca en el comportamiento de un campo eléctrico constante a través de distintas interfaces y su interacción con diversos medios, para el rediseño de una propuesta teórica de un dispositivo emisor de luz basado en la autoexcitación de plasmones superficiales. Dicho dispositivo basa su funcionamiento en principios físicos distintos a los empleados en otros sistemas láser basados en plasmones, tales como el amplificador superficial del plasma por emisión de radiación estimulada (SPASER).^[12]

En cuanto al aspecto no-lineal, se abordan temas como la generación de segundo armónico y luminiscencia por absorción de dos fotones predichos en 1931 por María Góppert-Mayer^[16] y observados por primera vez 30 años más tarde por Kaiser y Garret.^[25] Las nanoestructuras plasmónicas, exhiben propiedades ópticas no lineales fascinantes, ya que las resonancias de plasmón de superficie localizadas (LSPR) permiten amplificar y concentrar el campo electromagnético, mejorando la excitación de la fotoluminiscencia por absorción de dos fotones. En este trabajo se reporta la observación de dicha señal en muestras con nanoestructuras de oro por medio de un arreglo experimental específico.

Este proyecto se divide en diez capítulos englobados en cuatro grandes apartados: (I) Introducción, en donde se presenta una breve introducción en la que se abordan algunos antecedentes y motivaciones para la realización del proyecto. (II) Dispositivo emisor de luz basado en autoexcitación de SPP, corresponde a lo relacionado a la teoría, rediseño, simulación y resultados del dispositivo emisor de luz propuesto. (III) Fotoluminiscencia por absorción de dos fotones en nanoestructuras de oro, aquí se muestra la teoría y composición del arreglo experimental empleado para la medición de fotoluminiscencia por absorción de dos fotones, así como el programa desarrollado para el control del escáner y la adquisición de datos. Finalmente (IV) Notas finales, donde se mencionan las conclusiones generales de los temas tratados, haciendo alusión a posibles aplicaciones y trabajo a futuro de los sistemas plasmónicos.

Parte 2

Dispositivo emisor de luz basado en
autoexcitación de SPP

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

2.1 Campos eléctricos entre diferentes medios e interfaces ^[9, 10, 11]

Con el fin de comprender el principio de funcionamiento del dispositivo que se diseñó, es necesario revisar primero algunos tópicos, comenzando por el comportamiento de un campo eléctrico en distintos medios.

2.1.1 Campo eléctrico en un capacitor con dieléctrico

Sabemos que el campo eléctrico entre las placas de un capacitor con capacitancia $C = \epsilon_0 A / d$ es:

$$E = \frac{Q}{cd}, \quad (2.1)$$

donde Q es la carga y d es la distancia entre las placas del capacitor. ^[11] Asimismo, sabemos que el campo eléctrico como vector va de una placa a otra de manera constante como se muestra en la figura 2.1.

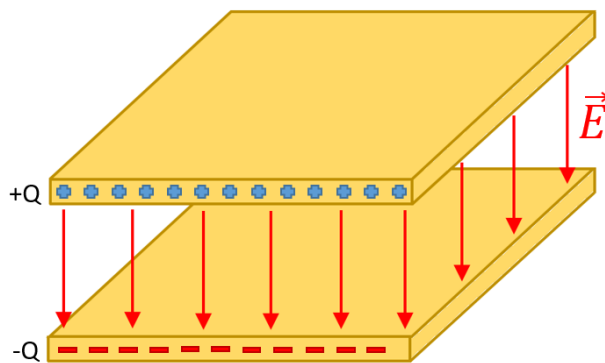


Figura 2.1 Representación del comportamiento de un campo eléctrico en un capacitor.

Sin embargo, esto cambia al introducir un dieléctrico entre las placas del capacitor, ya que cuando un material dieléctrico se somete a un campo eléctrico externo, dentro del dieléctrico se forman dipolos inducidos en el material, ^[9] como se ejemplifica en la figura 2.2.

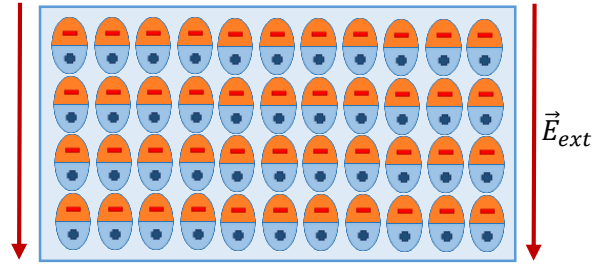


Figura 2.2 Diagrama de como los átomos de un dieléctrico forman dipolos gracias a un campo eléctrico externo.

Dentro del material puede definirse una densidad de momento dipolar:

$$\frac{d\vec{P}}{dv} = \lim_{v \rightarrow 0} \frac{1}{v} \sum_k \vec{P}_k. \quad (2.2)$$

Esta última ecuación representa el vector de polarización dado por:

$$\vec{P} = \frac{d\vec{P}}{dv}; \quad (2.3)$$

mientras que en la superficie del dieléctrico se define una densidad de carga superficial inducida:

$$\sigma_p = \vec{P} \cdot \vec{n}. \quad (2.4)$$

Por lo que, la carga total en la superficie es:

$$Q_{sp} = \int \vec{P} \cdot d\vec{S}. \quad (2.5)$$

No obstante, la carga total es nula, es decir $Q_{sp} + Q_{in} = \int \vec{P} \cdot d\vec{S} + \int \rho_p \cdot dV = 0$, entonces, aplicando el teorema de Gauss tenemos que

$$Q_{ip} = - \int \vec{P} \cdot d\vec{S} = - \int \rho_p \cdot dV, \quad (2.6)$$

donde $\rho_p = -div\vec{P}$. Generalizando la ley de Gauss obtenemos:

$$\operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \rightarrow \operatorname{div} \vec{E} = \frac{\rho + \rho_p}{\epsilon_0}. \quad (2.7)$$

Introduciendo la definición de carga de polarización:

$$\operatorname{div} (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho, \quad (2.8)$$

definimos el vector de desplazamiento:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \rightarrow \operatorname{div} \vec{D} = \rho. \quad (2.9)$$

Por lo tanto, la ley de Gauss generalizada se puede expresar como

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho \leftrightarrow \oint \vec{D} \cdot d\vec{S} = Q. \quad (2.10)$$

Si la polarización es proporcional al campo eléctrico,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}, \quad (2.11)$$

entonces el vector de desplazamiento también es proporcional:

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E}, \quad (2.12)$$

el campo eléctrico dentro de un dieléctrico está dado por

$$E = \frac{E_0}{\epsilon_r}. \quad (2.13)$$

Finalmente, análogo a la ecuación (2.1), el campo eléctrico dentro de un capacitor con dieléctrico se expresa como

$$E = \frac{Q}{\epsilon_0 \epsilon_r A}. \quad (2.14)$$

Debido a la presencia de las cargas inducidas el campo eléctrico entre las placas de un condensador con dieléctrico es menor que si estuviese vacío. Algunas de las líneas de campo que abandonan la placa positiva penetran en el dieléctrico y llegan a la placa negativa, otras terminan en las cargas inducidas. ^[10] El campo y la diferencia de potencial disminuyen en proporción inversa a su constante dieléctrica.

2.2 El modelo de Drude [1, 4, 5, 6]

En un amplio rango de frecuencias, las propiedades ópticas de los metales se pueden explicar mediante un modelo de plasma, donde un gas de electrones libres de densidad numérica N se mueve contra un fondo fijo de iones positivos. Para los metales alcalinos, este rango se extiende hasta el ultravioleta, mientras que para los metales nobles como el oro y cobre las transiciones inter-bandas ocurren a frecuencias visibles. En el modelo de plasma, los detalles del potencial reticular y las interacciones electrón-electrón no se tienen en cuenta. En cambio, uno simplemente supone que algunos aspectos de la estructura de la banda se incorporan en la masa óptica efectiva m de cada electrón. Los electrones oscilan en respuesta al campo electromagnético aplicado, y su movimiento se amortigua mediante colisiones que se producen con una frecuencia de colisión característica $\gamma = 1/\tau$. En donde τ se conoce como el tiempo de relajación del gas de electrones libres.

Se puede escribir una ecuación simple de movimiento para un electrón del mar de plasma sometido a un campo eléctrico externo E , usando la expresión:

$$m\ddot{\mathbf{x}} + m\gamma\dot{\mathbf{x}} = -e\mathbf{E}. \quad (2.15)$$

Si suponemos una dependencia armónica del tiempo $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$ del campo de conducción, una solución particular de esta ecuación que describe la oscilación del electrón es $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$. La amplitud compleja \mathbf{x}_0 incorpora cualquier cambio de fase entre el campo de conducción y la respuesta a través de

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t). \quad (2.16)$$

Los electrones desplazados contribuyen a la polarización macroscópica $\mathbf{P} = -Nex$, explícitamente dada por

$$\mathbf{P} = -\frac{Ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}. \quad (2.17)$$

No obstante, para un metal noble (ej. Oro, plata o cobre), se necesita aplicar el modelo en la región en la que $\omega > \omega_p$ (donde la respuesta está dominada por electrones libres), ya que la banda cerca de la superficie de Fermi causa un entorno altamente polarizado. Esta polarización residual debido al fondo positivo de los núcleos de iones se puede describir agregando el término $\mathbf{P}_\infty = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 0)\mathbf{E}$ en la ecuación de desplazamiento dieléctrico ($\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}$), donde \mathbf{P} ahora representa únicamente la polarización (2.16) debido a electrones libres. Por lo tanto, este efecto se describe mediante una constante dieléctrica ϵ_∞ (generalmente $1 \leq \epsilon_\infty \leq 10$). Finalmente, la ecuación de desplazamiento dieléctrico resulta en

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \left(\varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}, \quad (2.18)$$

donde $\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}$ es la frecuencia al cuadrado del plasma del gas de electrones libres. Por lo tanto, llegamos al resultado deseado, la función dieléctrica del gas de electrón libre está dado por:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (2.19)$$

donde los componentes reales e imaginarios de esta función dieléctrica compleja $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$ son dados por

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.20a)$$

y

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (2.20b)$$

donde $\gamma = 1/\tau$. La función dieléctrica del gas de electrón libre (2.19) también se conoce como el modelo Drude de la respuesta óptica de los metales.

2.3 Plasmones de superficie [1, 2, 3, 6, 7]

El principio básico para la emisión del dispositivo que se plantea rediseñar, con las características mencionadas en la sección 1, consiste en la autoexcitación de plasmones superficiales, por lo tanto, en este apartado explicaremos qué son y cómo se comportan.

2.3.1 Definición de un plasmón de superficie

Los polaritones de plasmón superficial (SPP por sus siglas en inglés), comúnmente conocidos como plasmones de superficie, son excitaciones electromagnéticas evanescentes que se propagan en la interfaz entre un dieléctrico y un conductor. Este tipo de ondas superficiales pueden excitarse cuando el vector de propagación de una onda electromagnética incidente se acopla a las oscilaciones del plasma de electrones del conductor (Condición de acoplamiento de fase). Tomaremos la ecuación de onda como punto de partida.

2.3.2 Ecuación de onda asociada a plasmones

Para comprender las propiedades físicas de los plasmones de superficie, debemos aplicar las ecuaciones de Maxwell (2.21) a la interfaz plana entre un conductor y un dieléctrico (Figura 2.3).



Figura 2.3 Geometría de la interfaz entre un dieléctrico y un metal, para propagar plasmones de superficie.

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext}, \quad (2.21 \text{ a})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.21 \text{ b})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.21 \text{ c})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \quad (2.21 \text{ d})$$

Ahora necesitamos encontrar las expresiones explícitas para los componentes del campo eléctrico \mathbf{E} y magnético \mathbf{H} . Por lo que retomamos las ecuaciones (2.21c) y (2.21d) para la dependencia de tiempo armónica ($\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$), llegamos al siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_x, \quad (2.22a)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y, \quad (2.22b)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = i\omega\mu_0 H_z, \quad (2.22c)$$

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\epsilon_0\epsilon E_x, \quad (2.22d)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = -i\omega\epsilon_0\epsilon E_y, \quad (2.22f)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial x}{\partial y} = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E}_z. \quad (2.22g)$$

Para la propagación a lo largo de la dirección x ($\frac{\partial}{\partial x} = i\beta$) y homogéneo en la dirección y ($\frac{\partial}{\partial y} = 0$), este sistema de ecuaciones puede simplificarse de la siguiente manera

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0\mathbf{H}_x, \quad (2.23a)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial z} - i\beta\mathbf{E}_z = i\omega\mu_0\mathbf{H}_y, \quad (2.23b)$$

$$i\beta\mathbf{E}_y = i\omega\mu_0\mathbf{H}_z, \quad (2.23c)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega\varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E}_x, \quad (2.23d)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - i\beta\mathbf{H}_z = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E}_y, \quad (2.23f)$$

$$i\beta\mathbf{H}_y = -i\omega\varepsilon_0\varepsilon\mathbf{E}_z. \quad (2.23g)$$

Este sistema de ecuaciones cuenta con dos conjuntos de soluciones autoconsistentes, con distintas propiedades de polarización para las ondas propagándose. El primero de estos son los modos transversales magnéticos (TM) donde los componentes \mathbf{E}_x , \mathbf{E}_z y \mathbf{H}_y son distintos de cero, mientras que el segundo conjunto se trata de los modos transversal eléctrico, en donde los componentes \mathbf{H}_x , \mathbf{H}_z y \mathbf{E}_y son distintos de cero.

Por lo tanto, se reduce el sistema de ecuaciones (2.23) para cada uno de estos conjuntos de soluciones. Para los modos TM el sistema resulta de la siguiente manera

$$\mathbf{E}_x = -i\frac{1}{\omega\varepsilon_0\varepsilon}\frac{\partial\mathbf{H}_y}{\partial z}, \quad (2.24a)$$

$$\mathbf{E}_z = -\frac{\beta}{\omega\varepsilon_0\varepsilon}\mathbf{H}_y, \quad (2.24b)$$

y la ecuación para los modos TM es

$$\frac{\partial^2\mathbf{H}_y}{\partial z^2} + (k_0^2\varepsilon - \beta^2)\mathbf{H}_y = 0. \quad (2.24c)$$

Mientras que para los modos TE tenemos

$$\mathbf{H}_x = i \frac{1}{\omega \mu_0} \frac{\partial \mathbf{E}_y}{\partial z}, \quad (2.25a)$$

$$\mathbf{H}_z = \frac{\beta}{\omega \mu_0} \mathbf{E}_y, \quad (2.25b)$$

y la ecuación para los modos TE es

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \mathbf{E}_y = 0. \quad (2.25c)$$

Con estas ecuaciones de onda, estamos preparados para analizar y describir los plasmones de superficie dependiendo de la interfaz y condiciones deseadas.

2.3.3 Plasmón de superficie en una interfaz simple

Primeramente, analizaremos la geometría más simple que sustenta a los plasmones de superficie, la cual consiste de una interfaz plana entre un dieléctrico no absorbente, con constante dieléctrica real y positiva y un conductor descrito con una función dieléctrica $\varepsilon_1(\omega)$ (Figura 2.3, sección 2.3.2). Con esto buscaremos soluciones con ondas de propagación estacionarias en la interfaz, es decir, con decaimiento evanescente (exponencial) en la dirección z .

Primero, observamos las soluciones para los modos TM, usando las ecuaciones 2.24.

Para el espacio del dieléctrico ($z > 0$)

$$\mathbf{H}_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.26a)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.26b)$$

$$\mathbf{E}_z(z) = -A_2 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z} \quad (2.26c)$$

y para el espacio del metal ($z < 0$)

$$\mathbf{H}_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.27a)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_2 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.27b)$$

$$\mathbf{E}_z(z) = -A_1 \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z}. \quad (2.27c)$$

Para que exista continuidad de \mathbf{H}_y y $\varepsilon_i \mathbf{E}_z$ en la interfaz, se necesita que $A_1 = A_2$, por lo tanto

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}. \quad (2.28)$$

Para que nuestra convención de signos en los exponentes (2.26 y 2.27) de las ondas confinadas en la superficie se cumpla, se necesita que la parte real de la constante dieléctrica del metal sea menor a cero ($Re[\varepsilon_m] < 0$) si la constante dieléctrica del dieléctrico es mayor a cero ($\varepsilon_d > 0$), por lo tanto las ondas de superficie solo existirán en la interfaz entre materiales con signos opuestos en la parte real de su permitividad dieléctrica, es decir entre un conductor y un aislante.

La expresión para \mathbf{H}_y debe de cumplir la ecuación de onda (2.24c), generando

$$k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_m, \quad (2.29a)$$

y

$$k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_d. \quad (2.29b)$$

Combinando estas ecuaciones con la Ecuación (2.28), obtenemos la relación de dispersión de SPPs propagándose en una interfaz entre dos medios, dada por

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_m \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \varepsilon_d}}. \quad (2.30)$$

Si analizamos la posibilidad de la existencia de los modos de superficie TE, llegamos a las siguientes ecuaciones, para ($z > 0$)

$$\mathbf{E}_y(z) = A_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.31a)$$

$$\mathbf{H}_x(z) = -iA_2 \frac{1}{\omega \mu_0} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.31b)$$

$$\mathbf{H}_z(z) = A_2 \frac{\beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.31c)$$

y para $z < 0$

$$\mathbf{E}_y(z) = A_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.32a)$$

$$\mathbf{H}_x(z) = iA_1 \frac{1}{\omega \mu_0} k_2 e^{i\beta x} e^{k_1 z}, \quad (2.32b)$$

y

$$\mathbf{H}_z(z) = A_1 \frac{\beta}{\omega \mu_0} e^{i\beta x} e^{k_1 z}. \quad (2.32c)$$

En este caso para que exista continuidad de \mathbf{E}_y y \mathbf{H}_x en la interfaz, se requiere que

$$A_1(k_1 + k_2) = 0. \quad (2.33)$$

No obstante, el confinamiento en la superficie requiere que $Re[k_1] > 0$ y $Re[k_2] > 0$, esta condición solo se cumple si $A_1 = A_2 = 0$. Por lo tanto, no existen modos de superficie para la polarización TE, es decir, los plasmones de superficie existen únicamente para la polarización TM.

A continuación, estudiaremos las propiedades de los SPPs examinando su relación de dispersión. La figura 2.4 esquematiza la relación de dispersión (2.30) para una interfaz dieléctrico/metal para un metal con amortiguación despreciable descrito por la función dieléctrica Drude (2.19) con aire ($\epsilon_d = 1$) y con sílice fundido ($\epsilon_d = 2.25$). La frecuencia ω es normalizada a la frecuencia del plasma ω_p , se muestran tanto la curva real (línea continua) como la parte imaginaria (línea punteada) del vector de onda β . Las excitaciones de SPP corresponden a la parte de las curvas de dispersión de la derecha de las respectivas líneas de luz en aire y sílice. Por lo tanto, se requieren técnicas especiales para el empatamiento de fase entre el vector de onda del SPP y del haz de luz en el dieléctrico, tales como el uso de rejillas, o acoplamiento de prismas para su excitación a través de haces tridimensionales.

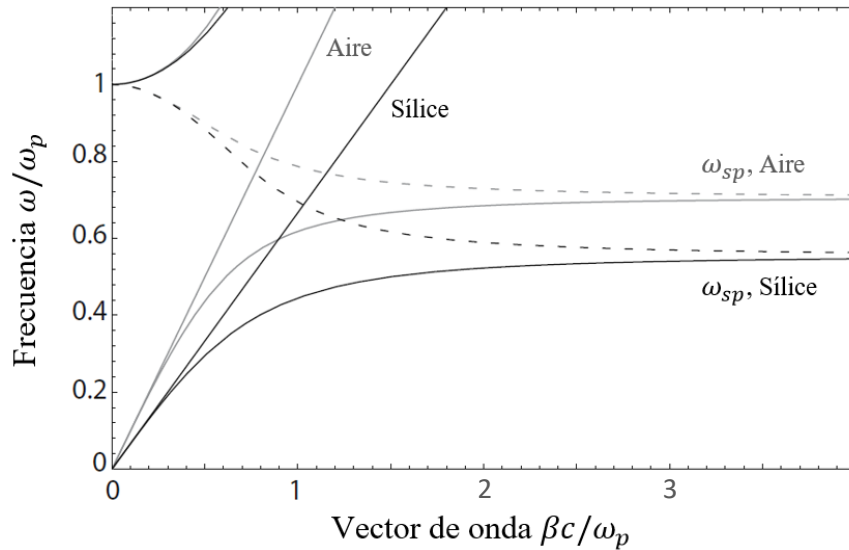


Figura 2.4 Relación de dispersión de SPPs en una interfaz entre un metal de Drude con aire (línea gris) y sílice (línea negra) [1].

En la Figura 2.4 se asume un conductor ideal con $Im[\epsilon_m] = 0$. No obstante, las excitaciones de los electrones de conducción de los metales reales tienen electrones libres y sufren de amortiguamiento entre bandas. Por lo tanto, $\epsilon_m(\omega)$ es complejo y con él la constante de propagación β . Los SPP se amortiguan con una longitud de atenuación (también denominada longitud de propagación) $L = (2 Im[\beta])^{-1}$, normalmente entre 10 y 100 μm en el régimen visible, dependiendo de la configuración metal / dieléctrica en cuestión.

En la Figura 2.5 podemos observar la relación de dispersión de SPP en una interfaz de plata/aire y plata/sílice, en la cual, la plata cuenta con una función dieléctrica $\epsilon_m(\omega)$ compleja.

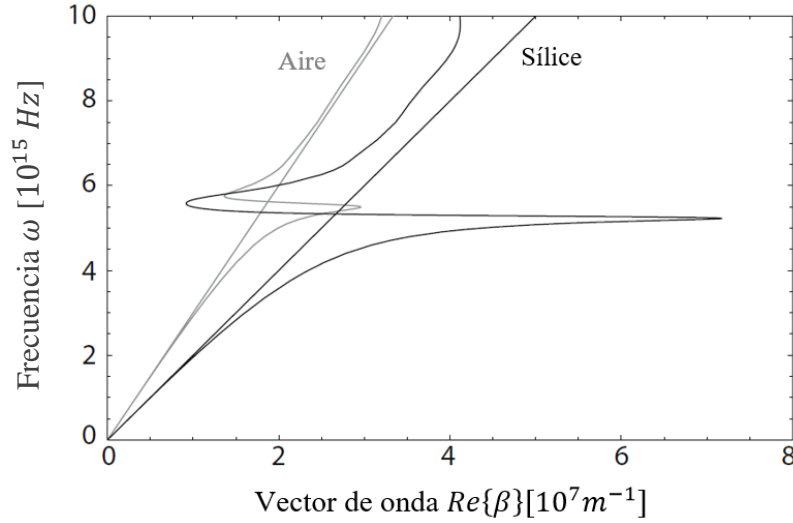


Figura 2.5 Relación de dispersión de SPPs en una interfaz entre plata con aire (línea gris) y sílice (línea negra) [1].

En comparación con la relación de dispersión de SPP representada en la Figura 2.4, se puede observar que los SPP se aproximan a un vector de onda máximo y finito en la frecuencia de plasmón superficial ω_{sp} del sistema. Esta limitación pone un límite inferior tanto en la longitud de onda $\lambda_{sp} = 2\pi/Re[\beta]$ del plasmón de superficie como también en la cantidad de confinamiento de modo perpendicular a la interfaz, ya que los campos SPP en el dieléctrico caen como $e^{-|k_z||z|}$ con $k_z = \sqrt{\beta^2 - \epsilon_2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2}$. Asimismo, los SPP en frecuencias cercanas a ω_{sp} exhiben un gran confinamiento de campo a la interfaz y una distancia de propagación pequeña posterior debido a un mayor amortiguamiento.

2.3.4 Sistemas con dos interfaces

Ahora nos centramos en SPPs dos interfaces de películas conductoras y dieléctricas delgadas. En dicho sistema, cada interfaz individual puede soportar SPP enlazados. Cuando la separación entre interfaces adyacentes es comparable o menor que la longitud de decaimiento, las interacciones entre los SPP dan lugar a modos acoplados. Para esclarecer las propiedades generales de los SPP acoplados, nos centraremos en dos sistemas de tres capas específicas de la geometría representada en la Figura 2.6: Primero, una capa metálica delgada (I) intercalada entre dos revestimientos dieléctricos (infinitamente gruesos) (II, III), una heteroestructura de dieléctrico / metal / dieléctrico (DMD) y, en segundo lugar, una capa delgada de núcleo dieléctrico (I) intercalada entre dos revestimientos metálicos (II, III), una heteroestructura metal / dieléctrico / metal (MDM).

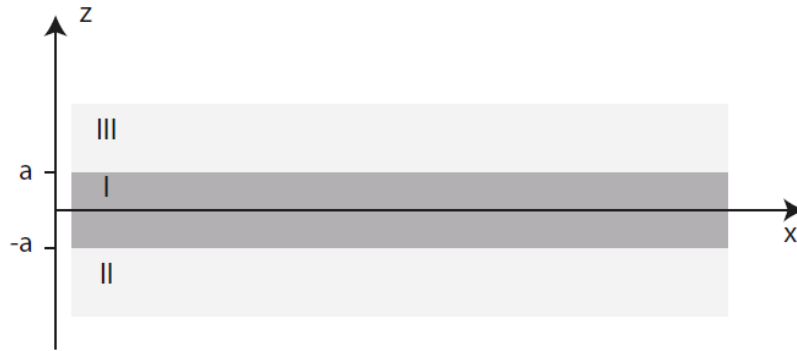


Figura 2.6 Geometría de un sistema de tres capas que consiste en una capa delgada I intercalada entre dos medios infinitos II y III [1].

En este caso, solo nos interesan los modos de orden inferior, comenzamos con una descripción general de los modos TM que no son oscilatorios en la dirección z , utilizando las ecuaciones (2.24).

Para ($z > a$), los componentes de campo son:

$$\mathbf{H}_y(z) = A e^{i\beta x} e^{-k_3 z}, \quad (2.34a)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = iA \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_3} k_3 e^{i\beta x} e^{-k_3 z}, \quad (2.34b)$$

y

$$\mathbf{E}_z(z) = -A \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_3} e^{i\beta x} e^{-k_3 z} \quad (2.34c)$$

mientras que, para ($z < -a$), tenemos:

$$\mathbf{H}_y(z) = B e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.35a)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = -iB \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} k_2 e^{i\beta x} e^{-k_2 z}, \quad (2.35b)$$

y

$$\mathbf{E}_z(z) = -B \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2} e^{i\beta x} e^{-k_2 z}. \quad (2.35c)$$

Por lo tanto, requerimos que los campos se descompongan exponencialmente en los revestimientos (II) y (III).

En la región del núcleo ($-a < z < a$), los modos localizados en la interfaz superior e inferior, producen:

$$\mathbf{H}_y(z) = C e^{i\beta x} e^{k_1 z} + D e^{i\beta x} e^{-k_1 z}, \quad (2.36a)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = -iC \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{k_1 z} + iD \frac{1}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} k_1 e^{i\beta x} e^{-k_1 z}, \quad (2.36b)$$

y

$$\mathbf{E}_z(z) = C \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{k_1 z} + D \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1} e^{i\beta x} e^{-k_1 z}. \quad (2.36c)$$

El requisito de continuidad de \mathbf{H}_y y \mathbf{E}_x conduce a

$$A e^{-k_3 a} = C e^{k_1 a} + D e^{-k_1 a}, \quad (2.37a)$$

y

$$\frac{A}{\varepsilon_3} k_3 e^{-k_3 a} = -\frac{C}{\varepsilon_1} k_1 e^{k_1 a} + \frac{D}{\varepsilon_1} k_1 e^{-k_1 a}, \quad (2.37b)$$

para ($z = a$) tenemos

$$A e^{-k_2 a} = C e^{-k_1 a} + D e^{k_1 a}, \quad (2.38a)$$

y para ($z = -a$),

$$\frac{A}{\varepsilon_2} k_2 e^{-k_2 a} = -\frac{C}{\varepsilon_1} k_1 e^{-k_1 a} + \frac{D}{\varepsilon_1} k_1 e^{k_1 a}. \quad (2.38b)$$

Obteniendo así, un sistema de cuatro ecuaciones acopladas. \mathbf{H}_y tiene que cumplir la ecuación de onda (2.24c) de manera continua en las tres regiones distintas, a través de

$$k_i = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_i, \quad (2.39)$$

donde $i = 1, 2, 3$. La resolución de este sistema de ecuaciones lineales da como resultado una expresión implícita de la relación de dispersión que une β y ω a través de

$$e^{-4k_1 a} = \frac{k_1/\varepsilon_1 + k_1/\varepsilon_1 \frac{k_2/\varepsilon_2 + k_3/\varepsilon_3}{k_1/\varepsilon_1 - k_1/\varepsilon_1}}{k_1/\varepsilon_1 - k_1/\varepsilon_1 \frac{k_2/\varepsilon_2 - k_3/\varepsilon_3}{k_1/\varepsilon_1 - k_1/\varepsilon_1}}. \quad (2.40)$$

Observamos que para grosores infinitos ($a \rightarrow \infty$), (2.40) se reduce a (2.28), la ecuación de dos SPP desacoplados en las respectivas interfaces.

A partir de este momento consideraremos el caso especial en el que las dos capas dieléctricas (II) y (III) son iguales en términos de respuesta dieléctrica, es decir, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3$ y, por lo tanto, $k = k_3$. En este caso, la relación de dispersión (2.40) se puede dividir en un par de ecuaciones

$$\tanh(k_1 a) = \frac{k_2 \varepsilon_1}{k_1 \varepsilon_2}, \quad (2.41a)$$

y

$$\tanh(k_1 a) = \frac{k_1 \varepsilon_2}{k_2 \varepsilon_1}. \quad (2.41b)$$

Se puede demostrar que la ecuación (2.41a) describe modos de paridad vectorial impar, mientras que (2.41b) describe modos de paridad vectorial par.

Las relaciones de dispersión (2.41) pueden aplicarse a estructuras DMD y MDM, variando los parámetros de los materiales, así como sus dimensiones para investigar las propiedades de los modos SPP acoplados en estos dos sistemas.

2.4 Desarrollo teórico de un dispositivo emisor de luz basado en autoexcitación de plasmones superficiales mediante un campo eléctrico uniforme externo [8, 12, 13, 15]

Se plantea un dispositivo generador de luz, basado en la autoexcitación de SPPs mediante un campo eléctrico constante. Este se compone de dos placas de plata conectadas a una diferencia de potencial \mathcal{E} . Entre dichas placas existe un dieléctrico, el cual cuenta con una nanocavidad dopada con nanopartículas de plata, tal como se ilustra en la Figura 2.7.

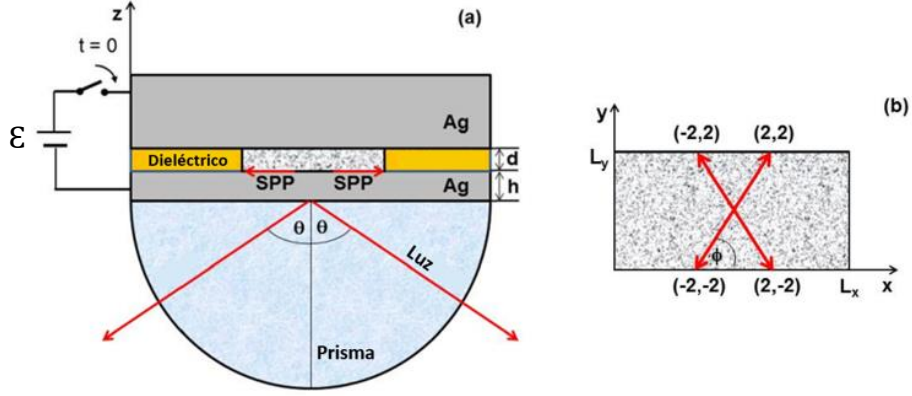


Figura 2.7. a) Diseño del generador SPP (vista lateral). La radiación de fuga de los SPP generados se puede observar en la configuración de Kretschmann. b) Vista superior de la cavidad. Las flechas rojas muestran las direcciones de propagación de los modos generados (m, n) [12].

Supongamos ahora que en el momento $t = 0$, se aplica una tensión \mathcal{E} entre las películas metálicas. Esto conduce a la carga del nanocapacitor formado por la cavidad dopada entre las placas metálicas, de modo que el campo eléctrico aplicado a la cavidad varía como: $\mathbf{E}_0(t) = \mathbf{e}_0[1 - e^{-t/\tau}]$ con $\tau = RC$, R siendo la resistencia efectiva del circuito eléctrico, y C la capacitancia del nanocapacitor. Este campo polariza las nanopartículas en la cavidad y su polarización $\mathbf{P}(t)$, se puede describir en el marco del modelo del oscilador armónico de la siguiente manera:

$$\frac{d^2\mathbf{P}}{dt^2} + \Gamma \frac{d\mathbf{P}}{dt} + \omega_0^2\mathbf{P} = a \left(\mathbf{E}_0(t) + \frac{4\pi}{3\epsilon_h}\mathbf{P} + \mathbf{E}_r \right), \quad (2.42)$$

con las condiciones iniciales $\mathbf{P}(0) = 0$ y $\left[\frac{d\mathbf{P}}{dt}\right](0) = 0$, donde ω_0 es la frecuencia del polariton de plasmón de superficie localizado (LSPP) soportado por una nanopartícula, Γ es la constante de relajación y el coeficiente a caracteriza el acoplamiento entre las nanopartículas y el campo eléctrico en la cavidad. El campo de la cavidad \mathbf{E}_r es, la suma del campo local de Lorentz y el campo esparcido por las nanopartículas y reflejado por las paredes de la cavidad y ϵ_h es la constante dieléctrica del dieléctrico entre las placas de plata. Suponemos que el efecto de la polarización cuasiestática de las paredes debido a la interacción con las nanopartículas ya está incluido en el campo \mathbf{E}_0 creado por la tensión aplicada.

La polarización de nanopartículas se describe por la ecuación (2.42). Sin embargo, para obtener una comprensión física del proceso de autooscilación, se puede considerar la solución por iteraciones. En el régimen lineal, la solución de la ecuación (2.42) se puede representar como una superposición de una contribución cuasiestática, dictada por el campo $\mathbf{E}_0(t)$, y la que oscila con la frecuencia cercana a ω_0 , es decir, $\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}_0(t) + \mathbf{P}_1(t)$, donde $\mathbf{P}_0 \approx$

$\frac{a}{\bar{\omega}_0^2} \mathbf{E}_0(t)$ y $\bar{\omega}_0^2 = \sqrt{\omega_0^2 - (4\pi/3\epsilon_h) a}$ es la frecuencia del LSPP renormalizado debido a las interacciones mutuas entre las nanopartículas. La contribución $\mathbf{P}_1(t) \approx \frac{a e^{-at}}{a^2 - a\Gamma + \bar{\omega}_0^2}$ se origina a partir de una respuesta transitoria de las nanopartículas al inicio del campo externo donde $\mathbf{E}_r = 0$, y conduce a la contribución del campo reflejado al campo de la cavidad que oscila a una frecuencia cercana a $\bar{\omega}_0$.

No obstante, si el campo reflejado proporciona una retroalimentación positiva para las oscilaciones de polarización, este término establece una ganancia de bucle que admite un proceso de autooscilación.

La parte oscilante de la polarización se puede representar en la forma $\mathbf{P}_1(t) = \tilde{\mathbf{P}}_1(t) e^{-i\bar{\omega}_0 t}$, donde la amplitud $\tilde{\mathbf{P}}_1(t)$ varía en la escala de tiempo $\sim \Gamma^{-1}$ y cumple la ecuación

$$\frac{1}{2\bar{\omega}_0} \frac{d^2 \tilde{\mathbf{P}}_1}{dt^2} + \frac{d\tilde{\mathbf{P}}_1}{dt} + \frac{\Gamma}{2} \tilde{\mathbf{P}}_1 \approx i\beta \tilde{\mathbf{E}}_r, \quad (2.43)$$

con $\beta = \frac{a}{2\bar{\omega}_0}$ y las condiciones iniciales $\tilde{\mathbf{P}}_1(0) = 0$ y $\frac{d\tilde{\mathbf{P}}_1}{dt}(0) = -\frac{d\mathbf{P}_0}{dt}(0)$, donde se discriminan los términos del orden de $\Gamma/\bar{\omega}_0$. La amplitud del campo reflejado, $\sim \mathbf{E}_R$ que a su vez se expresa en términos de $\sim \tilde{\mathbf{P}}_1(t)$ a través de la ecuación

$$\tilde{\mathbf{E}}_r(t) \approx \int \bar{\mathbf{F}}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \bar{\omega}_0) \tilde{\mathbf{P}}_1(\mathbf{r}', t) d\mathbf{r}', \quad (2.44)$$

donde $\bar{\mathbf{F}}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \bar{\omega}_0)$ es la contribución reflejada al tensor de susceptibilidad de campo y los vectores de radio \mathbf{r} y \mathbf{r}' especifican puntos en la cavidad. La cantidad $\bar{\mathbf{F}}^R(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; \bar{\omega}_0)$ relaciona el campo eléctrico reflejado en el punto \mathbf{r} generado por un dipolo clásico, oscilando a la frecuencia ω , con el momento dipolar ubicado en \mathbf{r}' . Su forma explícita es conocida por un dipolo entre dos superficies reflectoras paralelas.

Se asume que las dimensiones de la cavidad a lo largo de los ejes x y y son mucho más grandes que su altura ($L_x, L_y \gg d$). En este caso, la mejor aproximación para la emisión del dipolo en la cavidad puede ser considerado como una en una cavidad de extensión infinita.

La ecuación 2.43 y 2.44 analizan la estabilidad del campo dentro de la cavidad. Para investigar el campo en la cavidad, se requiere expandir en series de Fourier en los intervalos $-\frac{L_x}{2} \leq x \leq \frac{L_x}{2}$ y $-\frac{L_y}{2} \leq y \leq \frac{L_y}{2}$ como se muestra a continuación

$$\tilde{\mathbf{E}}_r(t) = \sum_{m,n=-\infty}^{\infty} \mathbf{e}_{mn}^R(z, t) \exp\left(i \frac{2\pi m}{L_x} x\right) \exp\left(i \frac{2\pi n}{L_y} y\right). \quad (2.45)$$

Pueden escribirse expansiones similares para las cantidades $\mathbf{e}_0(r)$ y $\tilde{\mathbf{P}}_1(\mathbf{r}, t)$ con el coeficiente $\mathbf{e}_{mn}^0(z)$ y $\mathbf{p}_{mn}(z, t)$ respectivamente. Sustituyendo estas en las ecuaciones 2.43

y 4.44 y tomando en cuenta las desigualdades $L_x, L_y \gg d$, se obtiene las ecuaciones para los coeficientes de Fourier

$$\frac{1}{2\bar{\omega}_0} \frac{d^2 \mathbf{p}_{mn}}{dt^2} + \frac{d \mathbf{p}_{mn}}{dt} + \frac{\Gamma}{2} \mathbf{p}_{mn} \approx i\beta \mathbf{e}_{mn}^R \quad (2.46)$$

y

$$\mathbf{e}_{mn}^R(z, t) \approx \int_{-d/2}^{d/2} \bar{\mathcal{F}}^R(z, z'; \bar{\omega}_0, k_{mn}) \mathbf{p}_{mn}(z', t) dz' \quad (2.47)$$

donde $\bar{\mathcal{F}}^R(z, z'; \bar{\omega}_0, k_{mn})$ es la transformada de Fourier del tensor de susceptibilidad de campo, y

$$k_{mn} = 2\pi \sqrt{\left(\frac{m}{L_x}\right)^2 + \left(\frac{n}{L_y}\right)^2} \quad (2.48)$$

es el valor absoluto del vector de onda del modo de campo (m, n) .

Tomando la transformada de Laplace de las ecuaciones 2.46 y 2.47 ($t \rightarrow s$) y realizando integraciones y sumas necesarias, se llega a la ecuación vectorial

$$[\hat{M} - \sigma(s) \hat{I}] \vec{A}(s) = \vec{B}, \quad (2.49)$$

donde $\sigma(s) = [(i/2\bar{\omega}_0)s^2 + s + \Gamma/2]/i\beta$, $\vec{A}(s) = (\mathcal{E}_k^-(s), \mathcal{E}_k^+(s), \mathcal{E}_z^-(s), \mathcal{E}_z^+(s))^T$, $\vec{B} = (\mathcal{P}_k^-, \mathcal{P}_k^+, \mathcal{P}_z^-, \mathcal{P}_z^+)^T$ con

$$\mathcal{E}_j^\pm(s) = \sum_k \int_{-d/2}^{d/2} \mathcal{H}_{jk}^\pm(z) \tilde{\mathbf{e}}_k^R(z, s) dz, \quad (2.50)$$

$$\mathcal{P}_j^\pm = \frac{1}{\bar{\omega}_0^2 \tau} \sum_{kl} \int_{-d/2}^{d/2} \int_{-d/2}^{d/2} \mathcal{H}_{jk}^\pm(z) \mathcal{F}_{kl}^R(z, z') \mathbf{e}_l^0(z') dz dz', \quad (2.51)$$

aquí \hat{I} es la matriz unidad 4×4 , mientras que

$$\hat{M} = \begin{pmatrix} \mathcal{H}_{\kappa\kappa}^{--} & \mathcal{H}_{\kappa\kappa}^{+-} & \mathcal{H}_{\kappa z}^{--} & \mathcal{H}_{\kappa z}^{+-} \\ \mathcal{H}_{\kappa\kappa}^{-+} & \mathcal{H}_{\kappa\kappa}^{++} & \mathcal{H}_{\kappa z}^{-+} & \mathcal{H}_{\kappa z}^{++} \\ \mathcal{H}_{z\kappa}^{--} & \mathcal{H}_{z\kappa}^{+-} & \mathcal{H}_{zz}^{--} & \mathcal{H}_{zz}^{+-} \\ \mathcal{H}_{z\kappa}^{-+} & \mathcal{H}_{z\kappa}^{++} & \mathcal{H}_{zz}^{-+} & \mathcal{H}_{zz}^{++} \end{pmatrix}, \quad (2.52)$$

donde

$$\mathcal{H}_{jk}^{\pm\alpha} = \int_{-d/2}^{d/2} e^{\pm iW_g z} \mathcal{H}_{jk}^{\alpha}(z) dz, \quad \alpha = \pm. \quad (2.53)$$

Aquí se toman en cuenta los diferentes coeficientes de reflexión para las películas Ag superiores e inferiores, involucrando el modelo de Drude.

Como se deriva de la ecuación 2.49, la evolución en el tiempo del campo de la cavidad, que entra en el vector $\vec{A}(s)$ por medio de su transformada de Laplace $\tilde{\mathbf{e}}^R(s)$, está determinada por los polos de $\vec{A}(s)$, de forma equivalente, por los ceros s_j del determinante de la matriz $\hat{M} - \sigma(s)$. Por otro lado, en estos ceros, la cantidad $\sigma(s)$ da los valores propios λ_j ($j = 1, 2, 3, 4$) de la matriz \hat{M} por definición. Teniendo en cuenta las desigualdades $\Gamma, \beta \ll \bar{\omega}_0$, los polos de $\vec{A}(s)$ se pueden expresar como $s_j = -\Gamma/2$. En consecuencia, si la matriz \hat{M} tiene al menos un valor propio con una parte imaginaria negativa, $Im(\lambda_j) < 0$, y

$$-Im(\lambda_j) \leq \frac{\Gamma}{2\beta} = \frac{4\pi}{3} \frac{\Gamma}{f\epsilon_h \bar{\omega}_0}, \quad (2.54)$$

donde $\Gamma = \gamma + \frac{bv_f}{R}$ es la constante de relajación para la nanocavidad con nanopartículas, $b \approx 1$ es una constante, R es el radio de las nanopartículas, v_f es la velocidad de Fermi para el material de las nanopartículas, f es la fracción de llenado de las nanopartículas en la nanocavidad y ϵ_h es la constante dieléctrica del material entre las placas metálicas.

Entonces las especificaciones del dispositivo deben cumplir la condición anterior (2.54), siendo así, el campo de la cavidad aumentará con el tiempo como $\exp(gt)$ con la tasa de generación $g = -\Gamma/2 - \beta Im(\lambda_j)$. En tal caso, la parte real del polo correspondiente determinará el efecto de fuga para la frecuencia de generación

$$\omega_g = \bar{\omega}_0 - \beta Re(\lambda_j). \quad (2.55)$$

Finalmente, con el arreglo de Kretschmann señalado en la figura 2.7 se espera observar un ángulo de emisión dado por

$$\theta = \arcsin\left(\frac{k}{\frac{2\pi}{\lambda_g} \sqrt{\epsilon_p}}\right), \quad (2.56)$$

del cual k es el valor absoluto del vector de onda (2.48) y ϵ_p es la constante dieléctrica del prisma utilizado en el arreglo de Kretschmann.

Capítulo 3

Simulación

3.1 Rediseño del dispositivo emisor de luz basado en autoexcitación de plasmones superficiales mediante un campo eléctrico uniforme externo

Basándonos en el dispositivo reportado en la referencia [12], nos planteamos diseñar un modelo propio. Que resulte más eficiente y fiable al momento de fabricar.

En la Figura 3.1 podemos observar esquemáticamente el diseño del dispositivo y la emisión esperada.

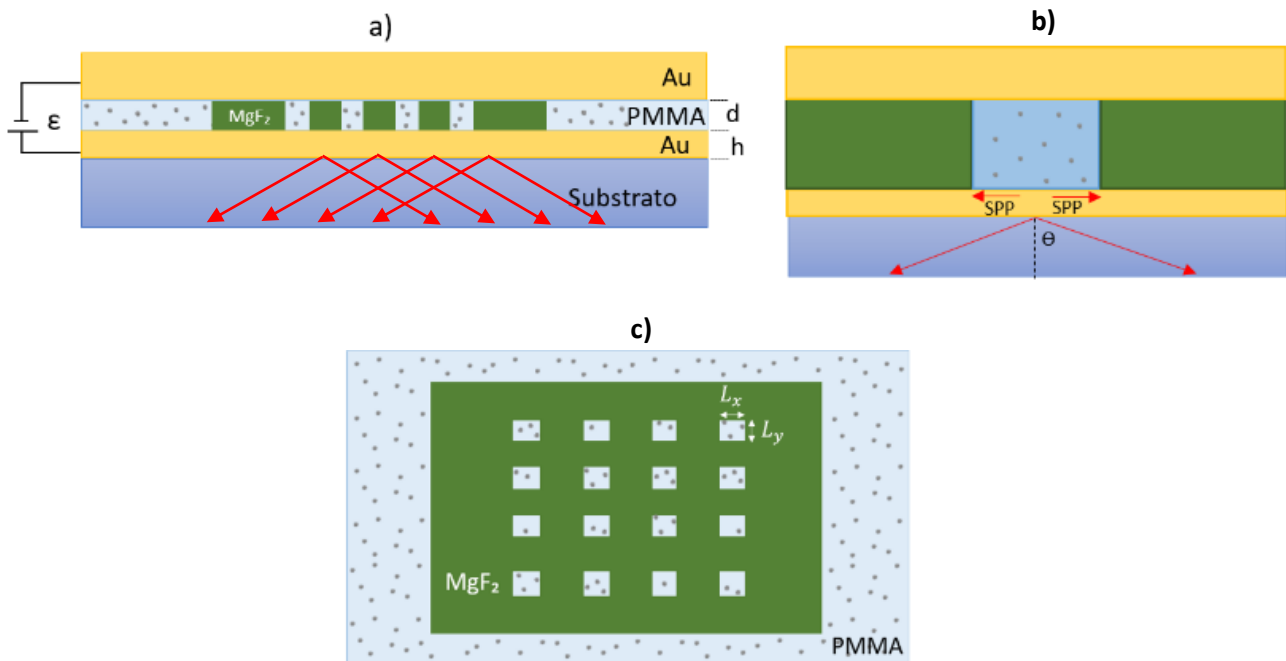


Figura 3.1 a) Vista transversal del esquema diseñado para el dispositivo. b) vista transversal enfocada en una sola nanoregión, mostrando la forma de emisión esperada. c) Vista superior del PMMA acotado en nanoregiones de dimensiones $L_x \times L_y$.

El diseño contempla dos placas de oro paralelas, conectadas a una diferencia de potencial, formando un capacitor. El material entre estas placas es una película de polimetilmetacrilato (PMMA, por sus siglas en inglés) cuyo espesor óptimo d , se calculará por medio de las simulaciones que se abordarán en esta sección. El PMMA se encuentra dopado con nanopartículas de plata, con una fracción de llenado inicial de $\rho = 0.01$, ya que con este valor es más eficiente la inducción de dipolos gracias al campo eléctrico externo.^[12] Así mismo, dentro del PMMA hay nanoregiones de dimensiones L_x y L_y que se variarán para conseguir excitar los modos deseados, estas regiones están delimitadas por medio de barreras de fluoruro de magnesio (MgF_2), ya que al tener un índice de refracción menor al PMMA, mejorara la reflexión del campo eléctrico dentro de las cavidades .

La película de oro en contacto con el sustrato contará con un espesor de $h = 50 \text{ nm}$, ya que este es grosor óptimo para que exista radiación de fuga en películas de oro,^[3] mientras que la otra, debe tener al menos $1 \mu\text{m}$ de grosor para que se comporte como una placa de grosor infinito. La separación d entre ambas, debe de ser calculada por medio de la simulación del dispositivo. El valor óptimo d será aquel que favorezca la emisión del dispositivo.

La dinámica del funcionamiento de este dispositivo y bajo las condiciones ópticas, será la siguiente: al momento de aplicar un campo eléctrico constante externo, se excitarán plasmones superficiales en la interfaz de la película de oro de menor espesor y en cada nanocavidad, esto debido a la oscilación del campo eléctrico formado por los dipolos inducidos en las nanopartículas de Ag al ser excitadas por el campo externo, como se explica en la sección 2.4. Los plasmones superficiales generados se desacoplan en fotones en el sustrato gracias al efecto de radiación de fuga, generando dos haces de luz emergentes a cierto ángulo respecto a la normal, como se observa en la figura 3.1 b.

3.2 Simulación del dispositivo

Siguiendo el desarrollo matemático planteado en la sección 2.6, implementamos un código para simular el comportamiento del dispositivo en el software Wolfram Mathematica v10. A continuación exponemos a detalle el algoritmo seguido en el programa.

3.2.1 Parámetros de los materiales empleados y dimensiones

Para iniciar, asignamos los valores de las propiedades de los componentes del dispositivo, incluyendo las constantes dieléctricas del PMMA y del sustrato ($\epsilon_h = 1.49^2$, $\epsilon_p = 1.5^2$), así como la constante dieléctrica infinita correspondiente al oro ($\epsilon_\infty = 9$), la velocidad de fermi para las placas de Au ($v_f = 1.4 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$), la frecuencia del plasmón para películas de oro ($\omega_p = 13.8 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$) y las constantes de relajación para oro ($\gamma_{Au} = 0.11 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$) y plata ($\gamma_{Ag} = 0.032 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$).^[5]

Después, indicamos las dimensiones de las cavidades con nanopartículas, el radio de las nanopartículas de Ag y la fracción de llenado de las nanopartículas en el PMMA (ρ), comenzando con valores similares a los establecidos en la sección 2.4 para posteriormente variarlos según convenga.

3.2.2 Expresiones generales

Ahora, con los valores preliminares listos, declaramos algunas expresiones generales útiles para conocer más a detalle las características del dispositivo, entre las cuales necesitamos la frecuencia característica del plasmón para la película de Au de menor grosor ($\omega_f = \frac{\omega_p \sqrt{1-\rho}}{\sqrt{\epsilon_\infty + 2\epsilon_h}}$), la constante dieléctrica compleja para el oro ($\epsilon_m = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega_f(\omega_f + i\gamma_{Au})}$), la constante de relajación de las nanocavidades dentro del PMMA ($\Gamma = \gamma_{Ag} + \frac{bv_f}{R}$) y la constante de atenuación de la configuración en su totalidad ($\beta = \frac{3\rho\epsilon_h\omega_f}{8\pi}$), todas estas ecuaciones se especificaron en la sección 2.4.

3.2.3 Simulación del dispositivo

Posteriormente, implementamos las ecuaciones expuestas en la sección 2.6 para analizar el comportamiento del dispositivo, llegando a la matriz de transferencia \bar{M} , mostrada en la ecuación (2.52) tomando en cuenta la reflectancia de las placas metálicas y el dieléctrico inmerso, donde juegan un papel importante las expresiones mencionadas en la sección anterior. Todas las ecuaciones tomarán como variables independientes el vector de onda de las nanocavidades y el grosor del PMMA.

3.2.4 Criterio de generación

Con la constante de relajación del dispositivo y de las nanocavidades, podemos obtener el criterio de generación mostrado en la sección 2.6. El programa obtendrá la matriz \bar{M} para distintos vectores de onda y grosores del PMMA, de cada una de estas matrices se obtienen los valores propios, los cuales se comparan con el criterio de generación. Por cada punto $k-d$ se obtiene un vector de valores propios λ_j con ($j = 1, \dots, 4$), de los cuales solo se toman en cuenta $\lambda_{1,2}$, ya que $\lambda_{3,4} \approx 0$.

La salida del programa nos presenta una gráfica de contorno que indica los espesores del PMMA entre las placas de Au y vectores de onda para los que ocurrirá emisión. Asimismo, el programa presentará los modos asociados y la frecuencia de generación. El algoritmo general que sigue el programa se puede observar en la figura 3.2.

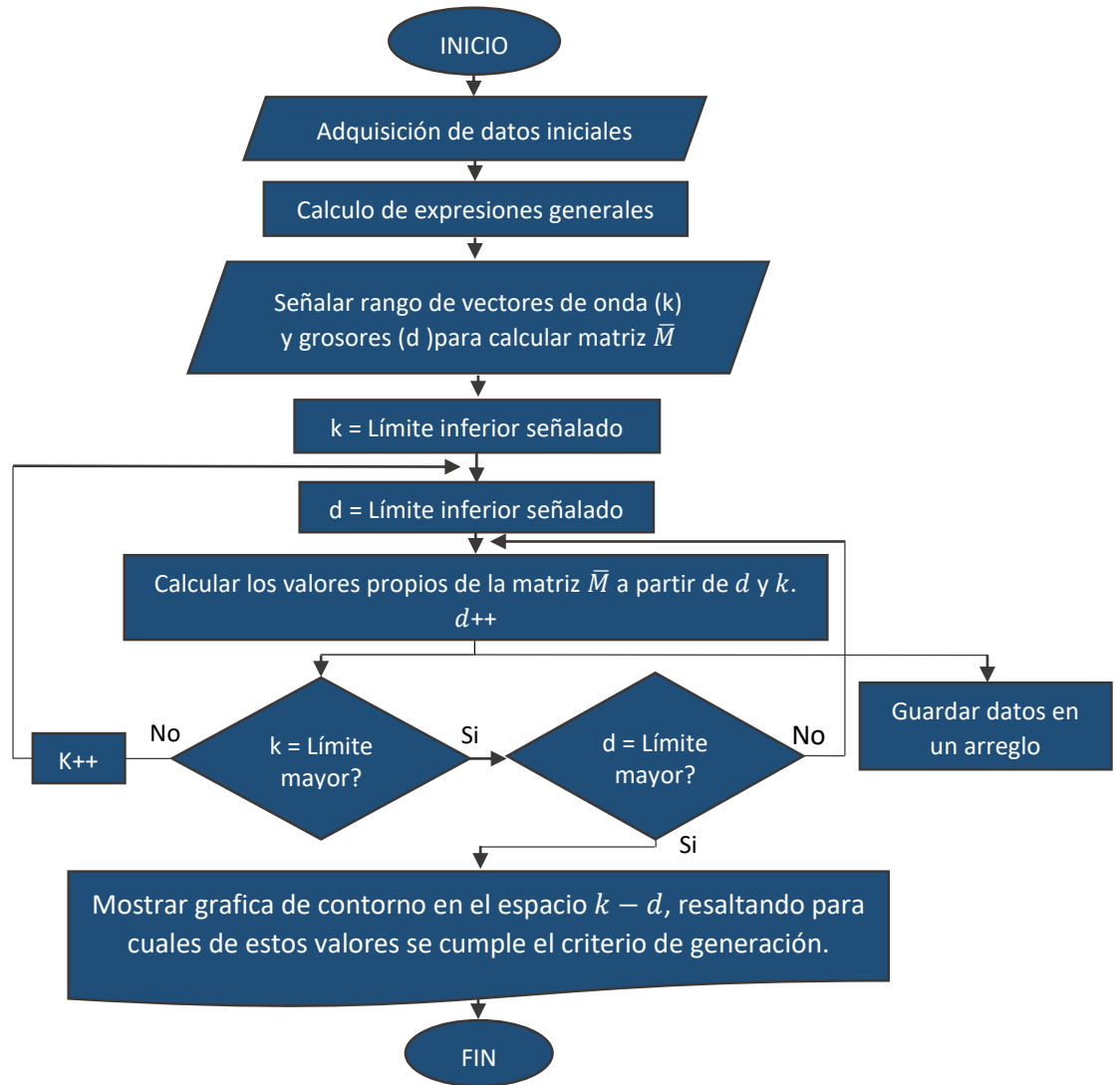


Figura 3.2 Algoritmo general para la simulación del dispositivo.

Capítulo 4

Resultados y análisis parciales

El primer resultado fue la elaboración del programa que permite simular las características del dispositivo deseado para poder determinar los parámetros óptimos para poder generar una emisión.

Los primeros cálculos realizados se hicieron para un dispositivo con las características planteadas en la sección 3.1, con nanopartículas de radios 5, 10 y 15nm, obteniendo las siguientes gráficas de contorno (Figura 4.1) que nos indican los espesores d del PMMA que cumplen los criterios necesarios mostrados en la ecuación (2.54) para generar una emisión.

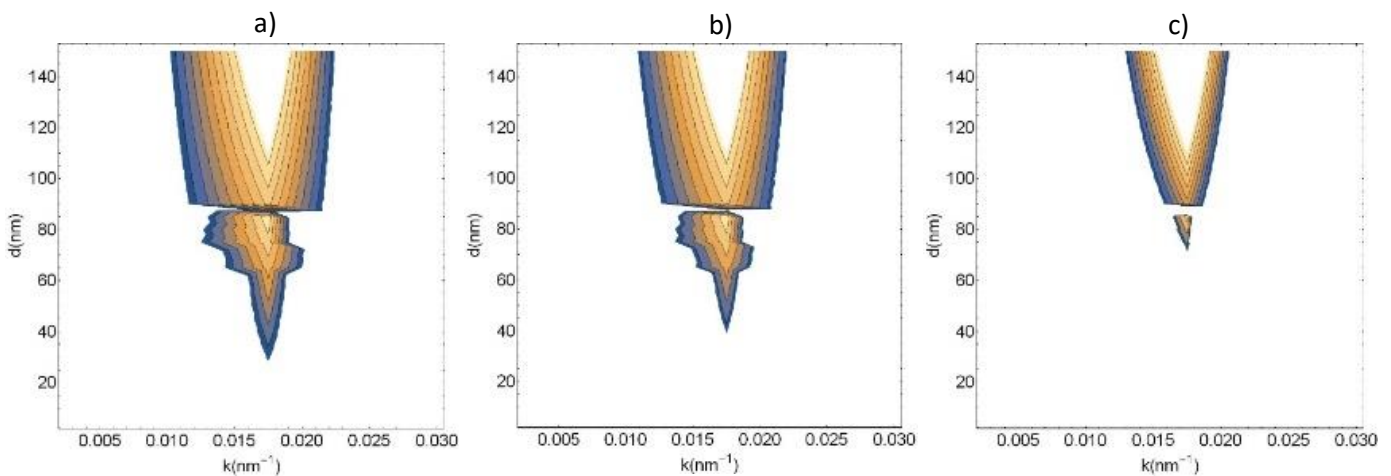


Figura 4.1 Grafica de contorno que muestra los valores del espesor d del PMMA y valor absoluto del vector de onda k para los cuales se cumple el criterio de generación. Estos valores corresponden para una nanocavidad con dimensiones $L_x = 1300 \text{ nm}$ y $L_y = 650 \text{ nm}$, con nanopartículas de radio a) 15 nm, b) 10 nm y c) 5 nm.

En la Figura 4.1 podemos observar que a medida que el radio de las nanopartículas de plata disminuye, la región de emisión lo hace de igual manera. La grafica se aprecia en dos segmentos principales donde cada uno corresponde a los diferentes valores propios $\lambda_{1,2}$.

Asimismo, se encontraron los modos asociados a los valores absolutos del vector de onda según las dimensiones $L_x = 1300nm$ y $L_y = 650nm$, estos se pueden apreciar en la figura 4.2. Esto es útil para analizar el espesor óptico d del PMMA según la región de generación y los modos asociados, ya que según la simetría de los modos se beneficia la excitación de plasmones superficiales.

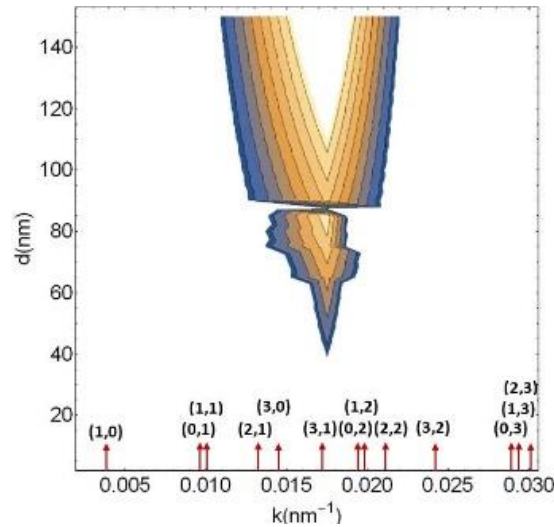


Figura 4.2 Gráfica de contorno en el espacio k-d, que muestra la región de generación para nanopartículas de radio $R = 10nm$, y los modos (m,n) asociados a k .

Por lo tanto, si elegimos emplear un espesor d de $80nm$ para el PMMA y un radio de $5nm$ para las nanopartículas tendríamos solamente el modo $(3, 1)$ en la región de generación como se muestra en la figura 4.3, no obstante, los modos $(-3,1)$, $(3,-1)$ y $(-3,-1)$ también se encontrarán en la emisión. No obstante, es necesario buscar las condiciones necesarias para obtener los modos $(2,2)$ ya que por su simetría beneficiarían la excitación de los plasmones superficiales en la película de oro delgada. ^[12]

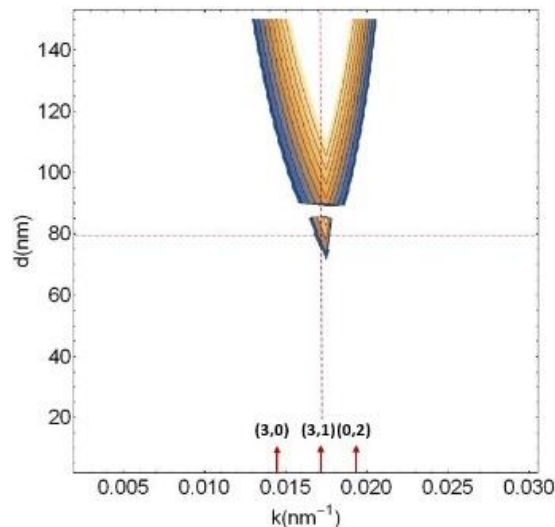


Figura 4.3 Gráfica de contorno en el espacio k-d, para nanopartículas de radio $R = 5nm$, donde se señala el modo (m,n) que se obtendría para $d = 80nm$.

Para un dispositivo con una fracción de llenado de $\rho = 0.01$, donde habrá nanoregiones de dimensiones $L_x = 1300nm$ y $L_y = 650nm$, se espera generar una emisión con una longitud de onda de $\lambda_g \approx 498nm$ a un ángulo de $\theta_g = 72^\circ$.

Posteriormente, se variaron algunos parámetros para saber si las medidas antes mencionadas realmente eran las óptimas. Primero se alteraron las dimensiones de las nanocavidades, consecuentemente se obtuvo una variación en los modos asociados en la región de generación, como se ilustra en la figura 4.4.

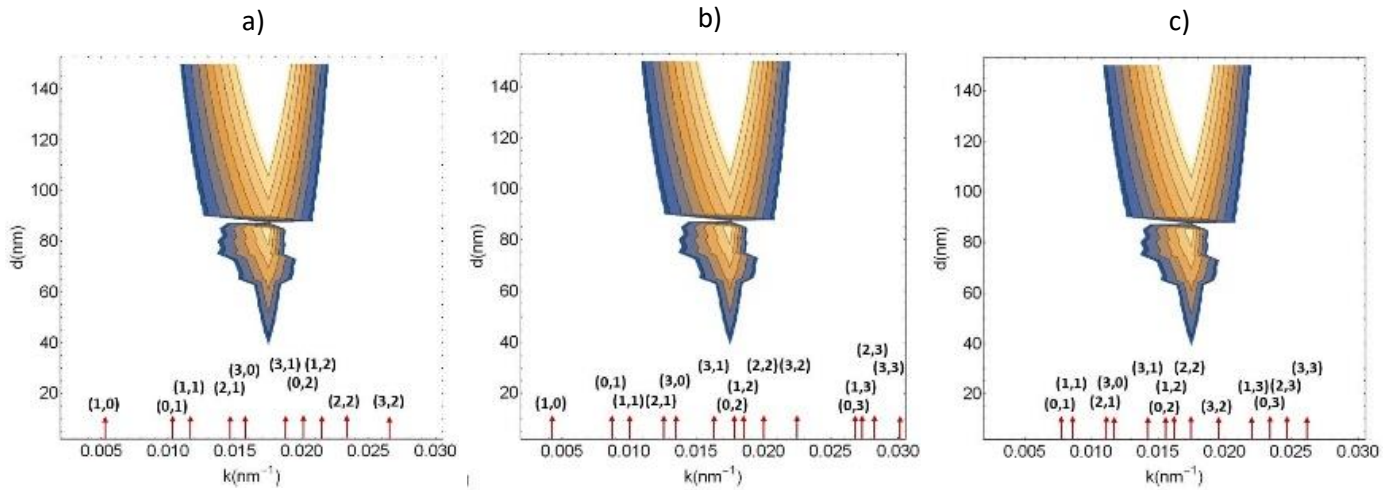


Figura 4.4 Grafica de contorno en el espacio k - d que muestra los valores para los cuales se cumple el criterio de generación y los modos asociados para nanocavidades con dimensiones de a) 1200×600 nm, b) 1400×700 nm y c) 1600×800 nm con nanopartículas de radio 10nm.

Como observamos, las dimensiones óptimas para obtener generación con los modos (2,2) son con $L_x = 1600$ nm y $L_y = 800$ nm, lo que beneficiará la excitación de SPPs. Con los datos recaudados podemos predecir y seleccionar las características del dispositivo al momento de pensar en su fabricación.

Capítulo 5

Conclusiones parciales

El estudio y simulación del dispositivo planteado en este trabajo nos permitió estimar las características particulares y los parámetros óptimos involucrados en su fabricación, la cual es un objetivo pendiente. La primera de estas características es emplear películas de oro a pesar de que la plata posee una constante de atenuación menor, ya que su tiempo de oxidación es mucho mayor respecto a la plata. No obstante, para las nanopartículas inmersas en el PMMA no se esperamos que no se verían afectadas por la oxidación y el que su constante de relajación sea menor, ayudara a que el tiempo de vida para los plasmones excitados sea mayor.

Las barreras que delimitan las nanoregiones, se eligieron de MgF_2 ya que cuenta un índice de refracción menor al PMMA, lo que beneficiará a la reflexión de los campos formados por los dipolos inducidos en las nanopartículas de plata.

Para que exista la radiación de fuga en una película de oro, esta debe de ser de al menos 50nm de grosor, ya que para grosores mayores a 80nm el oro comienza a comportarse como espejo, por lo que no se generaría el efecto deseado.

El hecho de proponer una serie de nanoregiones es que exista un área mayor de excitación de plasmones superficiales y la probabilidad de que la condición de emisión se cumpla sea mayor.

Referente a los parámetros de simulación, se observó que, si se varía la fracción de llenado de las nanopartículas en las nanocavidades, la región de generación aumenta en gran medida para la mayoría de los puntos $k-d$.

Concluyendo con los resultados obtenidos en la simulación que se llevó a cabo, los parámetros optimizados son: una fracción de llenado de $\rho = 0.001$, las dimensiones de las nanoregiones de $1600 \times 800nm$, el radio de las nanopartículas de $5nm$ y un espesor del PMMA de $80nm$. Se espera que con estos parámetros la emisión del dispositivo sea más eficiente.

Parte 3

Fotoluminiscencia por absorción de dos fotones
en nanoestructuras de oro

Capítulo 6

Fundamentos teóricos

6.1 Fotoluminiscencia por absorción de dos fotones ^[16-20]

La fotoluminiscencia por absorción de dos fotones o TPL (Two Photon Luminescence) es un proceso no lineal que implica la absorción de dos fotones cuya energía combinada es suficiente para inducir una transición a un estado electrónico excitado. La excitación se produce cuando dos fotones menos energéticos son absorbidos simultáneamente, su energía total coincide con la brecha de energía entre el estado base y los estados excitados. Visto cuánticamente, el proceso se efectúa en tres pasos, primero se absorben dos fotones simultáneamente, excitando el sistema a un estado de energía 1, posteriormente el sistema se relaja a un estado de energía 2 para finalmente regresar al estado base emitiendo a su vez un fotón con la energía 2 (Figura 6.1). Asimismo, existe el caso ideal, en el que un solo fotón excita la molécula a un estado intermedio virtual, y posteriormente se lleva al estado excitado final mediante la absorción del segundo fotón, para finalmente regresar al estado base y emitir con esto un solo fotón, cuya energía es igual a la suma de los dos fotones absorbidos, este caso es conocido como generación de segundo armónico (SHG por sus siglas en inglés). La probabilidad de que una molécula se someta a absorción de dos fotones cuando se expone a la luz de una determinada energía (o combinación de energías de fotones) depende de ciertas características intrínsecas del material y del campo eléctrico y de la densidad de fotones incidentes. ^[19] En la Figura 6.1 se muestran diagramas de bandas de energía, comparando la absorción de uno y dos fotones, así como el caso de la generación de segundo armónico.

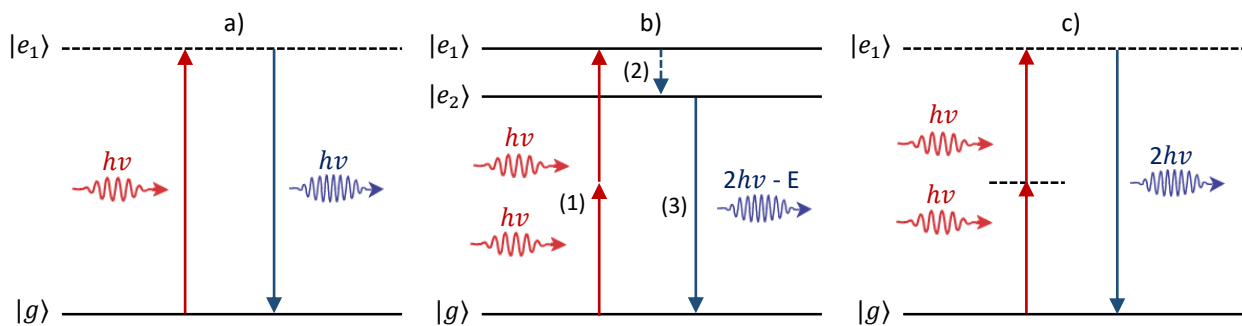


Figura 6.1 Diagrama de niveles de energía para a) la absorción de un fotón, b) TPL y c) SHG.

La teoría de TPL fue predicha por Göppert-Mayer en 1931. ^[16] La física básica de este fenómeno también se ha descrito en otras publicaciones. ^[17, 18] Este proceso se describe mediante una ecuación de Schroedinger dependiente del tiempo, en la que el Hamiltoniano contiene un término de interacción dipolo eléctrico: $\vec{E}_\gamma \cdot \vec{r}_\gamma$, donde \vec{E}_γ es el vector de campo eléctrico de los fotones y \vec{r}_γ es el operador de posición. Esta ecuación puede ser resuelta por la teoría de la perturbación. La solución de primer orden corresponde a la excitación de un fotón, y las transiciones de los multifotones están representadas por soluciones de orden superior. En el caso de TPL, la probabilidad de transición entre el estado inicial molecular $|i\rangle$ y el estado final $|f\rangle$ está dada por

$$P \sim \left| \sum_m \frac{\langle f | \vec{E}_\gamma \cdot \vec{r}_\gamma | m \rangle \langle m | \vec{E}_\gamma \cdot \vec{r}_\gamma | i \rangle}{\varepsilon_\gamma - \varepsilon_m} \right|^2, \quad (6.1)$$

donde ε_γ es la energía fotónica asociada con el vector de campo eléctrico \vec{E}_γ , la sumatoria es sobre todos los estados m , y ε_m es la diferencia de energía entre el estado m y el estado fundamental. Tenga en cuenta que el operador dipolo tiene una paridad impar (es decir, que la absorción de un fotón cambia la paridad del estado), y el momento de transición del fotón $\langle f | \vec{E}_\gamma \cdot \vec{r}_\gamma | m \rangle$ dicta que los estados inicial y final tienen paridad opuesta. El momento $\langle f | \vec{E}_\gamma \cdot \vec{r}_\gamma | m \rangle \langle m | \vec{E}_\gamma \cdot \vec{r}_\gamma | i \rangle$ de dos fotones permite la transición en la cual los dos estados tienen la misma paridad ^[17,18].

Capítulo 7

Materiales y métodos

En este apartado se describe todo el proceso relacionado al experimento, desde la metodología hasta el arreglo experimental implementado.

7.1 Arreglo experimental

El arreglo experimental implementado en la medición de TPL en nanoparches de oro consta de un láser pulsado enfocado por medio de un objetivo de microscopio de amplificación 100x hacia la muestra. La señal de TPL, como el haz reflejado son colectados con el mismo objetivo, por lo que es necesario separar las señales para analizarlas de forma independiente. La señal fundamental (haz reflejado) se detecta por medio de un fotodiodo, mientras que la TPL, por ser luz de intensidad muy baja, es adquirida con la ayuda de un tubo fotomultiplicador. Se realiza un escaneo en un área determinada de la muestra, adquiriendo ambas señales simultáneamente. Posteriormente, los datos guardados se analizan y grafican utilizando un programa post-proceso elaborado en el software Matlab (v2017). La adquisición y guardado de las señales, así como el control del escaneo de la muestra se lleva a cabo mediante un programa realizado en el software Labview v2017. En la figura 7.1 se muestra el bosquejo general del arreglo experimental que se utilizó para el desarrollo de ésta tesis. A continuación describimos cada uno de sus componentes.

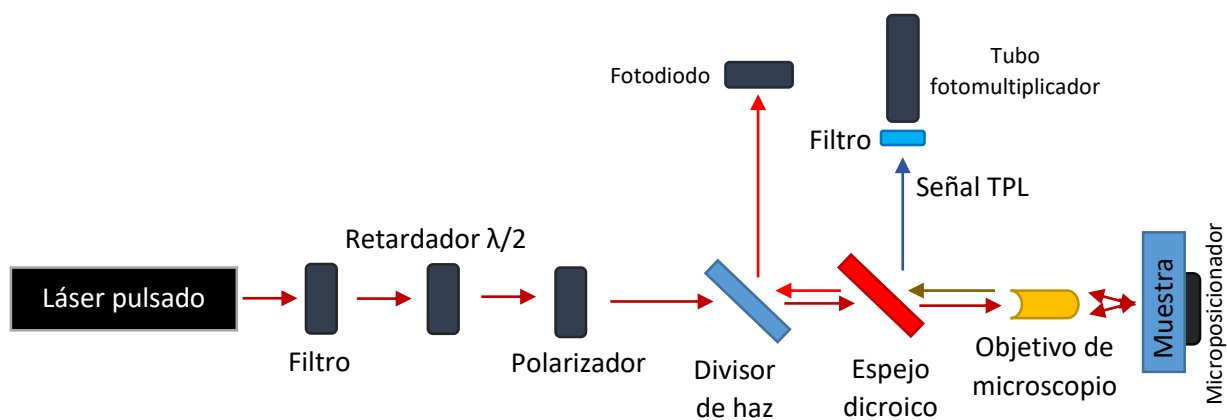


Figura 7.1. Bosquejo general del arreglo experimental implementado.

7.1.1 Láser pulsado

Las muestras fueron iluminadas utilizando un láser pulsado de Ti:Safiro. Constituido por un láser de bombeo de $\lambda=532\text{nm}$ con una potencia de salida de 3.7W , y una cavidad láser en donde se excita el cristal de titanio-zafiro. Dentro de la cavidad del láser, se puede ajustar la posición de los prismas involucrados para obtener una emisión pulsada, en un rango de longitudes de onda de $760\text{-}800\text{nm}$, con una potencia de $\approx 65\text{mW}$.

7.1.2 Filtro

A la salida de la cavidad láser, se sitúa un filtro óptico para bloquear la longitud de onda de bombeo de $\lambda=532\text{nm}$, y así tener solamente el haz pulsado emitido por el cristal en el rango del infrarrojo cercano.

7.1.3 Retardador de media onda

Posterior al filtro, se coloca un retardador de media onda, el cual pueda girar 360° , para rotar la polarización lineal del haz pulsado. Se utiliza principalmente para ajustar el nivel de intensidad del haz emitido por el láser con la ayuda del siguiente polarizador.

7.1.4 Polarizador

Posterior al retardador se ubica un polarizador que pueda rotar 360° , para elegir la polarización del haz de excitación.

7.1.5 Divisor de haz

Ahora montamos un divisor de haz a 45° respecto a la línea del haz, para que el haz reflejado por la misma línea, sea dirigido hacia el fotodiodo, tal como se expone en la figura 7.2.

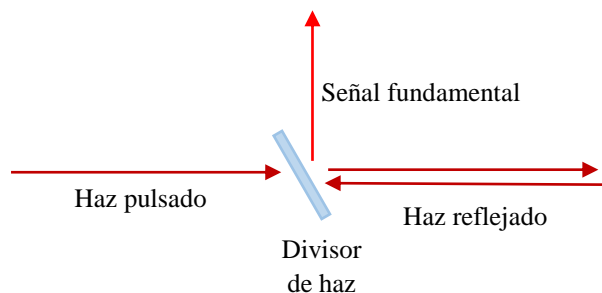


Figura 7.2. Esquema de como disponer el divisor de haz.

7.1.6 Espejo dicroico

A continuación, orientamos un espejo dicroico, de tal manera que se encuentre a 45° respecto a la línea del haz pulsado, así el haz reflejado que regresará por la misma línea de entrada, será dirigido hacia el tubo fotomultiplicador, como se ilustra en la Figura 7.3. El espejo dicroico transmitirá el haz pulsado y reflejará las longitudes de onda relacionadas a la señal TPL. Este espejo dicroico transmite longitudes de onda altas, a partir de 600nm mientras que refleja las menores a este valor.

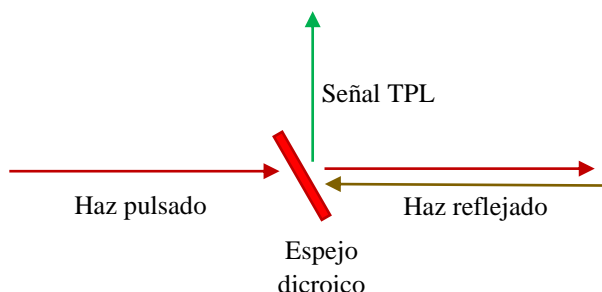


Figura 7.3. Esquema de como instalar el espejo dicroico.

7.1.7 Plataforma móvil XYZ con objetivo de microscopio

El objetivo de microscopio se coloca sobre una plataforma móvil XYZ de precisión nanométrica (paso mínimo de 26nm). La plataforma cuenta con tornillos micrométricos integrados que permiten enfocar el objetivo sobre la muestra de manera más eficiente. El objetivo debe de tener una amplificación de 100x.

7.1.8 Plataforma móvil XYZ con porta muestra

Después del objetivo de microscopio, se tiene otra plataforma móvil XYZ de precisión nanométrica, en la cual se fija un porta muestras. El porta muestras debe encontrarse totalmente perpendicular al objetivo de microscopio, con el fin de que el reflejo del haz pulsado regrese por el mismo camino óptico. Se emplea una plataforma móvil automatizada para controlar el tamaño de los desplazamientos de la muestra. Generalmente utilizamos pasos de cientos de nanómetros, lo que ayuda a que el escaneo de la muestra tenga una mayor precisión.

7.1.9 Filtro de densidad neutra

Un filtro de densidad neutra se utiliza para atenuar señales ópticas evitando así saturar o dañar detectores fotosensibles. Por lo tanto, se dispone de uno de ellos previo al fotodiodo, para atenuar la señal recibida y evitar posibles daños.

7.1.10 Filtro pasabajas

Para el caso del fotomultiplicador, necesitamos asegurarnos de recibir solo la señal TPL, por lo tanto, en la entrada colocamos al menos dos filtros que transmitan solo longitudes de onda bajas, como se ilustra en la figura 7.3.

7.1.11 Tubo fotomultiplicador

La señal TPL al ser muy pequeña para ser captada por un fotodiodo convencional, recurrimos al uso de un tubo fotomultiplicador, ya que la radiación que llega a este provoca la emisión de electrones primarios que son acelerados hasta el primer dínodo. Al incidir en él, cada fotoelectrón origina la emisión de varios electrones adicionales; éstos a su vez son acelerados hasta el dínodo siguiente y así sucesivamente hasta que al final, la corriente producida se recoge en el ánodo, se amplifica electrónicamente y se mide. El tubo se orienta en la salida del espejo dicróico, el cual reflejara la señal TPL, como se mostró en la figura 7.3.

7.1.12 Fotodiodo

La señal fundamental reflejada por la muestra es mucho más intensa, por lo cual es adquirida por un fotodiodo, que se instala a la salida del divisor de haz, tal y como se ilustra en la figura 7.2.

7.1.13 Osciloscopio

Finalmente, ambas señales son medidas mediante un osciloscopio Tektronix TBS1000-EDU, ya que por su resolución podemos observar con claridad la señal TPL. El osciloscopio se comunicará a una computadora mediante un programa realizado en el software Labview v2017, con el cual se guardarán los datos experimentales para procesarlos posteriormente.

7.1.14 Sistema de visualización

Es necesario conocer y observar la estructura de la muestra sobre la que se incide el haz pulsado, por lo tanto, el arreglo también cuenta con un sistema de visualización. Para ello, incidimos luz blanca colimada en el objetivo de microscopio, enfocándola sobre la muestra para después captar el haz reflejado en una cámara CCD. Ésta parte consiste de una lámpara de luz blanca (incoherente), una lente colimadora, un divisor de haz alineado a una cámara CCD y un espejo retráctil. Ésta sección del arreglo se ilustra igualmente en la figura 7.4.

Optamos por mostrar el sistema de visualización de manera independiente, ya que, aunque se encuentra junto con el arreglo para la medición de señal TPL, estos no funcionan de manera simultánea. La razón es que, para observar la muestra, se requiere de la fuente de luz blanca, lo que interferiría con la medición de señales. Por ésa razón, primero se observa y localiza la estructura deseada en la muestra, y posteriormente se realizan las mediciones correspondientes.

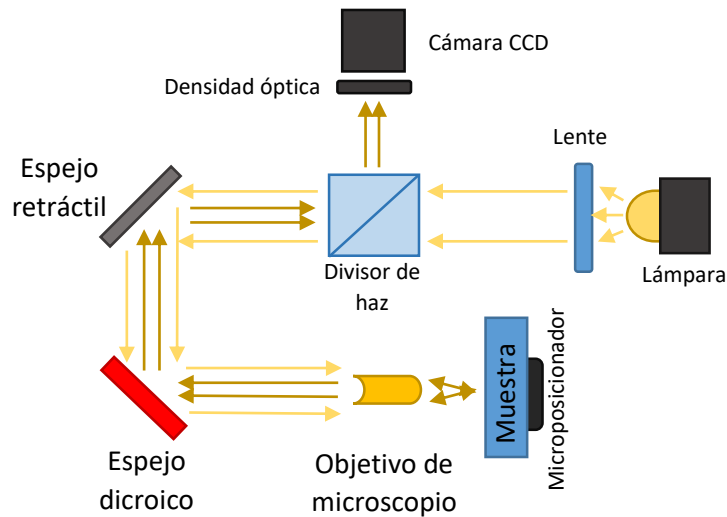


Figura 7.4. Esquema general del sistema de visualización de la muestra.

Todos los componentes antes mencionados, se esquematizan en 3D en la figura 7.5. Donde se puede ver a detalle la manera en la que debe situarse cada uno de estos.

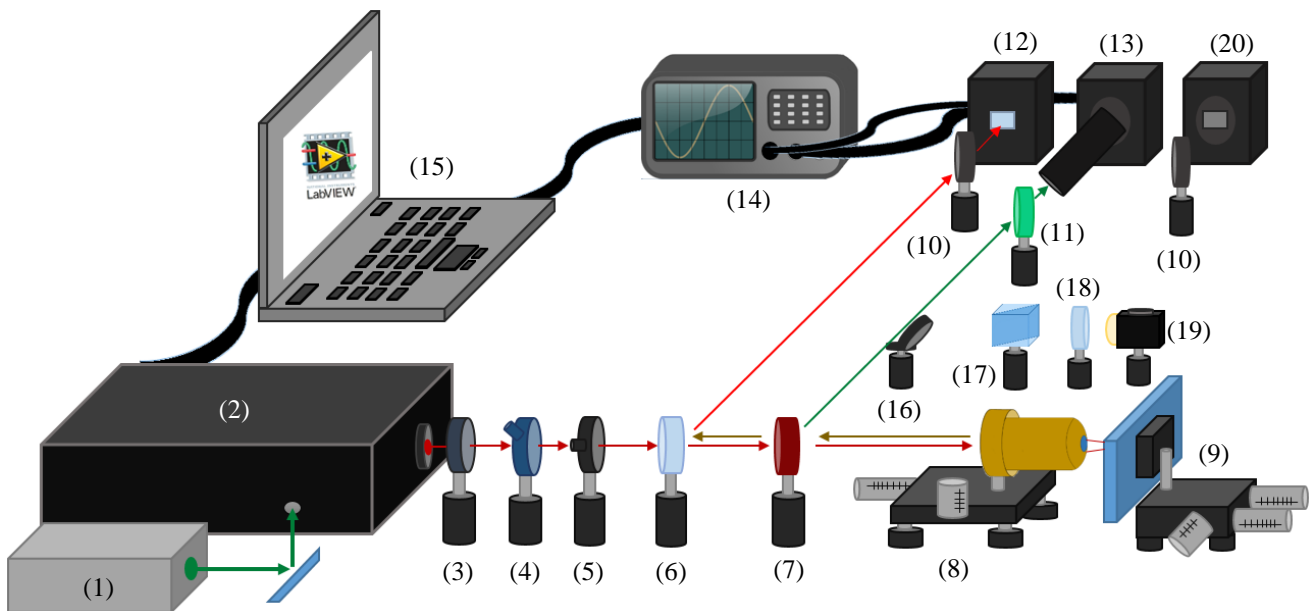


Figura 7.5. Representación 3D del arreglo experimental total, manifestando la localización de cada elemento. Los cuales son: Láser de bombeo (1), cavidad láser (2), filtro (3), retardador de media onda (4), polarizador (5), divisor de haz (6), espejo dicróico (7), base microposicionadora y objetivo de microscopio de 100x (8), base piezoeléctrica y porta muestras (9), densidades ópticas (10), filtro pasa bajas (11), fotodiodo (12), tubo fotomultiplicador (13), osciloscopio (14), PC con software Labview v2017 (15), espejo retráctil (16), divisor de haz (17), lente (18), lámpara incoherente (19), cámara CCD (20).

7.2 Software de control y adquisición de datos

Como se mencionó brevemente en la sección anterior, es necesario controlar una plataforma móvil y adquirir datos analógicos con la ayuda de un osciloscopio. En esta sección abordaremos el programa elaborado en el software Labview para satisfacer dichas necesidades. Explicaremos su funcionamiento y características.

7.2.1 Control de plataforma móvil XYZ

La plataforma móvil funciona por medio de un motor piezoeléctrico en cada eje, estos motores pueden desplazarse hasta 20 μm , correspondientes a un valor máximo de entrada de 75V. Por ende, ejecutando una regla de proporcionalidad, se puede controlar la distancia recorrida de cada motor, según el voltaje aplicado. La plataforma cuenta con un controlador, el cual tendrá comunicación USB con una computadora, desde la cual mediante un software se indicarán las acciones que deberá realizar.

Es preciso realizar escaneos de áreas determinadas, por lo tanto, el motor debe desplazarse una distancia establecida por el usuario en los ejes x,y, avanzando punto por punto, para adquirir la señal esperada en cada uno. El usuario elige la longitud de los pasos y la cantidad.

Conociendo esto, la primera acción del programa es establecer comunicación con el controlador de la base piezoeléctrica, posteriormente, se envía una señal de 0V a cada eje para asegurarnos de comenzar en las posiciones (0,0), procedemos a avanzar en el eje x paso a paso, tomando un tiempo de espera en cada uno de estos, hasta llegar al límite señalado, después retrocedemos al punto $x=0$. Para avanzar un punto en el eje y, se repite la misma rutina hasta cubrir el área deseada.

Al finalizar el escaneo, se retrocede nuevamente a los puntos (0,0) y se cierra la comunicación con el controlador.

7.2.2 Adquisición de datos

Este apartado del programa toma los datos adquiridos por un osciloscopio vía comunicación USB, la cual se establece al inicializar el programa. En cada punto donde se detiene la plataforma móvil se toman y guardan en un archivo de texto 2500 datos captados por el osciloscopio a una velocidad de 500ms por punto. Al finalizar el escaneo, el usuario elige si desea promediar o manipular los datos obtenidos.

El algoritmo general del programa lo podemos observar en la figura 7.6.

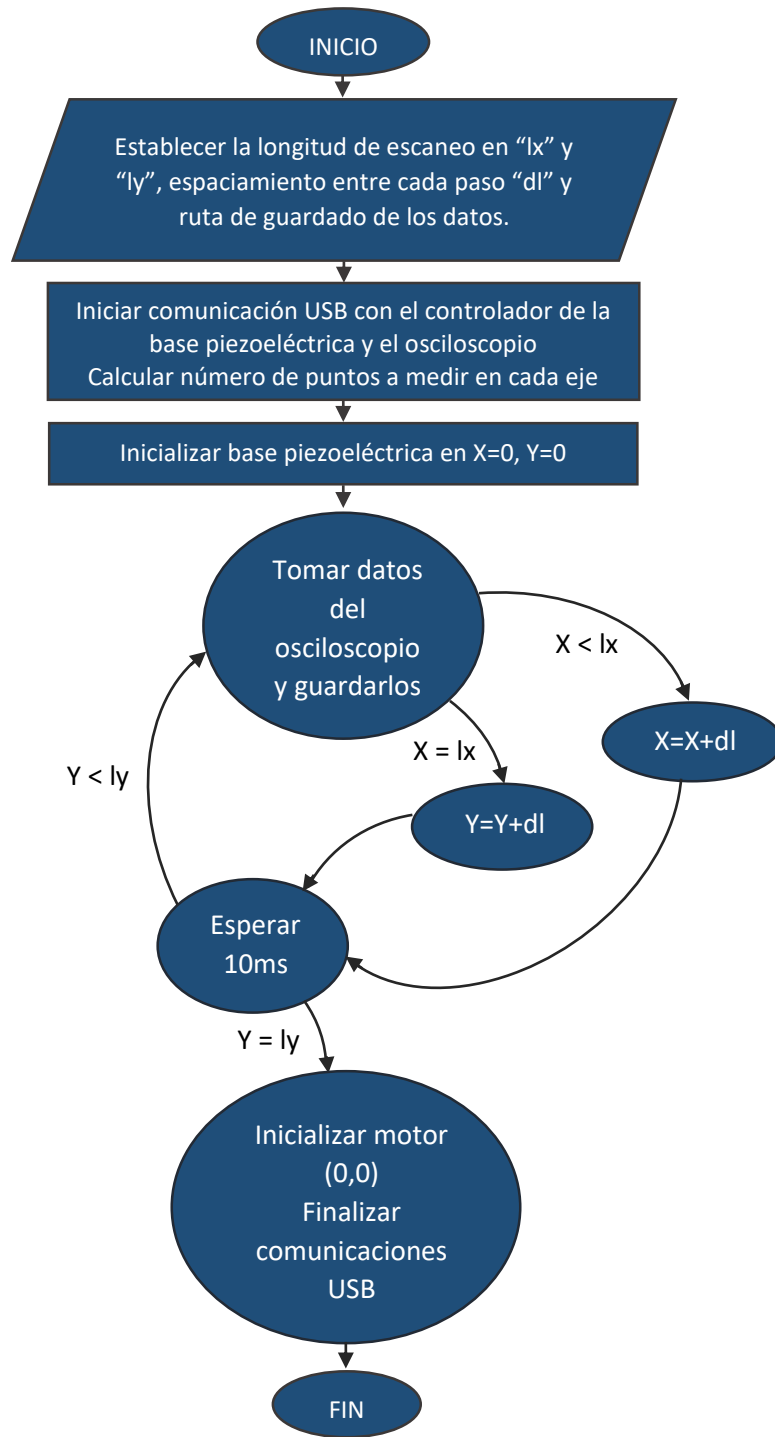


Figura 7.6. Algoritmo del proceso de escaneo de señales.

7.3 Muestras a caracterizar

Se utilizaron dos muestras distintas, con estructuras diferentes, las cuales se especifican en los siguientes apartados.

7.3.1 Muestras con nanopartículas aleatorias de oro

La primer muestra consiste de una película de oro, que contiene nanopartículas de oro de 70nm de altura y diámetros de ≈ 50 nm, ubicadas aleatoriamente en regiones rectangulares de dimensiones $5 \times 15 \mu\text{m}$. Estas regiones están espaciadas entre sí por distintos periodos $\Lambda = 2, 4, 6$ y $8 \mu\text{m}$, tal como se indica en la figura 7.7.

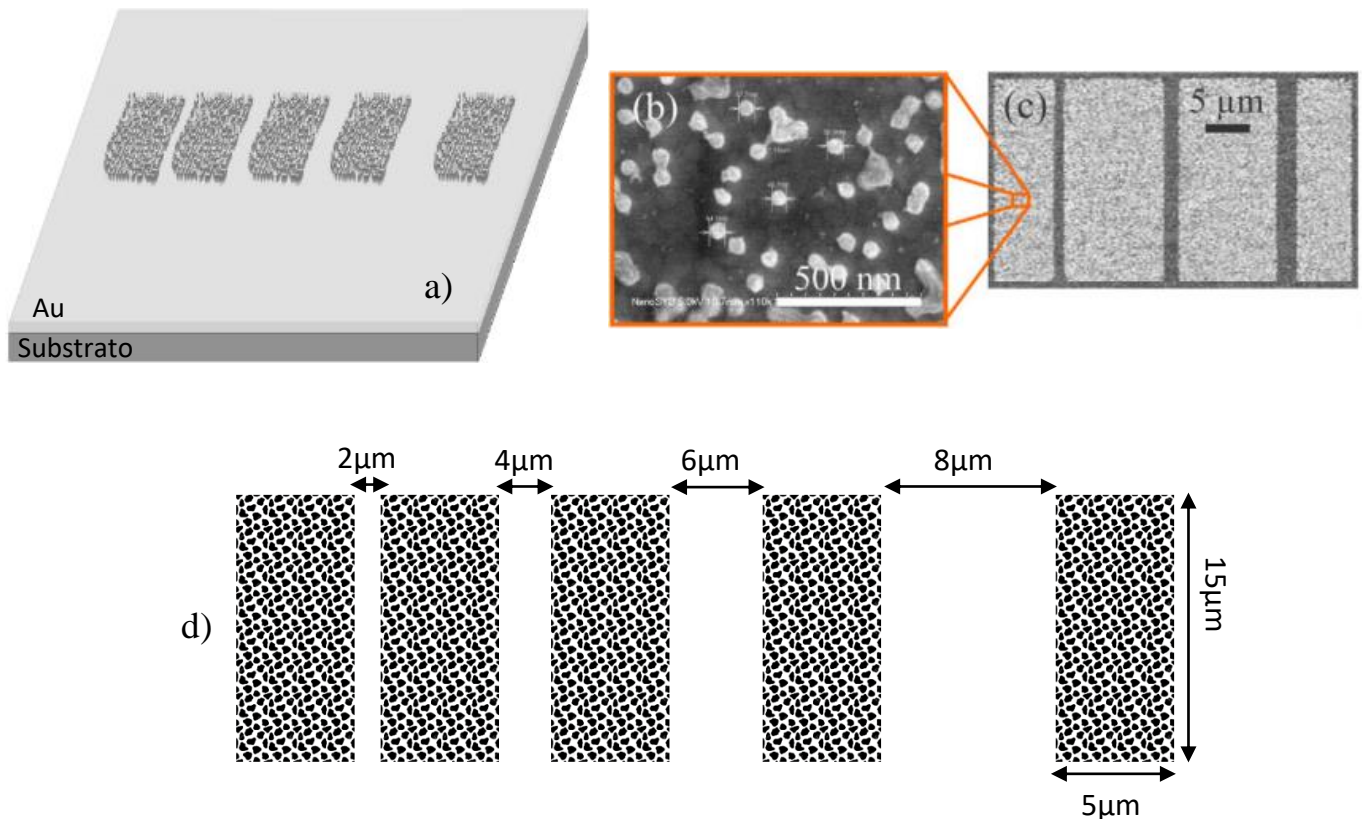


Figura 7.7. Esquema en tres dimensiones de la muestra (a). Nanoestructuras (b) y las regiones donde se encuentran confinadas (c) observadas por un microscopio de haz de electrones [21].

7.3.2 Muestras con nanoparches de oro

La segunda muestra consiste en una película de oro, que contiene nanoparches de oro con una altura de 100nm y longitud de hasta 380×380nm. La muestra fue fabricada con diferentes periodos entre los parches, ubicados en distintas regiones cuadradas. En la figura 7.8 podemos observar el diagrama en tres dimensiones de las muestras y como se observan en un microscopio electrónico de barrido, y en la tabla 7.1 se exponen las especificaciones de esta muestra.

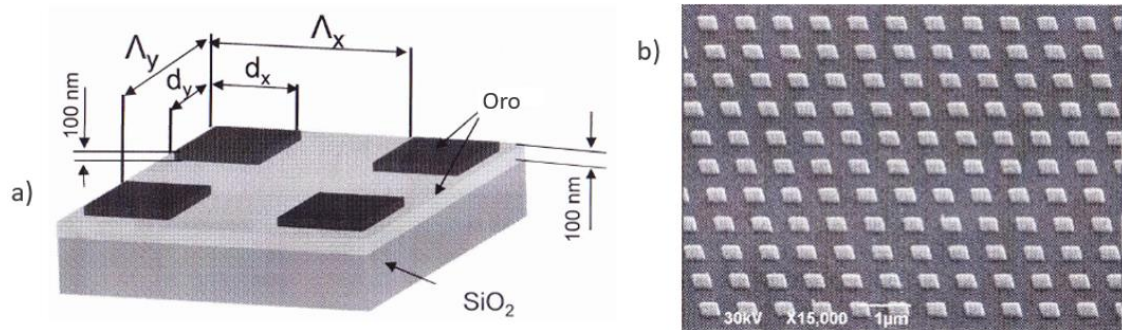


Figura 7.8. Esquema en tres dimensiones de la muestra (a). Nanoparches observadas por un microscopio electrónico de barrido (b).

Diseño 3	Columna 1	Columna 2	Columna 3
Filas:	$dx = dy$ [nm]	$dx = dy$ [nm]	$dx = dy$ [nm]
1	140x140	330x330	360x360
Largo aproximado	145	330	370
2	150x150	340x340	370x370
Largo aproximado	155	340	380
3	160x160	350x350	380x380
Largo aproximado	170	365	395
Periodo $\Delta x = \Delta y$ [nm]	730x730	730x730	730x730

Tabla 7.1. Especificaciones de la muestra utilizada con nanoparches de oro.

7.4 Características del pulso de excitación

Para conseguir el efecto de absorción de dos fotones, se requiere de un amplio flujo de pares de fotones con gran energía, por lo que emplea un láser pulsado de pulsos ultra cortos (femto segundos). A continuación, se muestran las características del pulso con el cual se obtuvieron las mediciones deseadas.

Estudiando el espectro del pulso, el cual tiene forma Gaussiana, se dedujeron sus propiedades con la siguiente ecuación $TBS = (\Delta\lambda c \Delta t) / \lambda_0^2$, donde $TBS = 0.44$ para este caso. El pulso en cuestión, presentó una longitud de onda de centrado en $\lambda_0 \approx 804nm$, un ancho espectral de $\Delta\lambda \approx 50nm$ y por lo tanto un ancho temporal de $\Delta t \approx 19 fs$.

Capítulo 8

Resultados y análisis parciales

En este capítulo se muestran todos los resultados obtenidos según los objetivos planteados, para mejor apreciación y entendimiento, se seccionaron en diversos subcapítulos.

8.1 Visualización de las muestras

El primer paso fue observar las estructuras de las muestras, poniendo a prueba el sistema de visualización implementado. Primero se colocó un objetivo de microscopio de 40x, con el cual pudimos observar las estructuras. Posteriormente se colocó el objetivo de microscopio de 100x para observar los detalles de las estructuras y el spot del láser, para establecer el área en la que se realizarían los escaneos de las señales TPL y fundamental. Las imágenes observadas por el sistema de visualización se exhiben en la figura 8.1.

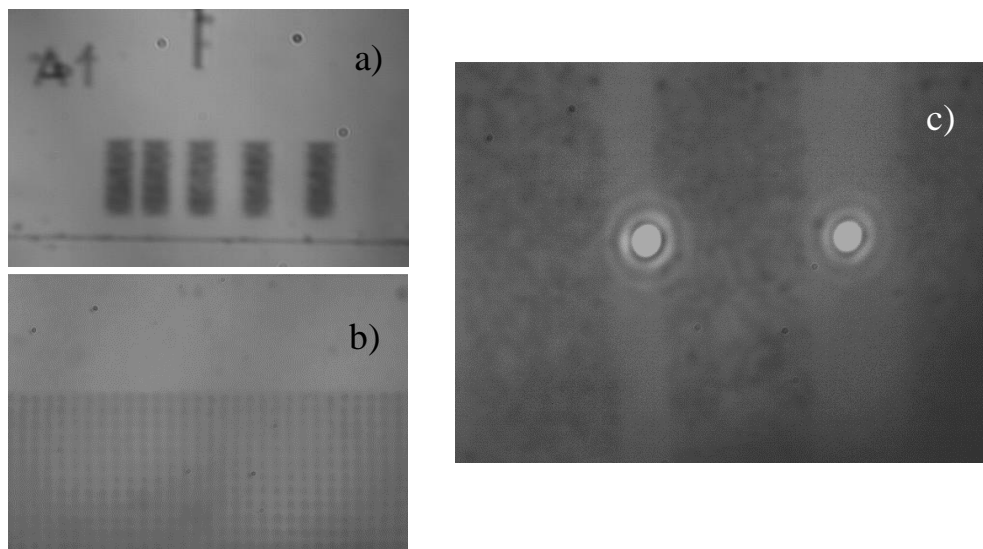


Figura 8.1 a) Estructuras con las nanopartículas aleatorias observadas con la ayuda de un objetivo de 40x, b) nanoparches de oro observados con un objetivo de 100x y c) las nanopartículas aleatorias vistas con el objetivo de 100x, apreciando de igual manera el spot del láser pulsado (izquierda) junto con un spot correspondiente a una reflexión del sistema (derecha).

8.2 Respuesta cuadrática de la fotoluminiscencia

Sabemos que la respuesta de la señal TPL respecto a la potencia de excitación no se comporta de manera lineal. De acuerdo con la teoría ^[26], la señal de TPL, debe aumentar cuadráticamente. Por lo tanto, antes de mapear la señal en las estructuras deseadas, se corroboró que el sistema trabajara correctamente, midiendo la luminiscencia en el bulto de oro de las muestras.

Como esperábamos, la fotoluminiscencia producida era muy débil, por lo que se decidió detectarla utilizando un tubo fotomultiplicador. El tubo fotomultiplicador entrega una señal de voltaje variante en el tiempo, que cuenta con picos de mayor valor los cuales se traducen como eventos, que corresponden a los fotones de la fotoluminiscencia incidiendo en el tubo fotomultiplicador. Para procesar dicha información se debe realizar un conteo de dichos eventos. En los gráficos de la Figura 8.2 podemos apreciar la señal adquirida en un punto de la muestra, durante 1.5 segundo, con dos distintas potencias de excitación.

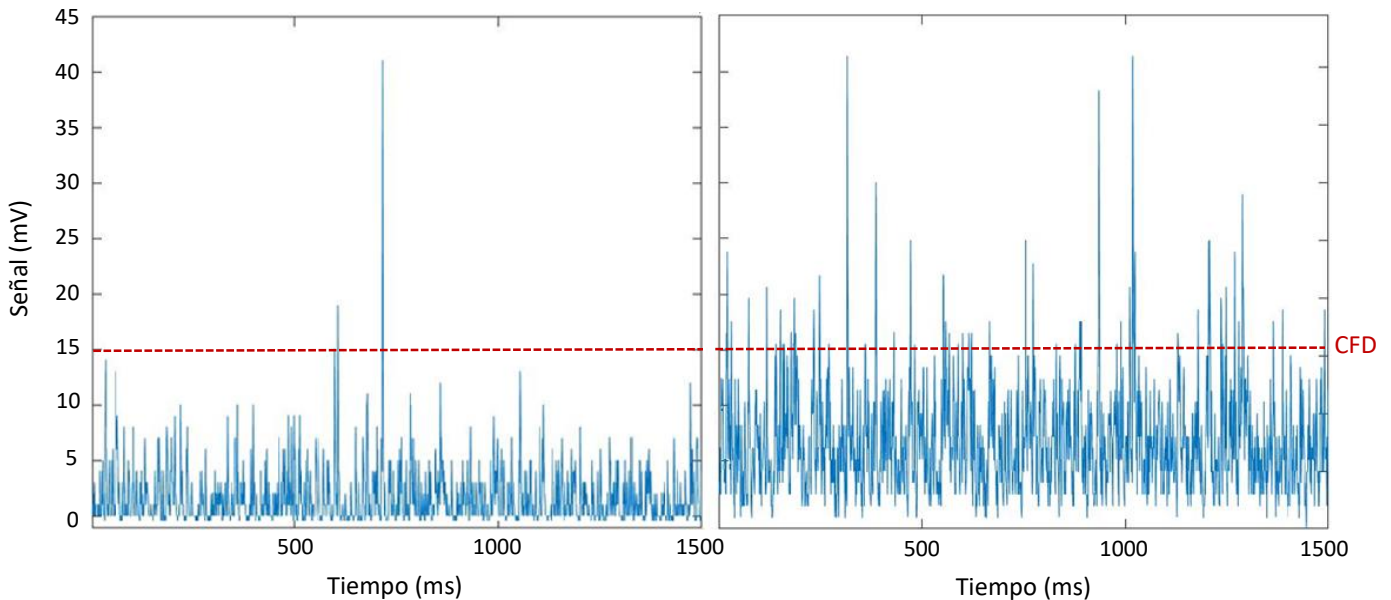


Figura 8.2 Respuesta de la señal TPL en el mismo punto de la muestra, con dos distintas potencias de excitación, 5mw (izquierda) y 30mW (derecha).

Dada la forma de la señal adquirida, es necesario establecer una constante de discriminación (CFD), para establecer a partir de que valores de voltaje se tomará como la incidencia de un fotón en el tubo. El proceso de conteo de fotones se describe a continuación. Primero se tomó un vector con todos los valores de la señal en un determinado tiempo, y mediante un programa realizado en Matlab, se contabilizó cuantos valores sobrepasan la constante establecida. Se adquirió y procesó la señal TPL en el bulto de oro a distintas potencias de entrada, ajustando el comportamiento a una función de potencia, tal como se ilustra en la figura 8.3.

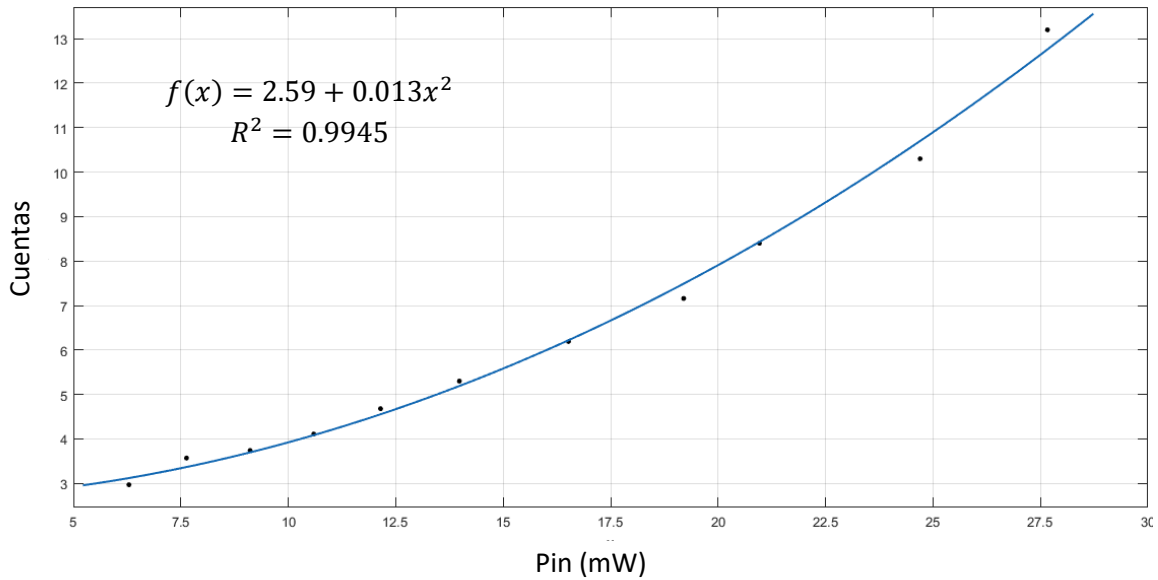


Figura 8.3 Respuesta de la señal TPL respecto a la potencia de entrada en el bulto de oro, la línea roja pertenece al ajuste potencial realizado a los datos experimentales.

Se realizó el mismo proceso para las estructuras con nanopartículas de oro, cambiando la constante de discriminación con el fin de observar el cambio del comportamiento de la señal TPL debido a la presencia de las nanopartículas. Dicho comportamiento puede observarse en las gráficas de la figura 8.4, en donde se muestra la tendencia de la señal junto con un ajuste adecuado según su comportamiento.

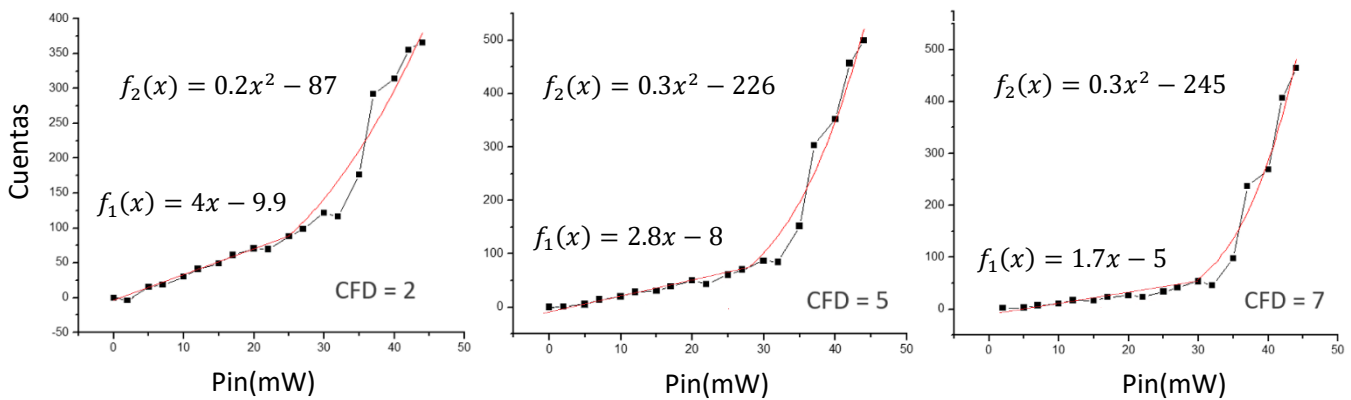


Figura 8.4 Respuesta de la señal TPL respecto a la potencia de entrada en las nanopartículas de oro, con diferentes constantes de discriminación (CFD). La línea roja pertenece al ajuste realizado a los datos experimentales, se puede observar que para potencias de 0-30mW la respuesta se comporta de manera lineal ($f_1(x)$) y a partir de 30mW se comporta de manera potencial ($f_2(x)$).

8.3 Señal TPL en las nanopartículas de oro

Para realizar un mejor promedio de las mediciones adquiridas, se tomaron dos mil quinientos datos por cada punto del escaneo. Los datos, se guardaron en archivos de texto para posteriormente ser procesados mediante un programa realizado en el software de Matlab. La distancia entre cada punto del escaneo puede ser modificado por el usuario, desde 86 hasta 260nm. Con estos datos obtenemos imágenes bidimensionales correspondientes a la señal TPL en las regiones con nanopartículas de oro. Se realizó un mapeo de la señal TPL áreas y resoluciones distintas en la muestra con nanopartículas aleatorias (figura 8.5) y con nanoparches de Au (Figura 8.6).

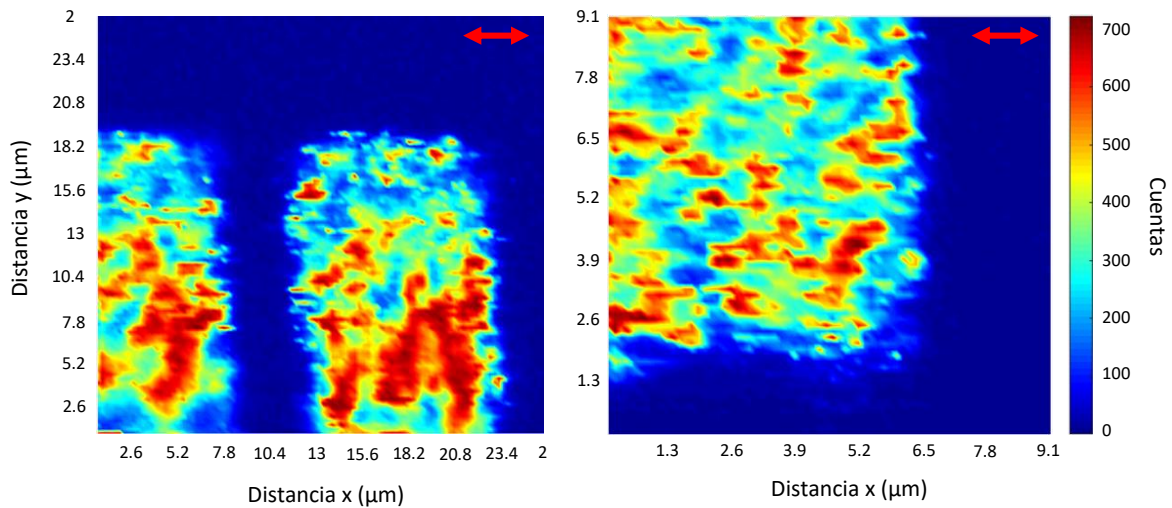


Figura 8.5 Dos mapeados en distintas áreas y resolución de la señal TPL, la imagen de la izquierda se realizó con pasos de 260nm y la derecha con pasos de 130nm, la flecha roja indica la dirección de polarización del pulso de excitación.

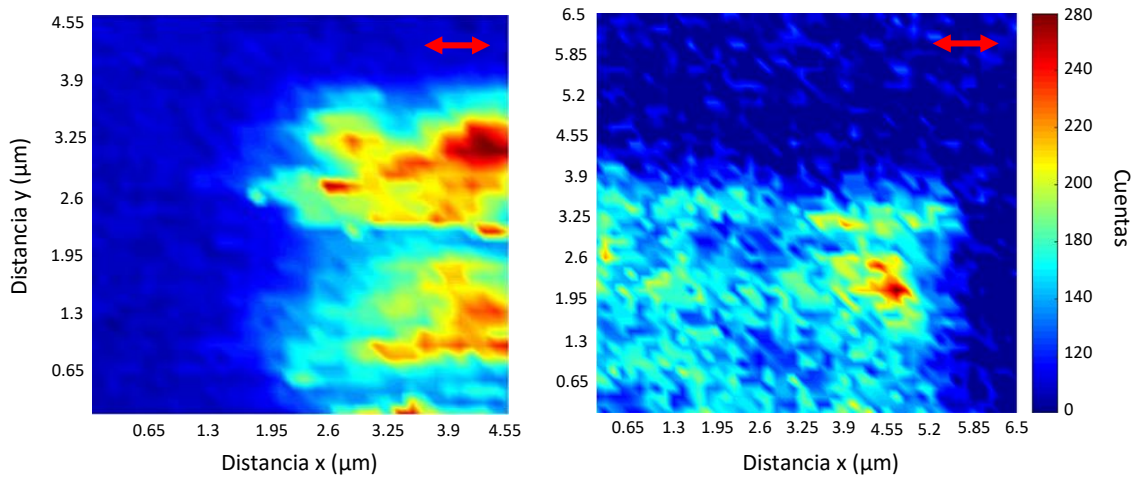


Figura 8.6 Escaneo de la señal TPL dentro y fuera de la región con nanoparches de oro, ambos escaneos se realizaron con pasos de 130nm, la flecha roja indica la dirección de polarización del pulso de excitación.

En las imágenes mostradas, podemos analizar el comportamiento de la señal TPL dentro y fuera de las regiones que contienen las nanopartículas de oro, La señal es mucho más intensa en presencia de nanopartículas, en comparación con las zonas de bulto. Asimismo, la señal de TPL aumenta en zonas con mayor densidad de partículas. Se realizó un escaneo en la misma área, dentro de la región con nanoparches, variando solamente la dirección de polarización, un ejemplo de esto se ilustra en la figura 8.7.

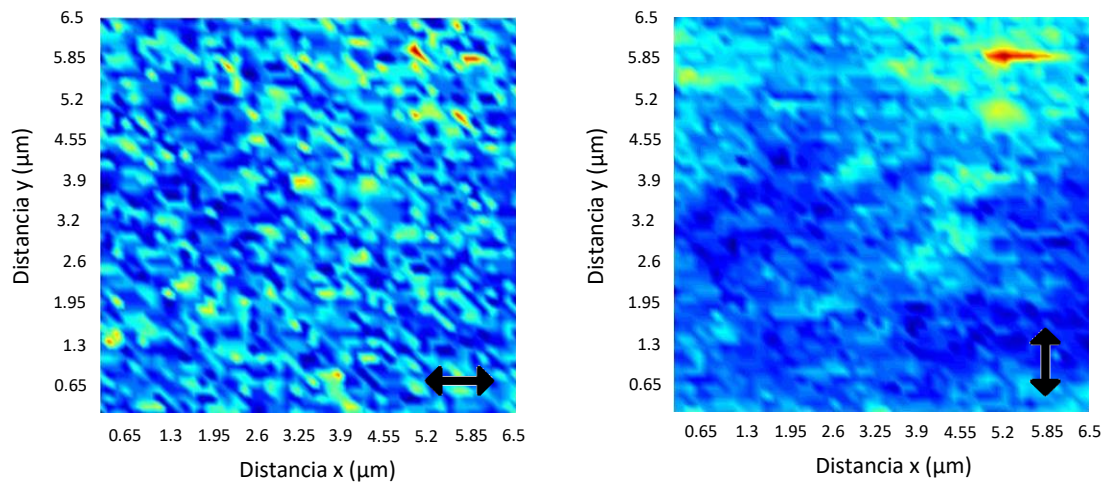


Figura 8.7 Mapeo de la señal TPL dentro de la región con nanoparches de oro, ambos escaneos se realizaron con pasos de 130nm en la misma zona, la flecha negra indica la dirección de polarización del pulso de excitación.

8.4 Reflectancia en las nanopartículas de oro

Asimismo, se adquirió y procesó la señal de reflectancia y TPL simultáneamente en una zona específica de cada muestra, analizando y comparando el comportamiento de cada una de estas señales dentro y fuera de las regiones con nanoestructuras. En la figura 8.8 se aprecia el mapeo de la muestra con nanopartículas aleatorias y en la figura 8.9 la muestra con nanoparches

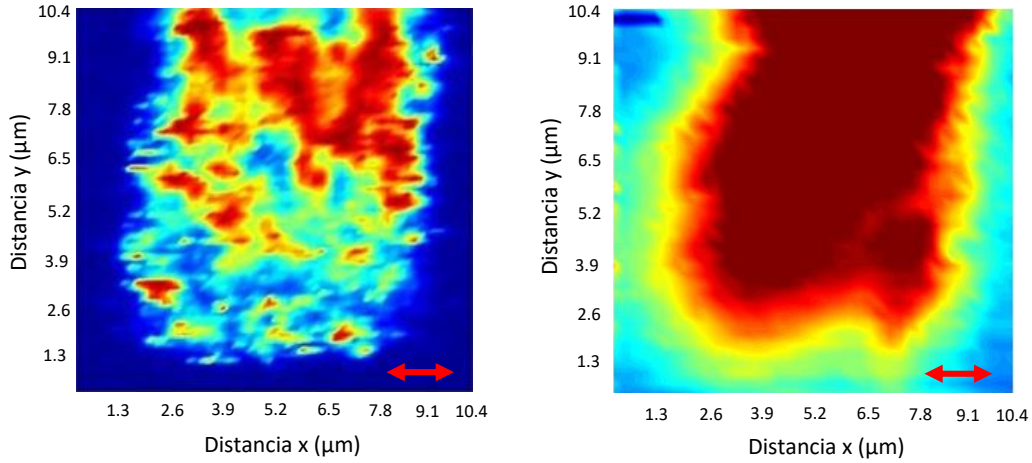


Figura 8.8 Escaneo de la señal TPL (izquierda) y de reflectancia (derecha) en la misma área, cada punto del mapeo se realizó cada 260nm, la flecha roja indica la dirección de polarización del pulso de excitación.

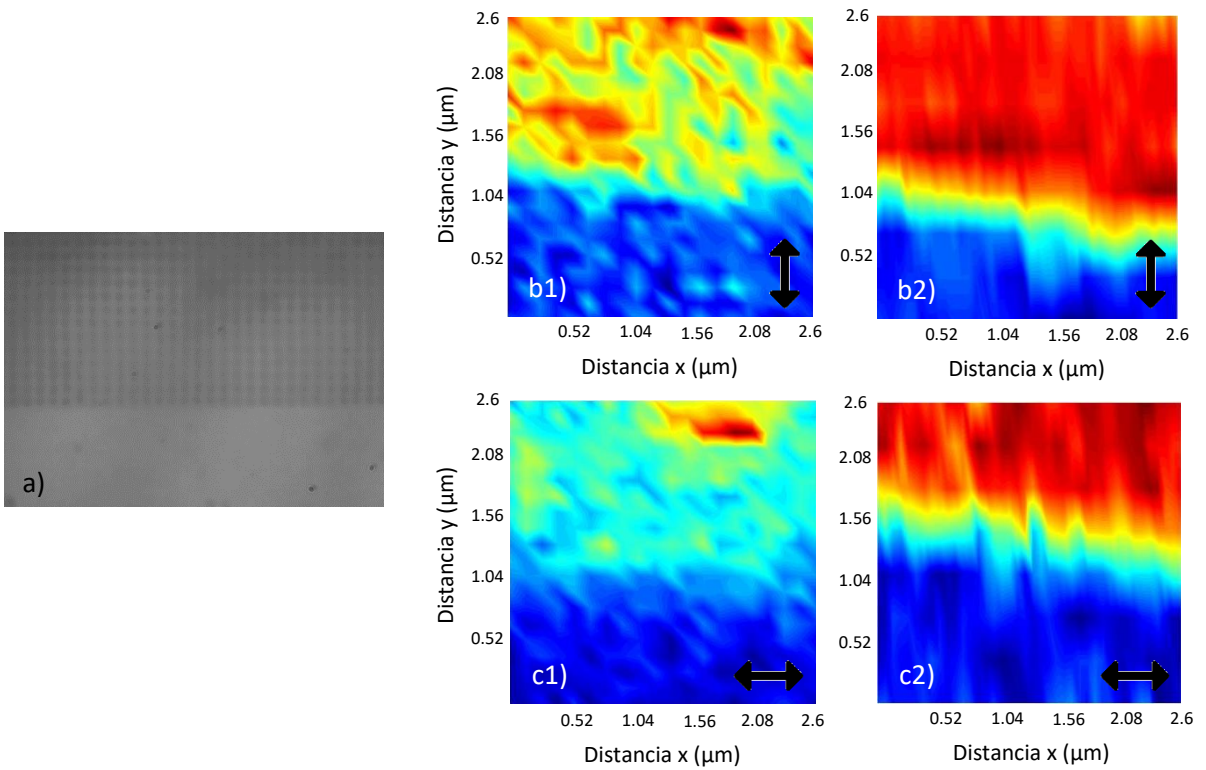


Figura 8.9 Imagen tomada del área donde se realizó el escaneo de ambas señales (a). La señal TPL (b1 y c1) y reflectancia (b2 y c2) se tomaron en la misma zona con y sin nanoparches, el mapeo se realizó con un tamaño de paso de 130nm, la flecha negra indica la dirección de polarización del pulso de excitación.

Capítulo 9

Conclusiones parciales

La fotoluminiscencia producida por la absorción de dos fotones en las nanoestructuras de oro resulta ser muy débil como para ser captada por un fotodiodo convencional, por lo que se utilizó un fotomultiplicador para poder detectar la señal. El tubo fotomultiplicador entrega valores de voltaje, donde se aprecian eventos o picos correspondientes a la incidencia de fotones en el detector, por lo tanto, la primera tarea fue guardar un vector de estos datos en cada punto del escaneo. Posteriormente se realiza un procesamiento de los datos para contar y hacer un promedio de los eventos ocurridos en cada punto y así formar la imagen correspondiente al mapeo espacial de la muestra. El programa realizado para la adquisición y procesado de datos resultó eficiente, logrando obtener imágenes concretas del comportamiento de la señal TPL en las muestras.

La respuesta de la señal TPL depende principalmente de tres factores: (1) potencia de excitación, (2) ancho temporal del pulso y (3) la polarización de la luz.

Comenzando con el primer factor, fue claro que para potencias promedio mayores a 30mW la respuesta TPL aumenta considerablemente y se tiene una mayor sensibilidad a las nanoestructuras. No obstante, para potencias cercanas a los 40mW la muestra comienza a dañarse, fundiendo las nanopartículas. Es por esta razón, que las imágenes mostradas se realizaron con potencias promedio de 30 a 35mW.

Las características del pulso de excitación que son el segundo factor, quizás el más importante, ya que, dependiendo de la forma de este, se lograba o no obtener la fotoluminiscencia. Si las características del pulso no son las adecuadas, no se obtendrá la señal TPL sin importa que se ilumine la muestra con potencias mayores a 30mW. El espectro del pulso debe de ser ancho y de forma Gaussiana, es decir, debe de ser un pulso pequeño temporalmente hablando. Los pulsos con los que se trabajó eran de un ancho aproximado de $\Delta t \approx 19$ fs, ya que cuando estos son mayores a 25 fs, no se logra excitar la señal TPL.

La razón por la cual las nanoestructuras de oro son empleadas para mejorar la señal TPL, es debido a la excitación de plasmones superficiales en estas, produciendo un aumento considerable del campo eléctrico local, que favorece a su vez la fotoluminiscencia por absorción de dos fotones. La dirección de la polarización de un haz incidente en una interfaz metálica indica el comportamiento de su campo eléctrico, por lo tanto, afecta la dirección de excitación de los plasmones superficiales y por consiguiente el campo eléctrico local. Es

decir, la dirección de polarización del pulso incidente sobre las muestras, que es el tercer factor mencionado, influirá en la forma de excitación de los plasmones superficiales y a su vez de la respuesta de la señal TPL. Esto no es crítico para la obtención de la señal, si no, de la forma en la que esta se comporta y de la imagen resultante del mapeo espacial.

El tamaño del spot de excitación es mucho mayor en dimensiones a las nanoestructuras medidas, por lo tanto, en las imágenes formadas de la señal, no se aprecian individualmente estas partículas, sino un promedio de varias nanopartículas aledañas. Para ganar más resolución en este aspecto, se realizaron tamaños de paso más pequeños en el escaneo, y potencias más elevadas, pero esto conlleva el riesgo de dañar la muestra. Por todas estas razones la mayor parte de los mapeos se realizaron en áreas que contuvieran zonas con y sin nanopartículas, para observar con claridad el aumento de la señal TPL dentro de dichas estructuras.

Analizando las imágenes formadas dentro de las zonas con nanopartículas localizadas aleatoriamente, podemos observar que hay una densidad mayor de estas. La señal TPL aumenta de igual modo, sin embargo, por dicha densidad, podría tratarse de una suma de más efectos, es decir, que lo que se observa no sea puramente fotoluminiscencia. Resulta de mayor interés, los pequeños puntos localizados de mayor intensidad de señal. Estos, al ser aislados representan de mejor manera el efecto buscado: la amplificación de la señal debido a plasmones superficiales localizados. En el caso de los nanoparches, se observan imágenes con formas de mayor simetría, ya que estos se encuentran en arreglos ordenados.

La reflectancia o señal fundamental, al igual que la fotoluminiscencia aumenta en las zonas en las que se sitúan las nanopartículas. Esto se debe principalmente al esparcimiento, ya que el haz de excitación al incidir en las nanoestructuras, sufre un gran esparcimiento, y debido a que el objetivo de microscopio se encuentra muy cerca de la superficie de la muestra, logra captar gran parte de dicho esparcimiento. Si se hiciera un mapeo de esta señal con diferentes longitudes de onda, podríamos esperar observar un efecto contrario, es decir que para cierta longitud de onda la señal TPL aumentará en la zona con nanopartículas y la reflectancia disminuirá, esto debido a la absorción de la energía del haz incidente por los plasmones superficiales, lo que amplificaría la señal de TPL y disminuiría la reflectancia.

Parte 4

Notas finales

Capítulo 10

Notas finales

El interés en el estudio de sistemas plasmónicos se centra en aprovechar las características que estos proveen, que son, principalmente, la miniaturización de circuitos electrónicos u ópticos, la detección de material biológico, sensores, sistemas de medición de espesores, entre otros. En este trabajo pudimos apreciar dos aplicaciones distintas, aprovechando distintas propiedades de los plasmones superficiales. En el primer caso, se estudiaron las propiedades de excitación de un plasmón de superficie mediante una variación de campo eléctrico externo, así como el desacoplamiento de los mismos a fotones. Además, se estudió un modelo teórico para un dispositivo emisor de luz basado en dichos principios, para posteriormente plantear un rediseño del mismo, pensando en un posible trabajo a futuro que consistiría en la etapa de fabricación del dispositivo propuesto. De esta forma podríamos probar su funcionamiento y eficiencia, el cual, si resulta ser exitoso, proporcionaría un nuevo tipo de emisor que podría ser empleado para el desarrollo de nuevos láseres.

En la segunda parte de este trabajo, se trató con los efectos no lineales en películas con nanoestructuras de oro. En este caso, se aprovechó otra propiedad de los plasmones de superficie: la amplificación del campo eléctrico localizado. Se demostró que en estructuras donde se excitan plasmones de superficie localizados, se favorece la fotoluminiscencia por absorción de dos fotones. Como antes se aclaró, en este trabajo se mencionan y muestran las ventajas de las propiedades de los plasmones superficiales en el uso de dos aplicaciones distintas.

La plasmónica es una rama de la ciencia que ofrece diversos temas de vanguardia. A pesar de que los sistemas plasmónicos oponen distintas barreras para su explotación, como por ejemplo la enorme pérdida de energía, aún existen distintas áreas que pueden ser exploradas o en las que se puede incursionar para mejorar sistemas ya existentes, sin mencionar que las propiedades físicas de los plasmones de superficie resultan ser interesantes y complejas.

Referencias

- [1].- Maier, S. A. (2010). *Plasmonics Fundamentals and Applications*. United Kingdom: Springer.
- [2].- Yariv, A, Yeh, P. (2007). *Photonics Optical Electronics in Modern Communications*. New York: Oxford University Press.
- [3].- Heavens, O. S. (1955). *Optical Properties of Thin Solid Films*. New York: Dover Publications, INC.
- [4].- Kim, K. Y. (2012). *Plasmonics Principles and Applications*. Rijeka: InTech.
- [5].- Cai, W, Shalaev, V. (2010). *Optical Metamaterials Fundamentals and Applications*. New York: Springer.
- [6].- Taylor F. (2016). *Active Plasmonics Nanomaterials*. New York: Taylor and Francis Group.
- [7].- Shanbazyan, T. V, Stockman, M. I. (2013). *Plasmonics: Theory and Applications*. New York: Springer.
- [8].- Brongersma, M. L, Kik, P. G. (2007). *Surface Plasmon Nanophotonics*. Atlanta: Springer.
- [9].- Yariv, A. (1988). *Quantum Electromagnetics*. New York: Jhon Wiley & Sons.
- [10].- Zangwill, A. (2012). *Modern Electrodynamics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [11].- Jefimenko, O. D. (1989). *Electricity and Magnetism*. United States of America: Electret Scientific Company Star City.
- [12].- V. G. Bordo. (2017). Proposal for a self-excited electrically driven surface plasmon polariton generator. American Institute of Physics.
- [13].- Pérez Rodríguez J. E., Palomino Ovando M.A. (2014). Optimización para la generación de modos de superficie en la configuración de Kretschmann empleando LHM. Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales.
- [14].- Navotny L., Hecht B. (2006). *Principles of Nano-Optics*. Cambridge: Cambridge University Press.
- [15].- Hecht E. (2008). *Óptica*. Tercera edición. Madrid: Assison WesleyIberoamerica.
- [16].- Goppert-Mayer M. (1931). Uber elementarakte mit zwei quantensprungen. *Ann. Phys*.
- [17].- Baym G. (1974). *Lectures on Quantum Mechanics*. Menlo Park, CA: Benjamin/Cummins.
- [18].- Callis PR. (1997). The theory of two-photon induced fluorescence anisotropy. In *Nonlinear and Two-Photon-Induced Fluorescence*, ed. J Lakowicz, NewYork: Plenum
- [19].- Peter T. C. So (2000). Two-Photon Excitation Fluorescence Microscopy. *Annu. Rev. Biomed. Eng*.
- [20].- Miłosz Pawlicki. (2009). Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon. *Angewandte Chemie*.

- [21].- Pisano E. (2017), Efficient and directional excitation of surface plasmon polaritons by oblique incidence on metallic ridges. Optical Society of America
- [22].- García Vidal F. J. (2008). Plasmones superficiales. Investigación y Ciencia. P66-76.
- [23].- Cubillos Morales F. C. (2017). Resonancia de plasmón superficial en películas delgadas de ZnO. Universidad Tecnológica de Pereira. Grupo plasma, láser y aplicaciones.
- [24].- Chris Xu, R M Williams. (1996). Multiphoton excitation cross-section of molecular fluorophores. Department of Applied Physics, Cornell University, Ithaca, NY, USA
- [25].- W. Kaiser, C. G. B. Garrett. (1961). Two-Photon Excitation in $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. Physical Review Letters.
- [26].- Kwang-Hyon K., Anton H. (2010). Linear and nonlinear optical characteristics of composites containing metal nanoparticles with different sizes and shapes. Nonlinear optics, materials; Plasmonics.