

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO



Escuela Superior de Apan

LICENCIATURA EN INGENIERIA EN NANOTECNOLOGÍA

TESIS DE LICENCIATURA

**TRANSICIÓN DE NANOCLUSTERS FOTOLUMINISCENTES A NANOPARTÍCULAS
PLASMÓNICAS DE Au SINTETIZADAS POR IMPLANTACIÓN DE IONES EN
MATRICES DE SiO₂: UN ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS**

Para obtener el título de
Licenciado en Ingeniería en Nanotecnología

P R E S E N T A

Aram Yael Montiel Rodríguez

Número de cuenta: 419094

Directores:

Dr. Jhovani Enrique Bornacelli Camargo

Dr. Arturo Hernández Hernández

Apan, Hgo., Octubre de 2024

MTRA. OJUKY DEL ROCIO ISLAS MALDONADO
DIRECTORA DE ADMINISTRACION ESCOLAR
DE LA U.A.E.H.
PRESENTE

Por este conducto, le comunico que la Comisión Revisora asignada al trabajo de tesis del alumno de la Licenciatura en Ingeniería en Nanotecnología, **Aram Yael Montiel Rodríguez**, con número de cuenta 419094, quien presenta el tema **"TRANSICIÓN DE NANOCUSTERS FOTOLUMINISCENTES A NANOPARTÍCULAS PLASMÓNICAS DE AU SINTETIZADAS POR IMPLANTACIÓN DE IONES EN MATRICES DE SIO2: UN ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS"**, después de revisar la tesis y constituida como Jurado, ha autorizado la impresión de la tesis, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se presentan las firmas de conformidad de los miembros de este jurado:

PRESIDENTE: **DRA. ALICIA MARÍA OLIVER Y GUTIÉRREZ**



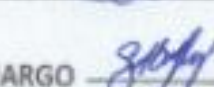
SECRETARIO: **DR. HILARIO MARTINES ARANO**



PRIMER VOCAL: **DRA. LIZETH MARTINEZ AYALA**



SEGUNDO VOCAL: **DR. JHOVANI ENRIQUE BORNACELLI CAMARGO**



TERCER VOCAL: **DR. ARTURO HERNÁNDEZ HERNÁNDEZ**



SUPLENTE: **DR. JOSÉ ALFREDO PESCADOR ROJAS**



Sin otro particular, le reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

ATENTAMENTE
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
Apan, Hgo., a 19 de noviembre de 2024

DR. JORGE ZUNO SILVA


DIRECTOR DE LA ESCUELA SUPERIOR DE APAN



Mtro. Jorge E. Peña Zepeda
Director de Bibliotecas y Centro de Información
Presente.

Por medio del presente hago constar que la tesis en formato digital titulada **"TRANSICIÓN DE NANOCUSTERS FOTOLUMINISCENTES A NANOPARTÍCULAS PLASMÓNICAS DE AU SINTETIZADAS POR IMPLANTACIÓN DE IONES EN MATRICES DE SiO₂: UN ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS"** que presenta **Aram Yael Montiel Rodríguez** con número de cuenta **419094** es la versión final validada por el Comité Tutorial y cumple con el oficio de autorización de impresión, por lo que solicito su integración en el repositorio institucional de tesis.

ATENTAMENTE
"AMOR, ORDEN Y PROGRESO"
22 de noviembre de 2024



Dr. Arturo Hernández Hernández
Coordinador de la Licenciatura en
Ingeniería en Nanotecnología




Aram Yael Montiel Rodríguez

Autor de tesis

Agradecimientos

Este trabajo no solamente se debe a mi esfuerzo y dedicación personal, si no también a la colaboración y trabajo en equipo de diferentes investigadores y técnicos. Quiero agradecer al Doctor Jhovani Enrique Bornacelli Camargo y al Doctor Arturo Hernández Hernández ya que, gracias a su apoyo, paciencia, dedicación y compromiso fue posible completar este trabajo.

Agradecer a la Doctora Alicia Oliver y Gutiérrez por permitirme realizar una estancia en el Acelerador de Partículas Tipo Pelletron y en el laboratorio de Óptica de superficies ubicados en el Instituto de Física de la UNAM. También agradezco al Ing. Francisco Jaimes Beristain por su valiosa ayuda en la operación de Acelerador Pelletron además del el apoyo y la paciencia brindada en dicha estancia. Agradezco a los técnicos del acelerador Angel Ozornio Basurto y Hector Chavez Ribera por la disposición, confianza y el conocimiento otorgado.

En general agradecer a la Escuela Superior de Apan y al Instituto de Física de la UNAM, asimismo a mis profesores y tutores por el tiempo de dedicación y aprendizaje hacia mi formación.

Agradezco también a la DGAPA de la UNAM por su apoyo a través del proyecto PAPIIT IN104223 *Estudio de propiedades opto-magnéticas inducidas con pulsos ultracortos en nanopartículas metálicas embebidas en SiO₂ y alfa Al₂O₃.*

Por último agradecer al comité de sinodales, Dra. Alicia María Oliver y Gutiérrez, Dr. Hilario Martines Arano, Dra. Lizeth Martines Ayala, Dr. Jhovani Enrique Bornacelli Camargo, Dr. Arturo Hernández Hernández y Dr. Alfredo Pescador Rojas por tomarse el tiempo de revisar esta tesis, sus comentarios y sugerencias.

Agradecimientos personales

Al culminar esta etapa tan importante, quiero dedicar unas palabras a quienes me han acompañado y apoyado en este camino.

En primer lugar, agradezco profundamente a mis padres, Román Montiel Franco y Esperanza Rodríguez García, por su amor incondicional y por enseñarme el valor del esfuerzo y la perseverancia. Sin su apoyo constante, sus consejos y su paciencia, no habría llegado hasta aquí. Gracias por creer en mí cuando yo mismo dudaba, por ser mi ejemplo y por siempre estar a mi lado.

A mis hermanas, Karen Aixa Montiel Rodríguez y Kaori Ameyali Montiel Rodríguez, gracias por su apoyo, comprensión y por esas palabras de aliento que siempre llegaron en el momento justo. Su compañía y el tiempo compartido han sido un pilar fundamental en mi vida.

A mi director de tesis, Doctor Jhovani Enrique Bornacelli Camargo, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su guía, paciencia y sabiduría. Gracias por compartir sus conocimientos, por orientarme cuando me sentía perdido y por exigir siempre lo mejor de mí. Este trabajo no sería lo que es sin su invaluable apoyo.

Quiero también expresar mi gratitud a todos mis familiares, quienes han sido una fuente constante de motivación y respaldo. Agradecer a mi abuelito y abuelita Luis Daniel Rodríguez Sánchez† y María Magdalena García Domínguez, tíos, primos y demás seres queridos, gracias por sus palabras de aliento y por creer en mí. Sus muestras de cariño y apoyo incondicional han sido fundamentales para mantenerme enfocado y seguir adelante, incluso en los momentos más difíciles

Finalmente, a mis amigos, que a lo largo de estos años han sido una fuente constante de alegría, apoyo y comprensión. Gracias por estar ahí en los buenos y malos momentos, por las risas, los consejos y por recordarme la importancia de disfrutar el camino.

A todos ustedes, mi más profundo agradecimiento. Este logro es tanto mío como suyo.

Resumen:

La nanociencia se encarga del estudio de los fenómenos y la manipulación de la materia a escala nanométrica, la cual equivale a una millonésima parte de un milímetro (10^{-9} m), mientras que por otro lado la nanotecnología se dedica al diseño, caracterización y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas complejos mediante el control de la forma, el tamaño y las propiedades de la materia en esta misma escala. La nanotecnología aplica los conocimientos adquiridos en las nanociencias para diseñar y fabricar nanoestructuras con fines tecnológicos. Por ejemplo, en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos compatibles con las tecnologías de la microelectrónica actual, la cual está basada en el silicio (Si); este es un material base ampliamente utilizado en la industria electrónica por su abundancia, bajo costo y propiedades semiconductoras. Sin embargo, el silicio tiene limitaciones en términos de su capacidad para emitir y manipular la luz. Otra limitación importante es el tamaño, ya que, aunque es posible obtener nanopartículas de Si emisoras, en general tienen tamaños que deben ser mayores a los 4 nm, esto dificulta uno de los objetivos de la microelectrónica que es la constante miniaturización de dispositivos. Por otro lado, es importante encontrar nano-emisores que sean fotoestables, es decir, que no se deterioren fácilmente bajo la interacción con luz láser de alta intensidad. En las últimas dos décadas se ha ido incrementando el interés en el estudio de los nanoclusters metálicos como nano-emisores, ya que pueden tener tamaños menores a los 2 nm, son altamente fotoestables, es decir, que sus propiedades físicas, químicas o estructurales no se ven afectadas cuando están expuestos a la luz; y su longitud de onda de emisión puede controlarse en función del tamaño promedio de los clusters, similar a los puntos cuánticos semiconductores, razón por la cual han adquirido el nombre de puntos cuánticos metálicos. Sin embargo, se han estudiado las propiedades ópticas de los puntos cuánticos metálicos sintetizados principalmente por rutas químicas, en formas coloidales y/o soportados por matrices orgánicas para evitar la agregación de los clusters, los cuales tienden fácilmente a formar nanopartículas de mayor tamaño, deteriorándose sus propiedades de emisión. En este trabajo se sintetizaron nanopartículas de oro (NPs de Au) plasmónicas, con tamaños mayores a los 4 nm, y nanoclusters de oro (NCs de Au) con tamaños promedios menores a los 3 nm en una matriz de sílice (SiO_2) por el método de implantación de iones. El método permite obtener NCs de Au soportados en una matriz inorgánica dieléctrica, y es totalmente compatible con las técnicas de la microelectrónica actual. El tamaño promedio de las nanoestructuras de oro (Au) dentro de la matriz de sílice depende de la temperatura usada para nuclear los iones de Au implantados. Por tanto, al usar varias temperaturas fue posible observar la evolución de las propiedades ópticas de los nanocompositos desde NCs emisores hasta NPs plasmónicas. Estos se implantaron a profundidades mayores a un micrómetro debajo de la superficie de la matriz de sílice de tal manera que quedan completamente encapsulados. Esto permite obtener un sistema mejor protegido de daños externos físicos y/o químicos. Se realizaron mediciones de absorción óptica, fotoluminiscencia, transmisión no lineal y efecto

Kerr en las muestras sintetizadas. Se obtuvo que en muestras que contenían NPs de Au únicamente, presentaban propiedades plasmónicas y no se podía observar ningún indicio de fotoluminiscencia mientras que en muestras que contenían solamente NCs de Au ocurría lo contrario, presentaban fotoluminiscencia, pero no la propiedad plasmónica. Se determinó también la temperatura y atmosfera de nucleación óptima a la cuál podemos obtener el máximo de fotoluminiscencia de los NCs de Au y la influencia de los gases de la atmosfera de recocido sobre las propiedades de fotoluminiscencia de las muestras sintetizadas. Adicionalmente, los estudios de transmisión no lineal indican un cambio en el coeficiente de absorción no-lineal de absorción de dos fotones a absorción saturada tanto en los sistemas con NCs y NPs de Au. Por otro lado, se observó que el índice de refracción no lineal bajo excitación en el UV con pulsos de picosegundos, es mayor en los sistemas en forma de NCs en comparación con los sistemas con NPs sintetizados bajo las mismas condiciones de concentración de iones implantados, y atmosfera de recocido. Los resultados del presente trabajo son novedosos y tienen el potencial de ser aplicados directamente en la generación de nanodispositivos ópticos multifuncionales en estado sólido para aplicaciones robustas como nano-emisores, *switching* óptico ultrarrápido (*All Optical Switching*) y en la computación totalmente óptica, la cual promete superar las limitaciones de rapidez y eficiencia energética de la computación actual basada en la microelectrónica.

Abstract

Nanoscience deals with the study of phenomena and the manipulation of matter at the nanometric scale, which is equivalent to one millionth of a millimeter (10^{-9} m), while on the other hand nanotechnology is dedicated to the design, characterization and application of complex structures, devices and systems by controlling the shape, size and properties of matter at this same scale. Nanotechnology applies the knowledge acquired in nanoscience to design and manufacture nanostructures for technological purposes. For example, in the manufacture of optoelectronic devices compatible with current microelectronics technologies, which are based on silicon (Si), which is a widely used base material in the electronics industry due to its abundance, low cost and semiconductor properties. However, silicon has limitations in terms of its ability to emit and manipulate light. Another important limitation is size, since, although it is possible to obtain emitting Si nanoparticles, they generally have sizes that must be greater than 4 nm, which makes one of the objectives of microelectronics, which is the constant miniaturization of devices, difficult. On the other hand, it is important to find nano-emitters that are photostable, that is, that do not deteriorate easily under interaction with high-intensity laser light. In the last two decades, there has been increasing interest in the study of metallic nanoclusters as nano-emitters, since they can have sizes smaller than 2 nm, are highly photostable and their emission wavelength can be controlled based on the average size of the clusters, similar to semiconductor quantum dots, which is why they have acquired the name of metallic quantum dots. However, the optical properties of metallic quantum dots have been studied mainly synthesized by chemical routes, in colloidal forms and/or supported by organic matrices to avoid the aggregation of the clusters, which easily tend to form larger nanoparticles, deteriorating their emission properties. In this work, plasmonic gold nanoparticles (Au NPs) with sizes larger than 4 nm and gold nanoclusters (Au NCs) with average sizes less than 3 nm were synthesized in a silica matrix (SiO_2) by the ion implantation method. The method allows obtaining Au NCs supported on a dielectric inorganic matrix, and is fully compatible with current microelectronics techniques. The average size of the gold (Au) nanostructures within the silica matrix depends on the temperature used to nucleate the implanted Au ions. Therefore, by using various temperatures it was possible to observe the evolution of the optical properties of the nanocomposites from emitting NCs to plasmonic NPs. These were implanted at depths greater than one micrometer below the surface of the silica matrix in such a way that they are completely encapsulated. This allows obtaining a system better protected from external physical and/or chemical damage. Optical absorption, photoluminescence, nonlinear transmission and Kerr effect measurements were performed on the synthesized samples. It was found that samples containing only Au NPs exhibited plasmonic properties and no trace of photoluminescence could be observed, while samples containing only Au NCs exhibited the opposite, exhibiting photoluminescence but not the plasmonic property. The optimal nucleation temperature and atmosphere at

which we can obtain the maximum photoluminescence of the Au NCs and the influence of the gases in the annealing atmosphere on the photoluminescence properties of the synthesized samples were also determined. Additionally, nonlinear transmission studies indicate a change in the nonlinear absorption coefficient from two-photon absorption to saturated absorption in both the systems with Au NCs and NPs. On the other hand, it was observed that the nonlinear refractive index under UV excitation with picosecond pulses is higher in the NCs-based systems compared to the NPs-based systems synthesized under the same implanted ion concentration and annealing atmosphere conditions. The results of the present work are novel and have the potential to be directly applied to the generation of solid-state multifunctional optical nanodevices for robust applications such as nano-emitters, ultrafast optical switching and All-Optical computing, which promises to overcome the speed and energy efficiency limitations of current microelectronics-based computing.

Contenido

Introducción	1
Referencias.....	5
1. Nanopartículas y nanoclusters de Au y aplicaciones	6
1.1 Síntesis de nanoestructuras	6
1.2 Implantación de iones.....	8
1.2.1 Implantación de iones en matrices dieléctricas	9
1.3 Técnicas de caracterización.....	10
1.3.1 Espectroscopia óptica	10
1.4 Plasmón de superficie localizado	11
1.5 Nanopartículas plasmónicas y nanoclusters	15
1.6 Aplicaciones.....	17
Referencias.....	20
2. Propiedades ópticas lineales y no-lineales	23
2.1 Reflexión, refracción y transmisión.....	27
2.2 Absorción óptica.....	29
2.3 Luminiscencia	31
2.4 Dispersión (esparcimiento)	33
2.5 Absorción óptica no-lineal	35
2.6 Efecto Kerr óptico	37
Referencias:	40
3. Métodos experimentales	42
3.1 Síntesis de las nanoestructuras de Au.....	42
3.1.1 Acelerador tipo pelletron (Implantador de iones).....	42
3.1.2 Condiciones de la síntesis.....	46
3.2 Técnicas de caracterización.....	47
3.2.1 RBS (<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)	47
3.2.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	49
3.3 Técnicas de caracterización óptica (Espectroscopia óptica)	50
3.3.1 Absorción óptica	50
3.3.2 Fotoluminiscencia	52
3.3.3 Transmisión no-lineal	53
3.3.4 Efecto Kerr (compuerta Kerr).....	55
Referencias.....	58

4. Resultados experimentales y análisis.	59
4.1 Muestras sintetizadas a bajas afluencias de implantación (Au 500 AR, Au 800 AR, Au 1100 en AR y Au 1100 °C en AO)	59
4.1.1 Resultados por RBS, histograma de profundidad.	59
4.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	62
4.1.3 Absorción óptica	64
4.1.4 Fotoluminiscencia	66
4.1.5 Transmisión no-lineal.....	70
4.1.6 Efecto Kerr (compuerta Kerr)	75
4.2 Muestras sintetizadas a altas afluencias de implantación (Au 200, Au 400, Au 600 y Au 800 °C en AR)	78
4.2.1 Resultados por RBS, histograma de profundidad.	78
4.2.2 Absorción óptica	80
4.2.3 Fotoluminiscencia	81
Referencias:	83
5. Conclusiones.	85
5.1 Metas a futuro	87

Introducción

Durante los últimos años, en algunos círculos científicos e industriales se ha popularizado el uso del término fotónica para describir a veces las partes más aplicadas de la óptica, y en otros casos toda la disciplina [1]. La fotónica es la ciencia dedicada a la generación, transmisión, detección, control y manipulación de luz [1]. En su nivel más elemental, la luz está compuesta por entidades elementales llamadas fotones o cuantos de energía, sin embargo, en algunos casos es necesario describir la luz como una onda electromagnética, lo cual hace parte de lo que se denomina dualidad onda-partícula. La óptica ha originado nuevas tecnologías e industrias, provee herramientas fundamentales que facilitan y hacen posible el desarrollo de otras ciencias e ingenierías. Con la invención del láser, se creó la primera fuente de luz no natural y con ellos se dio inicio a la óptica moderna. Un láser es básicamente un generador de fotones en un mismo estado cuántico, de manera que con el desarrollo del láser nació el área de la fotónica y con ella sus contribuciones en telecomunicaciones, medicina, industria metálica, entre otras [2]. Hoy en día podemos encontrar una asombrosa variedad de láseres con diferentes longitudes de onda, potencias de salida, tasas de repetición, duraciones de pulso, entre otras configuraciones. Algunas de las aplicaciones del láser son, por ejemplo, la proyección patrones litográficos, impresiones 3D, creación de circuitos integrados a escala nanométrica para contribuir a su miniaturización, además del uso de los pulsos láser ultracortos (pico y femtosegundos) para el dominio de la dinámica de electrones en microfabricación y nanofabricación [3]. Otras aplicaciones se ven reflejadas en la industria de los semiconductores desarrollando la optoelectrónica con nuevas fuentes láser, los LED, los puntos cuánticos y los fotodetectores.

Los láseres pulsados también permiten alcanzar irradiancias muy altas con lo cual es posible inducir en la materia nuevos fenómenos ópticos que surgen de la interacción luz-materia bajo campos eléctricos muy intensos. Estos fenómenos ópticos inducidos con pulsos láser hacen parte de lo que se denomina óptica no-lineal, y cuyo estudio y aplicaciones aun hoy en día continua en desarrollo. Por lo que es posible encontrar una variedad de aplicaciones de esta rama de la óptica en la generación de segundo y tercer armónicos (SHG, *Second Harmonic Generation*, y THG, *Third Harmonic Generation*) para la creación de radiación láser en diferentes frecuencias ópticas. O también en la generación de conmutadores para obtener pulsos láser ultracortos, o limitadores ópticos y absorbedores saturables, muy útiles para proteger las cavidades láseres de daños por reflexiones indeseadas o protección ocular contra protección de alta potencia [4].

La plasmónica, por otro lado, estudia la interacción de la luz con los metales, cuya dinámica está regida por el movimiento de sus electrones de conducción. A frecuencias ópticas, el gas de electrones libres del metal puede sostener oscilaciones en la densidad volumétrica y superficial de carga eléctrica,

denominadas plasmones-polaritones o simplemente plasmones. De manera que su existencia es una característica de los metales. Las oscilaciones en la densidad de carga asociada con los plasmones superficiales en la interface entre un dieléctrico y un metal producen un aumento significativo en el campo electromagnético cercano, el cual está espacialmente confinado cerca de la superficie metálica. Si ahora este gas de electrones está confinado espacialmente en las tres dimensiones, como en una nanoestructura metálica, las oscilaciones de los electrones de conducción conducen a un plasmón de superficie localizado, y produce un aumento significativo de la intensidad del campo óptico cercano a la superficie de la nanoestructura [5].

El estudio de los efectos de la geometría y composición elemental de las nanoestructuras metálicas y sus resonancias en las oscilaciones de cargas, o plasmones, así como los efectos de la amplificación del campo óptico cercano sobre los medios que albergan las nanoestructuras o incluso sobre otro tipo de nanoestructuras semiconductoras o metálicas, es lo que se denomina plasmónica o nano-plasmónica. El aumento extraordinario del campo óptico cercano a la superficie de las nanoestructuras metálicas puede modificar las propiedades ópticas de los medios que las alberguen, aumentando, por ejemplo, tasas de excitación y/o absorción óptica, aumento local de la temperatura del medio, y confinamiento del campo óptico a longitudes de onda por debajo del límite de difracción. Estas propiedades físicas de los plasmones de superficie han permitido plantear un gran número de aplicaciones tecnológicas, entre ellas destacan los sistemas fotovoltaicos plasmónicos ya que los efectos plasmónicos pueden mejorar sus propiedades ópticas y por lo tanto su rendimiento y potencia [6].

Otra aplicación se encuentra en el campo de la medicina en lo que se conoce como terapia fototérmica, ya que existen nanopartículas (NPs) metálicas que pueden ser utilizadas en terapias de hipertermia, administración de fármacos o en diagnósticos mediante imagen fototérmica. Además, también se pueden aplicar en el diseño de sistemas con biosensores debido que la intensidad y longitud de onda en la que ocurre la resonancia del plasmón de superficie depende del medio que circunde a las nanoestructuras metálicas, lo cual puede ofrecer una alta sensibilidad y respuesta rápida en la detección de contaminantes, toxinas, drogas, patógenos entre otros [7,8]. En estas aplicaciones se utilizan sistemas de NPs coloidales sintetizados por rutas químicas, principalmente en administración de fármacos y terapias fototérmicas. Sin embargo, los sistemas sintetizados por rutas físicas son de utilidad en el diseño de dispositivos optoelectrónicos y fotónicos para aplicaciones robustas de larga duración, por ejemplo, en la creación de nano-emisores, nano-sensores, guías de ondas, conmutadores y moduladores ópticos ultrarrápidos (*All-Optical Switching*). Todos estos nanodispositivos requieren de sistemas robustos de estado sólido para la implementación de la computación y comunicación totalmente óptica en el futuro.

La fotónica y la plasmónica nos ofrecen una gran cantidad de posibilidades, sin embargo, existen preguntas que se han ido respondiendo y algunas que aún

siguen sin respuesta, entre ellas están ¿Cómo controlar mejor la dispersión y el confinamiento de plasmones?, ¿Qué geometrías o diseños permiten manipular con precisión las propiedades ópticas de los plasmones para aplicaciones específicas?, ¿Cuáles son los límites fundamentales de la interacción luz-materia en la nanoescala? ¿Cómo pueden explotarse estos límites para nuevas aplicaciones en óptica cuántica o computación?

La síntesis y caracterización de NPs metálicas constituye una importante área de investigación en la actualidad, para lo cual se han investigado y desarrollado diversos métodos logrando sintetizarlas de acuerdo al tamaño, forma y aplicación que se dará a la misma. Las NPs y los nanoclusters (NCs) son arreglos de átomos o moléculas con un tamaño menor a 100 nm; estos pueden formarse de manera natural o ser producto de la intervención humana, y según sus componentes, desarrollan funciones únicas y específicas. En este trabajo llamaremos NCs a nanoestructuras con un tamaño menor a 3 nm de diámetro (no plasmónicas) y NPs a las mayores a 4 nm (con respuesta plasmónica). La razón de que las propiedades de las NPs y NCs sean tan diferentes a los materiales en bulto es decir a escalas macroscópicas, se debe a dos principales efectos. El primero es definido por el efecto de superficie, esto debido a que los átomos de los nanomateriales tienen poca estabilidad, por lo que requieren menor cantidad de energía para unirse y/o reaccionar en comparación al material en bulto. El segundo se encuentra dado por el efecto cuántico y este tiene mayor relevancia en los NCs, debido a que cuando alcanzan cierto tamaño presentan un comportamiento comparable al de los puntos cuánticos semiconductores [9].

Por otro lado, las NPs tienen una estructura de bandas de energía similar a las del metal en bulto, y en muchos casos se conserva incluso la estructura cristalina de bulto. Lo que cambia es la forma en la que el metal nanométrico interactúa con la luz. Sus propiedades físicas se pueden explicar usando la teoría de conducción metálica en metales en bulto y electrodinámica clásica, introduciendo algunas correcciones por tamaño como las colisiones de los electrones en las fronteras del metal, que modifican el tiempo libre medio entre colisiones y las fuerzas de restitución a las cuales se ven sometidas las oscilaciones de los electrones de conducción. Esto conduce a que, dependiendo de la conductividad del metal, su geometría y el medio dieléctrico circundante, podamos controlar la longitud de onda e intensidad del plasmón de superficie de las NPs [10].

En la escala nanométrica, el oro (Au) es un metal muy estudiado debido a su estabilidad química puesto que no se oxida, y sus propiedades plasmónicas permanecen inalteradas al exponerse a medios oxidantes. En cuanto aplicaciones biomédicas el Au es además de los pocos metales biocompatibles, es decir, que no dañan el tejido biológico y además su estructura de bandas depende del tamaño de partícula. Cuando el tamaño de la nanopartícula (NP) se vuelve comparable a la longitud de onda de Fermi del electrón del metal de oro (0,5 nm), la estructura de banda continua de las NP se rompe en estados de energía discretos, en esta escala de tamaño extremadamente pequeño, la NP de Au se denomina nanocluster (NC) [11]. La preparación de NPs de Au ha despertado un gran interés debido a las particularidades de sus propiedades

ópticas, magnéticas, eléctricas y catalíticas. Como ya se había mencionado, la mayoría de estas propiedades y sus aplicaciones potenciales son muy influenciadas por el tamaño y la forma de las mismas. Debido a esto en la última década se han creado diferentes métodos de síntesis de NPs con el propósito de manipular las características morfológicas del producto obtenido por métodos físicos como en químicos, como por ejemplo sol-gel, reacción en estado sólido, coprecipitación, CVD (*Chemical vapor Deposition*), ablación laser e Implantación de Iones (*Ion beam Implantation*), entre otros; destacando que en este trabajo se sintetizaron las NPs y NCs utilizando la técnica de Implantación de Iones (*Ion Beam*), la cual es una técnica compatible con la microelectrónica actual o industria de semiconductores CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductors*) [12].

La técnica de Implantación de Iones presenta ventajas sobre otras técnicas, permite dopar un material con otra clase de átomos fuera del equilibrio termodinámico, lo cual da posibilidad a una mayor variedad de elementos químicos como dopantes; asimismo la concentración de los elementos implantados puede ser controlada y asimismo variada en un mayor rango de profundidades. El método de implantación, genera muestras con NPs encapsuladas por una matriz sólida, lo cual hace que las muestras sean robustas, es decir, resistentes a los daños físicos y químicos inducidos por el ambiente. Además, la implantación de iones es un método limpio, es decir, se producen muestras sin impurezas (lo cual es muy común por rutas químicas). En cuanto a la síntesis de NCs, estructuras de menor tamaño, es un reto actual crear nanoestructuras de estas dimensiones puesto que los átomos tienden naturalmente a formar estructuras más grandes. Con el método de implantación, al depositar los iones de Au dentro de una matriz inorgánica se evita el fenómeno de agregación común en las muestras coloidales, donde es difícil introducir la matriz de soporte que evite la agregación de los NCs. Estas características de las muestras sintetizadas por implantación de iones las hace atractivas para aplicaciones tecnológicas robustas en microelectrónica, además de que facilita el estudio experimental de sus propiedades ópticas puesto que el sistema se encuentra embebido en el sólido y sus propiedades ópticas no son modificadas por las condiciones ambientales [13].

La exposición de este trabajo está dividida en cuatro capítulos. En el capítulo 1 se discutirán brevemente algunos conceptos básicos relacionados con nanopartículas y nanoclusters metálicos, sus métodos de síntesis, y algunas aplicaciones de estas. En el capítulo 2 se explicarán los conceptos relacionados a las propiedades ópticas de los materiales definiendo el concepto de radiación electromagnética, dando una introducción a lo que es la óptica no-lineal y abordando los fenómenos de la interacción luz-materia. En el capítulo 3 explicaremos la técnica de síntesis utilizadas para la creación de las NPs de Au y NC de Au en sílice, se explicarán los tratamientos térmicos y las condiciones utilizadas para la síntesis, además de la manera en se realizó la caracterización óptica incluyendo los montajes experimentales. En el capítulo 4 analizaremos los resultados obtenidos, mostrando las diferentes propiedades ópticas lineales y no-lineales que se observaron en las nanoestructuras de Au embebidas en SiO_2 .

Referencias

- [1] Calvo M. L., Guzmán A. & Torner L, (2001) Óptica y Fotónica: contexto iberoamericano, *transatlántica de educación*, vol. III, pag 129-139.
- [2] Li, C. (2016b). *Nonlinear optics: Principles and Applications*. Springer.
- [3] Bogue, R. (2015). Lasers in manufacturing: a review of technologies and applications. *Assembly Automation*, 35(2), 161-165. <https://doi.org/10.1108/AA-07-2014-066>.
- [4] Boyd, R. W. (2008c). *Nonlinear optics*. Elsevier.
- [5] Maier, S. A. (2007c). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media.
- [6] Novotny, L., & Hecht, B. (2006). *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press.
- [7] Bucharskaya, A. B., Khlebtsov, N. G., Khlebtsov, B. N., Maslyakova, G. N., Navolokin, N. A., Genin, V. D., Genina, E. A., & Tuchin, V. V. (2022). Photothermal and Photodynamic Therapy of Tumors with Plasmonic Nanoparticles: Challenges and Prospects. *Materials*, 15(4), 1606. <https://doi.org/10.3390/ma15041606>..
- [8] Wang, D., Pillai, S. C., Ho, S., Zeng, J., Li, Y., & Dionysiou, D. D. (2018). Plasmonic-based nanomaterials for environmental remediation. *Applied Catalysis B Environment And Energy*, 237, 721-741. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.05.094>.
- [9] Bornacelli, J., Torres-Torres, C., Silva-Pereyra, H. G., Labrada-Delgado, G. J., Crespo-Sosa, A., Cheang-Wong, J. C., & Oliver, A. (2019b). Superlinear Photoluminescence by Ultrafast Laser Pulses in Dielectric Matrices with Metal Nanoclusters. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42174-1>.
- [10] Novotny, L., & Hecht, B. (2012c). *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press.
- [11] Zheng, J., Zhou, C., Yu, M., & Liu, J. (2012). Different sized luminescent gold nanoparticle, *Nanoscale*. Recuperado de DOI: 10.1039/c2nr31192e.
- [12] Schmidt, B., & Wetzig, K. (2012). *Ion Beams in Materials Processing and Analysis*. Springer Science & Business Media.
- [13] Rodríguez Fernández L. (2009). *ACELERADORES DE PARTÍCULAS: Irradiación con iones y electrones*. Instituto de Física, UNAM., México, México.

1. Nanopartículas y nanoclusters de Au y aplicaciones

En los últimos años, el interés hacia el estudio de NPs y NCs de metales nobles embebidas en diferentes matrices, ha ido creciendo exponencialmente, gracias a la variedad de aplicaciones tecnológicas en las que pueden emplearse eficazmente. Por ejemplo, las NPs de Au tienen baja toxicidad, no se oxidan y tienen propiedades plasmónicas en el rango visible [1,2]. Por otro lado, los NCs de Au y otros metales nobles como lo son el Cu, Pt y Ag, son un nuevo tipo de nanomaterial fotoluminiscente que gracias a sus características particulares se convierten en una nueva clase de nanoemisores a los cuales se les da actualmente mucha importancia debido a que su tamaño es mucho más pequeño que los de las nanoestructuras semiconductoras (puntos cuánticos) y tienen mayor fotoestabilidad. Estas nanoestructuras pueden ser aplicadas en fuentes de luz nanométricas, detección, fotovoltaica, dispositivos fotónicos y optoelectrónicos, además de las nuevas aplicaciones que se van descubriendo día a día [3]. Las diferentes investigaciones en torno a los NCs metálicos fotoluminiscentes se han concentrado en la última década en sintetizar NCs de Au en matrices sólidas como polímeros y dieléctricos que les den estabilidad a los NCs y eviten su agregación espontánea para formar nanoestructuras más grandes de tal manera que no pierdan sus propiedades de emisión. En este capítulo explicaremos de manera breve algunos conceptos básicos relacionados con la síntesis de estas nanoestructuras, la forma en que se sintetizaron las NPs y NCs de Au de este trabajo, sus propiedades ópticas y como cambian estas al ser implantadas en una matriz de sílice (SiO_2) amorfa (matriz dieléctrica).

1.1 Síntesis de nanoestructuras

Cuando nos referimos a la síntesis de nanoestructuras, hablamos del conjunto de operaciones y procedimientos descritos en un protocolo, que deben realizarse en un laboratorio para obtener las nanoestructuras deseadas, los cuales han sido elaborados y formulados en función de la experiencia y los resultados obtenidos de diversos trabajos de investigación. Para obtener estos nanomateriales se debe seleccionar los objetivos y condiciones particulares de dónde, y cómo se requieran aplicar, por lo que se necesita conocer por ejemplo la consistencia física y química del sistema, en caso de aplicaciones biomédicas su toxicidad, y su fotoestabilidad para aplicaciones ópticas, entre otras muchas consideraciones [4].

En general, existen dos métodos diferentes para la preparación de nanoestructuras: por una parte, encontramos los que se conocen como métodos descendentes (*Top-Down*) y, por otro lado, los métodos ascendentes (*Bottom-Up*). A partir de materiales de mayor tamaño es posible crear estructuras muy

pequeñas usando técnicas conocidas como Top-Down. Algunos ejemplos de estos métodos son la molienda o el desgaste, métodos químicos, y la volatilización de un sólido seguido por la condensación de los componentes volatilizados. En su contraparte tenemos las técnicas *Bottom-Up* los cuales logran la organización de la estructura mediante el control preciso de las interacciones entre los bloques de construcción, como átomos o moléculas, aprovechando su capacidad de autoensamblaje [4].

Por otro lado, la obtención de NPs se puede clasificar en métodos de síntesis físicos y químicos. Para los métodos químicos, se basan en reacciones químicas controladas para producir nanomateriales, son más versátiles y pueden ser más fáciles de escalar para la producción en masa, pero tienen algunas desventajas, entre ellas encontramos que son peligrosos para el medio ambiente, se degradan en un tiempo muy corto, son muy poco estables ante radiación láser y ambiente, y contienen muchas impurezas de los residuos de las reacciones. Algunos de los métodos químicos más utilizados para la nanofabricación de NPs y NCs de Au son: Sol-Gel, coprecipitación, irradiación con microondas, química verde, entre otros. Estos métodos comúnmente producen muestras para aplicaciones en biología y medicina.

El Sol-gel es uno de los métodos químicos más representativos. Esta técnica se ha ido desarrollando desde hace más de 4 décadas como una opción tecnológica para la preparación de vidrios y cerámicos a temperaturas relativamente bajas. Con el paso de los años esta técnica ha sido mejorada y hoy en día es posible obtener diversos materiales con un tamaño de partícula de hasta el orden de nanómetros, lo cual significa que tiene un gran potencial tecnológico. El método está basado en la polimerización inorgánica de reacciones. En la Figura 1.1 se muestra el orden y los cuatro pasos para la realización de la técnica.

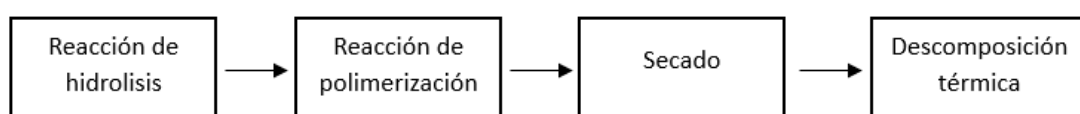


Figura 1.1. Diagrama de flujo de los pasos para realizar una síntesis por el método sol-gel.

A modo comparativo a continuación se describirá brevemente algunos aspectos del método. Esta técnica implica una suspensión coloidal de partículas, en la que el precursor puede ser un metal alcóxido, como aluminato, titanato, borato, silicato o tiosulfato, entre otros. La hidrólisis de los precursores de los alcóxidos metálicos o no metálicos se realiza con agua o alcoholes, aunque también se puede añadir un ácido o una base para ayudar a la reacción. Después ocurre la condensación de la solución a un gel, se elimina el disolvente y para realizar el proceso de secado se calcina eliminándose así el residuo del precursor orgánico,

cabe mencionar que dependiendo del tipo de secado puedes obtener un aerogel o xerogel [5,6].

Estos materiales pueden ser aplicados en medicina, biomedicina y aplicaciones de alta ingeniería, por ejemplo, son capaces de encapsular sustancias o fármacos que pueden liberarse de manera controlada a través del torrente sanguíneo o dirigirse a un órgano específico. Además, otra aplicación destacada es la fabricación de membranas con nanopartículas, capaces de atrapar iones metálicos pesados, contribuyendo al control de contaminantes.

Por otro lado, las técnicas físicas se basan en procesos físicos que implican cambios en la estructura o la fase de la materia, siendo muy versátiles al preparar nanopartículas o películas delgadas. Algunas de sus ventajas sobre los métodos químicos son el nivel de pureza de las muestras, la estabilidad de las nanoestructuras sintetizadas, y son dirigidos a producir sistemas para aplicaciones tecnológicas robustas y de larga duración (*long-term applications*). Algunas de las técnicas físicas que podemos mencionar son la síntesis por ablación por láser que tiene diferentes variantes (*Pulsed Laser Ablation in Liquid* PLAL, *Pulsed Laser Deposition* PLD, *Laser Ablation of Various Ablation* LAVA), Epitaxia por haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy*, MBE), Deposición Física de Vapor (*Physical Vapor Deposition* PVD) y la utilizada en este trabajo la cual es Implantación de Iones (*Ion Beam Implantation*, IB) [4,7].

1.2 Implantación de iones

En los Laboratorios Bell, entre los años 1940 y 1950, se llevaron a cabo los primeros estudios de la técnica de implantación de iones. Tiempo después en 1964 se desarrollaron las uniones n-p dentro de semiconductores y los transistores bipolares encabezaron la primera línea de dispositivos microelectrónicos creados con esta técnica [8]. Desde entonces esta técnica se ha convertido en uno de los métodos más utilizados para la síntesis y modificación de materiales.

En este trabajo es utilizada la técnica de implantación de iones y posteriores tratamientos térmicos, para sintetizar las NPs de Au y NCs de Au embebidos en sílice (SiO_2). El método consiste en bombardear con un haz de iones un material denominado como “blanco” (*Target*). Los iones son previamente acelerados por medio de campos eléctricos y dirigidos por campos magnéticos hacia el blanco (que en este trabajo consiste de un pedazo de sílice amorfa de 2 cm de lado y un milímetro de espesor). Los iones impactan en la superficie del SiO_2 con suficiente energía para penetrar más allá de las capas superficiales. Al incrustarse en la matriz de SiO_2 el átomo interactúa con la red cristalina del material, colisiona con los átomos de red perdiendo gradualmente energía hasta quedar en reposo a cierta distancia dentro del sólido. Con esto se puede decir que la profundidad alcanzada por los iones es aproximadamente proporcional a su energía inicial.

En la Tabla 1 se enlistan los efectos y aplicaciones de la implantación de iones dependiendo de la energía utilizada cuando se hacen incidir sobre una matriz y se implantan. Vemos que la implantación a altas energías (1 a 10 MeV) es la que nos permitirá sintetizar un sistema con nanoestructuras metálicas completamente encapsuladas y protegidas por la matriz de SiO₂.

Dentro de las ventajas de esta técnica encontramos que es un proceso rápido, homogéneo y reproducible, permite gestionar el número de átomos implantados por cm² (afluencia), su energía se controla con mucha exactitud y se desarrolla a una temperatura relativamente baja evitando que la matriz se modifique debido a la difusión térmica [8,9].

Técnica o procedimiento	Tipo de partículas	Energías (MeV)	Corrientes	Diámetro del haz	Aplicaciones
Implantación a energía baja	iones diversos	0.010 a 0.1	10 mA a 300 mA	variable de mm's a cm's	Depósito de elementos prácticamente en la superficie. Fabricación de recubrimientos con propiedades magnéticas, ópticas o contactos eléctricos.
Implantación a energía media	iones diversos	0.1 a 0.8	10 mA a 300 mA	variable de mm's a cm's	Depósito de elementos en la superficie y a una profundidad inmediata. Fabricación de dispositivos microelectrónicos.
Implantación a energía alta	iones diversos	1.0 a 10	10 mA a 300 mA	Barrido de haz < 5 mm	Depósito de los elementos completamente en el interior de la matriz. Manufactura de dispositivos optoelectrónicos en semiconductores y dieléctricos.

Tabla 1. Procedimientos típicos de implantación de materiales [8].

1.2.1 Implantación de iones en matrices dieléctricas

Un dieléctrico es un material aislante eléctrico que es muy común encontrar en los dispositivos optoelectrónicos, y en las uniones p-n y p-n-p de las componentes microelectrónicas como los diodos y transistores. El material dieléctrico más común de encontrar en la industria de semiconductores es la sílice, ya que es muy fácil obtener capas a partir de la oxidación controlada de las obleas de silicio (Si) que es el material base para la fabricación de circuitos integrados. En este trabajo se usaron matrices de sílice amorfa (SiO₂, suprasil 300) como matriz dieléctrica que albergará las NPs o NCs de Au. Para esto primero se bombardea la sílice con iones de Au quedando encapsulados dentro de la matriz dieléctrica la cual los protege de daños externos, tanto físicos como químicos. Una vez los iones quedan implantados, la muestra es sometida a un tratamiento térmico a altas temperaturas, de forma que los iones implantados

presentan un proceso de difusión de corto alcance, se difunden y tienden a nuclearse creando así los NCs y NPs. Este procedimiento es clave en la fabricación de dispositivos semiconductores, modificación de propiedades ópticas, fabricación de sensores y dispositivos optoelectrónicos [10].

1.3 Técnicas de caracterización

En la nanotecnología y la ingeniería de materiales, las técnicas de caracterización son muy importantes ya que permiten evaluar las propiedades, calidad, el rendimiento y las aplicaciones potenciales de la materia en esta escala. Estos instrumentos son herramientas valiosas disponibles para estudiar las propiedades físicas y químicas, como por ejemplo el análisis estructural, composición elemental de materiales, sus propiedades ópticas, entre otras.

1.3.1 Espectroscopia óptica

Las técnicas de caracterización que nos permiten conocer las propiedades ópticas de la materia se conocen como técnicas de espectroscopía óptica. Cuando una muestra transparente es irradiada y atravesada con un haz de luz se percibe que la intensidad de salida es menor que la de entrada debido a varios fenómenos que ocurren, entre ellos está la absorción, dispersión y reflexión. En la Figura 1.2 se muestra un esquema de las posibles respuestas que se producen como resultado de la interacción de la luz entrante con átomos y/o defectos del sólido, destacando que gracias a estos fenómenos podemos entender de una mejor manera el color de las cosas. Cuando hablamos de espectroscopia óptica nos referimos al uso de métodos de análisis cualitativo y cuantitativo basados en la interacción de la luz con la materia, estos métodos transforman la radiación electromagnética en espectros que van desde el ultravioleta (UV), visible hasta el infrarrojo. Estos se han ido convirtiendo en una huella dactilar de la materia y han sido de mucha utilidad en las áreas de física, química, biología, y astronomía [12-14].

Las ventajas de la espectroscopia óptica sobre otros métodos de análisis son las siguientes [14]:

- Son métodos no destructivos o invasivos.
- En principio se pueden realizar mediciones tanto de muestras líquidas como sólidas y gaseosas, independientemente de su “calidad óptica”. Además de muestras transparentes, así como con alta dispersión de luz, turbias y opacas.
- Las escalas de tiempo fotométricas y cinéticas cubiertas son extraordinariamente amplias y no tienen comparación con otros métodos analíticos.

- Permite mediciones de reacciones extremadamente rápidas hasta una escala de tiempo de picosegundos (10^{-12} S) y femtosegundos (10^{-15} S).
- Se pueden investigar muestras diminutas en el rango micrométrico (microespectroscopia) o eventos muy raros mediante el recuento de fotones individuales (medición de unos pocos fotones por segundo).

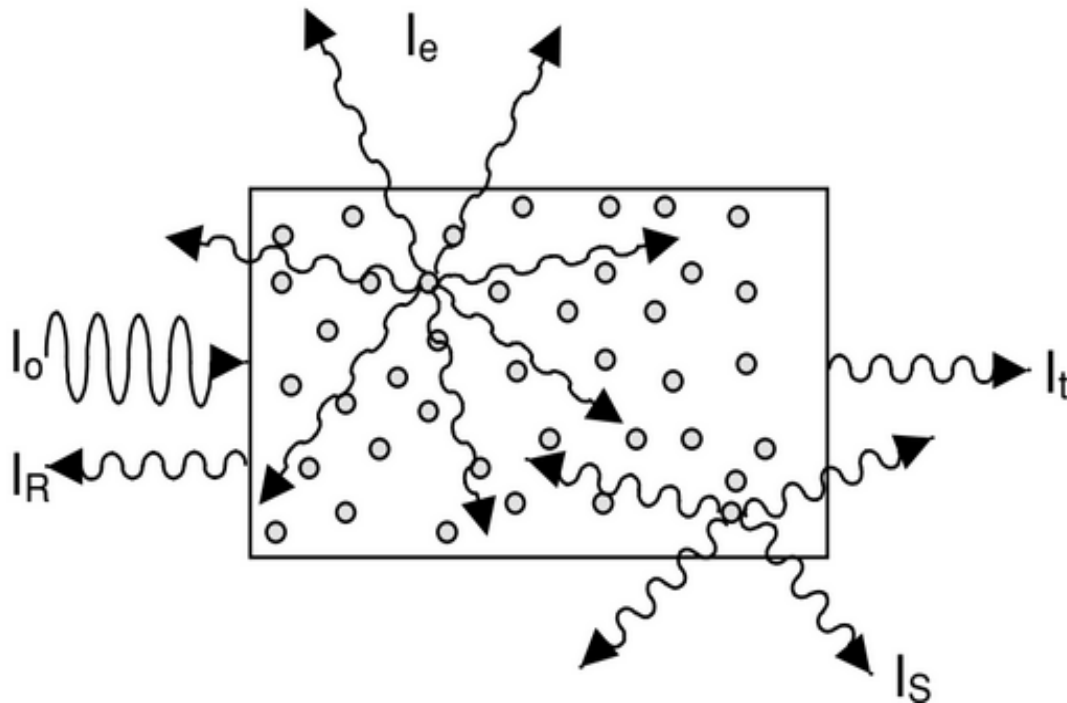


Figura 1.2. Se muestran los posibles haces emergentes después de que un haz incidente interacciona con un bloque sólido transparente. Donde I_o es la intensidad del haz incidente, I_r la intensidad del haz reflejado, I_t intensidad haz transmitido, I_s la intensidad del haz dispersado y I_e intensidad del haz emitido debido a un proceso de absorción (Fotolumiscencia) [12].

1.4 Plasmón de superficie localizado

En los sistemas con nanoestructuras metálicas mayores a cierto tamaño (usualmente mayor de 4 nm), ocurre un fenómeno conocido como resonancia del plasmón de superficie, el cual surge de la interacción de la luz con las nanoestructuras metálicas y puede ser estudiado por técnicas de espectroscopía óptica.

Cuando una Np metálica esférica es irradiada por luz (ondas electromagnéticas), el campo eléctrico oscilante incidente induce oscilaciones coherentes en los electrones de conducción. Este campo incidente induce un dipolo eléctrico en la partícula, el cual es el resultado de la separación de cargas dentro de las NPs

en respuesta al campo eléctrico de la luz. En la Figura 1.3 se muestra el desplazamiento de la nube de electrones desde su ubicación original hacia la superficie de las partículas en el momento que se le incide un campo eléctrico en la nanoestructura, generando así una carga neta negativa y positiva en lados opuestos de la partícula [15].

Estas oscilaciones de cargas generan ondas evanescentes en la interfaz metal-dieléctrico por lo que se conoce como plasmón de superficie, para distinguirlos de los plasmones volumétricos generados en un metal en bulto. Los plasmones de superficie son capaces de transformar energía de la onda electromagnética incidente en diferentes formas de energía, comúnmente en absorción y dispersión de la luz. El proceso de absorción es no radiativo, es decir convierte la energía del campo en energía térmica, mientras que la dispersión surge del desplazamiento de los electrones generando un dipolo oscilante que emite radiación electromagnética en todas las direcciones [16].

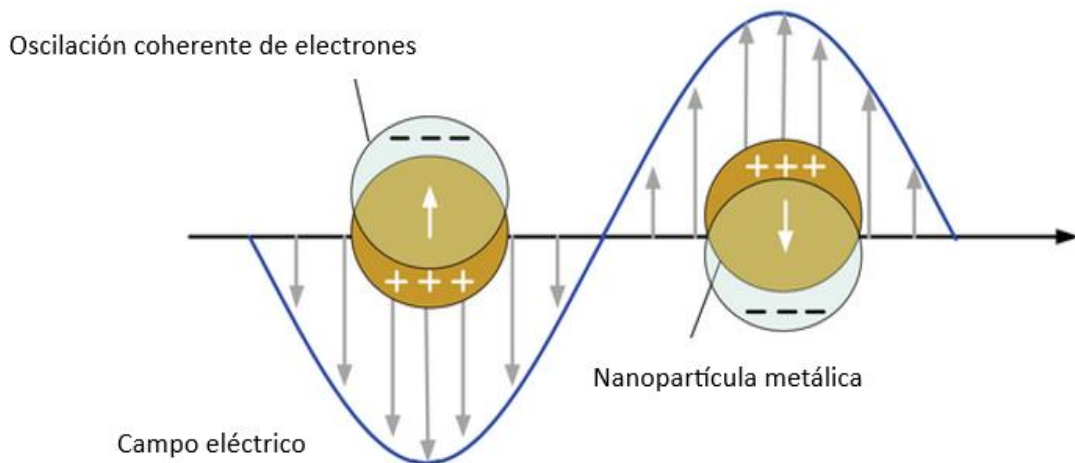


Fig. 1.3. Diagramas esquemáticos de un plasmón de superficie localizado que se presenta en dos partículas sucesivas [17].

Cuando el plasmón de superficie ocurre en NPs metálicas con geometrías cerradas, se le conoce como plasmón de superficie localizado (*Localized Surface Plasmon LSP*). Dependiendo de la geometría de la estructura metálica, su composición y morfología existirá una o varias frecuencias específicas del campo eléctrico incidente para la cual las oscilaciones de los electrones de conducción son máximas y por lo tanto la absorción y dispersión de la NP también, a este fenómeno se le denomina resonancia de plasmón superficial (*Surface Plasmon Resonance SPR*), o resonancia de plasmón de superficie localizado (*Localized Surface Plasmon Resonance LSPR*) [17].

Cuando la longitud de onda del campo electromagnético incidente es mucho mayor que el diámetro de la NP, la resonancia plasmónica puede calcularse usando la aproximación cuasiestática, en la cual se considera que la NP metálica

se encuentra bajo la influencia de un campo eléctrico uniforme pero variante en el tiempo. Esto significa que, en el caso de tener una esfera metálica homogénea, las oscilaciones de los electrones corresponden a una distribución de carga dipolar. La frecuencia de resonancia del plasmón en nanoesferas pequeñas (Diámetro < 10 nm) se da para cuando se cumple la relación:

$$\varepsilon_{esf}(\lambda) + 2\varepsilon_{med}(\lambda) = 0 \quad (1.1)$$

Donde

$\varepsilon_{esf}(\lambda)$ es la función dieléctrica de la esfera

Y

$\varepsilon_{med}(\lambda)$ es la función dieléctrica del medio circundante.

La función dieléctrica de los materiales es en general una cantidad compleja, con su parte real relacionada con el índice de refracción del material, y su parte imaginaria relacionada con las pérdidas por absorción óptica. La función dieléctrica del medio dieléctrico es por lo general una cantidad real positiva, ya que su parte imaginaria, relacionada con las pérdidas por absorción óptica es muy pequeña. De la ecuación 1.1, se deduce entonces que el valor de la función dieléctrica del metal debe ser predominante real y negativa, para que se pueda satisfacer la condición de resonancia. Y de hecho esto es así para la mayoría de los metales nobles (Cu, Ag, Au, Pt, Al), donde se ha comprobado experimentalmente que la parte real de la función dieléctrica de los metales es negativa principalmente a frecuencias ópticas, mientras que la parte imaginaria, es muy pequeña [16].

Cuando el tamaño de la esfera aumenta, el desplazamiento de los electrones es menos homogéneo, de modo que se pueden inducir distribuciones de carga multipolares. Cuando esto sucede es necesario hacer uso de la teoría de Mie, la cual aplica para cualquier tamaño de NP, y se reduce al caso cuasi-estático para NPs pequeñas en comparación con la longitud de onda de la luz [15].

El modelo analítico más simple y exacto para entender el comportamiento de la luz de una NP metálica esférica en una matriz dieléctrica fue propuesto por Gustav Mie. Este modelo es importante porque se considera la primera aproximación para describir la interacción de una onda electromagnética con partículas pequeñas. La teoría Mie consiste en resolver las ecuaciones de electromagnetismo clásico para la interacción de la luz con una esfera metálica.

Es decir, se encuentran las soluciones a las ecuaciones de Maxwell para una onda plana electromagnética que incide sobre una esfera metálica implantada en un medio dieléctrico [18].

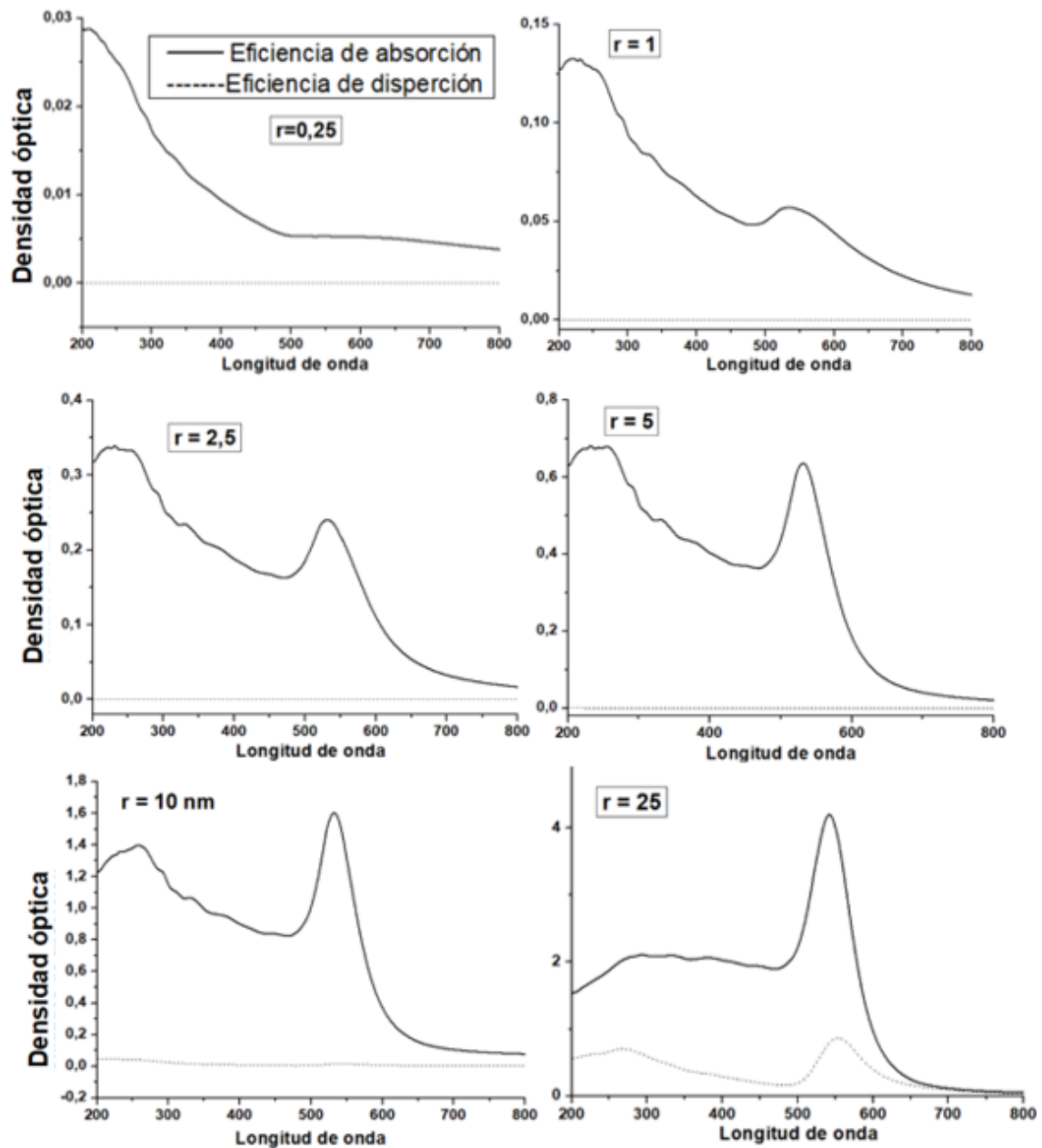


Figura 1.4. Eficiencia de absorción y dispersión para una nanopartícula de Au embebida en sílice y con un radio de 0.25, 1, 2.5, 5, 10, y 25 nm. Los cálculos se realizaron usando la teoría de Mie y el código MieLab [19].

En la Figura 1.4 se ha realizado el cálculo de la absorción óptica y dispersión de una NP de Au con varios tamaños usando el programa MieLab [19]. Este programa está basado en la teoría Mie y de estos resultados podemos observar

que a medida que aumenta el tamaño de la nanopartícula la absorción va en aumento y al mismo tiempo el proceso de dispersión.

1.5 Nanopartículas plasmónicas y nanoclusters

Las nanoestructuras metálicas que exhiben propiedades ópticas únicas debido a la excitación de plasmones de superficie se les denomina NPs plasmónicas. El plasmón de superficie es la causa principal de las propiedades observadas de las NP de Au, como su color rojo brillante, campos eléctricos intensos localizados en el campo cercano, generación de portadores de carga calientes (*Hot Electrons*) y energía térmica localizada (calor) [16]. Estas partículas pueden tener diferentes formas, tamaños y composiciones como, por ejemplo, nanoesferas, nanovarillas, nanoestrellas, nanohilos, nanocubos, entre otras.

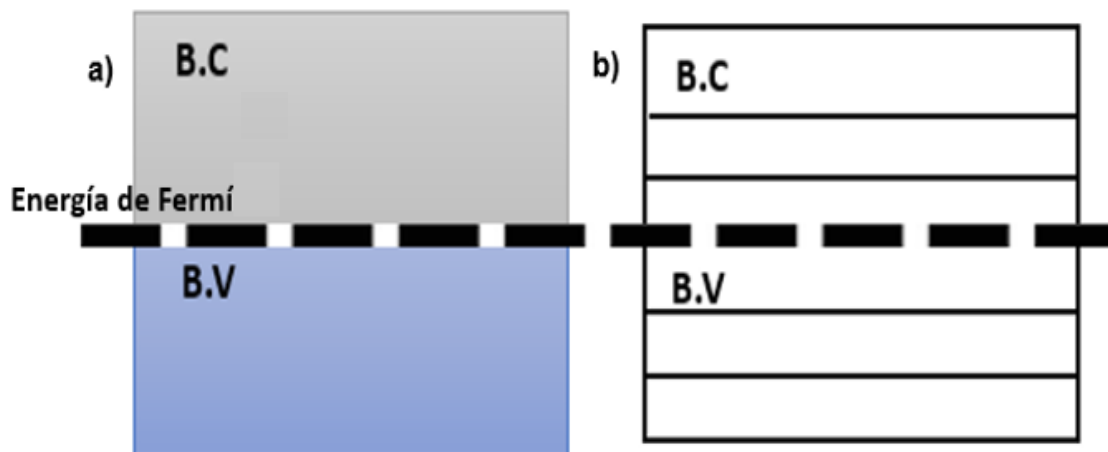


Figura 1.5. Estructura de bandas a) muestra la estructura de bandas del metal en bulto y nanopartículas metálicas, b) muestra la estructura de bandas de un nanoclúster, discretizando los niveles energéticos.

Cuando se tiene un átomo aislado, según el modelo atómico este se puede describir como un núcleo el cual está rodeado por orbitales con electrones girando a su alrededor. La teoría de bandas de energía de los sólidos dice que cuando los átomos se juntan para formar un sólido, estos electrones ya no solo sienten la atracción de su núcleo sino también de los demás átomos y como resultado sus niveles de energía cambian formando lo que se conoce como bandas de energía, las cuales se conocen como banda de conducción y de valencia, estas son importantes ya que modifica las propiedades ópticas y electrónica en un material. En los materiales conductores el espacio entre ellas es nula permitiendo que los electrones pasen a la banda de conducción a través de un mínimo aporte de energía. Por otro lado, los semiconductores y aislantes tienen un espacio entre las bandas conocido como gap (ancho de banda prohibida), lo que diferencia estos dos materiales es la cantidad de energía que

requieren los electrones de la banda de valencia para cambiar a la banda de conducción, los semiconductores necesitan menos aporte de energía lo que permite que estos se comporten como un metal o un aislante [20,21].

Las principales diferencias entre una NP plasmónica y un NC es su tamaño y estructura de bandas. Si reducimos el tamaño de una NP plasmónica hasta llegar a ser comparable a la longitud de onda de Fermi de un electrón (~0,5 nm para el Au) las propiedades ópticas, electrónicas y químicas de la nanopartícula cambian drásticamente. Los niveles de energía electrónicos se discretizan, es decir, se pierde el sistema cuasi continuo de niveles de energía que formaban las bandas de energía y que soportaban las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción que dan lugar a las resonancias plasmónicas. Las NPs en tamaños muy pequeños pueden tener nuevas propiedades físicas y químicas, como emisión eficiente de luz por fotoluminiscencia, e incluso propiedades ferromagnéticas y superparamagnéticas. A estas NPs metálicas muy pequeñas se les denomina como NCs, debido a que sus propiedades ópticas, electrónicas y químicas cambian de manera drástica en comparación con las NPs plasmónicas [22, 23].

En la Figura 1.5 se puede observar la diferencia en la estructura de bandas de una NP plasmónica y un NC. El tamaño crítico por debajo del cual se empiezan a modificar las propiedades ópticas de las NPs algunos trabajos lo han situado alrededor de los 2 nm, pero esto puede variar dependiendo del metal y de la matriz en la que estén embebidos los NCs. Además, varias de las propiedades físicas de los NCs metálicos siguen bajo investigación teórica y experimental, para explicar, por ejemplo, la dependencia de la intensidad y longitud de onda de emisión con el tamaño de los NCs, el origen de sus propiedades ferromagnéticas y las implicaciones que tendría un menor tamaño en la estabilidad de los NCs ante irradiación láser de alta intensidad para el estudio de sus propiedades ópticas lineales y no-lineales.

De acuerdo a algunos trabajos en la literatura la energía de los electrones en NCs metálicos de unos pocos nanómetros puede ser descrita con el modelo de una partícula en una caja de la mecánica cuántica [23].

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (1.2)$$

Donde n es el número cuántico principal, h la constante de Planck, E_n la energía del nivel energético cuantizado, L el diámetro del clúster y m es la masa del electrón.

Según se ha reportado en la literatura en un NC tanto la frecuencia de absorción como el ancho de la línea de los niveles energéticos tienen dependencias simples del tamaño. En la Figura 1.6 se observa que entre menor sea el tamaño de la nanopartícula más ancho será el espacio entre sus niveles. Este espaciado de niveles para una partícula de átomos N está dado por E_f/N

donde E_f es la energía de Fermí. Si los espacios entre niveles son menores que la energía térmica, esta puede crear pares móviles de electrones y huecos en los metales y la corriente puede fluir. Sin embargo, si son mayores, los electrones quedan confinados y las partículas metálicas pasan a ser consideradas no metálicas [22,23]. Estas relaciones simples han demostrado describir las longitudes de onda de emisión de NCs de Au embebidos en PAMAM, un polímero soluble en agua [22, 23], y también en NCs de Au, Ag y Pt embebidos en zafiro (Al_2O_3) por implantación de iones, un trabajo reciente publicado por el grupo de investigación donde se realizó este trabajo de tesis [24].

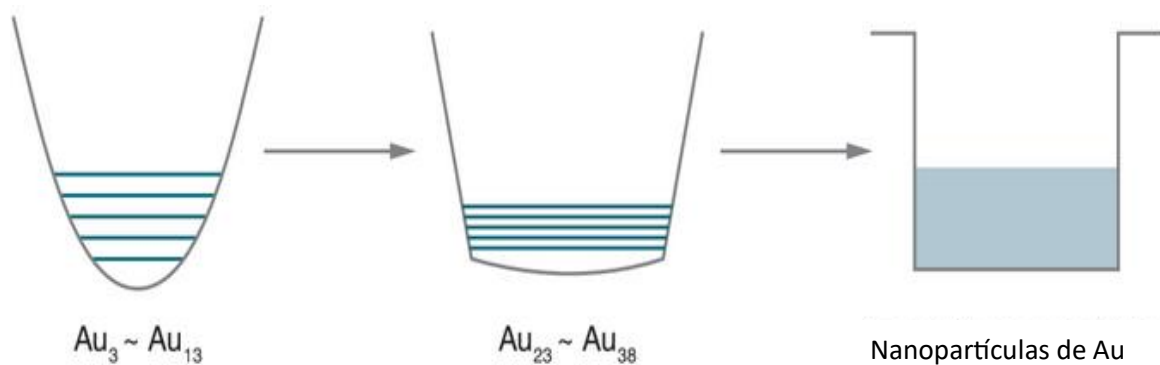


Figura 1.6. Esquema de los niveles energéticos de nanopartículas y nanoclusters de diferentes tamaños analizados con la ecuación E_f/N . Esta también nos dice que entre menor sea el tamaño del clúster mayor será el esparcimiento entre niveles energéticos [23].

1.6 Aplicaciones

En la antigüedad, antes del desarrollo de lo que conocemos como nanociencias y nanotecnología, se usaron las propiedades plasmónicas de los metales nobles de manera experimental, y sin el conocimiento científico de sus propiedades físicos, en la coloración de vidrios para fabricación de vitrales.

Gracias a las nanopartículas de oro se pueden determinar algunos colores del vidrio, debido a la resonancia de plasmón superficial localizado (LSP) de la luz blanca que incide sobre la vidriera, algunos colores no son absorbidos y estos cambian en función del tamaño de las nanopartículas. Una de las ventajas es que estas no se degradan cuando se les ilumina y debido a esto podemos percibir hoy en día los colores de las vidrieras tal y como se veían cuando las colocaron hace siglos, en la Figura 1.7 se muestra un ejemplo [25].



Figura 1.7. Ejemplo de vidriería embebida con nanopartículas de oro [25].

Tanto las NPs como los NCs metálicos pueden tener diversas aplicaciones en las áreas de la fotónica y la plasmónica. Dentro de la plasmónica, que tiene poco más de tres décadas de estudio y desarrollo científico, las aplicaciones se han centrado en la fabricación de dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos, y en su aplicación como nanoantenas. Las Nanoantenas o antenas ópticas funcionan de manera análoga a las antenas de radio y microondas; éstas están optimizadas para interactuar con el visible, el infrarrojo, el ultravioleta y otras longitudes de onda. El proceso de interacción implica la absorción, concentración y radiación de la luz a escala nanométrica. En su mayoría las nanoantenas funcionan gracias a la LSPR de estructuras metálicas, en la Figura 1.8 se observan las conversiones previsibles de una antena óptica.

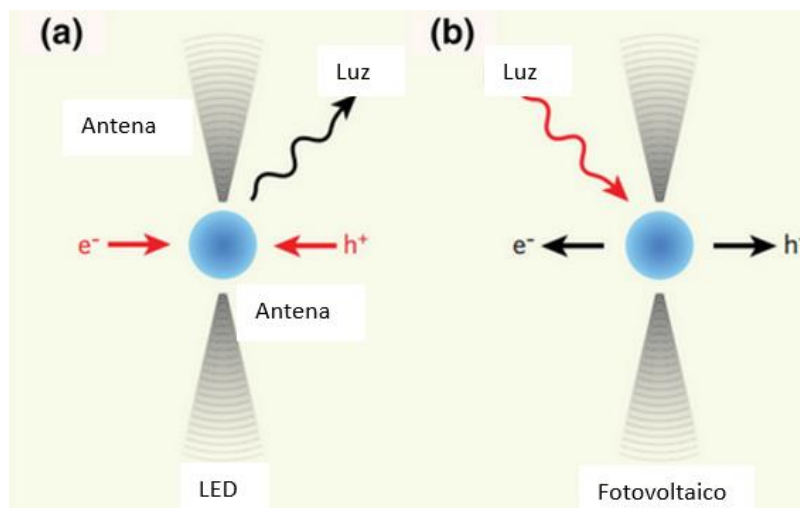


Figura 1.8. (Li, Y. 2017) Las conversiones previsibles de antena óptica [26].

Las antenas ópticas tienen la capacidad de manipular y controlar los campos electromagnéticos de manera que pueden impulsar eficientemente la interacción luz-materia, esto promueve el rendimiento y la potencia en la fotodetección y la emisión de luz. En estos materiales el proceso de conversión de fotones incidentes en electrones calientes supera la barrera de Schottky que es una interfaz entre un metal y un semiconductor. En un diodo emisor de luz (LED), se emplean antenas ópticas para mejorar la recombinación de electrones negativos y huecos, que producen radiación luminosa efectiva. En la energía fotovoltaica, los fotones solares incidentes provocan la separación de cargas en medios adecuados debido a la concentración de campo localizada [26].

Por otro lado, para los NCs metálicos, los cuales solo hasta la última década se han estudiado de manera más intensa y sistemática, se han explorado posibles aplicaciones como emisores cuánticos, y microscopia de fluorescencia por absorción de dos fotones, y como diodos ópticos aprovechando sus propiedades opto-magnéticas [27]. Al ser los NCs metálicos de tamaños muy pequeños, inclusive de menos de 2 nm, se espera que sus propiedades físicas contribuyan a una ultra-miniaturización de dispositivos fotónicos y optoelectrónicos, y que superen por estabilidad y eficiencia a los puntos cuánticos semiconductores [28,29].

Referencias

- [1] Cesca, T., Kalinic, B., Michieli, N., Maurizio, C., Trapananti, A., Scian, C., Battaglin, G., Mazzoldi, P., & Mattei, G. (2015). Au–Ag nanoalloy molecule-like clusters for enhanced quantum efficiency emission of Er³⁺ ions in silica. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(42), 28262-28269. <https://doi.org/10.1039/c5cp01084e>,
- [2] Mateo, D., Morales, P., Ávalos, A., & Haza, A. I. (2013). Nanopartículas de oro: Aplicaciones y citotoxicidad in vitro. *Acta Toxicol. Argent*, 21(2), 102-109. http://ppct.caicyt.gov.ar/index.php/ata/article/view/2975/pdf_
- [3] Li, J., Zhu, J., & Xu, K. (2014). Fluorescent metal nanoclusters: From synthesis to applications. *TrAC Trends In Analytical Chemistry*, 58, 90-98. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2014.02.011>
- [4] Baig, N., Kammakam, I., & Falath, W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, 2(6), 1821-1871. <https://doi.org/10.1039/d0ma00807a>
- [5] S. Gupta & M. Tripathi. "A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route". *Central European Journal of Chemistry*, vol. 10, no. 2, 279–294, 2012.
- [6] Ramírez M., Acuña, R., Espinosa G. & Hernández P., (2010) Estado del arte del proceso sol-gel en México *Ciencia Ergo Sum*, vol. 17, núm. 2, pp. 183-188
- [7] Kaur, M., Gautam, S., & Goyal, N. (2022). Ion-implantation and photovoltaics efficiency: A review. *Materials Letters*, 309, 131356. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131356>
- [8] Rodríguez Fernández L. (2009). ACELERADORES DE PARTÍCULAS: Irradiación con iones y electrones. Instituto de Física, UNAM., México, Mexico
- [9] BORNACELLI CAMARGO J. E. (2014). Aumento de la emisión de fotoluminiscencia de nanocristales de Si embebidos en sílice (SiO₂) usando implantación de iones metálicos (Ag, Au, Pt), (Tesis de doctorado), UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, Mexico, Mexico.
- [10] Karmakar, B., Rademann, K., & Stepanov, A. (2016). *Glass Nanocomposites: Synthesis, Properties and Applications*. William Andrew
- [11] Instituto de física UNAM (2010), Acelerador de partículas Tandem Pelletron, recuperado de <https://www.fisica.unam.mx/peletron/>
- [12] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons.
- [13] García-Allende, P. B. (2012). Hyperspectral imaging for diagnosis and quality control in agri-food and industrial sectors and tissue biopsy. *Optica Pura y*

Aplicada/Óptica Pura y Aplicada, 45(3), 345-360.
<https://doi.org/10.7149/opa.45.3.345>

[14] W. Schmidt, *Optical Spectroscopy in Chemistry and Life Sciences*, Wiley-VCH, Weinheim (2005).

[15] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao and G.C. Schatz, "The Optical Properties of Metal Nanoparticle: The influence of size, shape, and dielectric environment", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. **107**, pp.668-677, 2003.

[16] Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer Science & Business Media

[17] Li, Y. (2017). *Plasmonic Optics: Theory and Applications*. En *SPIE eBooks*, Pag 67-95, <https://doi.org/10.1117/3.226375>

[18] Peña, O.; Rodríguez-Fernández, L.; Roiz, J.; Cheang-Wong, J.C.; Arenas-Alatorre, J.; Crespo-Sosa A. & Oliver, A (2007). Average size of Ag nanoclusters in silica determined by optical light absorption measurements *Revista Mexicana de Física*, vol. 53, núm. 5, pp. 62-66

[19] O. Peña-Rodríguez, P. P. González-Pérez and U. Pal, (2011). "MieLab: A Software tool to Perform Calculation on the Scattering of Electromagnetics Wave by Multilayered Sphere", *International Journal of Spectroscopy*, , 583743, 2011.

[20] Turton, R., & Turton, R. J. (2000). *The Physics of Solids*. Oxford University Press on Demand

[21] Kittel, C. (1984). *Introducción a la física del estado sólido*

[22] Zheng, J., Zhou, C., Yu, M., & Liu, J. (2012). Different sized luminescent gold nanoparticles. *Nanoscale*, 4(14), 4073. <https://doi.org/10.1039/c2nr31192e>

[23] Zheng, J., Nicovich, P. R., & Dickson, R. M. (2007). Highly fluorescent Noble-Metal Quantum dots. *Annual Review Of Physical Chemistry (Print)*, 58(1), 409-431. <https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.58.032806.104546>

[24] Bornacelli, J., Torres-Torres, C., Silva-Pereyra, H. G., Labrada-Delgado, G. J., Crespo-Sosa, A., Cheang-Wong, J. C., & Oliver, A. (2019b). Superlinear Photoluminescence by Ultrafast Laser Pulses in Dielectric Matrices with Metal Nanoclusters. *Scientific Reports*, 9(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-42174-1>.

[25] García Vidal F. J. y Moreno L. M. (2008). Plasmones superficiales, INVESTIGACION Y CIENCIA, <http://webs.ftmc.uam.es/fj.garcia/pdfs/publications/allarticles/075.pdf>

[26] Li, Y. (2017). *Plasmonic Optics: Theory and Applications*. En *SPIE eBooks*. Pag. 161-195 <https://doi.org/10.1117/3.2263757>

[27] Hennecke, M., Von Korff Schmising, C., Yao, K., Jal, E., Vodungbo, B., Chardonnet, V., Légaré, K., Capotondi, F., Naumenko, D., Pedersoli, E., Lopez-Quintas, I., Nikolov, I. P., Raimondi, L., De Ninno, G., Salemi, L., Ruta, S.,

Chantrell, R., Ostler, T., Pfau, B., . . . Radu, I. (2024). Ultrafast opto-magnetic effects in the extreme ultraviolet spectral range. *Communications Physics*, 7(1). <https://doi.org/10.1038/s42005-024-01686-7>

[28] Bornacelli, J., Torres-Torres, C., Arenas-Alatorre, J., Martínez-Mondragón, M. M., Rodríguez-Fernández, L., & Oliver, A. (2020). Enhanced ultrafast optomagnetic effects in room-temperature ferromagnetic Pt nanoclusters embedded in silica by ion implantation. *Nanotechnology*, 31(35), 355705. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab9>

[29] Bornacelli, J., Torres-Torres, C., Crespo-Sosa, A., Reyes-Esqueda, J. A., & Oliver, A. (2024b). Plasmon Enhanced Multi-Photon Excited Photoluminescence of Au, Ag, and Pt Nanoclusters. *Nanotechnology*, 35(17), 175705. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad2233>

2. Propiedades ópticas lineales y no-lineales

Para entender estas propiedades primero definiremos lo que es la luz. Esta se puede describir en algunos casos como onda y en otros como partícula, con la singularidad de que cuando actúa como partícula, su energía está determinada por la frecuencia, de acuerdo con lo establecido en el modelo ondulatorio; esto es conocido como la dualidad de la luz o dualidad onda-partícula. En el modelo ondulatorio la luz se define como una onda electromagnética la cual se compone de un campo eléctrico y un campo magnético perpendicular propagándose en cualquier medio con una velocidad de aproximadamente 300000 km/s [1]. En la Figura 2.1 se observa el campo electromagnético de una onda armónica plana.

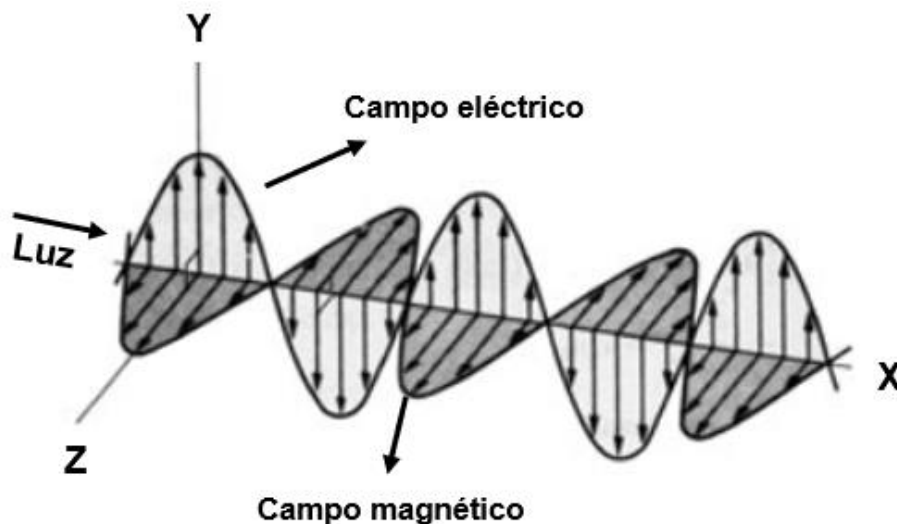


Figura 2.1. Campo electromagnético de una onda armónica plana [2].

La radiación electromagnética es el fenómeno por el cual, las ondas electromagnéticas transportan energía de un lugar a otro. La radiación se agrupa en categorías basadas en su longitud de onda o frecuencia, a esto se le conoce como espectro electromagnético. En la Figura 2.2 se muestran los diferentes tipos de radiación desde sus frecuencias más bajas a las más altas.

Todo tipo de radiación electromagnética suele identificarse por su frecuencia (ν), longitud de onda, (λ), energía del fotón E , o número de onda ($\bar{\nu}$). Estas magnitudes están interrelacionadas por la conocida ecuación de Planck.

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

Donde h es igual a $6.62 \times 10^{-34} \text{Js}$.

En términos generales la interacción de la luz con la materia da lugar a tres fenómenos principales, reflexión, transmisión y absorción. De tal manera que los dos primeros se pueden explicar analíticamente por medio de la óptica geométrica y/o la teoría clásica, mientras que la absorción de la luz suele requerir un enfoque más complejo que puede involucrar el uso de conceptos de la física cuántica [2]. Como resultado de la absorción de energía del medio por el cual se propague la luz, pueden originarse otros procesos ópticos como la dispersión (scattering) o la emisión de luz por luminiscencia.

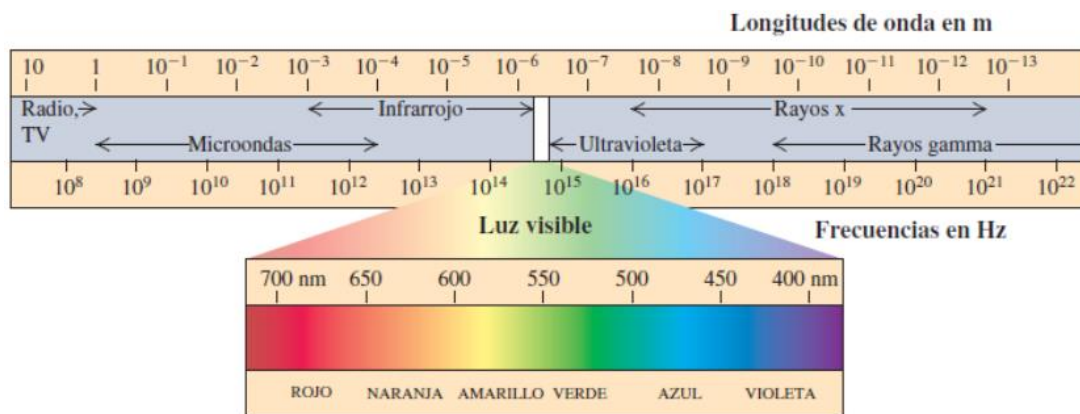


Figura 2.2. Espectro electromagnético [3].

A nivel macroscópico la absorción y dispersión (*scattering*) es responsable del origen del color que percibimos en la naturaleza. Por otro lado, en la escala nanométrica este fenómeno se lleva a cabo cuando la energía de un fotón será absorbida por otras partículas (núcleos, átomos o moléculas) lo que ocasionará transiciones entre sus niveles de energía dando paso a otras propiedades como la luminiscencia (propiedad analizada en este trabajo junto con la absorción) y dispersión. Sin embargo, existen otros fenómenos ópticos que ocurren cuando luz de alta intensidad se propaga a través de un medio. Estos fenómenos inducidos por luz de alta intensidad son una nueva parte de la óptica conocida como óptica no-lineal. A continuación describiremos brevemente algunos conceptos básicos de la óptica no-lineal en términos del vector polarización y la susceptibilidad eléctrica de la materia.

Un dieléctrico es un material aislante eléctrico que puede ser polarizado por un campo eléctrico aplicado [5]. Cuando un material dieléctrico se coloca en un campo eléctrico, las partículas cargadas no circulan a través del material como sucede en los metales los cuales son conductores eléctricos, sino que solo cambian ligeramente de sus posiciones de equilibrio promedio, lo que provoca una polarización dieléctrica [5], como se muestra en la Figura 2.3.

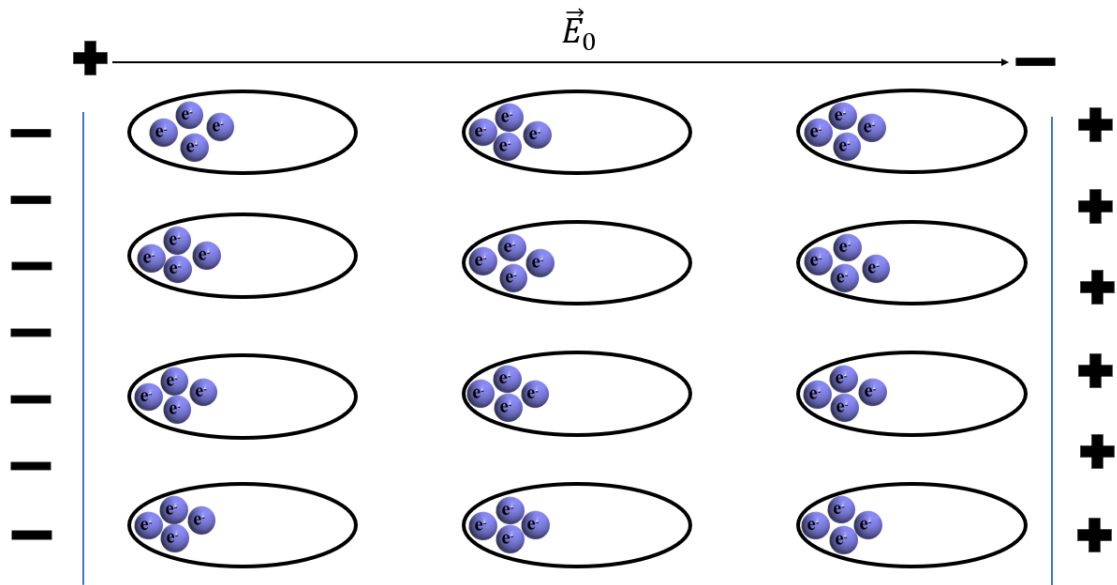


Fig. 2.3. Polarización de un material dieléctrico en respuesta de un campo eléctrico aplicado.

Al ser desplazados los centros de carga eléctrica de cada átomo o molécula se induce en ellos un momento dipolar p , el cual es igual a la magnitud de la carga eléctrica q desplazada por la distancia de separación entre las cargas, d . La distancia de separación, se define a su vez como un vector desplazamiento dirigido de la carga eléctrica negativa a la positiva del dipolo eléctrico que se ha formado en cada átomo o molécula, y determina la dirección del vector momento dipolar, $p = qd$. El vector polarización P de la sustancia se define entonces como el momento dipolar por unidad de volumen. De tal manera que, si en la sustancia hay un número N de átomos o moléculas por unidad de volumen, entonces la polarización P es igual a:

$$P = Np = Nqd \quad (2.2)$$

La separación d entre los centros de carga eléctrica del átomo o molécula será mayor cuando el campo eléctrico aplicado sea más intenso. Por lo que es de esperar que la polarización P de la sustancia aumente con la magnitud del campo eléctrico aplicado.

A nivel macroscópico el efecto de la polarización de la materia lo podemos percibir como la aparición de una densidad de carga eléctrica superficial neta distinta de cero en la superficie del dieléctrico, como puede verse en la Figura 2.3 si asumimos que esta densidad de carga superficial, o polarización P , es directamente proporcional al campo eléctrico aplicado, podemos escribir la siguiente relación:

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (2.3)$$

Donde χ es la susceptibilidad eléctrica que también se relaciona con la constante dieléctrica como $\varepsilon_r = 1 + \chi$. La constante o susceptibilidad dieléctrica es un valor constante y varía de un material a otro. Si el campo eléctrico aplicado es variable en el tiempo, como en el caso del campo eléctrico de una onda de electromagnética, la susceptibilidad y constante dieléctrica dependerá de la frecuencia del campo eléctrico, y por tanto de la longitud de onda de la luz. Esta relación lineal entre el vector polarización y el campo eléctrico permite describir una gran variedad de fenómenos ópticos, y hacen parte de lo que se denomina óptica lineal.

La constante dieléctrica es en general una cantidad compleja. Las propiedades ópticas de los materiales son descritas por la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica ε_r que a su vez es derivada de la polarización del medio y relacionada con el desplazamiento de flujo D .

$$D = \varepsilon_0 E + P \quad (2.4)$$

$$\varepsilon_0 \varepsilon_r E \quad (2.5)$$

En la óptica no-lineal se puede considerar que la relación entre la polarización y el campo eléctrico es más general. Cuando una onda electromagnética con alta intensidad incide sobre un medio la polarización se comporta de manera no-lineal y se divide [6]:

$$P^{no\ linear} = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} \quad (2.6)$$

Aquí $P^{(n)}$ es el número de orden de la polarización no-lineal. Si sustituimos la relación 2.3, la relación entre el valor del campo eléctrico incidente, la polarización no-lineal queda expresada de esta forma [6]:

$$P^{no\ linear} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3) \quad (2.7)$$

$$P^{(1)} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E$$

$$P^{(2)} = \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2$$

$$P^{(3)} = \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3$$

Con esto la relación entre la constante dieléctrica y la susceptibilidad eléctrica también se puede escribir en términos no-lineales quedando de la siguiente forma [6]:

$$\varepsilon_r^{no\ lineal} = 1 + \chi^{no\ lineal} \quad (2.8)$$

$$= 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(2)}\varepsilon + \chi^{(3)}\varepsilon + \dots \quad (2.9)$$

Cada uno de estos términos corresponde a efectos no-lineales de primer, segundo y tercer orden y dependen directamente de la potencia óptica. Es decir, se puede observar cómo al aumentar el campo eléctrico o la irradiancia (potencia/unidad de área) se van presentando estos efectos no-lineales [6]. Un ejemplo en el que se pueden observar estas propiedades ópticas es en la absorción óptica y el índice de refracción de un medio, en la óptica lineal son constantes cuando la luz que incide sobre ellos es de baja intensidad. Sin embargo, a altas intensidades o irradiancias tanto la absorción óptica como el índice de refracción del medio pueden cambiar. En este último caso decimos que estamos en un régimen no-lineal para la interacción luz-materia.

2.1 Reflexión, refracción y transmisión.

Las propiedades ópticas básicas de reflexión, refracción y transmisión pueden explicarse con ayuda de la óptica geométrica ya que proporciona herramientas conceptuales y matemáticas para entender y predecir el comportamiento de la luz en estos términos, lo que permite modelar y explicar una amplia gama de fenómenos ópticos en la naturaleza y en aplicaciones tecnológicas.

La reflexión se refiere al cambio de dirección de los rayos de luz en un medio después de incidir sobre la superficie de un medio distinto [1]. Cuando ocurre este fenómeno la frecuencia y longitud de onda no cambian si no que permanecen constantes. Existen 2 tipos de reflexión las cuales son especular y difusa. La primera sucede cuando luz incide en una superficie lisa y uniforme provocando que se proyecte el reflejo en una sola dirección como se presenta en la Figura 2.4 a). En la reflexión difusa ocurre de manera contraria, es decir sucede cuando la luz incide en una superficie más o menos rugosa de tal manera que los rayos reflejados saldrán en diferentes direcciones como se observa en la Figura 2.4 b) [1].

Por el contrario, cuando hablamos de transmisión, se hace referencia a la relación entre la cantidad de luz incidida y el total de luz transmitida después de atravesar alguna muestra, es decir a la capacidad de un material para permitir que la luz lo atraviese sin absorción significativa o cambio en la dirección de la propagación [2].

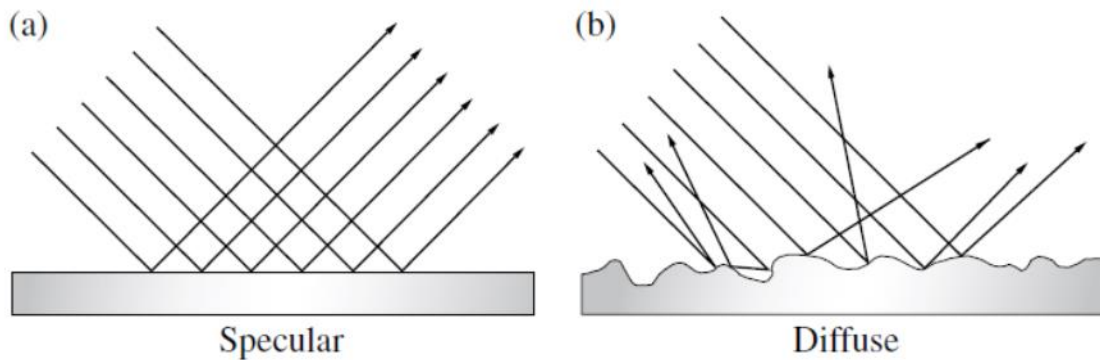


Figura 2.4. Esquemas de los rayos de luz en reflexión especular y reflexión difusa [1].

Finalmente, la refracción se da cuando la luz se propaga de un medio a otro diferente y produce un doblamiento, es decir un cambio de dirección en la propagación de la luz debido a que la velocidad de la luz es diferente en cada medio y está relacionada con la densidad del material. El modelo que explica este fenómeno es conocido como la ley de Snell [7].

$$n_1 \text{sen}\theta_1 = n_2 \text{sen}\theta_2 \quad (2.10)$$

Donde n_1 es el índice de refracción del medio 1, $\text{sen}\theta_1$ es el seno del ángulo de incidencia, n_2 es el índice de refracción del medio 2 y $\text{sen}\theta_2$ es el ángulo del rayo refractado [8]. En la Figura 2.5 se observa un esquema representando la ley.

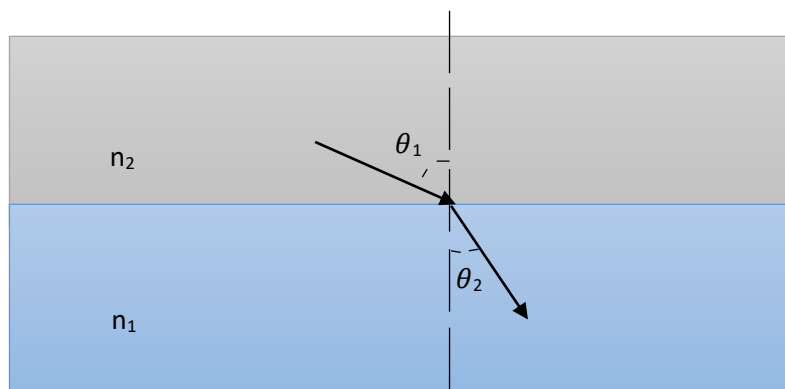


Figura 2.5. Representación esquemática de la ley de Snell.

El índice de refracción de un medio se define como:

$$n = c/v \quad (2.11)$$

donde c es la velocidad de la luz y v es la velocidad de la luz en el medio. Si usamos esta definición en las ecuaciones de Maxwell se obtiene que $n = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$ donde ϵ_r es la constante dieléctrica o permitividad relativa del material y μ_r es la permeabilidad magnética. Si la sustancia no es magnética $\mu_r = 1$ y por lo tanto nos queda $n = \sqrt{\epsilon_r}$. Esta expresión es importante porque relaciona las propiedades dieléctricas y ópticas de un material. En general el índice de refracción puede asumirse como una función compleja que está relacionada con la constante dieléctrica compleja de tal manera que tenemos:

$$\hat{n} = n + i\kappa \quad (2.12)$$

Donde \hat{n} es el índice de refracción complejo, n la parte real y κ la parte imaginaria siendo κ el coeficiente de extinción, el cual está directamente relacionado con el coeficiente de absorción, α [2].

2.2 Absorción óptica

La absorbancia es una medida de cuanta radiación es absorbida en una muestra ya sea sólida, líquida o gaseosa (en este trabajo se analizan muestras solidas), cuando es irradiada con un haz de luz, la intensidad se atenúa debido a la absorción, reflexión o dispersión dependiendo de la composición y la concentración de los elementos [2]. Si la frecuencia del haz es resonante con una transición de estado de los átomos del sólido, se genera una emisión con una frecuencia inferior, absorbiendo cierta cantidad de radiación y perdiéndose en procesos no radiativos (calor) [2,10]. De manera analítica se puede expresar la atenuación de un haz de luz al atravesar un medio de la siguiente manera:

$$dI = -\alpha_0 I dL \quad (2.13)$$

donde I es la intensidad de la luz, L la distancia que recorre el haz dentro del medio y α_0 representa la cantidad de atenuación debida a la constitución del material. Cuando se lleva a cabo la integral de esta ecuación se obtiene:

$$I = I_0 e^{-\alpha_0 L} \quad (2.14)$$

Con esta expresión podemos conocer la intensidad final del haz con respecto a la intensidad inicial I_0 , a esto se le conoce como ley de Lambert–Beer o coeficiente de absorción y sus unidades son en m^{-1} [11]. Sin embargo, también está relacionado con la transmisividad de un medio y la reflectancia R , en algunos casos es posible despreciar la absorción de materiales traslucidos por lo que el coeficiente de transmisión T queda representado como $R + T = 1$, así mismo al tomar en cuenta el coeficiente de absorción esta relación queda de la siguiente manera:

$$T = (1 - R_1)e^{-\alpha l}(1 - R_2) \quad (2.15)$$

Donde R_1 y R_2 es la reflectancia de la superficie de la parte de enfrente y atrás del material. En términos generales el primer y tercer término hacen referencia a la transmisión cuando un haz de luz es incidido sobre un material y el término intermedio es la decreciente intensidad debido a la absorción según la ley de Lambert–Beer. Sin embargo, cuando es un material homogéneo se puede escribir el coeficiente así [2,10]:

$$T = (1 - R)^2 e^{-\alpha_0 l} \quad (2.16)$$

Si la reflexión es muy pequeña, como es el caso de las muestras de sílice usadas en este trabajo, podemos tomar $R \sim 0$. Otra manera de escribir la absorción óptica de un medio es en términos de densidad óptica, así mismo es llamada absorbancia y esta expresada así:

$$O.D. = \text{Log}_{10}\left(\frac{I(I)}{I_0}\right) \quad (2.17)$$

Y en términos del coeficiente de absorción se escribe:

$$O.D. = \left(\frac{\alpha_0 l}{\text{Log}_{10}}\right) = 0.434\alpha_0 l \quad (2.18)$$

Otro dato importante es que la densidad óptica puede relacionarse con la absorbancia y la transmitancia. En los materiales translucidos la reflexión es despreciable a incidencia normal, es decir $R \sim 0$, de tal manera que obtenemos $A + T = 1$. Debido a esto la transmitancia se define como (12):

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.19)$$

Y la absorbancia como:

$$A = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (2.20)$$

Por tanto, en términos de la densidad óptica:

$$T = 10^{-O.D.} \quad (2.21)$$

$$A = 1 - 10^{-O.D.} \quad (2.22)$$

Para bajas densidades ópticas, la absorbancia es aproximadamente igual a la densidad óptica:

$$A = 1 - 10^{-O.D.} \approx 1 - (1 - O.D.) \quad (2.23)$$

$$A \sim O.D.$$

2.3 Luminiscencia

La luminiscencia es, de alguna manera el proceso contrario a la absorción. En un sistema atómico simple, ocurre cuando el electrón de un átomo absorbe un fotón provocando que este cambie a un estado excitado. Cuando el electrón regresa al estado fundamental el átomo reemite un fotón, pero con menor energía, sin embargo, como ya se ha mencionado no todos los procesos de emisión son radiativos, es decir, la energía es liberada en forma de un fonón (energía térmica), induciendo un calentamiento del material. En la Figura 2.6 se observa una representación del sistema. Este diagrama es conocido como

diagrama de Jablonski y a menudo son utilizados para representar lo que sucede en el proceso de absorción y emisión óptica. Un ejemplo típico de este tipo de diagrama se observa en la Figura 2.7, en él los estados electrónicos están representados con S1, S2, y S3, además de varios niveles de energía vibratoria definidos por 0, 1 y 2, además de que están representados los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia [2,12-14].

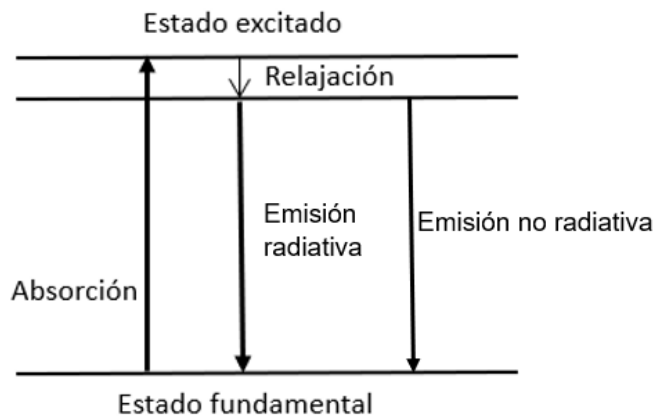


Figura 2.6. Proceso de luminiscencia en un átomo.

La luminiscencia se divide en 2 fenómenos distintos conocidos como fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la naturaleza del estado excitado. Cuando ocurre la fluorescencia las tasas de emisión suelen ser de 10^8 s^{-1} , de modo que presenta una vida útil típica cercana a los 10 ns, la cual es el tiempo promedio entre la excitación de un átomo y su regreso al estado fundamental. Por otro lado, en la fosforescencia las transiciones al estado fundamental están prohibidas y las tasas de emisión son lentas ($10^3 \text{ a } 10^0 \text{ s}^{-1}$), por lo que los tiempos de vida suelen ser de milisegundos a segundos [13,14].

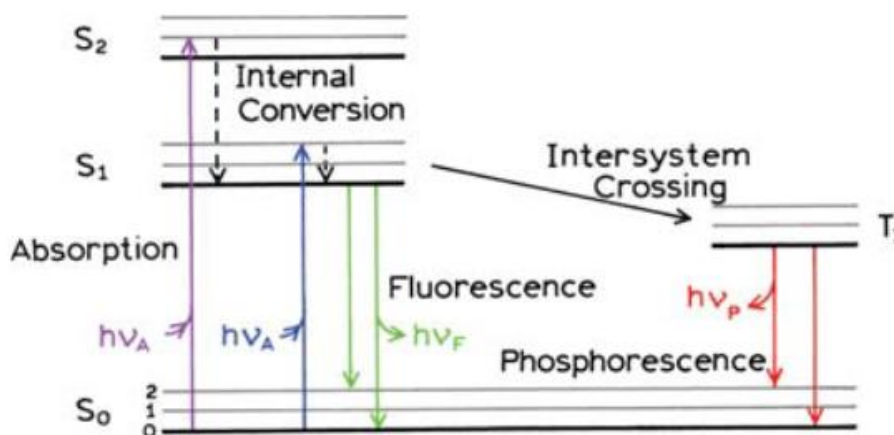


Fig. 2.7. Diagrama típico de Jablonski [13].

Sin embargo, la absorción de luz no es la única manera de excitar un sistema [12]. De manera que la luminiscencia es la emisión de luz de un sistema que está excitado por alguna forma de energía. En la tabla 2 se mencionan los diferentes tipos de luminiscencia que existen destacando que en este trabajo se utilizó la fotoluminiscencia.

Nombre	Mecanismo de excitación
Fotoluminiscencia	Luz
Catodoluminiscencia	Electrones
Radioluminiscencia	Rayos X, γ, α o β
Termoluminiscencia	Calor
Triboluminiscencia	Energía mecánica
Sonoluminiscencia	Ondas de sonido en líquidos
Quimioluminiscencia	Reacciones químicas

Tabla 2. Tipos de luminiscencia y sus mecanismos de excitación [12].

2.4 Dispersión (esparcimiento)

Un ejemplo de esta propiedad es el color azul en el cielo o rojo en el atardecer. Ambos colores se manifiestan debido a la dispersión de los rayos del sol que inciden en las moléculas de la atmosfera. A este proceso se le denomina dispersión elástica, pero también existe la dispersión inelástica. La primera ocurre cuando los fotones dispersados cuentan con la misma energía que los incidentes. El segundo tipo fue demostrado por el científico C. V. Raman en 1928, utilizando las investigaciones de A. Smekal en 1923. Aquí los fotones dispersados pueden salir con mayor o menor energía que el fotón incidente (lo que se conoce como transiciones Stokes o anti Stokes) [15].

La dispersión de Rayleigh ocurre en una nanopartícula esférica hecha de un material dieléctrico no absorbente cuyo diámetro es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente siendo el esparcimiento Rayleigh proporcional a la cuarta potencia de la frecuencia de la radiación incidente, razón por la cual el esparcimiento es mayor a menores longitudes de onda [16,17].

El otro caso es conocido como la teoría de dispersión Mie, en ella se describen estos fenómenos cuando se presentan en partículas metálicas esféricas de cualquier tamaño.

Cuando una onda electromagnética incide sobre la NP metálica el campo eléctrico de la onda puede ejercer una fuerza eléctrica sobre los electrones de conducción. Los electrones en movimiento colisionan con los iones de la red cristalina y parte de la energía absorbida de la onda electromagnética es transformado en vibraciones de la red cristalina de la NP, lo que se traduce en un aumento de su temperatura. A este proceso se le denomina “absorción” de

la NP. Por otro lado, el movimiento oscilatorio de los electrones de conducción mientras estén siendo irradiados por la onda electromagnética, produce a su vez radiación electromagnética de la misma frecuencia de la onda incidente. Esta radiación producida por electrones en movimiento oscilatorio es lo que se conoce como “dispersión” o esparcimiento de la NP. Entonces, los electrones oscilantes radian a su vez ondas electromagnéticas de la misma frecuencia de la luz incidente, pero en todas direcciones, similar a la radiación de un dipolo eléctrico. En la Figura 2.8 se puede observar este fenómeno.

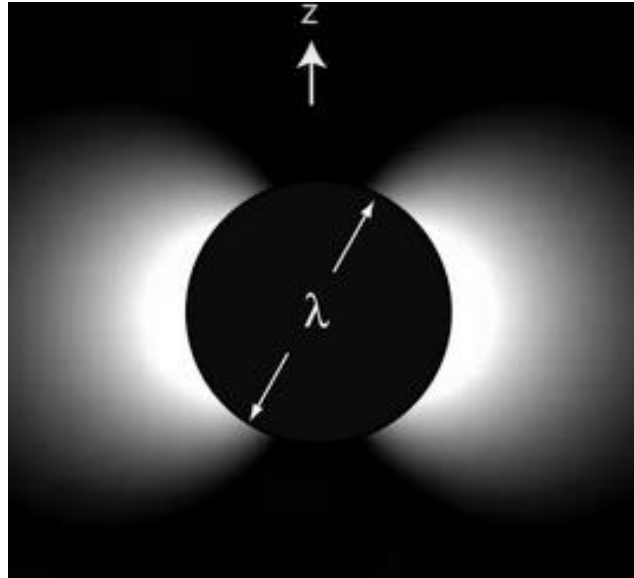


Fig. 2.8. Radiación de un dipolo eléctrico [20].

A la suma de los procesos de absorción y dispersión en la NP se le denomina “eficiencia de extinción” y está dado de la siguiente manera [18]:

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (2.24)$$

Siendo σ_{ext} , σ_{abs} , y σ_{sca} la eficiencia de extinción, absorción y dispersión respectivamente.

En la teoría Mie la eficiencia de extinción en partículas esféricas es calculada a través de la integración del vector de Poynting a partir del campo eléctrico completo asociado con dipolos oscilantes. Las propiedades de extinción se obtienen a partir de una serie de oscilaciones multipolares con condiciones de contorno específicas. La eficiencia de extinción y la eficiencia de dispersión de partículas esféricas con tamaños arbitrarios vienen dadas por:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{(\kappa)^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2i + 1) \text{Re}(a_i + b_i) \quad (2.25)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{(\kappa)^2} \sum_{i=1}^{\infty} (2j + 1) \text{Re}(|a_i|^2 + |b_i|^2) \quad (2.26)$$

Donde κ es el vector de onda incidente, $i = 1, 2, 3 \dots$ Dependerá según los modos de resonancia multipolar y a_i, b_i son llamados los coeficientes de dispersión Mie los cuales nos permiten modelar la absorción óptica de las NPs metálicas plasmónicas [19].

2.5 Absorción óptica no-lineal

La absorción óptica no-lineal está definida en términos del coeficiente de absorción lineal α_0 y la intensidad I de la luz incidente.

La absorción óptica no-lineal es un fenómeno no-lineal de tercer orden que puede ocurrir cuando un rayo láser de alta irradiancia interactúa con la materia. Esta absorción óptica no puede ser descrita con la ley de Lambert-Beer, puesto que el valor de la transmitancia del material depende también de la irradiancia del haz incidente. El coeficiente de absorción no-lineal efectivo del material puede expresarse en función de la irradiancia [21-23]:

$$\alpha = \alpha_0 + \beta I \quad (2.27)$$

donde α_0 es el coeficiente de absorción lineal, β es el coeficiente de absorción no-lineal de tercer orden e I la irradiancia. El coeficiente de β depende de la parte imaginaria de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden, $\text{Im}[\chi^{(3)}]$ [21-23]:

$$\beta = \frac{4\pi}{\lambda \epsilon_0 n_0^2 c} \text{Im}[\chi^{(3)}] \quad (2.28)$$

Cuando β se acerca mucho a 0 el término βI de la ecuación 2.27 es insignificante y esto ocurre en la mayoría de los materiales y con láseres a bajas irradiancias. Este tipo de absorción puede manifestarse mediante dos mecanismos, absorción multifotónica y saturada. El valor coeficiente de absorción no-lineal define el mecanismo de cada material si es positivo se define un comportamiento multifotónico y si es negativo se presenta la absorción saturada debido a que el coeficiente se relaciona directamente con los resultados

obtenidos, es decir, si se presenta una mayor o menor absorbancia del material [21-23].

Imaginemos que un sistema de átomos es irradiado con radiación electromagnética intensa. Ahora suponiendo que los fotones absorbidos por sus niveles energéticos de menor energía son demasiados, esto induciría a que toda la especie absorbente se excite al nivel superior con un rendimiento cuántico unitario, dejando el nivel inferior momentáneamente vacío. Si después de esto vuelven a llegar radiación, no habría partículas para absorberlo llevándonos a un caso de transparencia inducida y por lo tanto el material que era opaco con una intensidad baja de fotones se vuelve transparente debido a que se le incide una cantidad superior, de tal manera que cuando la transmitancia aumenta con la intensidad incidente se conoce como absorción saturable, producida por una disminución en la absorción de la muestra en función de la irradiancia incidente [21-23].

Por otro lado, el proceso de absorción multifotónica es un proceso en el cual 2 o 3 fotones de la misma energía interactúan simultáneamente con el sistema de niveles de energía de un átomo ocasionando que entre en un estado excitado. Esto puede ocurrir cuando dos o más fotones altamente coherentes coinciden en espacio y tiempo y pueden ser absorbidos simultáneamente por el material. La energía total de los fotones le permite a los átomos o moléculas del material realizar transiciones ópticas a estados excitados de mayor energía aumentando así la absorción de la muestra. Este proceso de absorción multifotónica ocurre a altas irradiancia y se manifiesta como una disminución de la transmitancia de la muestra a medida que incrementamos la irradiancia del haz incidente sobre el material. A este fenómeno se le conoce también como absorción inducida. En la Figura 2.9 se muestra el diagrama esquemático de este mecanismo [21-23].

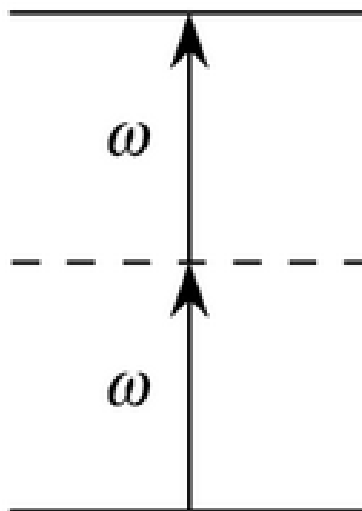


Figura 2.9. Absorción multifotónica, un átomo hace una transición de su estado fundamental a un estado excitado mediante la absorción simultánea de dos fotones [22].

2.6 Efecto Kerr óptico

El efecto Kerr es una propiedad óptica no-lineal de tercer orden que consiste en el cambio del índice de refracción de un medio (en algunos casos llamado medio Kerr), inducido directamente por el campo eléctrico de una onda electromagnética de alta intensidad. La magnitud del cambio del índice de refracción es proporcional al cuadrado de la intensidad del campo eléctrico de la luz $\Delta n \propto |E|^2 \propto I$ [6,18].

Si se tiene un haz de luz de alta intensidad propagándose en un medio, el efecto Kerr óptico provoca un cambio en el índice de refracción Δn , produciendo un cambio de fase de la luz descrito por:

$$\Delta\phi = k_0\Delta nL = \frac{2\pi L}{\lambda_0} \Delta n \quad (2.29)$$

Donde L es la distancia de propagación de la luz y λ_0, k_0 es la longitud y el vector de onda de la propagación de la luz en el vacío. Esta expresión nos dice que la fase de la luz puede ser modulada a través del cambio del índice de refracción de manera proporcional. Existen dos maneras de medir este efecto no-lineal de tercer orden, el primero es llamado efecto Kerr óptico de modulación de fase propia y el segundo el cual es utilizado en este trabajo es nombrado efecto Kerr óptico de modulación de fase cruzada [6].

El efecto Kerr óptico de modulación de fase propia ocurre cuando el medio es irradiado con una onda electromagnética de alta potencia y depende de su propia intensidad lumínica para generar el efecto, también llamado efecto Kerr óptico de modulación de fase automática (*Self Phase Modulation SPM*) [6,18]. Cuando esto ocurre el índice de refracción final del medio está definido por:

$$n = n_0 + n_2I \quad (2.30)$$

Siendo n_2 el coeficiente de refracción no lineal, n_0 el índice de refracción lineal e I la irradiancia. Si sustituimos esto en la ecuación de cambio de fase de luz obtenemos:

$$\Delta\phi = k_0\Delta nL = \frac{2\pi L}{\lambda_0} \Delta n = \frac{2\pi Ln_2}{\lambda_0} I \quad (2.31)$$

En esta última expresión podemos observar de manera más clara que la modulación de fase depende directamente de la potencia de la onda electromagnética.

El otro método es el efecto Kerr óptico de modulación de fase cruzada (*Phase Modulation XPM*), aquí se utilizan 2 haces de luz, uno de alta potencia llamado haz de bombeo y otro con menor energía denominado haz de referencia. Cuando estas señales entran a un medio se genera el cambio en el índice de refracción y así mismo la modulación de fase de la luz, además también se le conoce como efecto Kerr óptico de acción mutua. En la Figura 2.10 se observan un esquema de ambos procesos (SPM y XPM) [6,18,24].

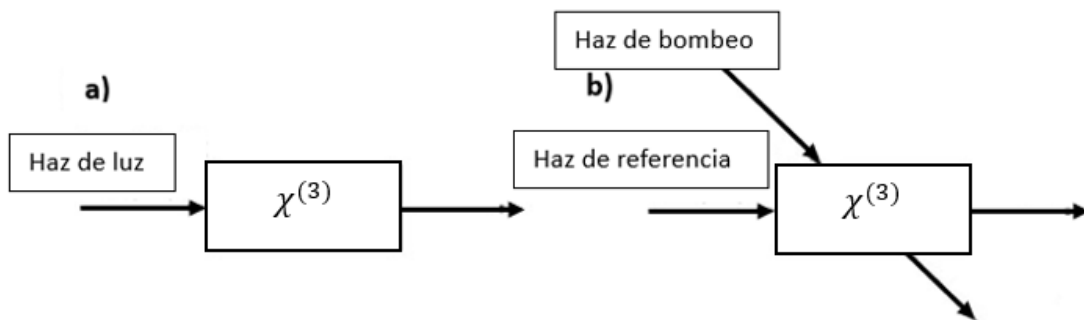


Figura 2.10. Diagramas esquemáticos de los métodos de medición del efecto Kerr óptico: a) efecto Kerr óptico SPM; b) Efecto Kerr óptico XPM [6].

En el efecto Kerr XPM el cambio del índice de refracción del medio es proporcional a la intensidad de la luz de bombeo y al coeficiente de refracción no-lineal el cual es proporcional a la parte real de la susceptibilidad de tercer orden. De tal manera que el cambio del índice de refracción en el sistema internacional de unidades se expresa de la siguiente manera [27]:

$$n_2 = \frac{3Re[\chi^{(3)}]}{4\epsilon_0 n_0^2 c} \quad (2.32)$$

La medición del efecto Kerr usando la modulación de fase cruzada también se conoce también como el experimento de compuerta Kerr (*Óptica Kerr Gate, OKG*) y la transmitancia será denominada como transmitancia Kerr [25].

La transmitancia Kerr del haz de prueba a través del analizador estará dada por [26]:

$$T_k = T_o \text{sen}^2(2\theta) \text{sen}^2(\Delta\phi/2) \quad (2.33)$$

Siendo θ el ángulo del vector polarización entre el haz de prueba y el de bombeo, T_o es la máxima transmitancia posible del haz de prueba, y $\Delta\phi$ es el cambio de fase antes ya mencionado inducido por la birrefringencia no-lineal dado por la siguiente ecuación [25]:

$$\Delta\phi = \frac{2\pi n_2 L_{eff} I_{pump}}{\lambda} \quad (2.34)$$

Siendo n_2 el índice de refracción no-lineal, I_{pump} es la irradiancia del haz de bombeo λ la longitud de onda incidente y L_{eff} es la longitud efectiva del medio, el cual está dado por la siguiente expresión:

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{(-\alpha_0 L)}}{\alpha_0} \quad (2.35)$$

En esta ecuación α_0 es el coeficiente de absorción lineal y L el espesor de la muestra.

Al realizar esta medición, si el haz de bombeo no incide sobre la muestra la irradiancia de bombeo es 0 siendo el cambio de fase también 0 ($\Delta\phi = 0$), y por lo tanto la transmitancia Kerr nula ($T_k=0$), es decir, no habría señal Kerr en el detector. En el momento en que se incide el haz de bombeo se genera un cambio de fase constante de tal manera que se obtiene la señal Kerr en el detector. Cuando se hace variar el ángulo del vector polarización (θ) entre la polarización del haz de prueba y bombeo se obtiene una variación de la transmitancia Kerr de la compuerta que cambia como un seno cuadrado, siendo a 45° el valor máximo de la señal Kerr [25].

Referencias:

- [1] Hecht E. (2016). Optics, 4e. Pearson Education India.
- [2] Fox, A. M. (2001). Optical Properties of Solids. Oxford University Press, USA.
- [3] Young, H. D., A, F. R., Sears, F. W., Ford, A. L., Zemansky, M. W., & Leal, R. G. (2009). Física universitaria con física moderna 12ED. Volumen II.
- [4] Revista digital UNAM, ¿Sabías que? vol 3, num 3 <https://www.revista.unam.mx/vol.3/num3/sabias1/ondular.htm>
- [5] Alonso, M., & Finn, E. J. (1998). *Física: Campos y ondas*.
- [6] Li, C. (2016). Nonlinear optics: Principles and Applications. Springer.
- [7] Atienza, M. F. (2013). *Optica geométrica: la óptica sin ondas*. Universitat Oberta de Catalunya. <https://www.guao.org/sites/default/files/biblioteca/%C3%93ptica%20geom%C3%A9trica.%20La%20%C3%B3ptica%20sin%20ondas.pdf>
- [8] Gómez-Fierro, W. A. (2019). Demostración experimental de la reflexión de la luz. Entornos, 41-48. <https://doi.org/10.25054/01247905.3033>
- [9] García, R. D. (2018). Instrumentos que revolucionaron la química: la historia del espectrofotómetro. Avances En Química, 13(3), 79-82. <http://epublica.saber.ula.ve/index.php/avancesenquimica/article/download/13985/21921925063>
- [10] Pedrotti, F. L., Pedrotti, L. M., & Pedrotti, L. S. (2017). Introduction to Optics. Cambridge University Press
- [11] Kasap, S., & Capper, P. (2017). Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer
- [12] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. John Wiley & Sons.
- [13] Lakowicz, J. R. (2006). Principles of Fluorescence Spectroscopy. En Springer eBooks. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-46312-4>
- [14] Kittel, C. (1995). Introducción a la física del estado sólido. Reverte.
- [15] Vidal Salgado L, Vargas C. (2014). Medición de la absorbancia óptica de soluciones acuosas mediante la instrumentación virtual y el control Scientia Et Technica, vol. 19, núm. 1, pp. 49-53
- [16] Young, D., Garza, M., Cantú, M. & Pérez, P. (2013). Factores de eficiencia definidos por dispersión de Mie ante partículas y factores ambientales, Revista Mexicana de Física, vol. 59, núm., pp. 69-76
- [17] Maier, S. A. (2007b). Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer Science & Business Media.

- [18] Lorient, V., Hertz, E., Faucher, O., & Lavorel, B. (2009). Measurement of high order Kerr refractive index of major air components. *Optics Express*, 17(16), 13429. <https://doi.org/10.1364/oe.17.013429>
- [19] Li, Y. (2017a). *Plasmonic Optics: Theory and Applications*.
- [20] Novotny, L., & Hecht, B. (2012). *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press.
- [21] Bornacelli, J., Torres-Torres, C., Can-Uc, B., Rangel-Rojo, R., & Oliver, A. (2020). Plasmon coupling interactions and inhibition of nonlinear absorption in a complex system with Ag and Pt nanoparticles in silica. *Applied Optics*, 59(13), D69. <https://doi.org/10.1364/ao.383156>
- [22] Boyd, R. W. (2008). *Nonlinear optics*. Elsevier.
- [23] Murti, Y. V. G. S., & Vijayan, C. (2021). *Physics of Nonlinear Optics*. Springer Nature.
- [24] rée, C., Demircan, A., & Steinmeyer, G. (2011). Saturation of the All-Optical Kerr Effect. *Physical Review Letters*, 106(18). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.106.183902>
- [25] JOSA B. (2008), *Optic Express*, Vol. 16, No. 16, 12070.
- [26] Kanbara, H., Kobayashi, H., Kaino, T., Kurihara, T., Ooba, N., & Kubodera, K. (1994). Highly efficient ultrafast optical Kerr shutters with the use of organic nonlinear materials. *Journal Of The Optical Society Of America B*, 11(11), 2216. <https://doi.org/10.1364/josab.11.002216>

3. Métodos experimentales

3.1 Síntesis de las nanoestructuras de Au

En este trabajo se utilizó la técnica de implantación de iones y subsecuentes tratamientos térmicos para sintetizar NPs de Au y NCs de Au obteniendo un total de 8 muestras, cada una con temperatura específica en su tratamiento térmico. Se utilizó el acelerador tipo Pelletron Tandem de 3 MV 9SDH-2 de la empresa *National Electrostatic Corporation* (NEC) ubicado en el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). Se aceleraron iones de Au con una energía de 2 MeV hacia una matriz de sílice (SiO_2). A esta energía de implantación todos los iones quedan embebidos dentro de la matriz. Posteriormente la muestra fue cortada en cuatro partes iguales y cada una de ellas fue sometida a un tratamiento térmico diferente. Durante el tratamiento térmico se induce un proceso de difusión de corto alcance que permite nuclear NCs y NPs de Au embebidos en la sílice. Las condiciones específicas de la síntesis por implantación iónica se detallarán en las siguientes secciones.

3.1.1 Acelerador tipo pelletron (Implantador de iones)

El acelerador Pelletron recibe este nombre debido a que su terminal de alto voltaje se carga mediante unas cadenas formadas por barras alternadas de metal (*pellets*) y plástico. En la Figura 3.1 se muestra un diagrama del implantador.

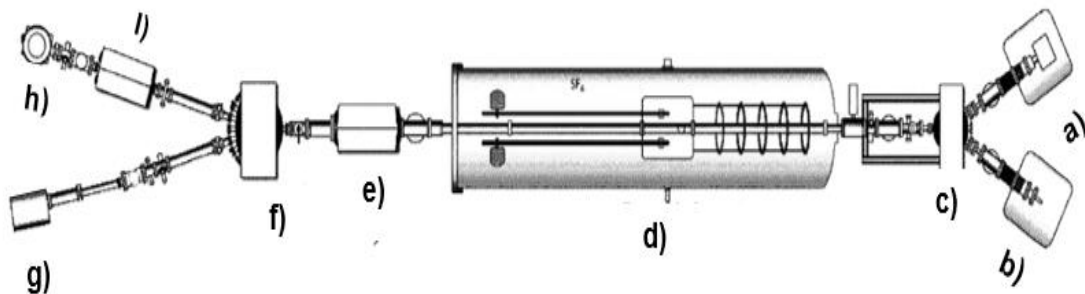


Figura 3.1. Acelerador 3MV Tandem Pelletron: a) Fuentes de iones negativos en estado gaseoso (NEC Alphatross), b) Fuente de iones negativos (SNICS), c) Electroimán Inyector, d) terminal de alto voltaje, e) y l) cuadrupolos f) electroimán selector, g) cámara de implantación, y h) cámara de análisis RBS [1].

Como se muestra en el diagrama este acelerador está equipado con dos fuentes de iones negativos. La fuente SNICS (*Source of Negative Ions by Cesium Sputtering*) que es con la que comúnmente se realizan las implantaciones y la fuente Alphasross que es utilizada para realizar caracterizaciones con la técnica nuclear RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*).

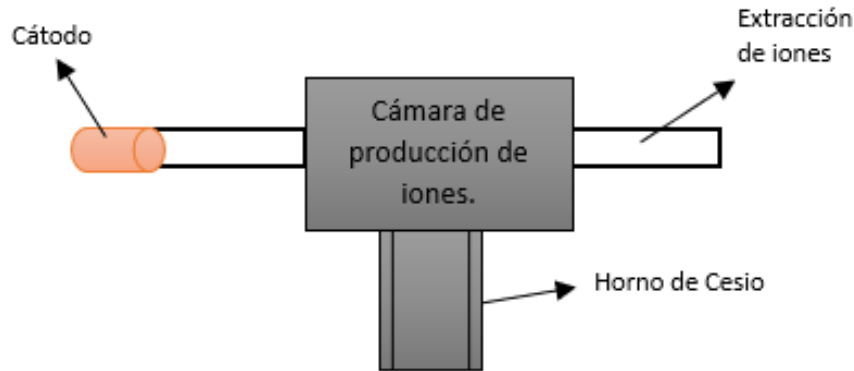


Figura 3.2. Diagrama esquemático de la fuente de iones negativos SNICS.

En la Figura 3.2 podemos observar las principales partes que conforman la fuente SNICS. Esta fuente es capaz de producir iones negativos a partir de un elemento sólido, el cual es bombardeado con un haz de iones de Cesio (Cs) produciendo una erosión del material que compone el cátodo. Una vez los átomos se encuentran en la cámara de producción de iones, estos interactúan con los vapores de Cs, produciendo un haz de iones negativos mediante la captura electrónica. Es decir, el Cs cede electrones al material que se desea reproducir. Una vez los iones se ionizan negativamente y debido a que la fuente en conjunto se encuentra a un potencial de -50 kV, los iones negativos son forzados a ir hacia la línea, donde esta encontrado el electroimán inyector, que los lleva en dirección a la terminal de alto voltaje.

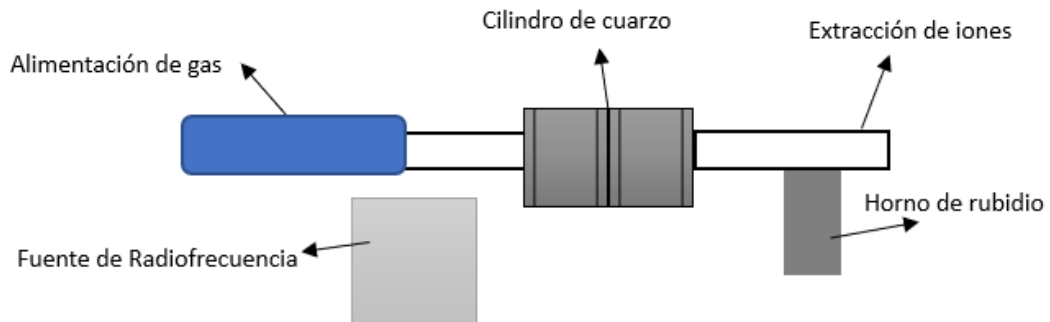


Figura 3.3. Diagrama esquemático de la fuente de iones negativos Alphasross

En la Figura 3.3 se muestra el diagrama de las partes más importantes de la fuente de Alphasross. En ella se observa un cilindro de cuarzo, al cual se le inyecta Helio (He) en estado gaseoso. El gas es ionizado positivamente debido a la fuente de radiofrecuencia para posteriormente pasar a una cámara con vapores de rubidio (Rb). Ahí interactúan los iones con el Rb ocasionando que estos se vuelvan negativos. En esta fuente el Rb es el que cede los electrones para ionizar el gas negativamente. De igual manera que la fuente SNICS, estos iones negativos se encaminan al acelerador mediante el voltaje (-50kV) y el electroimán inyector.

El electroimán genera un campo magnético que va a dirigir los iones hacia el tubo acelerador, estos pasan por un BPM (*Beam Profile Monitor*) que permite monitorear y conocer la forma del haz, una lente Einzel electrostática para focalizar el haz en las coordenadas X, Y en su plano perpendicular a la dirección y una caja de Faraday la cual permite medir la intensidad de corriente.

Después el haz llega al tubo de acelerador, aquí los iones se aceleran hasta el centro del tubo por medio de platos equipotenciales de voltaje positivo en ascenso. En el centro del tubo se encuentra la terminal de alto voltaje con la capacidad de llegar a un voltaje de hasta los 3 MV. Aquí los iones negativos pasan por una celda con gas de nitrógeno (N₂) de tal manera que al interactuar se logre una pérdida de electrones quedando cargados positivamente. De esta manera los iones son expulsados mediante una enorme fuerza de repulsión de cargas positivas, siendo acelerados hacia fuera del tubo acelerador pasando otra caja de Faraday y por un cuadrupolo que enfoca el haz hacia el electroimán selector. Este dispositivo dirige la trayectoria a cualquiera de las líneas en la que se desea realizar el trabajo. Destacando que las líneas son diferentes, por lo cual cada una consta de distintos componentes y es utilizado para diferentes procesos.

Un dato importante es que la terminal de alto voltaje y el tubo acelerador están encerrados por un tanque y este se encuentra presurizado con gas dieléctrico SF₆ (Hexafluoruro de azufre) para evitar descargas. Además, el tanque del acelerador fue diseñado de forma que la producción de radiación a su alrededor sea mínima ya que cuenta con un blindaje de plomo. Otro detalle que tiene importancia es que todo el sistema trabaja con un sistema de alto vacío (1×10^{-6} y 1×10^{-8} Torr) producido por bombas mecánicas y turbomoleculares [2]. En la Figura 3.4 se pueden observar fotografías del acelerador tipo Pelletron Tandem de 3 MV 9SDH-2 tomadas en el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM).

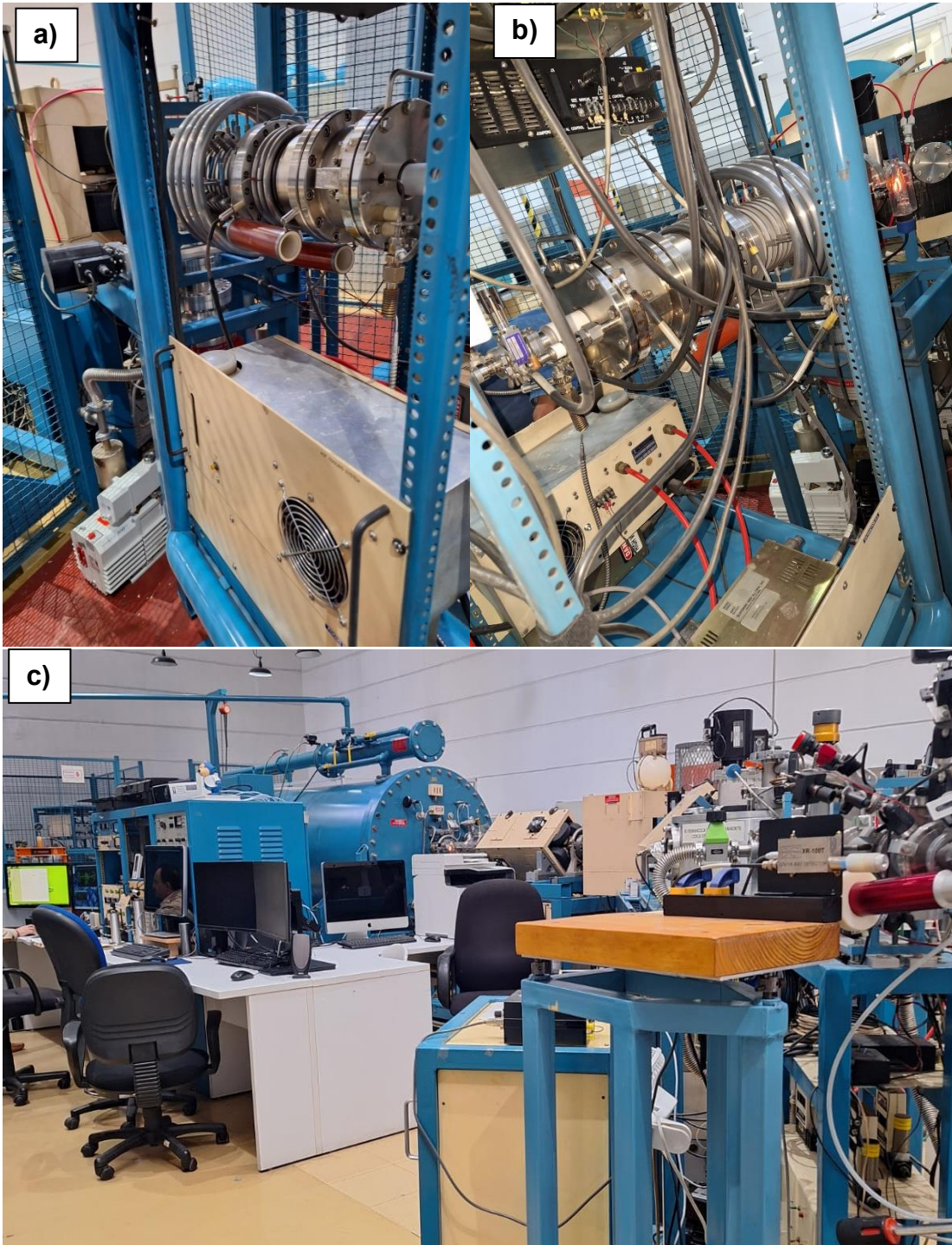


Figura 3.4. Fotografías del acelerador tipo Pelletron Tandem de 3 MV 9SDH-2 tomadas en el Instituto de Física de la UNAM (IFUNAM). a) Fuente de iones SNICS (Source of Negative Ions by Cesium Sputtering), Fuente de iones ALPHATROSS, c) Tanque acelerador y centro de control.

3.1.2 Condiciones de la síntesis

La implantación se llevó a cabo con una energía de 2 MeV, ya que con esta energía el material queda completamente implantado dentro de la matriz y se evitan daños físicos y/o químicos, con una fluencia nominal de 6×10^{16} iones/ cm^2 sobre placas de SiO_2 (Suprasil 300) amorfo de $20 \times 20 \times 1$ mm de alta pureza. Una vez llevado a cabo el proceso de implantación cada una de las muestras fue cortada en 4 partes iguales. Posteriormente se le aplicó un tratamiento térmico a diferente temperatura de manera individual para la formación de los NCs y NPs de Au. En la Figura 3.5 se muestra un esquema del producto final obtenido, es decir una matriz de sílice embebida por NCs y NPs de Au.

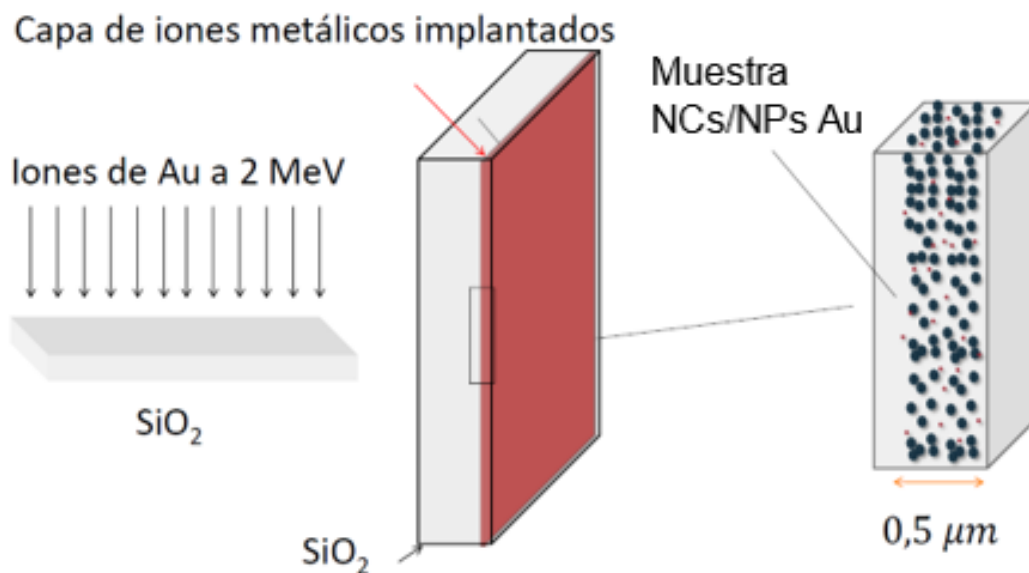


Figura 3.5. Diagrama del producto final de los nanoclústers y/o nanopartículas de Au embebidos en SiO_2 .

Este tratamiento térmico, también llamado de recocido consiste en la pasivación de defectos y en la nucleación de los iones de Au bajo una atmósfera oxidante (AO) la cual consiste de aire, o reductora (AR) la cual consiste de 50% N_2 y 50% H_2 . Este proceso se realizó 2 veces de manera que se analizaron 2 lotes de 4 muestras cada uno. La diferencia de los dos lotes de muestras está en las temperaturas de recocido para formar las nanoestructuras, y la fluencia de iones real fue determinada posteriormente con la técnica RBS. En la tabla 3 y 4 se muestran las condiciones de cada una de las muestras sintetizadas en este trabajo.

No	Temperatura (Grados centígrados)	Energía de implantación (MeV)	Atmósfera de recocido
1	500	2	Reductora (50% N_2 +50% H_2)
2	800	2	Reductora (50% N_2 +50% H_2)
3	1100	2	Reductora (50% N_2 +50% H_2)
4	1100	2	Oxidante

Tabla 3. Condiciones de la síntesis del primer lote de Nanopartículas y Nanoclusters de Au.

No	Temperatura (Grados centígrados)	Energía de implantación (MeV)	Atmósfera de recocido
1	200	2	Reductora (50% N_2 +50% H_2)
2	400	2	Reductora (50% N_2 +50% H_2)
3	600	2	Reductora (50% N_2 +50% H_2)
4	800	2	Reductora (50% N_2 +50% H_2)

Tabla 4. Condiciones de la síntesis del segundo lote de Nanopartículas y Nanoclusters de Au.

3.2 Técnicas de caracterización

3.2.1 RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*)

El acelerador tipo Pelletron Tandem de 3 MV 9SDH-2 de la empresa *National Electrostatic Corporation* (NEC) es capaz de llevar a cabo diferentes funciones a través de sus diferentes líneas de salida, entre ellas la de la cámara de implantación y la cámara de RBS. En la Figura 3.6 se observa una fotografía de la cámara abierta tomada en el Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM).

El RBS (Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford) es una técnica nuclear ampliamente utilizada para el análisis de capas cercanas a la superficie de sólidos. Se bombardea una muestra con radiación ionizante (usualmente partículas alfa, es decir, He ionizado He^{2+}) con una energía aproximada de entre 0.5 y 3 MeV. Esto produce una retrodispersión elástica de las partículas alfas a

un ángulo de dispersión fijo Θ con respecto a la dirección del haz incidente las cuales son registradas con un detector muy sensible de estado sólido. Este método determina de manera cuantitativa la composición elemental de un material y el perfilado de la profundidad de elementos individuales.



Figura 3.6. Fotografía de la cámara de RBS abierta, tomada en el laboratorio del Pelletron del Instituto de Física de la Universidad Nacional Autónoma de México (IFUNAM).

La energía medida depende de la masa M del átomo dispersor presente en la matriz y de la profundidad d a la que se encuentre. La profundidad se determina calculando las pérdidas de energías de los iones incidentes al entrar en la matriz, y además la pérdida de energía al salir de la matriz después del proceso de dispersión. Esto permite obtener el perfil de concentración de los elementos que se encuentran en la superficie y hasta distancias del orden de 1-2 micrómetros debajo de la superficie. En la Figura 3.7 se observa el montaje experimental utilizado.

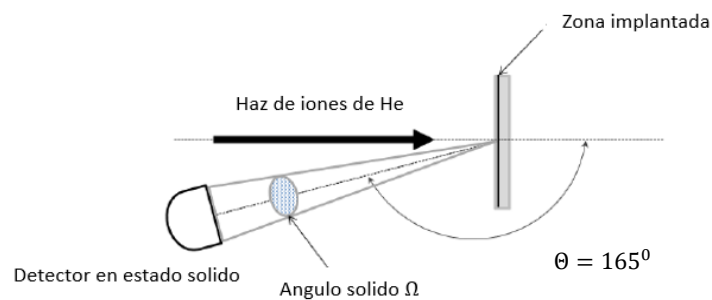


Figura 3.7. Montaje experimental usado en el análisis RBS.

Cabe mencionar que no necesita muestras de referencia, es un método no destructivo, con una excelente resolución en profundidad, alcanzando varios nanómetros, y tiene una alta sensibilidad para elementos pesados, del orden de partes por millón (ppm.) [3]. Destacando que el acelerador Tandem de 3 MV del IFUNAM alcanza a analizar con sus iones de He una profundidad de 2 μm , o incluso mayores dependiendo de la energía de las partículas alfas.

3.2.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es una técnica de gran importancia en la caracterización de nanomateriales ya que puede obtener imágenes de alta resolución de objetos nanoscópicos de hasta 1 nm y además tiene la capacidad para resolver la estructura de la materia y determinar su composición química [4].

Para la obtención de las micrografías de los NCs y NPs de Au nucleadas al interior de SiO_2 se usó la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM *Transmission Electron Microscopy*, por sus siglas en inglés). Información detallada sobre el funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión se puede encontrar en las referencias [4,5]. En este trabajo se utilizó un microscopio JEOL 2010FEG equipado con un sistema GATAN *Digital Micrograph* para la adquisición de imágenes operando a un voltaje de aceleración de 200 KV. El uso de esta técnica en este trabajo es complicado ya que para utilizarla se necesita que las muestras tengan un espesor menor a 100 nm y en nuestras muestras el espesor es de 1 mm. Por lo tanto, para ver las NPs Y NCs metálicos embebidos dentro de la matriz de sílice, se utilizaron 2 técnicas, para poder observar las NPs de Au en sílice se realizó lo siguiente. Primero se hace un devastado mecánico con lijas de agua, para reducir el espesor a un tamaño del orden de micrómetros. Finalmente, se utiliza un PIPS (*Precision Ion Polishing System*), el cual erosiona la muestra con un bombardeo de iones de Ar (energías del orden de KeV), permitiendo obtener el espesor necesario para observar la muestra con TEM.

Posteriormente para observar los NCs de Au embebidos en sílice se realizó un corte por fractura en la muestra para obtener una muestra en polvo. Primero se desbasta hasta estar en las cercanías de la zona implantada, alcanzando un espesor de entre 10 y 20 micrómetros. Se tritura la zona más delgada que contiene partículas, y posteriormente se disuelve en alcohol y se coloca en el ultrasonido. Finalmente se deposita en las rejillas para microscopio electrónico para su observación con TEM. La técnica permite encontrar algunos fragmentos de sílice muy pequeños que contengan aun encapsulados algunas nanoestructuras y que el haz de electrones del microscopio TEM puede visualizar. Las nanoestructuras se observaron usando la técnica denominada contraste Z, la cual permite obtener imágenes de NPs embebidas en matrices de sílice debido a la diferencia entre el número atómico Z de las NPs y el número atómico de los átomos que componen la matriz, Z_{Si} , y Z_{O} .

3.3 Técnicas de caracterización óptica (Espectroscopia óptica)

En este trabajo utilizamos la espectroscopia óptica para analizar absorción óptica y fotolumiscencia de las muestras sintetizadas. Los espectros nos dan información sobre la absorción óptica y la emisión de luz de las muestras a diferentes longitudes de onda en el UV y el visible. Las muestras al emitir luz por fotolumiscencia pueden adquirir un color en el visible al ser irradiadas con luz láser en el UV. En este trabajo se excitaron las muestras en el UV (355 nm) debido a que la emisión de fotolumiscencia se encuentra en el visible así que era necesario excitar las muestras con una mayor energía, es decir una menor longitud de onda. Por otra parte, a esta energía se presentan efectos no-lineales conocidos como resonantes los cuales promueven transiciones de electrones entre niveles energéticos y en la literatura no se encuentran muchos reportes sobre fenómenos ópticos no-lineales.

El color que toma la muestra depende de en qué región del espectro visible se da el pico de emisión por fotolumiscencia. El color es una percepción óptica del ojo humano, pero es posible asociar un rango de longitudes de onda para cada color. En la tabla 5 se observan los rangos espectrales (longitud de onda, frecuencia y rangos de energía de los fotones) correspondientes a cada color para una persona promedio.

<i>Color</i>	<i>λ (nm)</i>	<i>ν (Hz)($\times 10^{-14}$)</i>	<i>E (ev)</i>
Violeta	390-455	7.69-6.59	3.18-2.73
Azul	455-492	6.59-6.10	2.73-2.52
Verde	492-577	6.10-5.20	2.52-2.15
Amarillo	577-597	5.20-5.03	2.15-2.08
Naranja	597-622	5.03-4.82	2.08-1.99
Rojo	622-780	4.82-3.84	1.99-1.59

Tabla 5. Rangos espectrales de los colores asociados con una persona promedio [6].

3.3.1 Absorción óptica

Los espectros de absorción óptica son comúnmente medidos con instrumentos denominados espectrofotómetros. Estos equipos cuentan con una fuente de luz UV (usualmente una lámpara de deuterio), además de una fuente de luz que se encuentra en el rango del visible e infrarrojo (generalmente una lámpara de tungsteno), también incluye un monocromador que se utiliza para seleccionar una única frecuencia (longitud de onda) de todas las proporcionadas por la fuente de la lámpara y para escanear en un rango de frecuencia deseado; Posteriormente se encuentra un porta muestras, seguido de un detector de luz

(generalmente un fotomultiplicador para el rango UV-VIS) que mide la intensidad de cada haz monocromático después de atravesar la muestra. Finalmente cuenta con una computadora, para visualizar y registrar el espectro de absorción. En la Figura 3.8 se presentan 2 diagramas esquemáticos de un espectrofotómetro de haz único y uno de haz doble.

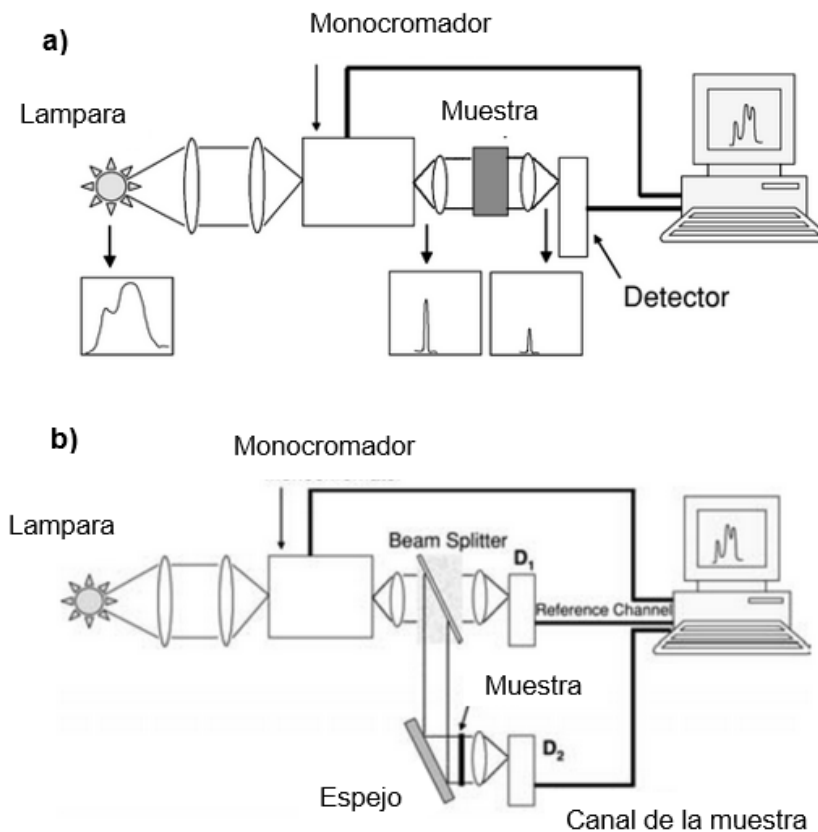


Figura 3.8. Diagramas esquemáticos de (a) un espectrofotómetro de haz único y (b) un espectrofotómetro de doble haz [6].

Para realizar las mediciones de absorción óptica del primer lote de muestras de este trabajo se utilizó un espectrofotómetro de doble haz llamado Varian Cary 5000 (*Agilent*), el cual es capaz de obtener espectros de densidad óptica desde 175 a 3300 nm, (el diagrama esquemático del Cary 5000 se puede encontrar en el sitio web de la empresa [7]). Al ser implantada nuestra matriz de SiO₂ se producen defectos de orden electrónico, los cuales tienen bandas de absorción en el ultravioleta y pueden ser medidas con esta técnica de medición. Estos defectos pueden ser pasivados anulando sus propiedades de absorción y emisión después de someter nuestra muestra a un tratamiento térmico en atmósfera reductora. Las muestras que se estudian en este trabajo presentan una banda de absorción alrededor de 400 y 550 nm. A través del espectro de

absorción óptica podemos comenzar a examinar si ocurrió la nucleación de los iones de Au en el interior de la matriz.

3.3.2 Fotoluminiscencia

Cuando se realiza un experimento de fotoluminiscencia (PL) se ilumina una muestra con luz láser a una longitud de onda específica y se mide la luz emitida a diferentes longitudes de onda. Una vez que el sistema ha sido excitado o perturbado este regresará a su estado inicial. Como se mencionó en el capítulo anterior la relajación del sistema puede ser radiativa o no radiativa y en este experimento solo es posible detectar y medir transiciones radiativas, en otras palabras, aquellas que producen radiación electromagnética. Esta técnica puede ser medida en función de distintos parámetros, por ejemplo, variando la longitud y potencia de la onda de excitación. En la Figura 3.9 mostramos el arreglo experimental típico que utilizamos para medir la fotoluminiscencia de los NCs y NPs de Au. Para la excitación de las muestras usamos el tercer armónico (355 nm) de un láser pulsado Nd: YAG con pulsos de 29 ps de duración y una frecuencia de 20 Hz (*PL2143 de EKSPLA*).

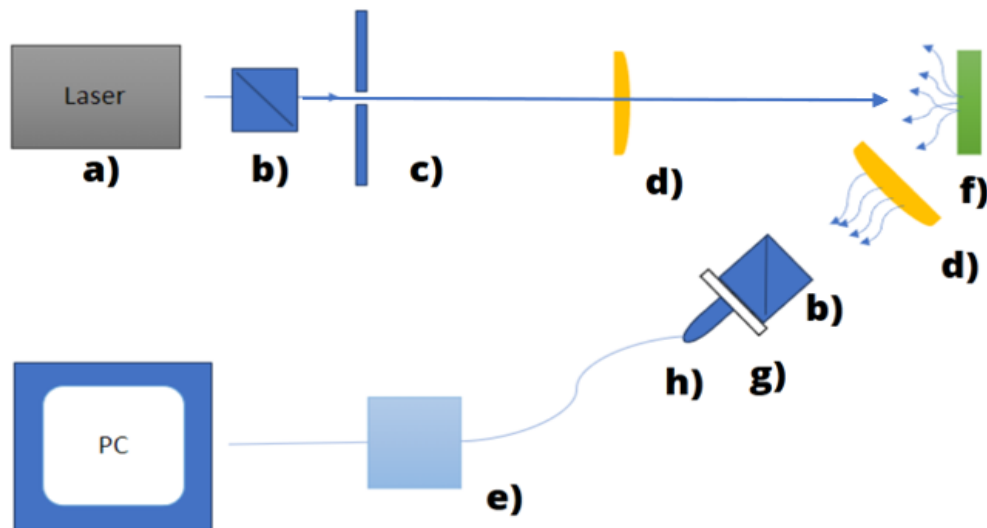


Figura 3.9. Esquema del montaje experimental usado para medir espectros de fotoluminiscencia: a) Láser, b) Polarizador c) Diafragma, d) Lentes plano convexas, e) espectrofotómetro Ocean Optic USB2000+f) muestra, g) Filtro pasa alta (utilizado para evitar el paso de la luz ultravioleta que emite el láser) y h) Portafibra óptica.

La muestra es colocada en un soporte de forma que se forme un ángulo de incidencia de aproximadamente cero grados con respecto al haz laser incidente, a esto se le conoce como incidencia normal. Esto se realiza para evitar que haya

reflexiones del láser que lleguen al detector. Para coleccionar la luz emitida por la muestra se utilizó una fibra óptica (*Ocean Optic* de $1000\ \mu\text{m}$), ubicada a un ángulo de aproximadamente 45° con respecto a la muestra. Esta fibra óptica va conectada a un espectrofotómetro *Ocean Optic USB 2000+* que va conectado a una computadora que registra las longitudes de onda emitidas por la muestra en un rango de 200-1000 nm. Adicionalmente se colocó un filtro pasa alta de 400 nm entre la muestra y la fibra óptica con la finalidad de evitar señales no deseadas incidiendo el detector (armónicos de láser, reflexiones, entre otros).

3.3.3 Transmisión no-lineal

Para medir la transmitancia no-lineal en las muestras de esta tesis usamos un arreglo de tipo *input-output* para medir la transmisión a la salida de la muestra en función de la irradiancia incidente.

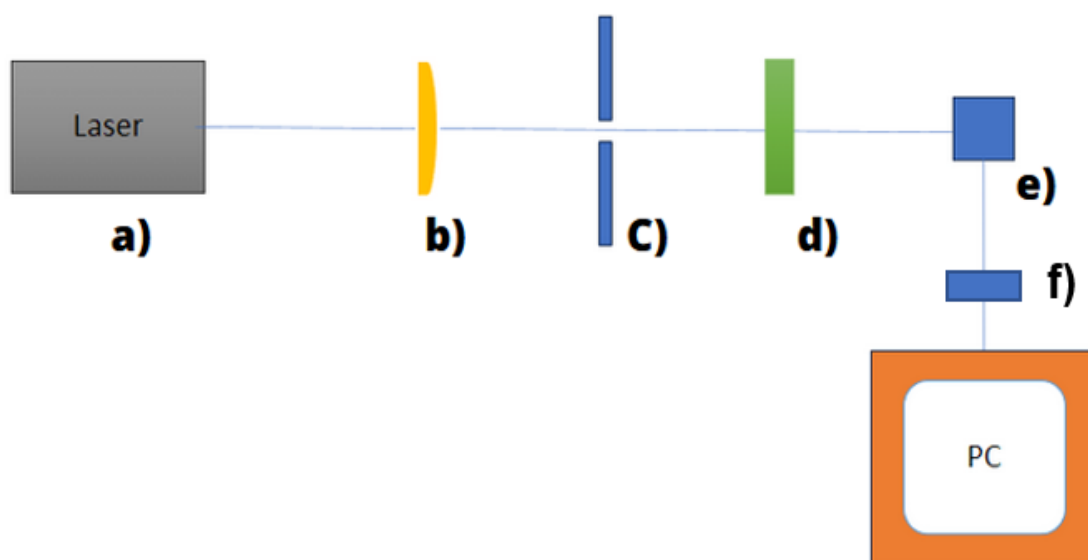


Fig. 3.10. Esquema del montaje experimental usado para medir Transmitancia no-lineal: a) Laser, b) Lente planoconvexa c) Diafragma, d) Muestra, e) Detector de energía y f) Interfaz entre el detector y el PC.

La transmisión no-lineal se midió a una longitud de onda de excitación de 355 nm del mismo láser pulsado (29 ps) usado en fotoluminiscencia (*EKSPLA PL2143*), ya que esta energía de excitación es la misma que se usó para excitar la fotoluminiscencia de las muestras. La frecuencia de repetición de pulsos para este experimento se escogió de 1Hz para minimizar efectos térmicos inducidos por la irradiación láser sobre la muestra. Las energías por pulso láser que se usaron están en el rango de $10\ \mu\text{J}$ a $1580\ \mu\text{J}$. Las mediciones se realizaron utilizando un detector de energía de pulsos (detector piroeléctrico de Newport: 818E-05-12-F, conectado con la interfaz 842-E-USB), de tal manera que se

colocaba antes y después de la muestra para medir la energía de entrada y salida del haz. En la Figura 3.10 se observa un diagrama esquemático del montaje experimental utilizado para medir la transmitancia no-lineal.

Para estimar el coeficiente de absorción no-lineal β , primero se obtiene coeficiente de absorción lineal α_0 utilizando la ecuación 2.14 encontrada en el capítulo anterior.

Y a partir de la ecuación 2.19 de ese mismo capítulo, es posible desarrollar una expresión para la transmitancia no-lineal del material en función de α_0 y β [8]:

$$T_{NL} = \frac{I(L)}{I_0} = \frac{e^{-\alpha_0 L}}{1 + \beta I_0 L_{eff}} \quad (3.1)$$

donde I_0 es la irradiancia del haz incidente, e $I(L)$ es la irradiancia a la salida del material después de recorrer una distancia L en la muestra. Por último, L_{eff} es la longitud efectiva del medio la cual está dada por la ecuación 2.35.

La ecuación para T_{NL} puede ser linealizada de tal manera que el gráfico T_{NL}^{-1} vs I , sea de una pendiente igual a:

$$m = \beta L_{eff} e^{\alpha_0 L} \quad (3.2)$$

De tal manera que podemos medir el valor del coeficiente β a partir de la pendiente del gráfico T_{NL}^{-1} vs I , el ancho de la muestra y el coeficiente de absorción lineal.

Para obtener la gráfica T_{NL}^{-1} vs I y debido a que es un láser pulsado la irradiancia es adquirida a partir de la relación:

$$I = \frac{E_0}{A t} \quad (3.3)$$

Siendo A el tamaño del área del spot del láser, t el tiempo por pulso (29 picosegundos) y E_0 es la energía por pulso del haz láser incidente.

Para medir el área del spot se utilizó un método conocido como traslación del filo de la navaja.

En la medición se utilizó un enfoque de escaneo de haz convencional, pero en lugar de diferenciar y ajustar los datos a una función gaussiana los datos se ajustaron a una aproximación analítica de la función error complementaria dando como resultado parámetros ajustados que eran consistentes con el enfoque de

diferenciación estándar, pero con una incertidumbre considerablemente menor [9]. La ecuación que se utiliza para ajustar la función error complementaria es:

$$s(x) = \frac{\mathcal{P}}{2} \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left[\frac{\sqrt{2}(x - x_0)}{w_x} \right] \right\} \quad (3.4)$$

Siendo x la posición del filo de la cuchilla de escaneo, x_0 es el centro del haz, \mathcal{P} es la potencia total contenida en el haz láser y w_x es el medio ancho deseado (radio del spot) [8]. En la Figura 3.11 se observa un ejemplo de una gráfica en la cual se lleva a cabo el ajuste de la ecuación 3.4 que nos permitió obtener el radio del spot láser usado en los experimentos de transmisión no-lineal.

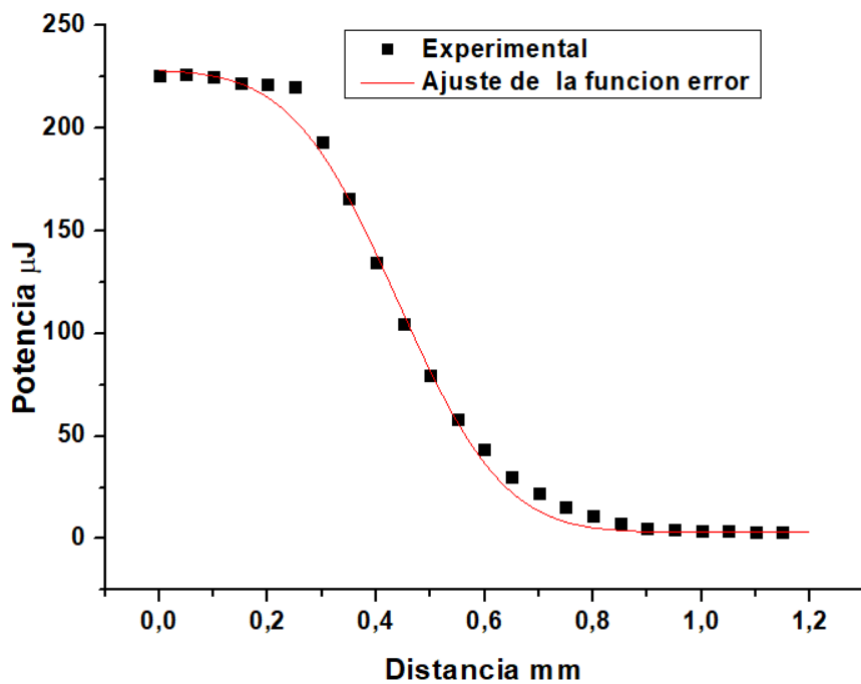


Figura 3.11. Ejemplo de datos del tamaño del spot del láser tomados para medir la transmitancia no lineal a 355 nm, utilizando el método de traslación del filo de la navaja. Las curvas discontinuas se ajustan a la función de error complementaria.

3.3.4 Efecto Kerr (compuerta Kerr)

Para medir el efecto Kerr óptico se utilizó el láser pulsado Nd: YAG con pulsos de 29 ps a una frecuencia de 1 Hz y una longitud de onda de excitación de 355 nm. En la Figura 3.12 se muestra un esquema del arreglo experimental usado en este trabajo para medir el efecto Kerr óptico en las muestras. En primer lugar, se utilizó un beam splitter para dividir el haz láser. A uno de estos haces se le

coloco un filtro de densidad neutra para reducir su intensidad y convertirlo en el haz de referencia y así dejando el otro como haz de bombeo. El Haz de bombeo pasa por una placa $\frac{\lambda}{2}$ para ir variando el ángulo entre el vector polarización del haz de prueba y el de bombeo. Este ángulo es el ángulo θ en la ecuación 2.33.

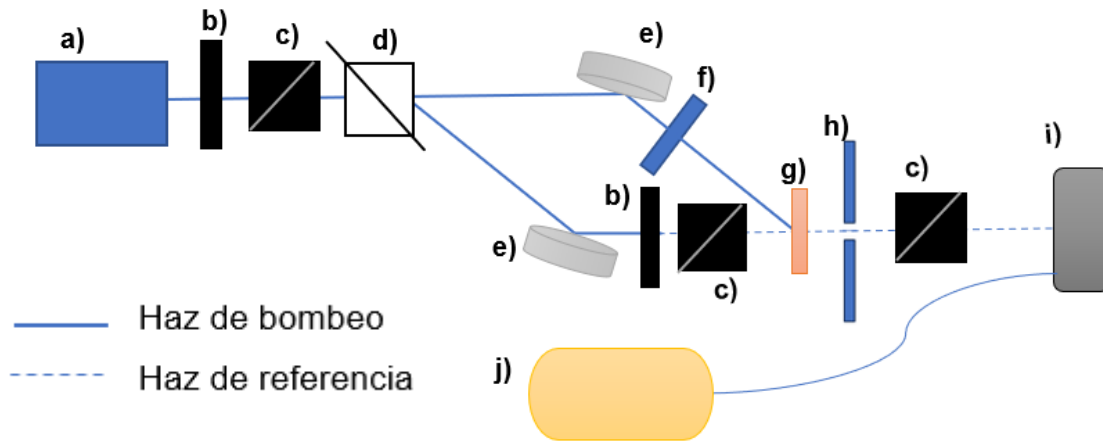


Figura 3.12. Diagrama esquemático del montaje experimental utilizado para medir efecto Kerr óptico, a) Láser, b) Filtros de densidad neutra, c) Polarizadores, d) beam splitter (divisor de haz), e) Espejos, f) Placa $\frac{\lambda}{2}$, g) Muestra, h) Diafragma, i) Detector y j) Osciloscopio.

Por otra parte, se colocaron 3 polarizadores, uno con su línea de transmisión vertical a la salida del láser para evitar fugas del a otras longitudes de onda. Un segundo polarizador también en vertical en el haz de prueba antes de incidir sobre la muestra. Y un tercer polarizador antes del detector y con su línea de transmisión de manera horizontal.

Esto dos últimos polarizadores tienen sus líneas de transmisión cruzadas, de tal manera que el haz de prueba se extingue totalmente al pasar a través de ellos, y el detector no registra ninguna señal de este haz. Sin embargo, cuando simultáneamente incide sobre la muestra el haz de bombeo, se induce una birrefringencia en la muestra por efecto Kerr a lo largo del vector polarización del haz de bombeo, de manera que ahora el haz de prueba, al pasar a través de la muestra, se desfasa y pasa de estar linealmente polarizado a elípticamente polarizado. Una porción de la energía del haz de prueba puede ahora pasar a través de los polarizadores cruzados y ser registrada por el detector. Este arreglo experimental también es denominado como compuerta Kerr (*Óptica Kerr Gate*, OKG). Los procesos que producen esta birrefringencia ópticamente inducida pueden ser principalmente polarización electrónica, orientación molecular y procesos térmicos [10].

Una vez se presenta el efecto, la señal Kerr es detectada por un detector ultrarrápido *Silicon Biased Detector DET10A* (200-1100 nm) de *Thorlabs* y mostrada en un osciloscopio *TEKTRONIX 2GB Bandwith*. Cabe destacar que el haz de bombeo no puede permanecer incidiendo la muestra debido a que tiene

una muy alta irradiancia, por lo que se evitaba que este incidiera sobre la muestra mientras no se estuviera realizando el experimento para evitar ablacionar la muestra.

Para estimar el valor del índice de refracción no-lineal (n_2), usamos un método comparativo con una muestra de referencia cuyo valor de n_2 o $\chi^{(3)}$ sea conocido. En nuestro caso usamos un pedazo de sílice virgen de alta pureza, del mismo tipo que el usado para sintetizar las muestras por implantación de iones. La sílice de alta pureza es un tipo de muestra cuya respuesta óptica no-lineal se encuentra muy bien caracterizada y es usada típicamente como material de referencia. Es importante aclarar que una sustancia que es típicamente usada como material de referencia en óptica no-lineal es el sulfuro de carbono (CS_2), sin embargo, para la longitud de onda que usamos en nuestro experimento de 355 nm, el CS_2 es un material muy absorbente, y no hay datos reportados para $\chi^{(3)}$ a esta longitud de onda en el UV [11]. Si consideramos que las variaciones de fase $\Delta\phi$ inducidas por el haz de bombeo, son muy pequeñas, entonces usando la ecuación 2.33 para un ángulo $\theta = 45^\circ$, donde la señal Kerr es máxima, podemos obtener la siguiente relación:

$$n_{2,M} = \frac{L_{eff,R}}{L_{eff,M}} \left(\frac{I_{K,M}}{I_{K,R}} \right)^{1/2} n_{2,R} \quad (3.5)$$

Donde los subíndices M y R se refieren a las correspondientes cantidades de L_{eff} , I_K y n_2 para la muestra y la referencia respectivamente.

Conociendo la relación entre n_2 y $\chi^{(3)}$ podemos escribir la siguiente relación que describe la susceptibilidad de tercer orden de la muestra [9]:

$$\chi_M^{(3)} = \frac{L_{eff,R}}{L_{eff,M}} \left(\frac{n_{0,M}}{n_{0,R}} \right)^2 \left(\frac{I_{K,M}}{I_{K,R}} \right)^{1/2} \chi_R^{(3)} \quad (3.6)$$

Con las ecuaciones 3.5 y 3.6 podemos estimar el valor de $\chi^{(3)}$ y n_2 a partir de la señal Kerr de una referencia conocida.

En el caso de nuestras muestras de estudio, es posible considerar que el índice de refracción lineal n_0 es el mismo tanto para la muestra como para la referencia, es decir, $n_{(0,M)} = n_{(0,R)}$, puesto que la concentración del material implantado es muy pequeña (menor al 2% según el análisis por RBS). Las intensidades $I_{(K,M)}$ y $I_{(K,R)}$ son la señal Kerr para $\theta = 45^\circ$ de la muestra y referencia, respectivamente. Para estimar $L_{eff,M}$ y $L_{eff,R}$ se utiliza el mismo proceso que en la transmitancia no-lineal, primero estimamos α_0 partiendo de la ecuación (2.14) y posteriormente lo usamos en la ecuación (2.35).

Referencias

- [1] BORNACELLI CAMARGO J. E. (2014). Aumento de la emisión de fotoluminiscencia de nanocristales de Si embebidos en sílice (SiO₂) usando implantación de iones metálicos (Ag, Au, Pt), (Tesis de doctorado), UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, Mexico, Mexico.
- [2] Instituto de física UNAM (2010), Acelerador de partículas Tandem Pelletron, recuperado de <https://www.fisica.unam.mx/peletron/>
- [3] Chirayil, C. J., Abraham, J., Mishra, R. K., George, S. C., & Thomas, S. (2017). Instrumental Techniques for the Characterization of Nanoparticles. En *Elsevier eBooks* (pp. 1-36). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-46139-9.00001-3>
- [4] Calderón, H. A. (2020). Microscopía electrónica de transmisión para observar átomos: principios y desarrollo. *Mundo Nano*, 13(25), 133-156. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.25.69649>
- [5] David B. Williams and C. Barry Carter, "Transmission Electron Microscopy", Plenum Press New York, 1996.
- [6] Solé, J., Bausa, L., & Jaque, D. (2005). An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids. John Wiley & Sons.
- [7] Cary 5000, Agilent Company <https://www.agilent.com/en/product/molecular-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-spectroscopy/uv-vis-uv-vis-nir-systems>
- [8] Bornacelli, J., Torres-Torres, C., Crespo-Sosa, A., Reyes-Esqueda, J. A., & Oliver, A. (2024). Plasmon Enhanced Multi-Photon Excited Photoluminescence of Au, Ag, and Pt Nanoclusters. *Nanotechnology*, 35(17), 175705. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ad2233>
- [9] Veshapidze, G., Trachy, M. L., Shah, M. H., & DePaola, B. D. (2006). Reducing the uncertainty in laser beam size measurement with a scanning edge method. *Applied Optics*, 45(32), 8197. <https://doi.org/10.1364/ao.45.008197>
- [10] Boyd, R. W. (2008d). *Nonlinear optics*. Elsevier.
- [11] *Applied Optics*, 2. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, Vol. 32, No. 8, 1324, 546 1998 1996

4. Resultados experimentales y análisis.

Se realizó la síntesis de muestras con NPs y NCs de Au embebidas en sílice (SiO₂) de alta pureza (Suprasil 300) bajo distintas condiciones para analizar los cambios en las propiedades ópticas de los nanocompositos obtenidos. Uno de los parámetros esenciales en la fabricación de nanopartículas por implantación de iones es la afluencia de implantación, es decir el número de iones de Au por centímetro cuadrado que se depositan en el blanco o matriz de sílice, y que pueden aumentar el tamaño y concentración de las nanopartículas sintetizadas. En este trabajo se exploraron dos afluencias de implantación distintas, una aproximadamente cinco veces mayor que la otra. Después de la implantación de iones en la sílice, las muestras se someten a distintos tratamientos térmicos a altas temperaturas y bajo diferentes atmosferas de recocido para explorar los cambios en la formación de NCs y NPs de Au bajo estos parámetros. Los iones dentro de la matriz de sílice experimentan una difusión de corto alcance y empieza un proceso de formación de cúmulos de Au. A mayor temperatura se espera la nucleación de una mayor cantidad de NPs dentro de la sílice y con un mayor tamaño promedio. Cómo se describe a continuación se observaron cambios en las propiedades ópticas de las muestras en términos de los parámetros de síntesis mencionados, y cuya descripción puede ser asociada a principalmente dos factores: el aumento en el número y tamaño promedio de las NPs, y la difusión de gases de pasivación al interior de la matriz de sílice.

4.1 Muestras sintetizadas a bajas afluencias de implantación (Au 500 AR, Au 800 AR, Au 1100 en AR y Au 1100 °C en AO)

4.1.1 Resultados por RBS, histograma de profundidad.

En la Figura 4.1. se observan los resultados del RBS (Gráfico de profundidad vs concentración atómica porcentual) en los cuales se da a conocer la profundidad a la cual se implantaron los iones de Au y la concentración atómica medida con la técnica de RBS. Gracias a esto se puede obtener la afluencia real en la muestra la cual es de $1.45 \times 10^{16} \frac{\text{iones}}{\text{cm}^2}$.

Analizando más a detalle el grafico se observa que los iones quedaron atrapados a una profundidad de entre 0.3 y 1.4 μm , destacando que una cantidad apreciable de iones de Au se encuentran en la región comprendida entre los 0.6 y 0.8 μm de profundidad.

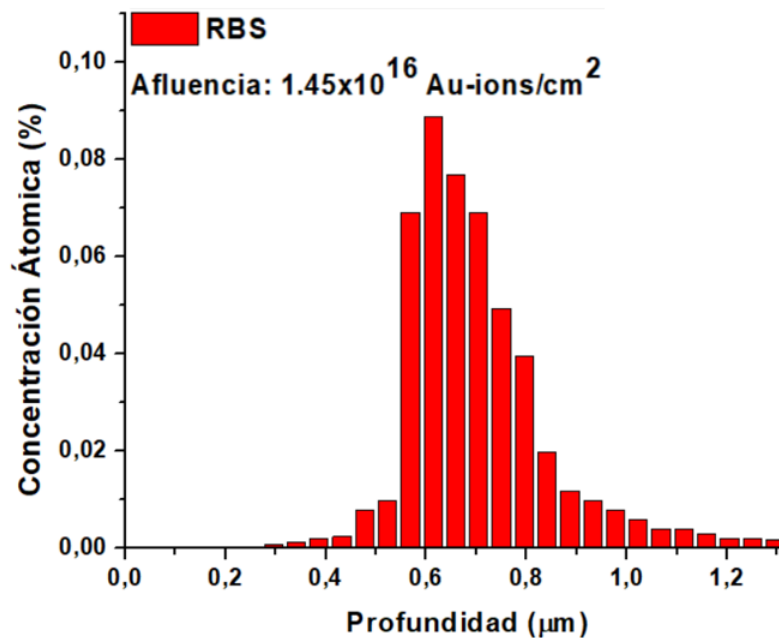


Figura 4.1. Gráficos de concentración de Au en SiO₂ implantados con energías de 2 MeV.

En la Figura 4.2 se muestra la simulación con el programa SIMNRA 6.06. y las medidas RBS (*Rutherford Backscattering Spectrometry*) de la distribución de iones de Au implantados a energías de 2 MeV obtenido de manera experimental con el Acelerador Pelletron. En él se observa que el espectro obtenido en el acelerador de partículas es bastante similar al que fue simulado en el software SIMNRA 6.06.

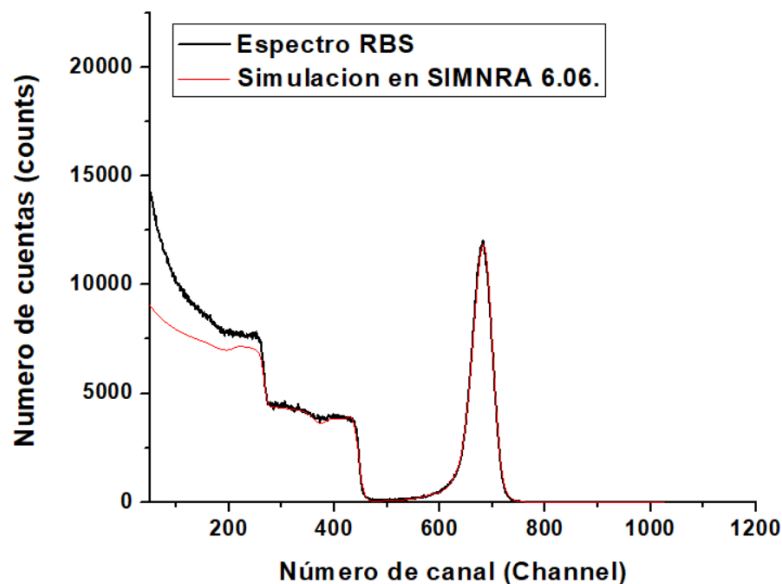


Figura 4.2. Espectro de RBS (experimental y simulado).

Después de realizar la implantación de los iones metálicos (Au) la muestra se cortó en 4 partes iguales y cada una fue sometida a un tratamiento térmico, 3 en de ellas en AR a 500, 800 y 1100 °C y la última en AO a 1100 °C. El proceso de preparación de las muestras se ilustra esquemáticamente en la Figura 4.3. La implantación de iones permite contaminar o dopar un material fuera del límite termodinámico a bajas temperaturas. La dosis de implantación de iones permite obtener una concentración de iones de Au que excede el límite de solubilidad de los átomos metálicos dentro de la matriz de sílice y durante el tratamiento térmico, los iones de Au pueden experimentar un proceso de difusión corto alcance que promueve la nucleación y crecimiento de NCs y NPs de Au. En general, se ha reportado en la literatura que entre mayor sea la temperatura mayor será el número y diámetro de las nanopartículas embebidas en la matriz dieléctrica.

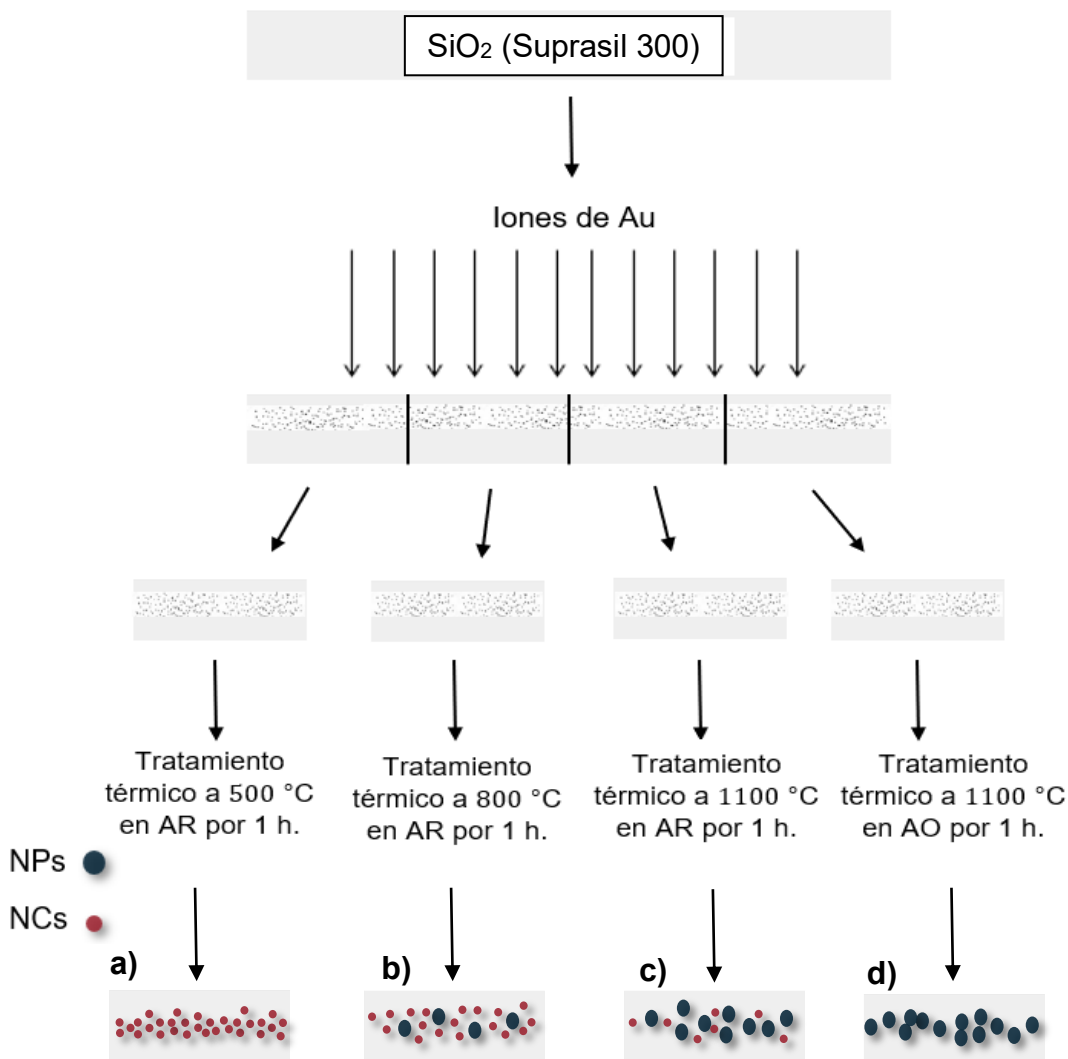


Figura 4.3. Diagrama que ilustra la metodología de preparación de las muestras. Inicialmente tenemos una matriz de SiO_2 (Suprasil 300). La muestra es implantada con iones de Au a 2 MeV para posteriormente ser cortada en 4 piezas iguales. Cada parte fue sometida a un tratamiento térmico a a) 500, b) 800 y c) 1100 °C en AR y d) 1100 °C AO todas por 1h.

4.1.2 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Se obtuvieron micrografías TEM de la muestra Au 500 AR y de la de 1100 AO. En la Figura 4.4 se observa una toma panorámica del Au 500 AR donde los tamaños de las NCs van desde 2 hasta 7 nm, con preponderancia de partículas menores a 4 nm.

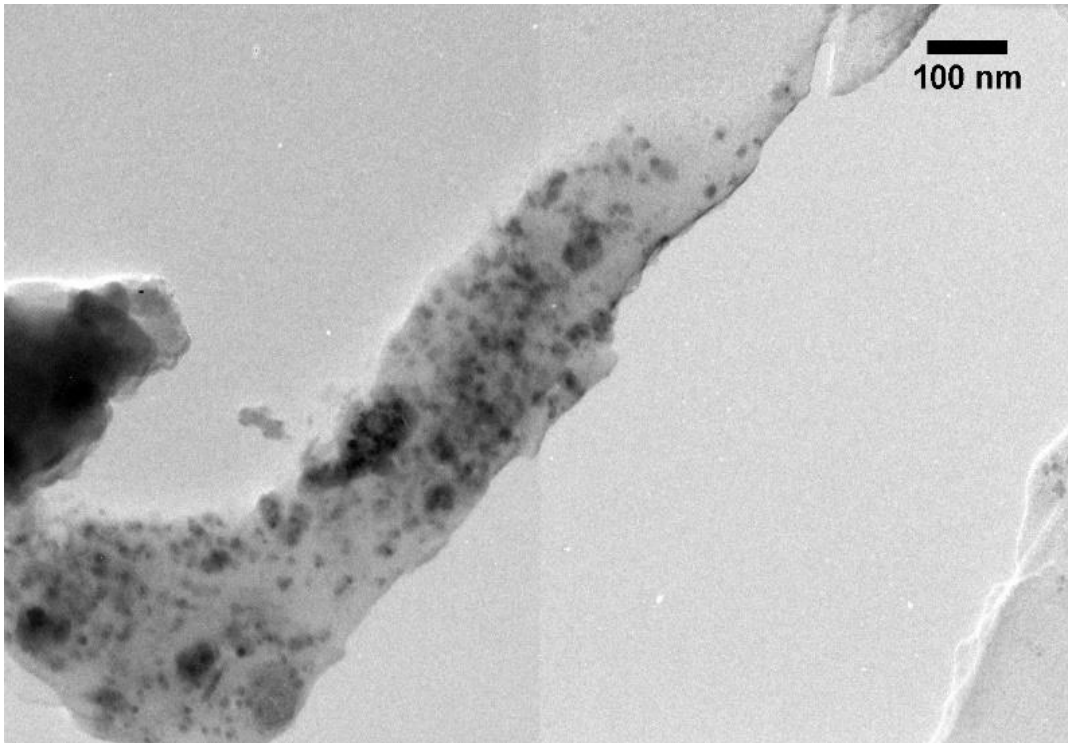


Figura 4.4. Micrografía TEM panorámica de la muestra de Au recocida a 500 °C en AR.

Posteriormente en la Figura 4.5 se pueden ver nanoestructuras de manera individual obtenidas con microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM). De las micrografías podemos obtener los diámetros de esas nanopartículas los cuales son de 3.7, 3.5, 2, y 2.4 nm respectivamente. La Figura 4.6 muestra la Transformada de Fourier (FFT) de la nanoestructura, en la que muestra los puntos de difracción teóricos lo cual nos indica la cristalinidad de las nanoestructuras de la muestra Au 500 AR y confirman al elemento Au como su composición elemental. A partir de la FFT es posible obtener una estimación de la distancia interplanar observada en la nanoestructura el cual es de aproximadamente 0.26 nm, el cual está asociado a la familia de planos {111} del Au [3].

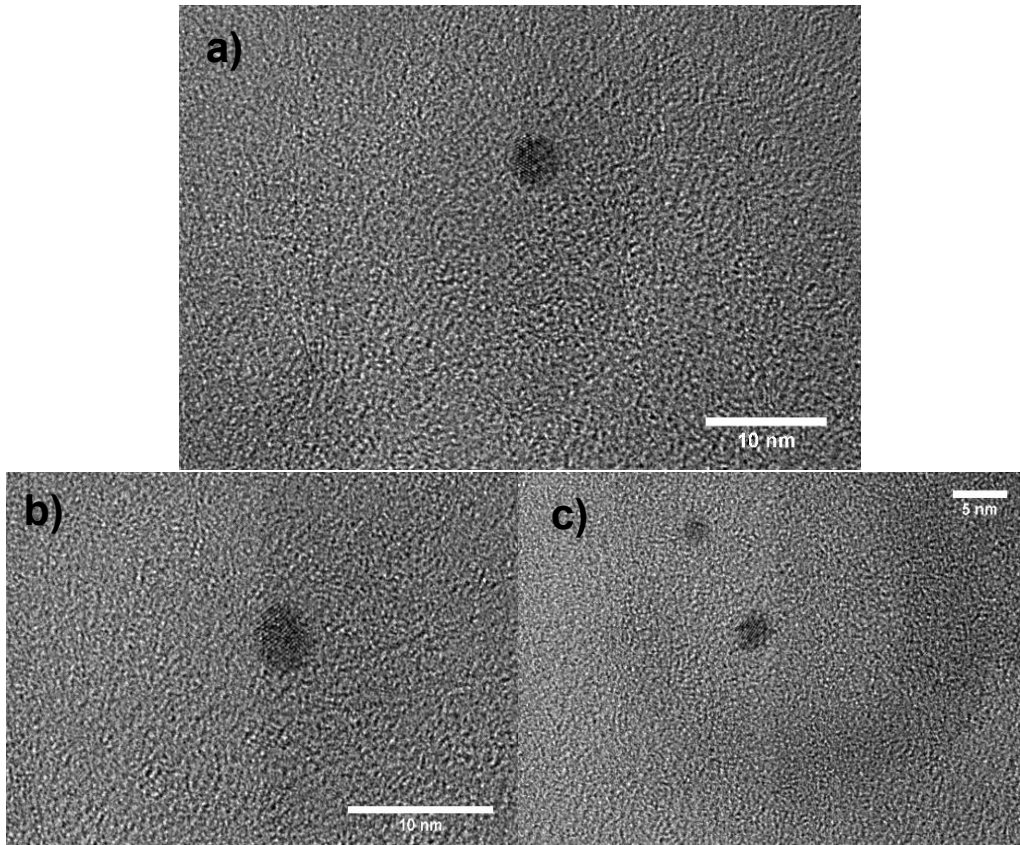
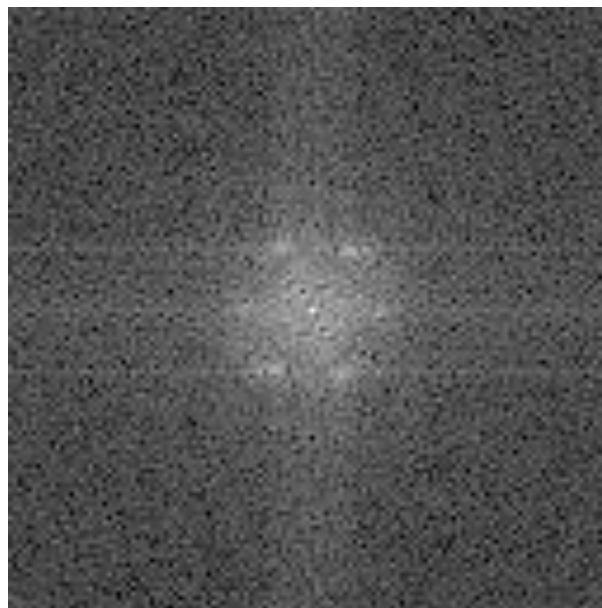


Figura 4.5. Micrografías TEM de las nanoestructuras de la muestra de Au recocida a 500 °C en AR, a) 3.7 nm, b) 3.5 nm y c) 2 y 2.5 nm.



4.6. FFT (Transformada de Fourier): Indica cristalinidad y con ella se puede determinar parámetros de red.

Por otro lado, en la Figura 4.7 se pueden observar las micrografías obtenidas para la muestra de Au 1100 AO, en ellas se observan NPs de diámetros encontrados entre 4 y 12 nm, con promedio entre 6 y 9 nm.

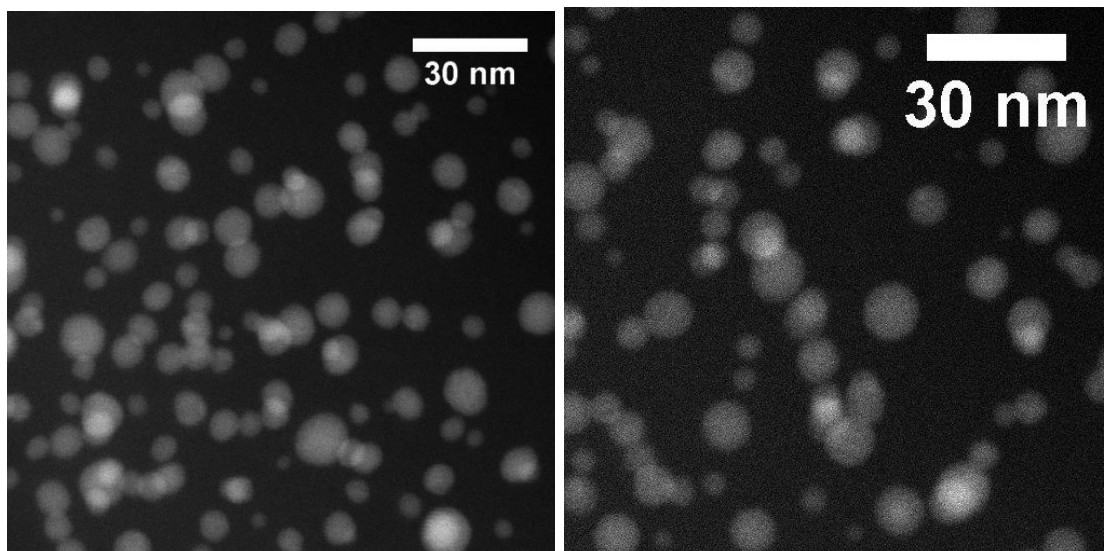


Figura 4.7. Micrografía TEM panorámica de la muestra de Au recocida a 1100 °C en AO.

4.1.3 Absorción óptica

En la Figura 4.8 se observan los espectros de absorción óptica obtenidos para las muestras sintetizadas. En el primer espectro Figura 4.8 a) se observa la absorción óptica de la sílice virgen, es decir, sin implantación de iones, el cual como se esperaba tiene una absorción óptica muy pequeña que incrementa hacia el ultravioleta (200-400 nm) donde únicamente tiene 0.04 unidades de absorbancia. Esto se debe a que la sílice de alta pureza es un material translucido y por lo tanto absorbe muy poca radiación electromagnética.

Por otro lado, analizando los demás espectros de absorción óptica en la Figura 4.8 para las muestras con implantación de Au y recocidas a distintas temperaturas se observa que la absorción óptica aumenta significativamente con respecto a la sílice virgen. Para las muestras de Au 500 y Au 800 AR el espectro es esencialmente plano, y tiende a incrementar la absorción óptica hacia el ultravioleta. Se observa también que para estas muestras hay una banda de absorción óptica muy ancha entre los 400 y 530 nm, con un máximo alrededor de 480 nm. De acuerdo a las simulaciones con la teoría de Mie para nanopartículas de Au plasmónicas, la resonancia del plasmón de superficie ocurre entre los 500 y 600 nm, con un pico alrededor de los 520 nm, aún para partículas plasmónicas de menos de 3 nm de radio. Esto se puede observar en la Figura 1.4 del primer capítulo, de tal manera que esta banda de absorción que

se observa en las muestras de Au 500 y Au 800 AR no puede asociarse a una resonancia plasmónica de acuerdo con la teoría de Mie.

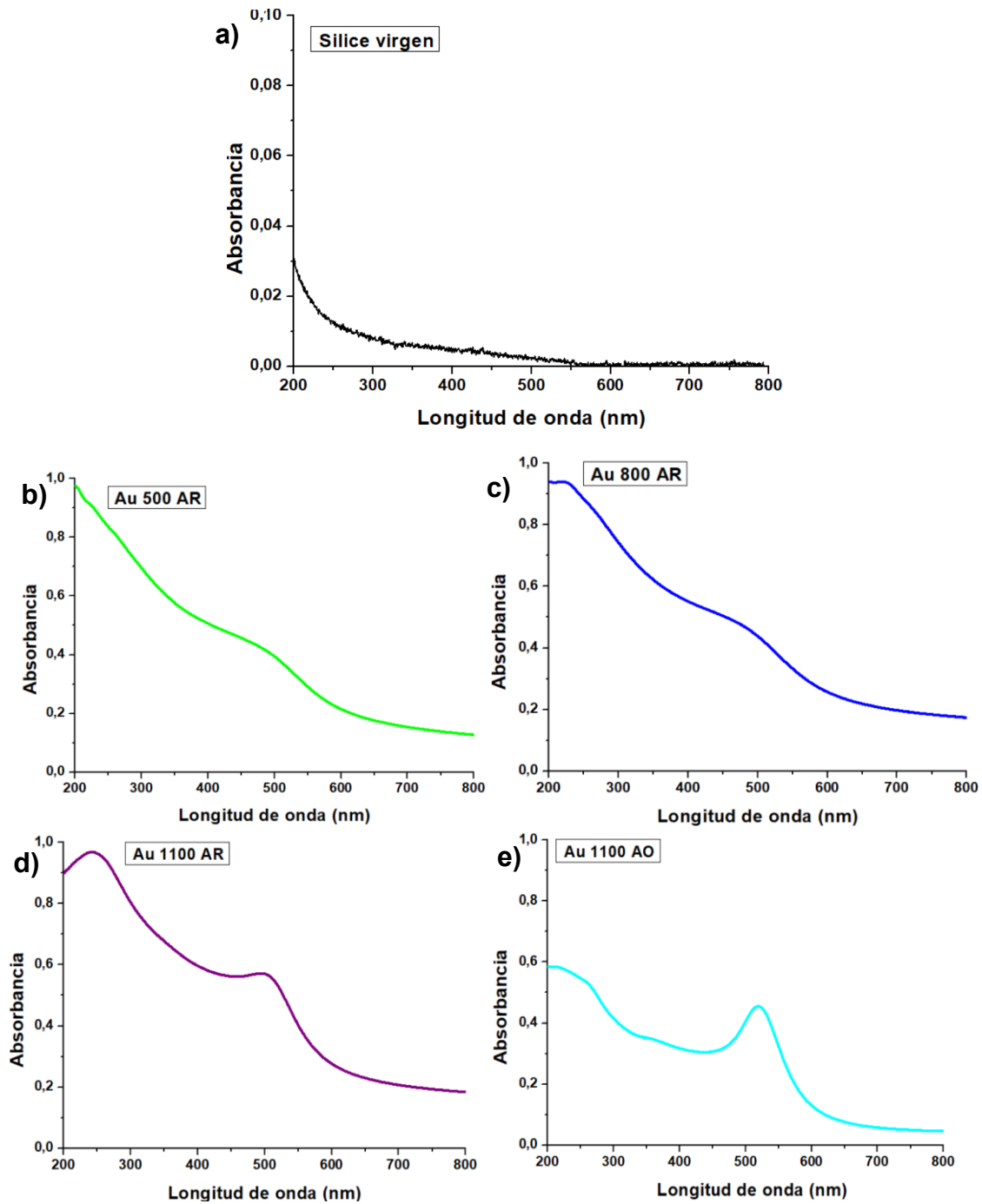


Figura 4.8. Espectros de absorción óptica de sílice implantada con iones de Au a 2 MeV y recocida bajo AR y AO a temperaturas diferentes. a) Silicio virgen, b) Au 500 °C, c) Au 800 °C, d) Au 1100 °C en AR y e) Au 1100 °C AO.

Para las muestras Au 1100 AR y Au 1100 AO se puede observar un pico de absorción óptica alrededor de 520 nm, el cuál es una resonancia de Mie para las NPs de Au plasmónicas. La absorción óptica de estas muestras es mayor que la de las muestras Au 500 y Au 800 AR. Para cuantificar la cantidad de absorción óptica de cada muestra se calculó el área bajo la curva de cada una de sus bandas de absorción alrededor de sus picos. En la tabla 6 se muestran el área de cada uno de los picos de absorción obtenidos con el software OriginPro versión 8.5.

Muestra	Área del pico de absorción (abs-nm)
500 °C AR	3.27
800 °C AR	3.48
1100 °C AR	11.34
1100 °C AO	18.9

Tabla 6. Área de los picos de absorción de la SPR, para obtenerlos se utilizó el software OriginPro versión 8.5. Se usó una línea base y la integral se realiza desde los 400 hasta los 600 nm.

4.1.4 Fotoluminiscencia

Para medir los espectros de fotoluminiscencia se utilizó un spot de 10.46 mm² de área. Este se obtuvo a partir del método conocido como traslación del filo de la navaja explicado en la sección 3.3.3.

En la Figura 4.9 se observan los espectros de fotoluminiscencia obtenidos, en los cuales lo primero que se puede analizar es la disminución de la intensidad de fotoluminiscencia en función del tratamiento térmico usado para sintetizar las muestras. En el espectro del Au 500 AR se observa una mayor intensidad, la cual va disminuyendo hasta llegar a una fotoluminiscencia nula en el espectro de la muestra Au 1100 AO. El espectro del Au 500 AR está comprendido entre los 450 y 800 nm, con un pico en 580 nm, mientras que el espectro de fotoluminiscencia del Au 800 AR se ha recorrido hacia el azul con dos máximos de emisión en el azul, un pico alrededor de los 400 nm y el otro en 500 nm.

La intensidad de fotoluminiscencia entre los espectros b) y c), correspondientes a las muestras Au 800 y 1100 AR es muy similar. La diferencia entre estos es que el espectro del Au 1100 AR presenta tres máximos de intensidad en el azul (400 nm, y 500 y 580 nm). Los diferentes picos encontrados en esta muestra pueden ser provocados por la adsorción de hidrógenos en la superficie de las NPs, ya que cuando se realiza el tratamiento térmico a esta temperatura los gases de hidrogeno y nitrógeno se difunden hacia el interior de la matriz y pueden pasivar la superficie de las NPs [1,2].

En particular, para NCs y NPs de Pt en sílice en trabajos previos se ha demostrado la difusión de hidrógeno al interior de la sílice y la inducción de

propiedades fotoluminiscentes en NCs y NPs de Pt. Los gases de pasivación se adsorben en la superficie de las NPs y pueden introducir estados electrónicos en la brecha de energía prohibida de los NCs y las NPs metálicas originando procesos de absorción y emisión a diferentes longitudes de onda [1,2].

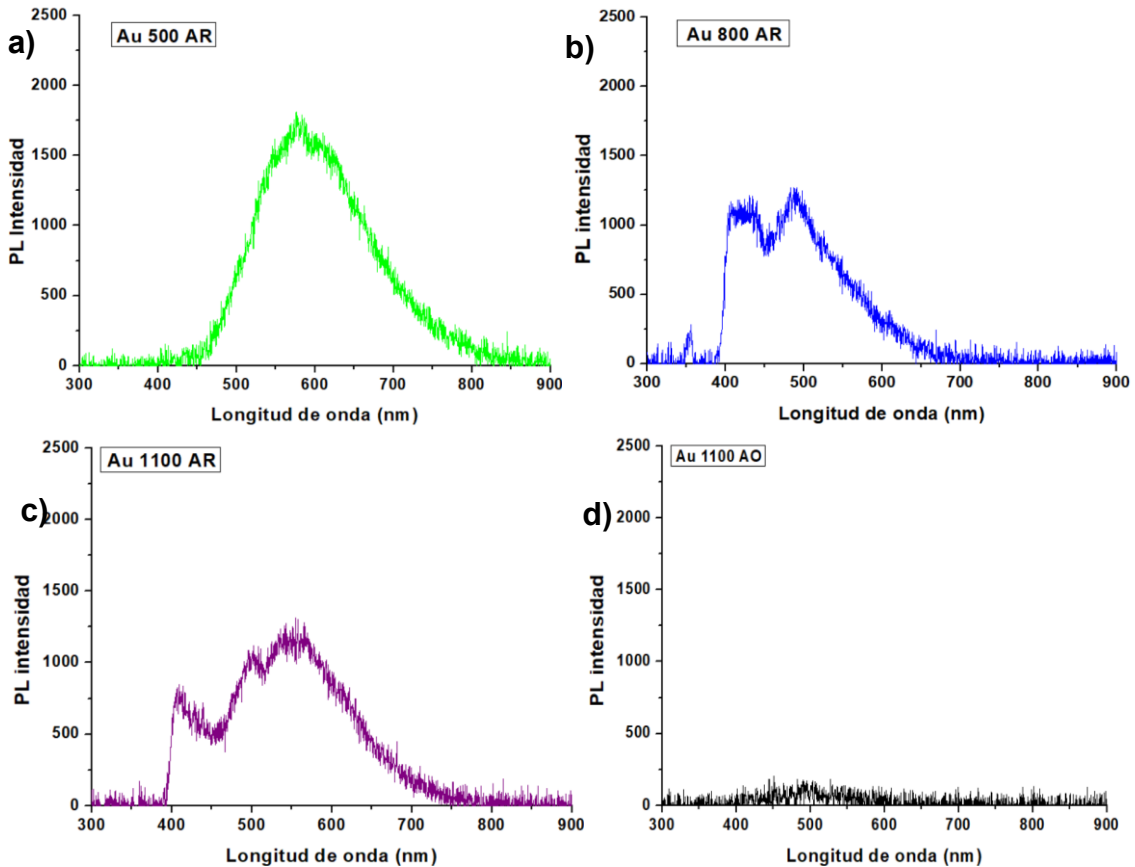


Figura 4.9. Espectros de PL de las muestras de sílice implantada con iones de Au a 2 MeV y recocida bajo AR y AO a temperaturas diferentes. a) Au 500 °C, b) Au 800 °C, c) Au 1100 °C en AR y d) Au 1100 °C en AO. Espectros tomados a energía por pulsos menores a 500 μ J por pulso láser de 355 nm.

De los estudios por microscopía electrónica y la absorción óptica de la muestra Au 500 AR podemos afirmar que la muestra está constituida por NCs de Au no plasmónicas, es decir, NPs con tamaños muy pequeños de menos de 4 nm. Estas partículas no presentan resonancias de Mie, es decir, resonancias del plasmón de superficie. De acuerdo a lo mencionado en capítulos previos esto se debe a que los NCs de Au muy pequeños tienen niveles de energía discretos, no presentan bandas de energía con niveles continuos y no es posible tener oscilaciones colectivas de los electrones de conducción.

Al discretizarse los niveles de energía pueden ocurrir procesos de absorción y emisión por fotoluminiscencia en los NCs metálicos como ha sido reportado en la literatura. Por el contrario, la muestra Au 1100 recocida en AO, tiene una resonancia plasmónica alrededor de 520 nm, y de acuerdo a los estudios por

microscopía electrónica está compuesta por nanopartículas de mayor tamaño. La atmosfera de recocido en la preparación de esta muestra es oxidante (aire) compuesta de oxígeno y nitrógeno. Aunque estos gases también pueden difundirse al interior de la matriz de sílice, y pasivar la superficie de las NPs, esto parece no tener ningún efecto en las propiedades fotoluminiscentes de estas NPs, puesto que nuestros resultados experimentales muestran que no presentan fotoluminiscencia [1].

Además, la presencia de difusión de gases de pasivación como el hidrógeno y el nitrógeno puede modificar las características espectrales de emisión tanto en muestras no plasmónicas (Au 500 y 800 AR), como en la muestra plasmónica sintetizada bajo atmosfera reductora (Au 1100 AR). La difusión del hidrógeno al interior de la matriz de sílice ocurre desde temperaturas superiores a los 300 °C según lo reportado antes en la literatura [4-7], mientras que el nitrógeno necesita de temperaturas mayores a 1000 °C [4,6,8]. Esto explicaría los cambios en la fotoluminiscencia de las muestras Au 800 y Au 1100 AR. En la muestra Au 800 AR, es posible que el hidrógeno difundido pasive los NCs presentes en la muestra, introduciendo estados electrónicos nuevos, y modificando los espectros de fotoluminiscencia. En la muestra Au 1100 AR no solo se difunde hidrógeno si no también nitrógeno, y esto podría explicar la diferencia en los espectros de emisión obtenidos y que se pueden observar en la figura 4.9.

Posteriormente se realizaron mediciones de intensidad de fotoluminiscencia en función de la irradiancia del haz láser de excitación. En la Figura 4.10 se encuentran las gráficas de irradiancia vs intensidad de fotoluminiscencia. Como resultado se puede ver que las muestras Au 500 y Au 1100 AR aumentan su energía de emisión de manera considerable, mientras que, por otro lado, el Au 800 AR no presenta un gran aumento. Todas las curvas de emisión tienden a saturarse, es decir, alcanzar un valor máximo de intensidad a altas irradiancias. En la Figura 4.11 se observan fotografías tomadas en la cual se observan las muestras Au 500 y Au 1100 AR en su energía máxima de emisión.

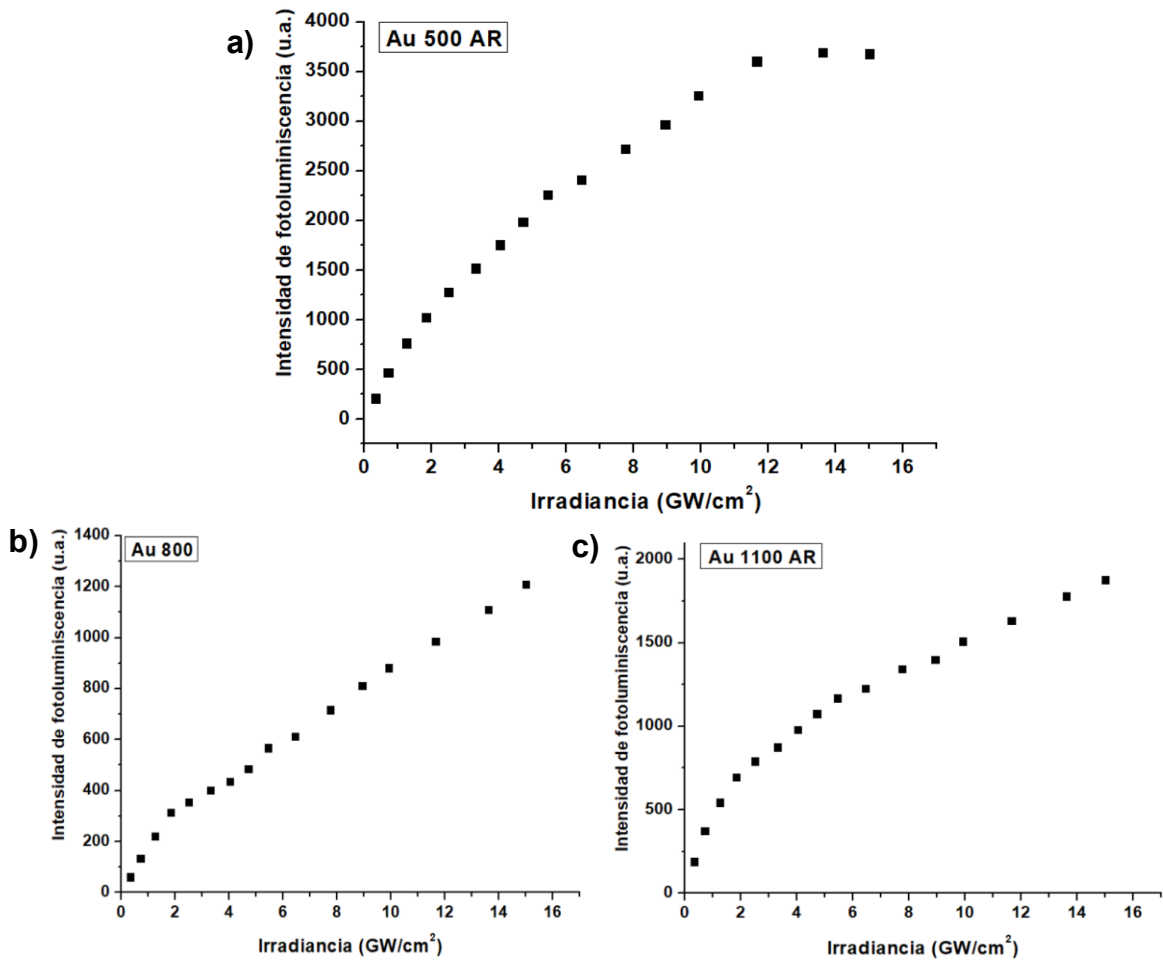


Figura 4.10. Gráficas de irradiancia vs intensidad de fotoluminiscencia, a) Au 500 °C en AR, b) Au 800 °C en AR y c) 1100 °C en AR.

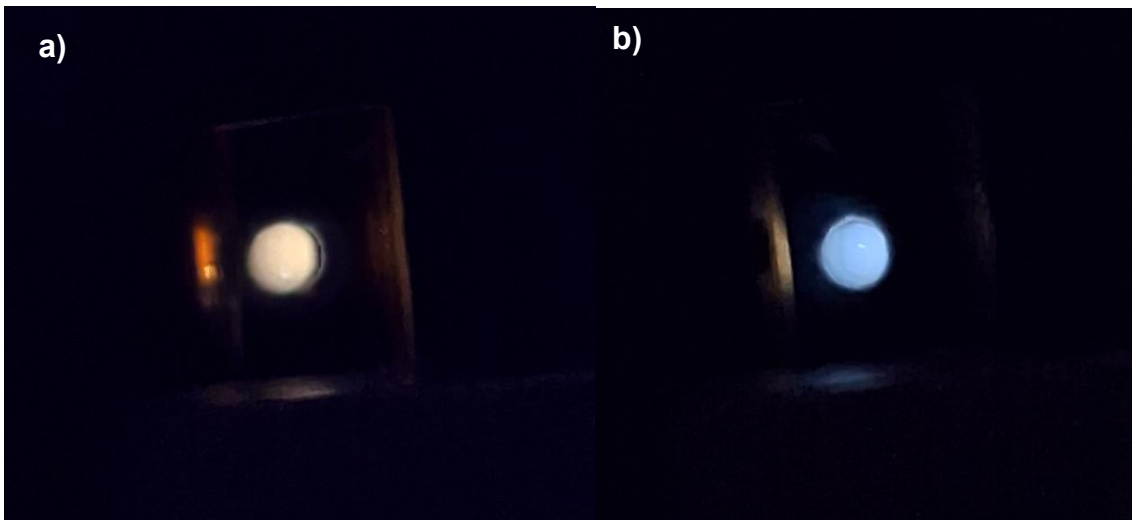


Figura 4.11. Fotografías de las muestras de a) Au 500 °C en AR y b) Au 1100 °C en AR. En ellas se observa la fotoluminiscencia máxima.

4.1.5 Transmisión no-lineal

Medimos la transmisión no-lineal a 355 nm la misma longitud de onda de excitación de fotoluminiscencia en los NCs de Au. El haz láser transmitido a través de la muestra se puede describir mediante la ecuación 3.3 desarrollada en el capítulo anterior. Para realizar estas mediciones se usó un spot de 0.15 mm² de área, el cual de igual manera se midió a partir del método de la navaja explicado en la sección 3.3.3. A continuación se muestran los resultados obtenidos, en los cuales se puede observar tanto el comportamiento de absorción saturada como el de absorción de dos fotones.

Recordando, la absorción saturada se refiere al fenómeno óptico en donde la cantidad de luz absorbida por un material disminuye cuando la intensidad de la luz incidente supera cierto umbral mientras que la absorción de dos fotones el cual hace referencia al proceso no-lineal de un material cuando absorbe simultáneamente dos fotones para que un electrón alcance un estado de energía excitado. Para obtener el valor del coeficiente β (coeficiente no-lineal de tercer orden) en las muestras se realizó un gráfico de $1/T$ vs la irradiancia incidente, y a partir de la pendiente en las partes lineales del gráfico se obtiene el valor de β .

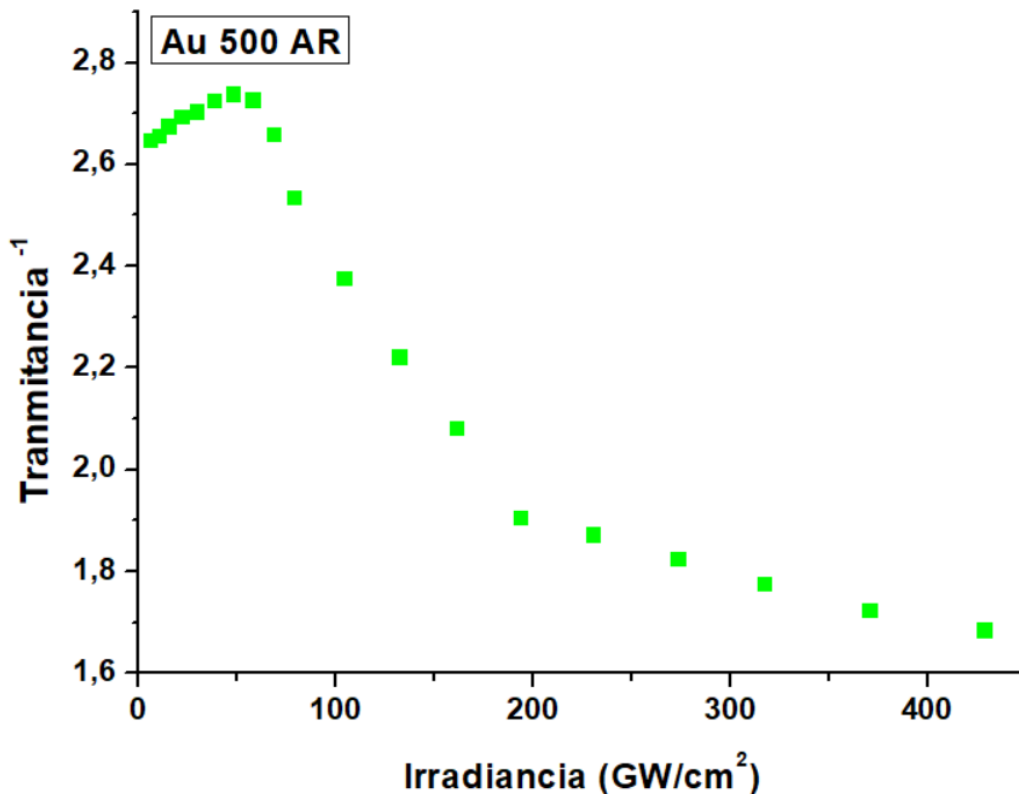


Figura 4.12. Transmitancia ultravioleta no-lineal de picosegundos a 355 nm en las Au 500 AR.

Primero analizaremos la transmisión no-línea del Au 500 AR que se puede observar en la Figura 4.12, en la cual se puede ver que a medida que aumenta la irradiancia, el material absorbe más energía del láser incidente y la transmitancia decrece, esto ocurre hasta una irradiancia máxima de 50 GW/cm^2 . A este fenómeno se le conoce como absorción inducida o absorción de dos fotones. Después de los 50 GW/cm^2 y hasta los 400 GW/cm^2 , la transmitancia aumenta teniendo así una transmitancia inducida, a lo cual se le conoce como absorción saturada. En este intervalo la transmitancia aumenta rápidamente hasta los 200 GW/cm^2 , a partir de ahí crece más lentamente llegando a los 400 GW/cm^2 . En la tabla 7 se puede observar el valor de los coeficientes no lineales de tercer orden correspondientes a cada zona del diagrama en función del cambio en la transmitancia.

Au 500 AR	
Irradiancia GW/cm^2	Coefficiente de absorción no lineal (β) en cm/GW
0-50	68.64
50-200	-158.40

Tabla 7. Coeficientes de absorción no-lineal de tercer orden del Au 500 AR.

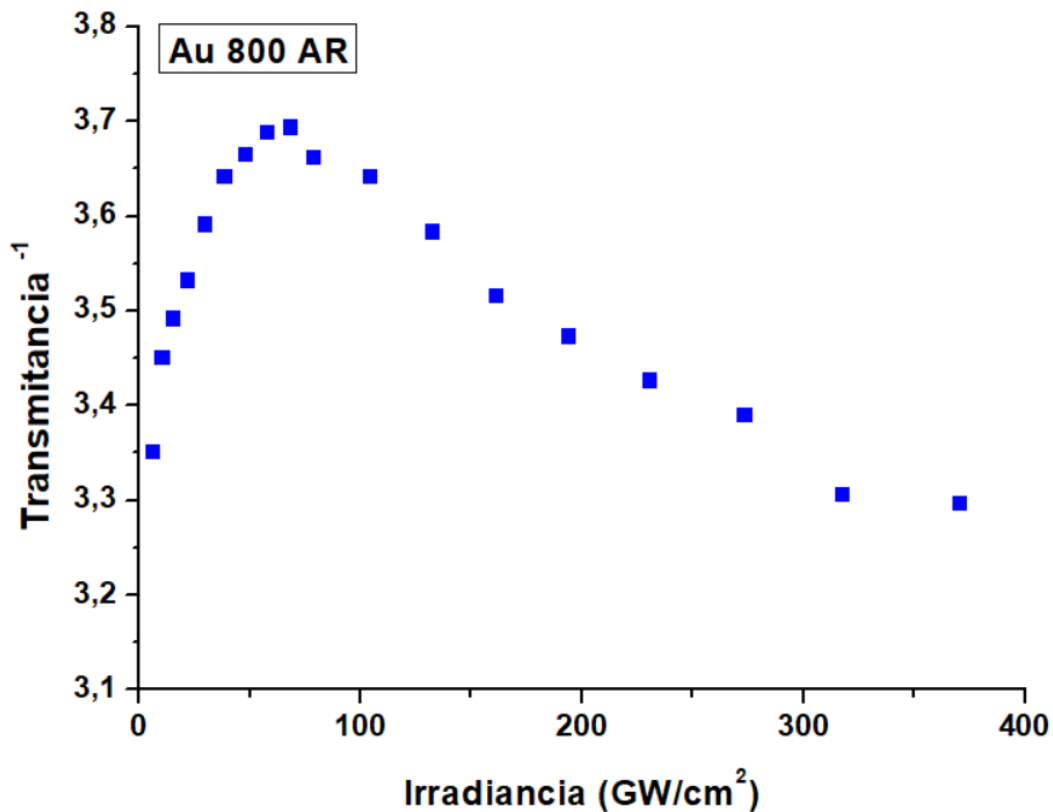


Figura 4.13. Transmitancia ultravioleta no-lineal de picosegundos a 355 nm en las Au 800 AR.

Ahora analizaremos la transmisión no-lineal del Au 800 AR que se puede observar en la Figura 4.13, en el cual al igual que en el Au 500 AR se presentan ambos fenómenos, pero a diferentes irradiancias. El fenómeno de absorción de dos fotones se manifiesta hasta un máximo de 70 GW/cm^2 , mientras que la absorción saturada se encuentra de 70 hasta 400 GW/cm^2 . En la tabla 8 se puede observar el valor de los coeficientes no lineales de tercer orden correspondientes a cada zona del diagrama en función del cambio en la transmitancia.

Au 800 AR	
Irradiancia GW/cm^2	Coefficiente de absorción no lineal (β) en cm/GW
0-70	152.03
70-400	-40.76

Tabla 8. Coeficientes de absorción no-lineal de tercer orden del Au 800 AR.

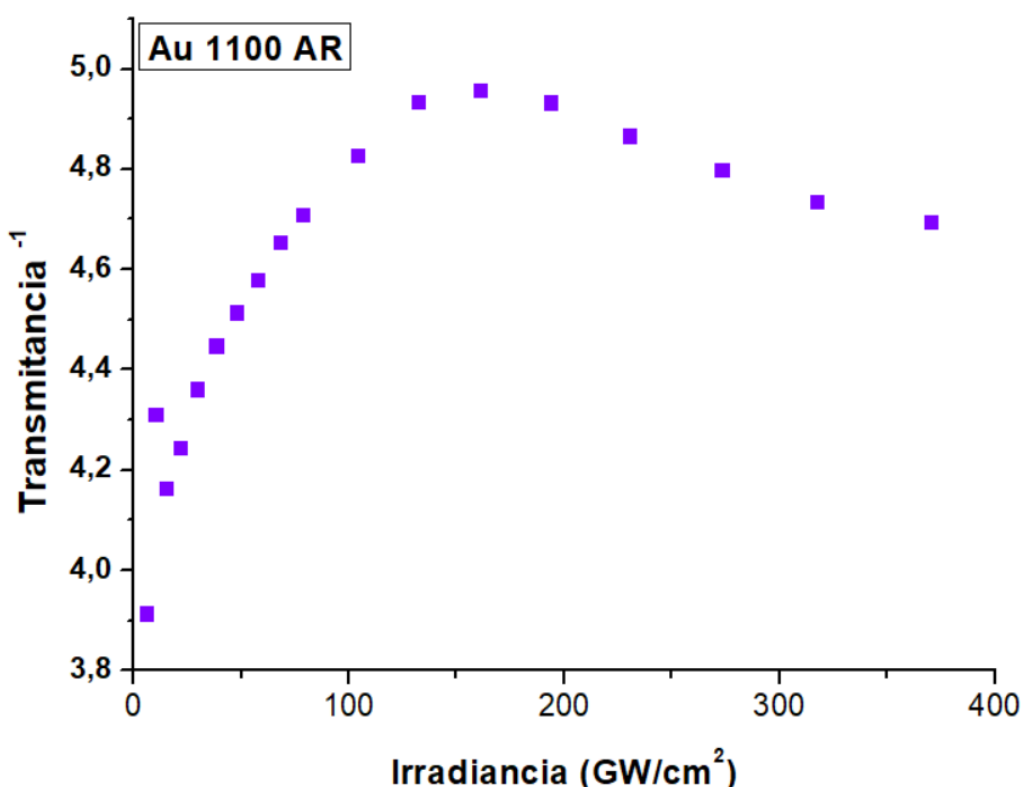


Figura 4.14. Transmitancia ultravioleta no-lineal de picosegundos a 355 nm en las Au 1100 AR.

La transmisión no-lineal del Au 1100 AR que se puede observar en la Figura 4.14, el cual es más parecido al Au 800 °C en AR que al Au 500 °C en AR teniendo presentes ambos fenómenos, pero en este caso la absorción de dos fotones ocurre hasta los 160 GW/cm^2 , después de esta cantidad de irradiancia se presenta el fenómeno de absorción saturada hasta los 400 GW/cm^2 . En la tabla

9 se puede observar el valor de los coeficientes no lineales de tercer orden correspondientes a cada zona del diagrama en función del cambio en la transmitancia.

Au 1100 AR	
Irradiancia GW/cm^2	Coefficiente de absorción no lineal (β) en cm/GW
0-160	155.87
160-400	-34.50

Tabla 9. Coeficientes de absorción no-lineal de tercer orden del Au 1100 AR.

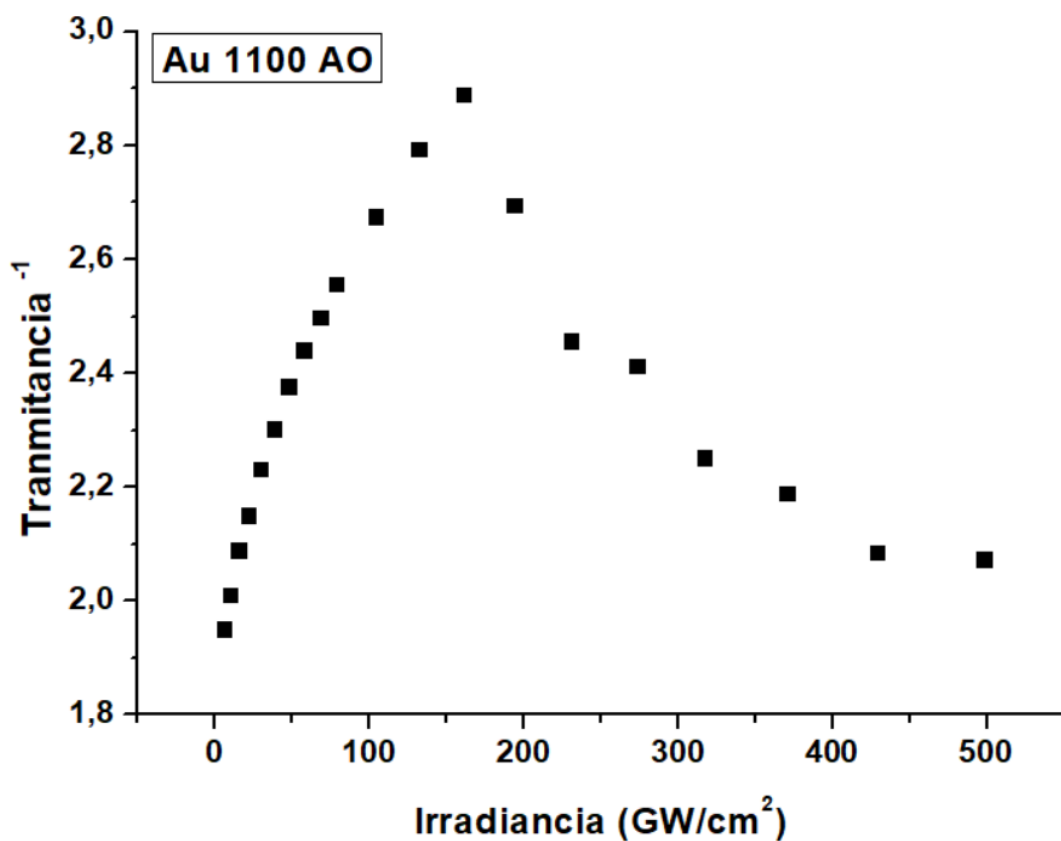


Figura 4.15. Transmitancia ultravioleta no-lineal de picosegundos a 355 nm en las Au 1100 AO.

Por último, se analizó la muestra del Au 1100 AO que se puede observar en la Figura 4.15, en la cual de igual forma se observa el comportamiento de ambos fenómenos. La absorción de dos fotones predomina hasta los 170 GW/cm^2 , mientras que la absorción saturada se encuentra entre los 170 y hasta los 500 GW/cm^2 . En la tabla 10 se puede observar el valor de los coeficientes no lineales de tercer orden correspondientes a cada zona del diagrama en función del cambio en la transmitancia.

Au 1100 AR	
Irradiancia GW/cm^2	Coefficiente de absorción no lineal (β) en cm/GW
0-170	209.27
170-300	-143.92

Tabla 10. Coeficientes de absorción no-lineal de tercer orden del Au 1100 AO.

Como se ha podido observar, al analizar la transmitancia no-lineal, en todas las muestras se presentan los dos fenómenos, tanto la absorción multifotónica o de dos fotones como la absorción saturada dependiendo de la irradiancia aplicada. La absorción de dos fotones ocurre cuando el haz láser de excitación tiene la intensidad suficiente para que dos o más fotones puedan ser absorbidos simultáneamente por la muestra. Si la energía total de los fotones superpuestos coincide con una región de alta absorción de la muestra, de tal manera que el par de fotones puede ser absorbido por el material promoviendo sus átomos al estado excitado, de manera que se manifiesta como un aumento en la absorción de la muestra.

El coeficiente β para absorción de dos fotones es más pequeño para las muestras que son fotoluminiscentes, y es similar en las muestras con nanopartículas plasmónicas como puede verse al compararse los resultados de las tablas. La fotoluminiscencia en función de la irradiancia indica que la intensidad incrementa linealmente con la intensidad de excitación y tiene a saturarse a altas irradiancias láser. Esto indica que el proceso de absorción de dos fotones que se observa en los gráficos de transmitancia no-lineal no está relacionado con los estados de excitación de fotoluminiscencia en los NCs de Au y más bien este comportamiento de absorción de dos fotones de 355 nm, podría estar relacionado con la promoción de electrones de la banda de conducción a la banda de valencia en las NPs plasmónicas, es decir, a transiciones interbandas que ocurren en los metales en la región del ultravioleta. En las muestras con tratamiento térmico a temperaturas de 1100 °C con un número y tamaño promedio de NPs mayor en esas muestras, y eso se manifiesta en el hecho de que el coeficiente β sea mayor, al menos para el comportamiento de absorción de dos fotones.

En resumen, podemos concluir de acuerdo a los resultados experimentales que en general a todas las muestras estudiadas presentan un cambio de absorción inducida, o de dos fotones, a absorción saturada en función de la irradiancia del haz láser. A estas altas irradiancias, en el régimen de absorción saturada, puede decirse que todas las NPs y NCs han sido excitadas por completo, por lo que la energía del haz incidente pasa a través de la muestra sin ser absorbida, lo cual se manifiesta como un incremento en la transmitancia de la muestra. En este régimen el valor de la fotoluminiscencia tiende a saturarse, alcanzando unos valores máximos puesto que ya no es posible excitar más NCs de Au en las muestras, como puede notarse en las curvas de fotoluminiscencia vs irradiancia en la Figura 4.10.

El cambio de absorción inducida, o de dos fotones, a absorción saturada en función de la irradiancia del haz láser ha sido observado antes en NPs de Pt embebidas en sílice excitadas con pulsos láser de femtosegundos en el infrarrojo [9] y la explicación en términos microscópicos y propiedades fundamentales del material aún está por desarrollarse y es tema de investigación actual en la literatura. Sin embargo, es interesante por las posibles aplicaciones tecnológicas que un mismo material pueda tener dos comportamientos ópticos no lineales distintos en función de la irradiancia, ya que el sistema puede ser implementado tanto como limitador óptico para desarrollo de sistemas de protección de sensores y oculares, y en la región de bajas irradiancias, como medio de switcheo para aplicaciones en telecomunicaciones y comunicación óptica.

4.1.6 Efecto Kerr (compuerta Kerr)

Para estudiar los cambios en el índice de refracción no-lineal se escogieron dos muestras representativas. Una con solo NCs metálicos de Au, la muestra Au 500 AR, y la otra una muestra con respuesta plasmónica, la muestra Au 1100 AR. La Figura 4.16 muestra las dependencias de las señales Kerr de las NPs y NCs de Au con respecto del ángulo de polarización entre el haz de bombeo y el haz de referencia.

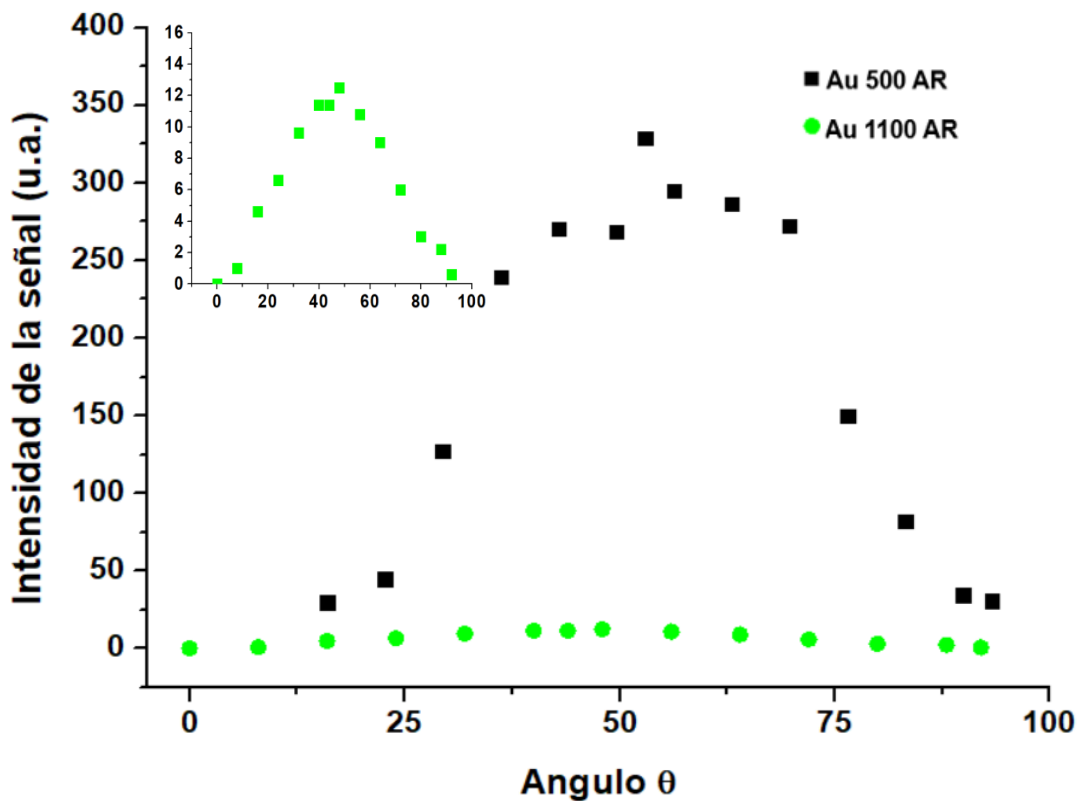


Figura 4.16. Fig. 5. Dependencia de la polarización de las señales Kerr de las NPs y NCs embebidos en SiO₂ inducidas por pulsos de 12 ps del Au 500 °C en AR y el Au 1100 °C en AR.

A cada una de las gráficas de dependencia de polarización se les ajusto un $\text{sen}^2(x)$, este ajuste se puede observar en la Figura 4.17, lo cual de acuerdo a la ecuación 2.33, las mediciones se ajustan al comportamiento esperado para el efecto Kerr óptico.

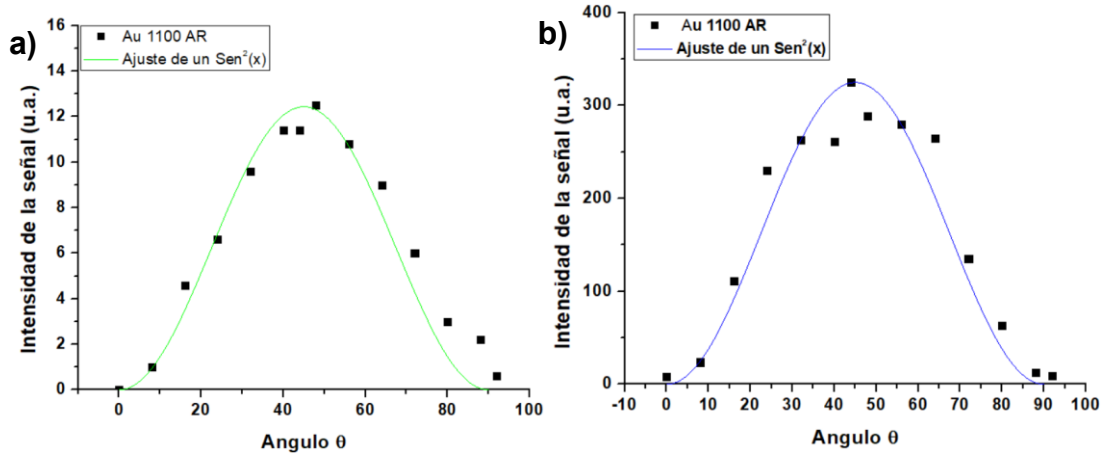


Figura 4.17. Fig. 5. Ajuste de un $\text{sen}^2(x)$ de las señales Kerr de las NPs y NCs embebidos en SiO_2 inducidas por pulsos de 12 ps. a) Au 500 °C en AR y b) Au 1100 °C en AR en el software de Wólffram Mathematica 13.1.

Con estos datos se estimó el índice de refracción no-lineal $n_{(2,M)}$ y la susceptibilidad eléctrica de tercer orden $\chi_M^{(3)}$ de ambas muestras. Para este propósito se utilizó el método comparativo explicado en la sección anterior en el cual tomamos como referencia un pedazo de sílice virgen de alta pureza, del mismo tipo que el usado para sintetizar las muestras por implantación de iones.

Otro procedimiento fue obtener la parte real e imaginaria de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden utilizando la ecuación 2.28 y 2.32. Para los cálculos se tomaron en cuenta los siguientes datos:

$$L_m = 218 \text{ nm}$$

$$L_R = 1 \text{ mm}$$

$$\chi_R^{(3)} = 2.03 \times 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$$

$$n_{(2,R)} = 2.41 \times 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{W}$$

$$n_{(0)} = 1.47$$

Es importante mencionar que la susceptibilidad eléctrica de tercer orden ($\chi_R^{(3)}$) y el índice de refracción no-lineal $n_{(2,R)}$, así como el índice de refracción lineal de la sílice virgen fueron tomados de la literatura debido a que es un material que ya está perfectamente caracterizado [10]. En la tabla 11 y 12 se muestran los resultados experimentales acompañados del coeficiente de absorción no lineal de cada muestra

Muestra	Coefficientes de absorción no lineal (β) en cm/GW	Parte imaginaria de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden $Im(\chi^{(3)})$ en esu	Índice de refracción no lineal ($n_{(2,M)}$) en cm^2/w	Parte real de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden $Re(\chi^{(3)})$ en esu
Au 500 °C en AR	68.64	7.96×10^{-12}	9.67×10^{-12}	5.29×10^{-10}
	-158.40	-1.83×10^{-11}		
Au 1100 °C en AR	155.8	1.79×10^{-11}	2.11×10^{-12}	1.18×10^{-10}
	-34.50	-3.99×10^{-12}		

Tabla 11. Valores experimentales de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden ($Re[\chi_M^{(3)}]$ e $Im[\chi_M^{(3)}]$) y el índice de refracción no lineal ($n_{(2,M)}$) de las muestras de Au 500 AR y Au 1100 AR.

Muestra	Susceptibilidad eléctrica total de tercer orden $\chi^{(3)}$ en esu .
Au 500 °C en AR	5.48×10^{-10}
Au 1100 °C en AR	1.28×10^{-10}

Tabla 12. Valores experimentales de la susceptibilidad eléctrica de tercer orden ($\chi_M^{(3)}$) de las muestras de Au 500 °C en AR y Au 1100 °C en AR.

Para calcular la magnitud de la susceptibilidad eléctrica se usa la siguiente ecuación:

$$|\chi^{(3)}| = \sqrt{(Re(\chi^{(3)}))^2 + (Im(\chi^{(3)}))^2} \quad (4.1)$$

Pero en algunos casos como el nuestro la parte imaginaria es muy pequeña y por lo tanto se puede decir que en nuestras muestras medidas la susceptibilidad total es aproximadamente la parte real.

$$|\chi^{(3)}| \sim Re[\chi^{(3)}]$$

4.2 Muestras sintetizadas a altas afluencias de implantación (Au 200, Au 400, Au 600 y Au 800 °C en AR)

4.2.1 Resultados por RBS, histograma de profundidad.

Se sintetizó un segundo lote de muestras por implantación de iones para analizar los posibles efectos de la afluencia de implantación y tratamientos térmicos a menor temperatura sobre las propiedades ópticas de absorción y emisión de los nanocompositos de Au. Para esto se usó una afluencia de implantación mayor de $7.5 \times 10^{16} \text{ Au/cm}^2$ y temperaturas de nucleación de 200, 400, 600 y 800 °C bajo AR.

En la Figura 4.18. se observan los resultados RBS (gráfico de profundidad vs concentración atómica). En él se observa que los iones quedaron atrapados a una profundidad de entre 0.2 y 0.9 μm , destacando que una cantidad apreciable de iones de Au se encuentran en la región comprendida entre los 0.4 y 0.8 μm de profundidad. La concentración atómica de los átomos de Au dentro de la matriz ahora alcanza un valor pico de alrededor del 3%.

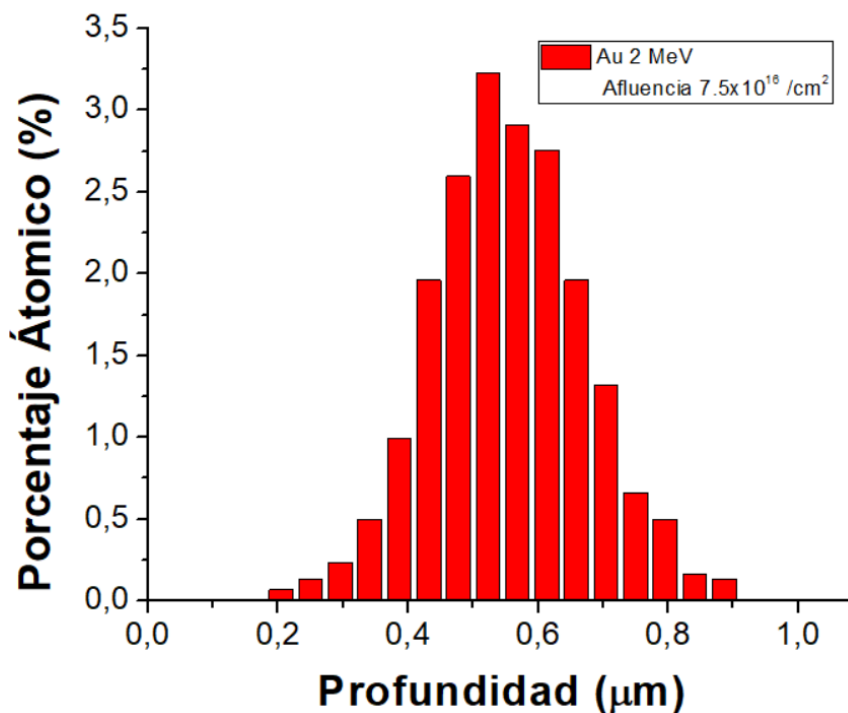


Figura 4.18. Gráficos de concentración de Au en SiO_2 implantados con energías de 2 MeV.

Una vez se han implantado los iones metálicos (Au) la muestra se cortó en 4 partes iguales y cada una fue sometida a un tratamiento térmico en AR a 200, 400, 600 y 800 °C. Debido a las diferentes temperaturas, los iones de Au tienden a agruparse formando lo que se conoce como NCs y NPs de Au destacando que entre mayor sea la temperatura mayor será el número de nanoestructuras nucleadas y de igual manera estas tendrán mayor diámetro. En la Figura 4.19. se muestra un diagrama que ilustra la metodología de preparación de estas muestras.

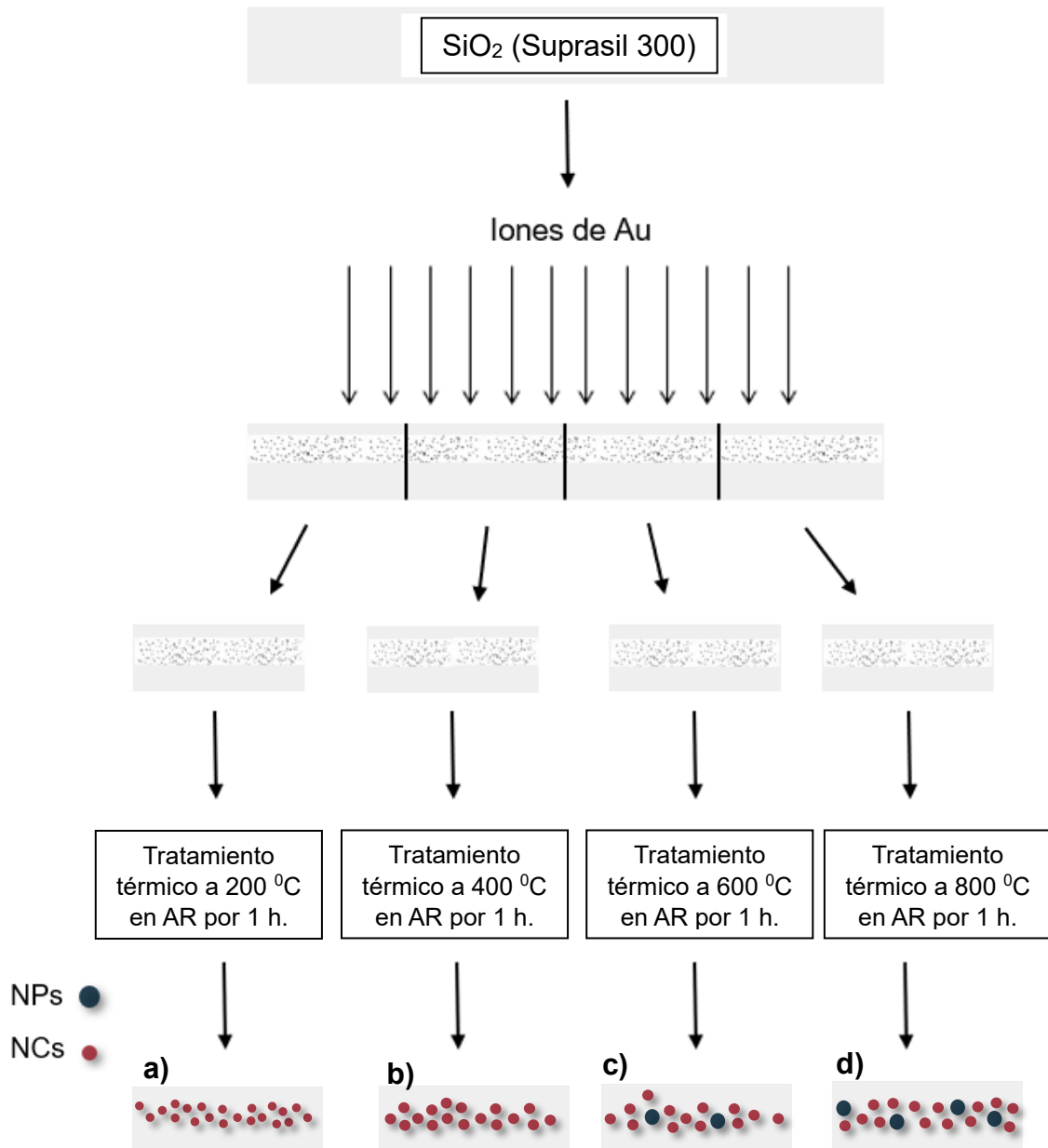


Figura 4.19. Diagrama que ilustra la metodología de preparación del segundo lote de muestras. Inicialmente tenemos una matriz de SiO₂ (Supprasil 300). La muestra es implantada con iones de Au a 2 MeV para posteriormente ser cortada en 4 piezas iguales. Cada parte fue sometidas a un tratamiento térmico a a) 200, b) 400 y c) 600 y d) 800 °C en AR por 1h.

4.2.2 Absorción óptica

En la Figura 4.20. se observan los espectros de absorción obtenidos del segundo lote de muestras, los cuales son muy similares ya que muestran una banda de absorción ancha entre 400 y 530 nm, con un máximo en 480 nm. Si hacemos una comparación con los del otro lote, el Au 400 y 600 son parecidas al Au 500 AR, mientras que el espectro del Au 800 son exactamente los mismos. En la tabla 13 se observan el área bajo la curva de las bandas de absorción de cada muestra.

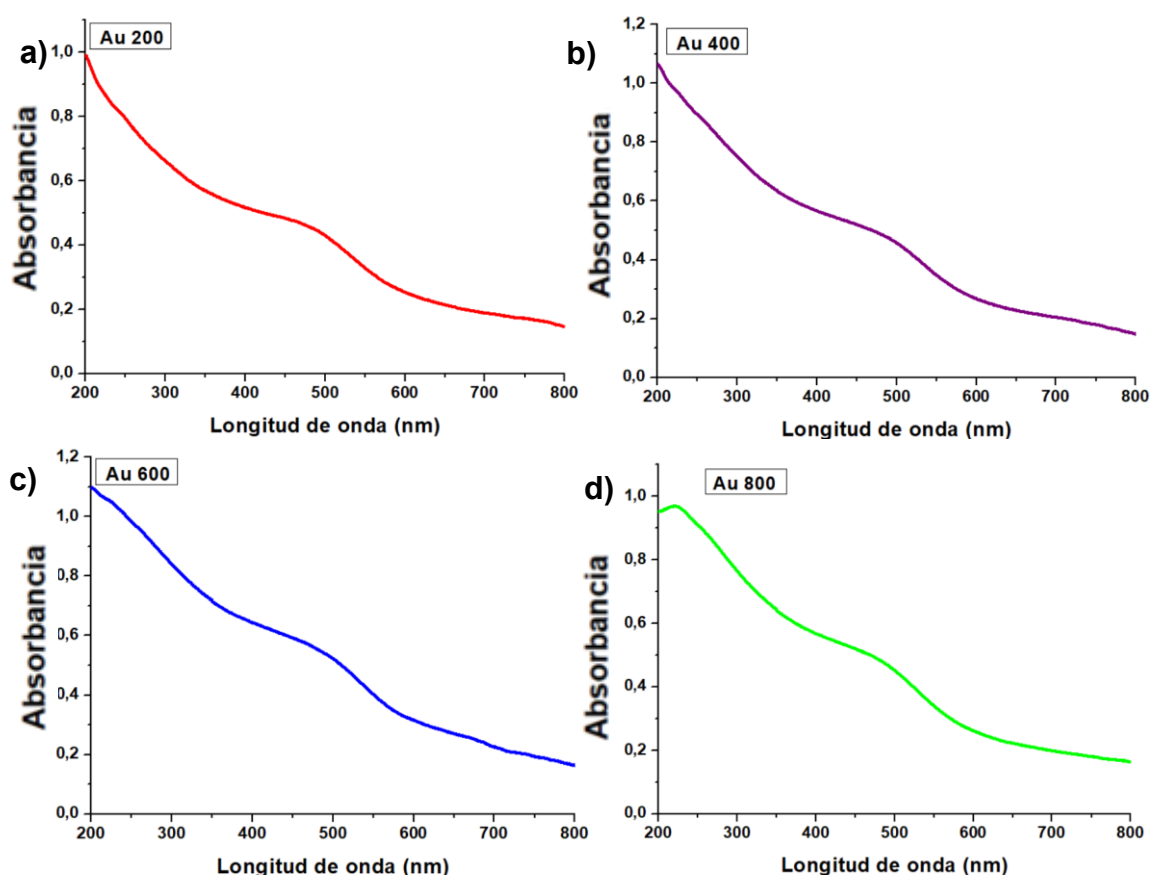


Figura 4.20. Espectros de absorción óptica de sílice implantada con iones de Au a 2 MeV y recocida bajo AR a temperaturas diferentes. a) Au 200 °C, b) Au 400 °C, c) Au 600 °C y d) Au 800 °C.

Muestra	Área del pico de absorción
200 °C en AR	4.45
400 °C en AR	3.95
600 °C en AR	4.27
800 °C en AR	3.9

Tabla 13. Área de los picos de absorción de la SPR, para obtenerlos se utilizó el software OriginPro versión 8.5, se colocó una línea base y la integral se realiza desde los 400 hasta los 600 nm.

El área bajo la curva de las bandas de absorción es similar en todas las muestras. Sin embargo, como notamos para el primer lote de muestras de la sección anterior, esta banda de absorción no puede interpretarse como una resonancia del plasmón de superficie ya que la teoría de Mie estima las resonancias del plasmón para longitudes de onda alrededor de los 520 nm para nanopartículas de Au embebidas en sílice. Podemos decir entonces que ninguna de las muestras de este lote tiene respuesta plasmónica.

4.2.3 Fotoluminiscencia

En la Figura 4.21 se observan los espectros de fotoluminiscencia que se obtuvieron y como se esperaba las 4 muestras presentaron esta propiedad.

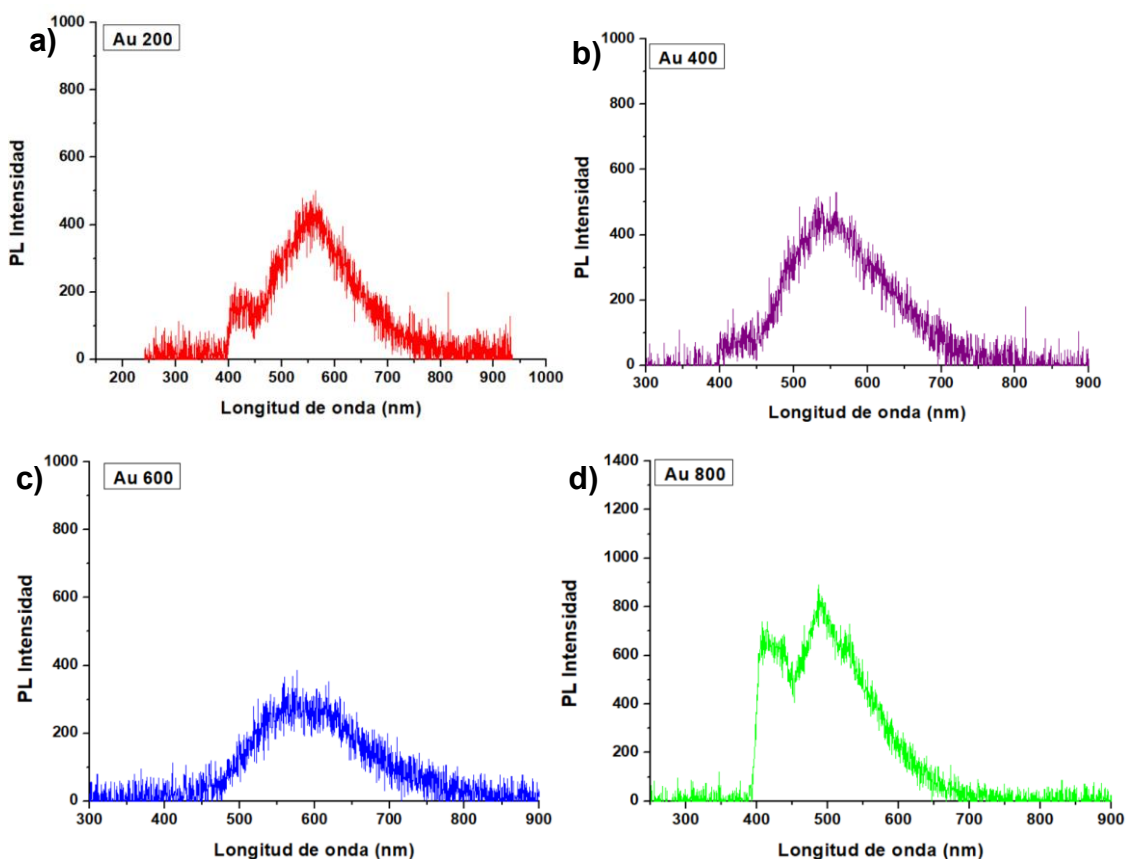


Figura 4.21. Espectros de FL de las muestras de sílice implantada con iones de Au a 2 MeV y recocida bajo AR a temperaturas diferentes. a) Au 200 °C, b) Au 400 °C, c) Au 600 °C y d) Au 800 °C. Espectros tomados a energía por pulsos menores a 400 uJ por pulso láser de 355 nm.

Analizando los espectros más a detalle se observa que con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico la intensidad de fotoluminiscencia que

presenta cada muestra va en aumento, desde el Au 200 hasta el Au 800 con mayor intensidad.

En la Figura 4.22 se observan fotografías tomadas en la cual se observan la muestra de Au 400 y Au 800 en su energía máxima de emisión. Si observamos la imagen del Au 800 de la luz emitida por las muestras del lote 1 en la Figura 4.11 con la imagen de la fotoluminiscencia emitida por las muestras del nuevo lote, en la Figura 4.22, podemos notar que el color emitido es muy similar.

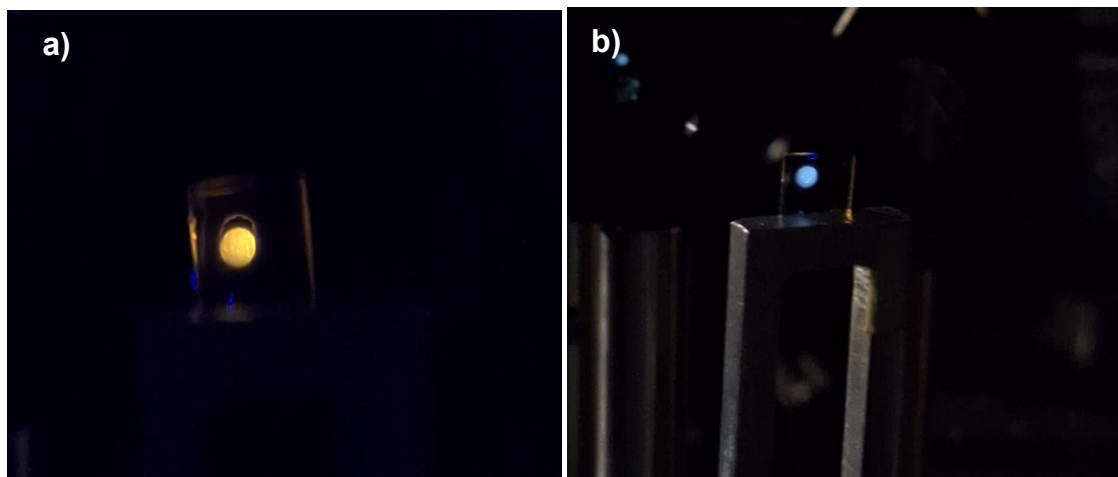


Figura 4.22. Fotografías de las muestras de a) Au 400 °C en AR y b) Au 800 °C en AR. Excitando a energías mayores a 1000 μ J por pulso láser de 355 nm.

Los resultados obtenidos con este segundo lote de muestras son importantes porque se determina que todas las muestras sintetizadas a menos de 800 °C no son plasmónicas, pero si emisoras. Además, es posible controlar el color de la emisión por fotoluminiscencia variando la temperatura de síntesis, por lo cual cambia el color de emisión de anaranjado para las muestras sintetizadas a menos de 600 °C, a una emisión azul para las muestras sintetizadas a 800 °C.

Este control sobre la emisión, además de la eficiencia y la respuesta ultrarrápida de los NCs permitiría diseñar nanoemisores con diferentes longitudes de onda de emisión, como una alternativa a los NanoLeds, y fuentes de luz láser a escala nanométrica, o Nano-Lasers. Estas características proporcionarían una tasa de emisión radiativa mediante el acoplamiento con plasmones, reduciendo pérdidas no radiativas y al combinarlos con materiales semiconductores permitiría la conmutación de luz a velocidades superiores a las de los LED tradicionales además de la ultra-miniaturización en los dispositivos [11-13].

Referencias:

- [1] Bornacelli, J., Silva-Pereyra, H., Rodríguez-Fernández, L., Avalos-Borja, M., & Oliver, A. (2016). From photoluminescence emissions to plasmonic properties in platinum nanoparticles embedded in silica by ion implantation. *Journal Of Luminescence*, 179, 8-15. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.06.032>.
- [2] Yan, L., Yue, J., Si, J., & Hou, X. (2008). Influence of self-diffraction effect on femtosecond pump-probe optical Kerr measurements. *Optics Express*, 16(16), 12069. <https://doi.org/10.1364/oe.16.012069>.
- [3] Błocho L., Magdalena, Cyndrowska J., Rutkowski B., and Hessel V. (2024). "Synthesis of Gold Clusters and Nanoparticles Using Cinnamon Extract—A Mechanism and Kinetics Study" *Molecules* 29, no. 7: 1426. <https://doi.org/10.3390/molecules29071426>
- [4] BORNACELLI CAMARGO J. E. (2014). Aumento de la emisión de fotoluminiscencia de nanocristales de Si embebidos en sílice (SiO₂) usando implantación de iones metálicos (Ag, Au, Pt), (Tesis de doctorado), UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, Mexico, Mexico.
- [5] Johnson J.B and Burt R.C., "The passage of hydrogen through quartz glass", *Journal of Optical Society of America*, vol. 6, pp. 734-738, 1922.
- [6] Barrer R.M., "The mechanism of activated diffusion through silica glass", *Journal of Chemical Society*, vol. 136, pp. 378-386, 1934.
- [7] Shackelford J. F., Studt P.L., and Fulrath R.M., "Solubility of Gases in Glass. II. He, Ne, and H₂ in Fused Silica", *Journal of Applied Physics*, vol. 43, no. 4, pp. 1619-1626, 1972.]
- [8] Bolduc M., Genard G., Yedji M., Barba D., Martin F., Tergawne G. and Ross G.G., "Influence of nitrogen on the growth and luminescence of silicon nanocrystals embedded in silica", *Journal of Applied Physics*, vol. 105, 013108, 2009.
- [9]. Torres- Torres C., Bornacelli J., Can-Uc B., Silva- Pereyra H. G., Rodríguez-Fernández L., Labrada-Delgado G. J., Cheang-Wong J. C., Rangel- Rojo R., and Oliver A. (), "Coexistence of two-photon absorption and saturable absorption in ion-implanted platinum nanoparticles in silica plates" *Journal of the Optical Society of America B* Vol. 35, issue 6, pp. 1295-1300, 2018.
- [10] Applied Optics, 2. IEEE Journal of Quantum Electronics, Vol. 32, No. 8, 1324, 546 1998 1996
- [11] Holzinger, R., Plankensteiner, D., Ostermann, L., & Ritsch, H. (2020). Nanoscale Coherent Light Source. *Physical Review Letters*, 124(25). <https://doi.org/10.1103/physrevlett.124.253603>

[12] Yang, A., Wang, D., Wang, W., & Odom, T. W. (2017). Coherent Light Sources at the Nanoscale. *Annual Review Of Physical Chemistry*, 68(1), 83-99. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-052516-050730>

[13] Zhang, W., Li, B., Chang, C. et al. (2024) Stable and efficient pure blue quantum-dot LEDs enabled by inserting an anti-oxidation layer. *Nature Communications* 15, 783 <https://doi.org/10.1038/s41467-024-44894-z>

5. Conclusiones.

En este trabajo se estudiaron las propiedades ópticas lineales y no lineales de tercer orden de NCs y NPs de Au embebidos en sílice por implantación de iones. La síntesis de NCs y NPs de Au en sílice se realizó a energías de implantación de 2 MeV y afluencias de implantación de 1.45×10^{16} y $7.5 \times 10^{16} \frac{\text{iones}}{\text{cm}^2}$. Dependiendo de la temperatura de nucleación y la atmosfera de recocido se obtuvieron muestras compuestas con NCs y/o NPs de Au. El diámetro de los NCs de Au fotoluminiscente es de menos de 3 nm mientras que el de las NPs plasmónicas es de 4 a 12 nm según se observó por microscopía electrónica TEM.

Las muestras recocidas por debajo de los 800 °C en AR tienen a tener una banda de absorción entre los 400 y 530 nm, con un máximo en 480 nm. Debido a esto no pueden ser asociadas con una resonancia de Mie, y por lo tanto no son plasmónicas. Por otra parte, las muestras recocidas a temperaturas de 1100 °C presentan la resonancia de Mie, pero dependiendo de la atmosfera del tratamiento térmico las nanopartículas pueden o no presentar fotoluminiscencia. La muestra recocida en AR si tiene fotoluminiscencia mientras que en AO no tienen esta propiedad. Esto puede explicarse como resultado de dos factores: El primero es que en AR la difusión de hidrógeno puede favorecer la adsorción de estas moléculas en la superficie de las NPs. Esta adsorción no puede modificar los estados electrónicos en la estructura de bandas de energía de las NPs y modificar sus propiedades de emisión, como intensidad, rango espectral y la aparición de nuevos picos de emisión. En la muestra recocida en AO, no hay difusión de hidrógeno, es decir, solamente hay NPs de Au no pasivadas, y esto explicaría porque no presentan emisión por fotoluminiscencia como las muestras recocidas en AR. El otro posible factor que explique la fotoluminiscencia de la muestra con NPs plasmónicas recocidas en AR puede ser la presencia de NCs de Au aun presentes en la muestra. Esto teniendo en cuenta que por el método de implantación de iones no se obtiene un tamaño único de nanopartícula, si no una distribución de tamaños con un valor medio, y es posible que, bajo la atmosfera reductora, donde hay menos difusión de iones de Au bajo los tratamientos térmicos, aun sea posible encontrar NCs de Au. La temperatura del tratamiento térmico para la muestra que tiene una mayor intensidad de fotoluminiscencia es de 400 °C en AR. Estas muestras presentan un espectro de emisión desde los 400 nm hasta los 700 nm teniendo su pico de intensidad máxima en 550 nm y es importante recalcar que no presenta respuesta plasmónica. Podemos inferir entonces que las muestras con plasmón de superficie no presentan emisión por fotoluminiscencia, a menos que el sistema haya sido sintetizado bajo una atmosfera reductora a alta temperatura (1100 °C). de tal manera que el hidrógeno presente en la atmosfera de recocido se difunda al interior de la matriz de sílice y sea adsorbido por las NPs. Por otro lado, la fotoluminiscencia de los NCs de Au en función de la intensidad o irradiancia láser tiende a saturarse a grandes intensidades, este comportamiento

también es típico en los puntos cuánticos semiconductores y en algunos casos de la literatura a los NCs metálicos se les llama puntos cuánticos.

Adicionalmente, se estudió la respuesta óptica no-lineal de tercer orden de NPs y NCs de Au. Por un lado, las mediciones de transmisión no-lineal por la técnica *input-output* muestra que la absorción óptica no-lineal de todas las muestras presenta un cambio de absorción de dos fotones a absorción saturada en función de la irradiancia. Además, se realizó también una medición del índice de refracción no-lineal por efecto Kerr en dos muestras representativas, es decir, una muestra fluorescente pero no plasmónica (muestra Au 500 AR), y otra muestra plasmónica (muestra Au 1100 AR). Se observó que la señal Kerr es mayor en la muestra Au 500 °C en AR. Los efectos no lineales de tercer orden están asociados a la segunda hiperpolarizabilidad microscópica del material, lo cual indica que los NCs metálicos de Au pueden ser polarizados por el campo eléctrico de la luz con una mayor facilidad que las NPs plasmónicas. Además, se encontró que la respuesta óptica no-lineal de tercer orden está dominada por la parte real de $\chi^{(3)}$, la cual está asociada a los cambios en el índice de refracción no-lineal, ya que la parte imaginaria, asociada a la absorción óptica no-lineal es comparativamente muy pequeña y por lo tanto se cumple la relación $|\chi^{(3)}| \sim \text{Re}[\chi^{(3)}]$. Por último, se puede concluir que el valor de $\chi^{(3)}$ es mayor en las muestras en forma de NCs metálicos que en la muestra con NPs plasmónicas, para longitudes de onda de excitación en el UV (355 nm) con pulsos de picosegundos.

5.1 Metas a futuro

Los resultados de esta tesis son originales y es un tema de frontera de interés actual en el estudio de NCs metálicos. Actualmente, se está preparando una publicación para someter a revisión en una revista internacional indexada en el JCR. El artículo incluye una parte importante de los resultados de esta tesis, y tiene el siguiente título:

“Enhanced Kerr Signal from Au and Cu Light-Emitters Nanoclusters Embedded in Silica.”

Además, durante el desarrollo de esta tesis se participó en el VII Seminario Regional de Materiales Avanzados de ICBI en la modalidad de poster con el siguiente título:

“Amplificación de la anisotropía de fluorescencia y la absorción óptica no-lineal en puntos cuánticos de Au”

Para continuar y profundizar las investigaciones realizadas en este trabajo se puede sintetizar otro lote de muestras con las mismas condiciones y realizar experimentos adicionales excitando las muestras a diferentes longitudes de onda en el visible e infrarrojo. Asimismo, es posible plantear una técnica de síntesis que nos permita obtener NCs de Au fotoluminiscentes en presencia de NPs de Ag plasmónicas y embebidas en una misma matriz de sílice con el fin de enriquecer las propiedades de emisión de los NCs. Asimismo, es posible crear muestras híbridas con NCs metálicos fotoluminiscentes con puntos cuánticos de Si también por implantación de iones, y estudiar fenómenos de interacción entre nanopartículas como transferencia resonante de energía entre emisores.

Una parte importante y que nos ayudaría a incrementar el entendimiento de las dinámicas de excitación y desexcitación de los NCs de Au sería implementar un montaje óptico para la medición de fotoluminiscencia y absorción óptica con resolución temporal. Para comprobar los efectos de difusión de gases como el hidrógeno al interior de la matriz de sílice y su adsorción por parte de la superficie de las nanopartículas se pueden realizar estudios de *Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA) con el implantador de iones. También es posible a futuro planear el diseño de una muestra cuya matriz sea un óxido semiconductor que albergue NCs metálicos e incrementen las propiedades fisicoquímicas para aplicaciones fotovoltaicas, sensado de gases o propiedades fotocatalíticas.

Por último, dentro de mis metas personales me gustaría hacer un posgrado en óptica debido a que es de mi interés y quiero estudiar los comportamientos ópticos lineales y no-lineales de la materia (tanto a nivel macroscópico como a nivel nanoscópico) al estar en contacto con la radiación electromagnética.