

## **Dependencia entre el tamaño y las propiedades ópticas no lineales de nanopartículas de Au embebidas en $\text{Al}_2\text{O}_3$**

Oswaldo Sánchez Dena

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, México

email: [osvaldo@fisica.unam.mx](mailto:osvaldo@fisica.unam.mx)

Pablo Ernesto Mota Santiago

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, México

email: [pmota@fisica.unam.mx](mailto:pmota@fisica.unam.mx)

Lis Tamayo Rivera

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, México

email: [ltamayo@fisica.unam.mx](mailto:ltamayo@fisica.unam.mx)

Alejandro Crespo Sosa

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, México

email: [crespo@fisica.unam.mx](mailto:crespo@fisica.unam.mx)

Jorge Alejandro Reyes Esqueda

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, México

email: [reyes@fisica.unam.mx](mailto:reyes@fisica.unam.mx)

Alicia Oliver

Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F. 04510, México

email: [oliver@fisica.unam.mx](mailto:oliver@fisica.unam.mx)

## RESUMEN

La respuesta óptica no lineal de nanopartículas metálicas embebidas en zafiro es mayor que para el SiO<sub>2</sub> por un orden de magnitud. No obstante, no existe un estudio sistemático de la relación entre sus dimensiones con la respuesta óptica no lineal correspondiente. En este trabajo, usando la técnica de Z-scan, se midieron la absorción y refracción no lineales de tercer orden en función de dicho tamaño. Los nanocompuestos de Au esféricos poseen un rango de tamaños entre 5 y 20 nm. Las medidas de z-scan se realizaron alrededor de la resonancia del plasmón de superficie (532nm), y en zonas lejanas de éste (355 y 1064 nm). Los resultados muestran una gran dependencia de la respuesta no lineal con el tamaño promedio de las nanopartículas en la zona cercana al plasmón, con una diferencia de casi dos órdenes de magnitud para los diferentes tamaños estudiados. Para las otras longitudes de onda, la dependencia con el tamaño es menos obvia, aunque sí se presenta un cambio de signo en la absorción con respecto a las medidas cerca del plasmón.

Palabras clave: Óptica No—Lineal, plasmónica, materiales nanoestructurados, zafiro.

## I. INTRODUCCIÓN

El estudio de sistemas compuestos por nanopartículas metálicas embebidas en matrices dieléctricas transparentes ha acaparado la atención, debido a la modificación de sus propiedades ópticas como resultado de la presencia de la resonancia del plasmón de superficie. Estas resonancias dependen fuertemente de las dimensiones, geometría y naturaleza del metal, permitiendo controlar la respuesta óptica lineal y no lineal para diferentes aplicaciones tecnológicas<sup>1-4</sup>. Cuando las dimensiones de la nanopartícula yacen entre los nanómetros y hasta unas cuantas decenas de nanómetros, el campo eléctrico local en la nanopartícula aumenta debido a la oscilación colectiva de los electrones de conducción, permitiendo incrementar en varios órdenes de magnitud la respuesta no lineal del metal en comparación con la respuesta del material en bulk<sup>5</sup>.

En particular, los procesos no lineales de tercer orden son responsables de comportamientos no lineales como el efecto Kerr óptico, la absorción de dos fotones, la generación de tercer armónico, etc. Es por esta razón que el estudio de la respuesta no lineal es esencial para el desarrollo de sistemas basados en la modulación controlada de la fase de la luz y del índice de refracción, como en el cómputo cuántico, holografía en tiempo real, correladores ópticos, y conjugadores de fase<sup>6-8</sup>. Para lograr esto, muchos experimentos han sido llevado a cabo en diferentes tipos de vidrios<sup>9,10</sup> (sistemas a base de SiO<sub>2</sub>), en donde se ha encontrado, para el caso de metales nobles, un incremento favorable en el valor de  $\chi^{(3)}$  alrededor de la resonancia del plasmón de superficie ( $\sim 2.5 \times 10^{-6}$  esu para una longitud de onda de 532 nm). Sin embargo, se ha encontrado que el zafiro ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), además de contar con propiedades mecánicas interesantes, parece tener una prominente respuesta no lineal<sup>11</sup> de al menos un orden de magnitud mayor con respecto a los valores encontrados para el SiO<sub>2</sub>.

La implantación de iones es una técnica utilizada para la integración de componentes metálicos en una matriz sólida. Esta técnica permite el control de la dosis implantada y del perfil de concentraciones limitado por el *straggling* sin la presencia de contaminantes<sup>12</sup>. Esto permite obtener una región de unos cuantos cientos de nanómetros con nanopartículas metálicas de dimensiones controladas. En este trabajo nos centramos en la medición de la absorción y del índice de refracción no lineales por medio de la técnica de Z-scan<sup>12</sup>, para encontrar la relación entre estos valores y las dimensiones de las nanopartículas de oro, sin variar el perfil de profundidad ni la geometría de las mismas, para las típicas longitudes de onda estudiadas en otros trabajos similares (355, 532 y 1064 nm).

## II. EXPERIMENTAL

C-zafiro mono-cristalino ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de Guild Optical Associates Inc.) fue implantado a temperatura ambiente a 8° fuera del eje óptico, para prevenir efectos de canalización, con iones de Au<sup>++</sup> en el acelerador Pelletron<sup>®</sup> de la marca NEC 9SDH-2, en el Instituto de Física, UNAM (IFUNAM) con una energía de 1.5 MeV. La

afluencia fue de  $5.0 \times 10^{16}$  iones/cm<sup>2</sup> para producir una región implantada de 140 nm a una profundidad de 220 nm. La corriente máxima se mantuvo por debajo de  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  para prevenir efectos térmicos durante la implantación.

Los tratamientos térmicos post-implantación a los que fueron sometidas las muestras fueron a 1000 °C en una atmósfera reductora (50% N<sub>2</sub> + 50% H<sub>2</sub>) a diferentes tiempos, con el fin de tener un control sobre las dimensiones de la distribución de tamaños de cada muestra. Los tiempos correspondientes a cada muestra fueron: 15 minutos ( $R \sim 5 \pm 2$  nm), 60 minutos ( $R \sim 13 \pm 1.5$  nm) y 90 minutos ( $R \sim 14.5 \pm 1.5$  nm). La caracterización de las muestras se realizó por medio de la técnica de retrodispersión de Rutherford (RBS), por espectroscopía óptica por extinción y por Microscopía Electrónica de Transmisión, la medición de las distribuciones de tamaños se llevó a cabo ajustando la curva teórica, correspondiente a una distribución normal de tamaños, a los espectros de absorción óptica experimentales por medio del código Mie-Lab<sup>12</sup>, usando como guía los tamaños obtenidos por microscopía electrónica. Los detalles relacionados con la síntesis y caracterización por medio de la técnica de implantación de iones han sido publicados previamente<sup>13</sup>. Los espectros de absorción correspondientes a estos tamaños se muestran en la figura 1.

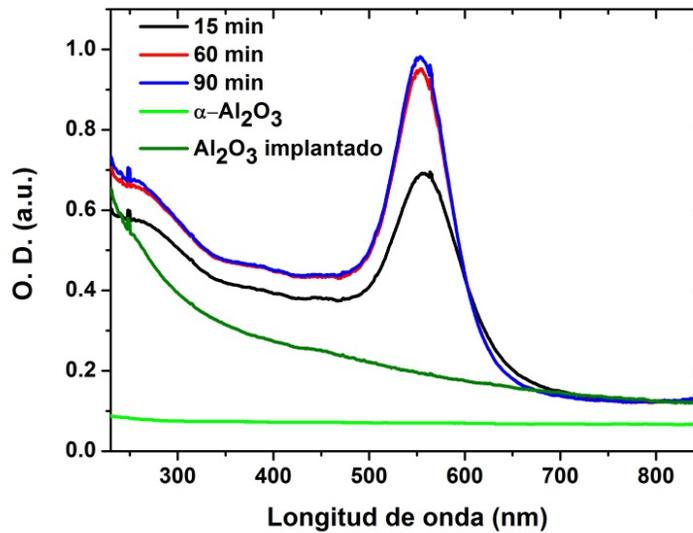


Figura 1. Espectros de absorción de las muestras sometidas a tratamientos térmicos en atmósfera reductora a 1000 °C, en función del tiempo.

Las propiedades ópticas no lineales de tercer orden se midieron para los tres sistemas mediante la técnica Z-scan por transmisión<sup>11</sup>, empleando dos configuraciones distintas: 1) Z-scan sin abertura (SA), que es sensible a la absorción no lineal (ANL), y 2) Z-scan con abertura (CA), el cual es sensible tanto a ANL como a la refracción no lineal RNL. Así pues, el índice de refracción no lineal se determina mediante CA Z-scan, mientras que el coeficiente de absorción no lineal se mide utilizando SA Z-scan. En la figura 2 se muestra el arreglo experimental utilizado; ambas configuraciones se utilizan de manera simultánea con la ayuda de un divisor de haz. Como fuente se empleó un láser Nd:YAG modelo PL2143A de EKSPLA, con salidas en 1064 nm, 532 nm y 355 nm, con duración de pulso de 26ps (FWHM), y frecuencia de repetición del pulso de 10 Hz.

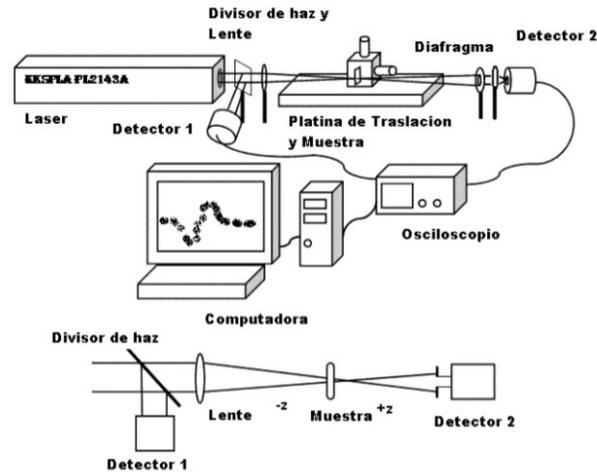


Figura 2. Diagrama experimental de la técnica Z-scan: a) CA Z-scan, b) SA Z-scan.

Para 532 nm se excita a las muestras con irradiancias pico  $I_0$  de  $7.6085 \times 10^8$ ,  $1.0697 \times 10^9$ ,  $1.1528 \times 10^9$  y  $1.3470 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>. Por otro lado, para 355 nm únicamente se estudia para  $I_0 = 7.0869 \times 10^9$  W/cm<sup>2</sup>, debido a que el umbral de daño varía, en este caso, de manera significativa entre las muestras de mayores dimensiones y la de menor radio (5 nm). Finalmente, también se realizó un estudio con luz láser de longitud de onda de 1064 nm, pero en este caso no fue posible visualizar curvas de Z-scan que nos permitieran determinar valores de  $\beta$  y/o  $\gamma$ .

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El zafiro, además de ser el segundo material más duro en la naturaleza, posee propiedades ópticas muy interesantes. Posee un alto índice de refracción (1.7606), es transparente en la región del visible, y para las irradiancias utilizadas en este estudio carece de efectos no lineales. Las nanopartículas de oro embebidas en zafiro presentan una resonancia del plasmón de superficie (RPS) localizada alrededor de los 550 nm (figura 2), por lo que nos centraremos en estudiar los efectos no lineales en la zona de las transiciones intra-banda (355 nm), alrededor de la resonancia del plasmón de superficie (532 nm), y en la región donde se han observado efectos debido a la alteración de la red como consecuencia del proceso de implantación con iones (1064 nm).

En la figura 3 se muestran las curvas SA Z-scan obtenidas para el caso particular de  $\lambda=532$  nm e  $I_0 = 7.6085 \times 10^8$  W/cm<sup>2</sup>, las cuales se obtuvieron trasladando a las muestras desde el lado -z hacia el lado +z de la cintura del haz. Para los tres casos estudiados, las curvas exhiben un pico en la transmitancia normalizada justo en la cintura del haz, que indica una ANL negativa que aumenta en magnitud conforme se aumentan las dimensiones de las nanoesferas; este comportamiento se observa para todas las  $I_0$  estudiadas. Por otro lado, un estudio de las curvas SA Z-scan para cada sistema en particular, revela un incremento de la transmitancia normalizada en función de la irradiancia pico, por lo que el proceso que da origen a la no linealidad es absorción saturada pura.

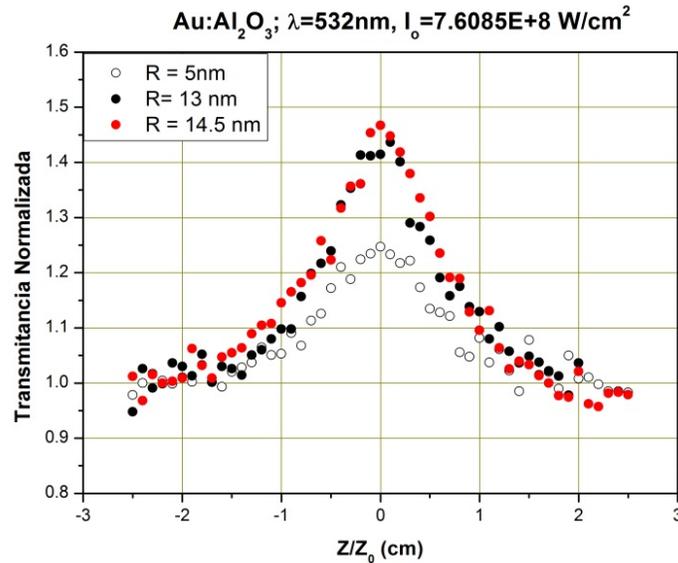


Figura 3. Curvas SA Z-scan en función del tamaño para una irradiancia fija,  $\lambda = 532\text{ nm}$ .

Debido a una gran ANL, las curvas CA Z-scan que se obtuvieron no son las características de una RNL pura, es decir, no se visualiza un patrón pico-valle o valle-pico de manera directa. Por esto se sigue el procedimiento usual de hacer el cociente TCA/TSA, verificando que siempre se satisfagan [3]: 1)  $q(0,0) \leq 1$  con  $q(z, t) = \beta I_0 L_{\text{eff}} / (1 + z^2/z_0^2)$ , y 2)  $\beta/2k\gamma \leq 1$ . En esta longitud de onda, la curva obtenida después de aplicar el cociente exhibe un patrón valle-pico que es indicio de una RNL positiva.

Para el caso de  $\lambda=355\text{ nm}$ , las curvas SA Z-scan obtenidas exhiben una ANL positiva (figura 4), por lo que se tiene una transición de absorción saturada a absorción de dos fotones, es decir una  $\beta$  positiva. En este caso, las transmitancias normalizadas decrecen en magnitud conforme se aumentan las dimensiones de las nanoesferas. La RNL es nula para esta longitud de onda.

Hacia el otro extremo de la ubicación de la RPS (1064 nm) se realizaron estudios similares, pero aún a irradiancias bajas ( $\sim 10^8\text{ W/cm}^2$ ) no fue posible detectar efecto no lineal. Se desea estudiar con más detalle a esta longitud de onda ya que Ganeev et al.<sup>14</sup>, reportan valores de ( $\sim 10^{-11}\text{ cm}^2/\text{W}$ ) utilizando la técnica RZ-scan y nanocompuestos sintetizados similares a los que aquí se estudian.

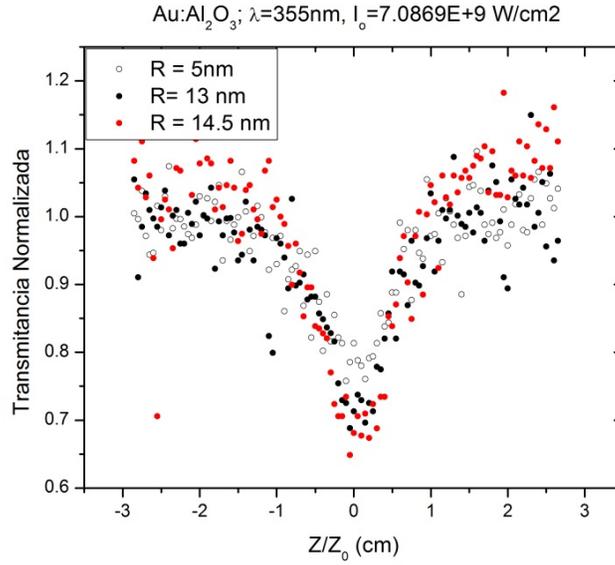


Figura 4. Curvas SA Z-scan en función del tamaño,  $\lambda = 355 \text{ nm}$ .

A partir de las curvas Z-scan, se calculan el coeficiente de absorción no lineal  $\beta$  y el índice de refracción no lineal  $\gamma$ , utilizando las siguientes ecuaciones:

$$T = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[q(z, t)]^m}{(m + 1)^{3/2}}; \quad (m=5) \tag{1}$$

$$\Delta T_p - v = 0.406(1 - S)^{0.25} |\Delta \Phi_o|$$

$$|\Delta \Phi_o = k\gamma I_o L_{\text{eff}}| \tag{2}$$

Es evidente (figura 5) que las magnitudes de  $\beta$  y  $\gamma$  en la zona cercana a la RPS dependen, tanto de las dimensiones de las nanopartículas embebidas, como de las irradiancias con que se les excita. En particular, ambas respuestas no lineales decrecen conforme se aumenta la irradiancia, por lo que se puede esperar una posible transición de absorción saturada a absorción de dos fotones<sup>15</sup> para irradiancias mayores a  $I_0=1.3470 \times 10^9 \text{ W/cm}^2$ . En cuanto a las dimensiones, la dependencia es creciente y no lineal. El que sea creciente implica una fuerte dependencia de las propiedades no lineales en las propiedades lineales. Por otro lado, el hecho de que la dependencia sea no lineal en las dimensiones puede deberse a que las nanopartículas son entes tridimensionales y por tanto el incremento no es del orden de  $r$  sino de  $r^3$ .

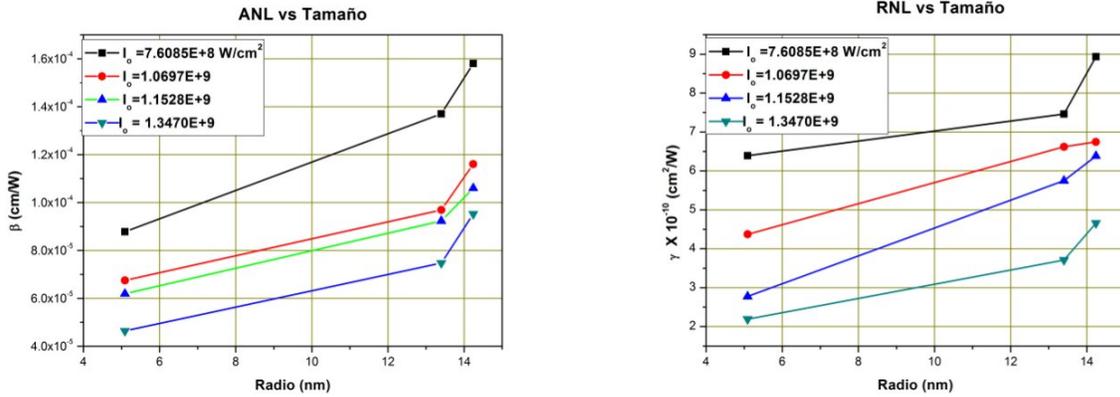


Figura 5. Respuestas no lineales en función de las dimensiones,  $\lambda=532\text{nm}$ . En el caso de ANL,  $\beta$  es negativa. La gráfica muestra el valor absoluto.

Para la zona de transiciones intra-banda (355nm), se puede observar (figura 6) un comportamiento similar al caso anterior en la ANL; en este caso la RNL es nula y únicamente se estudió un valor de irradiancia. Es decir, a un aumento en las dimensiones corresponde un incremento de la ANL, y dicho incremento no se comporta de manera lineal. El hecho de que se presente el mismo comportamiento a esta longitud de onda, lejana a la RPS, indica que el aumento en las respuestas no lineales corresponde al aumento en las dimensiones en general, y no a la RPS, aunque aparentemente la dependencia es más obvia en la zona cercana a la RPS, como indica la figura 5.

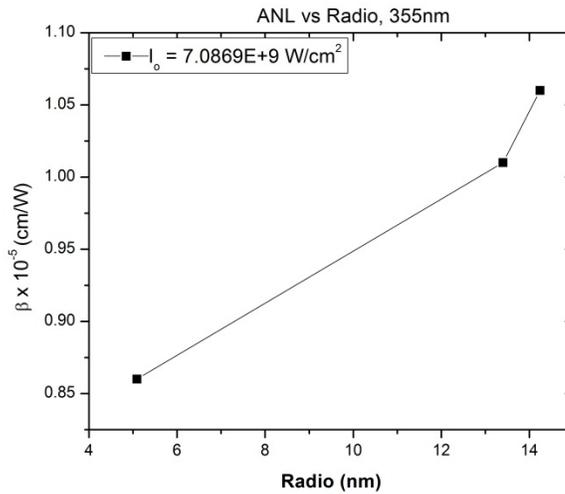


Figura 6. ANL en función de las dimensiones,  $\lambda=355\text{nm}$ . En este caso,  $\beta$  es positiva.

#### IV. CONCLUSIONES

El zafiro ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) como medio dieléctrico en un nanocompuesto con nanopartículas de Au esféricas embebidas, favorece de manera significativa la respuesta no lineal del metal en comparación con el material en bulto, y con el  $\text{SiO}_2$  como medio dieléctrico. Existe una estrecha relación entre la dimensión de las nanopartículas y su respuesta no lineal. Esta relación es de tipo creciente y no se comporta de manera lineal. Además, dicho comportamiento se presenta tanto en zonas cercanas a la resonancia del plasmón de superficie, como en la zona de transiciones intra-banda. La ANL experimenta una transición de absorción saturada a absorción de dos fotones conforme nos alejamos de la RPS, mientras que la RNL pasa de ser positiva a ser

nula. Existe también una dependencia de tipo decreciente de la respuesta no lineal en la irradiancia que podría dar lugar a una transición de signo.

### BIBLIOGRAFIA

1. I. O. Sosa, C. Noguez, R. G. Barrera, "Optical properties of metal nano-particles with arbitrary shapes", *J. Phys. Chem B.*, **107**, (2003) 6269-6275
2. A. Oliver, J. A. Reyes-Esqueda, J. C. Cheang-Wong, C. E. Román-Velazquez, A. Crespo-Sosa, L. Rodríguez-Fernández, J. A. Seman, C. Noguez, "Controlled anisotropic deformation of Ag nano-particles by Si ion irradiation", *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 245425
3. B. Palpant, "Non-linear optical properties of matter", **1**, (Springer, 2006)
4. "The Principles of Nonlinear Optics", edited by Y. R. Shen, (Wiley, NY, 1984)
5. "Phase Conjugate Optics", edited by J. I. Sakai, (McGraw-Hill, Singapore, 1992)
6. "Molecular Nonlinear Optics", edited by J. Zyss, (Academic, NY, 1994)
7. H. B. Liao, R. F. Xiao, J. S. Fu, P. Yu, G. K. L. Wong, P. Sheng, "Large third-order optical nonlinearity in Au:SiO<sub>2</sub> composite films near the percolation threshold", *Appl. Phys. Lett.*, **70** (1997) 1
8. W. Husinsky, A. Ajami, P. Nekvindova, B. Svecova, J. Pesicka, M. Janecek, "Z-scan study of nonlinear absorption of gold nano-particles prepared by ion implantation in various types of silicate glasses", *Opt. Comm.*, **285** (2012) 2729-2733
9. Y. Hosoya, T. Suga, T. Yanagawa, Y. Kurokawa, "Linear and nonlinear optical properties of sol-gel-derived Au nanometer-particle-doped alumina", *J. Appl. Phys.*, **81** (1997) 1475
10. M. Nastasi, J. W. Mayer, J. K. Hirvonen, "Ion-solid interaction: Fundamentals and applications", (Cambridge University Press, 2004)
11. M. Sheik-Bahe, A. A. Said, T. H. Wei, D. J. Hagan, E. W. Van Stryland, "Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam", *IEEE J. of Quant. Elec.*, **26** (1990) 4
12. O. Peña, L. Rodríguez-Fernández, V. Rodríguez-Iglesias, G. Kellerman, A. Crespo-Sosa, J. C. Cheang-Wong, H. G. Silva-Pereyra, J. Arenas-Alatorre, A. Oliver, "Determination of the size distribution of metallic nanoparticles by optical extinction spectroscopy", *Appl. Opt.*, **48** (2009) 566
13. P. E. Mota-Santiago, A. Crespo-Sosa, J. L. Jiménez-Hernández, H. G. Silva-Pereyra, J. A. Reyes-Esqueda, A. Oliver, "Size characterisation of noble-metal nano-crystals formed in sapphire by ion irradiation and subsequent thermal annealing", *Appl. Surf. Sc.* (2012) to be published
14. R. A. Ganeev, A. I. Rysniansky, A. L. Stepanov, C. Marques, R. C. da Silva, E. Alves, "Application of RZ-scan technique for investigation of nonlinear refraction of sapphire doped", *Opt. Comm.*, **253** (2005) 205-213
15. Y. Gao, W. Wu, D. Kong, L. Ran, Q. Chang, H. Ye, "Femtosecond nonlinear absorption of Ag nanoparticles at surface plasmon resonance", *Phys. E*, to be published