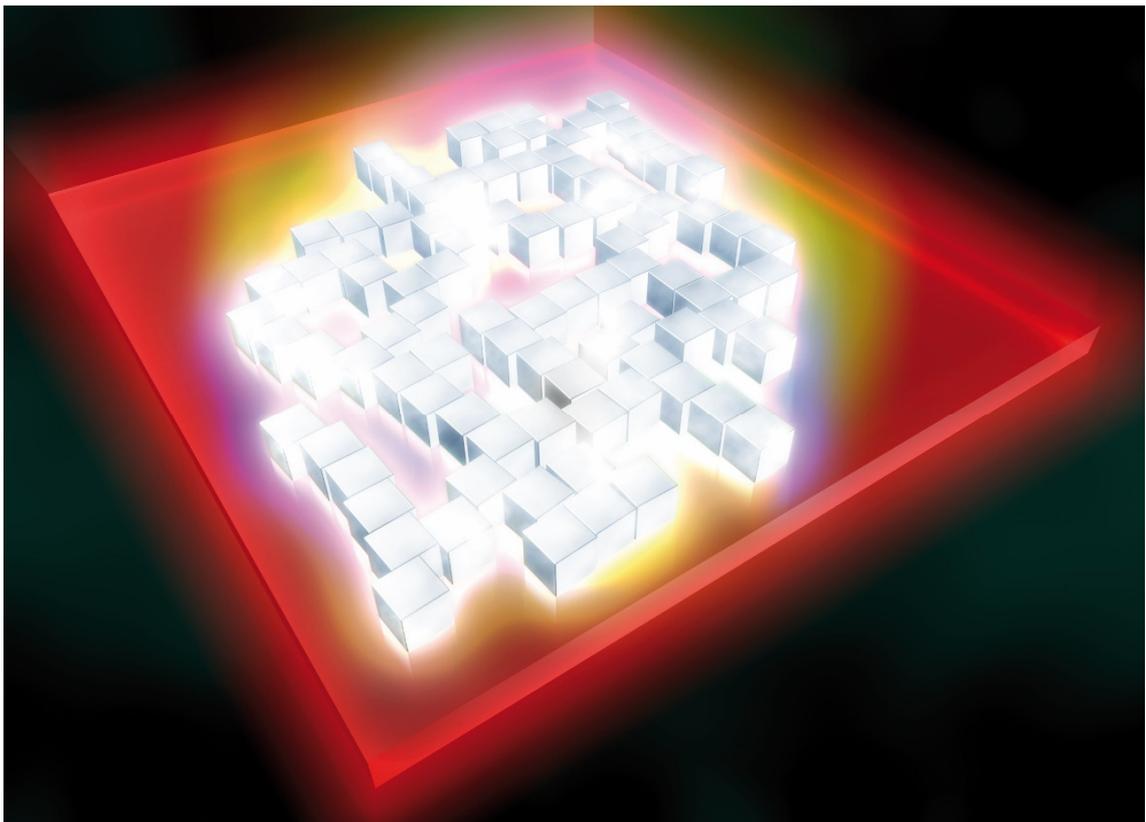


Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física de Materiales

**Efecto de redes plasmónicas desordenadas
en las propiedades ópticas y acción láser
del sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$**



Tesis doctoral

Laura Sánchez García

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física de Materiales

**Efecto de redes plasmónicas desordenadas
en las propiedades ópticas y acción láser
del sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$**

Memoria presentada por:

Laura Sánchez García

para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas

Dirigida por

Luisa E. Bausá López

Doctorado en Materiales Avanzados y Nanotecnología

Madrid, Noviembre 2018

Universidad Autónoma de Madrid
Departamento de Física de Materiales

**Effect of disordered plasmonic networks
on the optical properties and lasing of
 $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$**

Thesis dissertation presented by

Laura Sánchez García

to obtain the degree of Doctor in Physics

Director:

Luisa E. Bausá López

Doctoral programme in Advanced Materials and Nanotechnology

Madrid, November 2018

Resumen

La asociación de nanoestructuras plasmónicas con medios de ganancia óptica es de utilidad para disponer de fuentes coherentes de luz operando en la nanoescala, con volúmenes modales inferiores a los impuestos por el límite de difracción. En particular, el desarrollo de nanoláseres y fuentes coherentes nanométricas basadas en fenómenos no lineales de conversión de frecuencias ocupa buena parte de los esfuerzos científicos actuales en el campo de la nanofotónica, ya permite explorar las interacciones luz-materia en condiciones extremas, y puede suponer una revolución en campos como la biomedicina, la tecnología de sensores o las comunicaciones. En este contexto, esta tesis estudia el efecto de nanoestructuras plasmónicas en las propiedades ópticas y acción láser de un medio de ganancia no lineal de estado sólido: el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$ ($\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$).

En este trabajo se han fabricado diferentes tipos de nanoestructuras plasmónicas de Ag sobre cristales de RTP y de $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$ mediante la técnica de fotolitografía ferroeléctrica. En concreto, se ha demostrado la fabricación de nanocubos, nanoprismas y redes plasmónicas desordenadas (DPNs) de Ag. Tras ello, se ha analizado teóricamente la respuesta en campo cercano de dichas estructuras y se ha caracterizado experimentalmente su efecto en diversos fenómenos ópticos que tienen lugar en estos cristales. En particular, se ha puesto de manifiesto la especial utilidad de las resonancias plasmónicas que las DPNs muestran en la región del infrarrojo cercano (NIR). Tal y como se ha demostrado, dichas resonancias son responsables de la intensificación de la generación de segundo armónico (hasta en un factor 60), de la intensificación de la luminiscencia del ion Yb^{3+} en RTP (factor 5), y de la intensificación selectiva de modos Raman específicos. Por último, en la tesis se demuestra que la respuesta en campo cercano de las DPNs induce acción láser dual (en doble longitud de onda) en el NIR en $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$. El sistema muestra además emisión multilínea en la región espectral del verde gracias a procesos cuadráticos de conversión de frecuencias debidos a la no linealidad del RTP.

Los resultados obtenidos son relevantes para el desarrollo de nuevos dispositivos nanofotónicos, y constituyen la primera demostración de acción láser del ion Yb^{3+} asistida por nanoestructuras plasmónicas. Asimismo, la posibilidad de acción láser dual demuestra la capacidad de las estructuras plasmónicas para modificar drásticamente las propiedades ópticas de los sistemas de ganancia e inducir nuevas funcionalidades en la nanoescala. Además de la posibilidad de aplicación en bioimagen, sensores, o dispositivos fotovoltaicos, los resultados son de interés para el desarrollo de nanodispositivos multiplexados o generadores de THz, de aplicación en comunicaciones o espectroscopias de ultra-alta resolución.

Abstract

The association of plasmonic nanostructures with optical gain media is of interest to obtain coherent light sources operating at the nanoscale with modal volumes below the diffraction limit. In particular, great scientific efforts in nanophotonics are directed towards the development of nanolasers and nanometric coherent light sources based on nonlinear frequency conversion phenomena. These sources open the path for exploring light-matter interactions in extreme conditions, and are of interest in biomedicine, sensing or communications. In this context, this thesis studies the effect of plasmonic nanostructures on the optical properties and lasing of a nonlinear solid state gain medium: $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$ ($\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$).

In this work, different types of plasmonic Ag nanostructures have been fabricated on RTP and $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$ crystals by ferroelectric lithography. Namely, the fabrication of nanocubes, nanoprisms and disordered plasmonic networks (DPNs) has been demonstrated. The near field response of the nanostructures has been theoretically analyzed, and their effect on the optical properties of RTP has been experimentally characterized. In particular, the usefulness of the near-infrared (NIR) resonances of DPNs has been shown. As it is demonstrated, these plasmonic structures are responsible for the enhancement of second harmonic generation (up to a 60-fold factor), for the enhancement of Yb^{3+} luminescence (5-fold factor) and for the selective enhancement of specific Raman modes. Finally, this thesis demonstrates that the near field response of DPNs can induce NIR dual-wavelength lasing on $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$. Additionally, the system shows multiline emission in the green spectral region by means of quadratic frequency conversion processes due to the RTP nonlinear response.

The obtained results are relevant for the development of novel nanophotonic devices, and constitute the first demonstration of a plasmon-assisted Yb^{3+} based-laser. Further, the possibility to obtain dual-wavelength lasing shows the capability of plasmonic nanostructures to dramatically modify the optical properties of gain media and induce new functionalities at the nanoscale. The results are of interest in bioimaging, sensing or photovoltaic devices, as well as for developing multiplexing nanodevices or THz generators potentially useful in communications or ultra-high resolution spectroscopies.

*A mis padres,
a Sergio*

Agradecimientos

Todo este trabajo no habría podido ser posible sin la ayuda y colaboración de multitud de personas. A todas ellas (y disculpas de antemano si me dejo a alguien por nombrar), querría agradecerles su apoyo científico, técnico y personal.

En primer lugar, quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a mi directora de tesis, la profesora Luisa Bausá. Ella es sin lugar a duda la persona que más ha contribuido al desarrollo de este trabajo. Durante más de cuatro años ha cuidado de mi desarrollo científico, de animarme a empezar proyectos interesantes, de enseñarme cómo funciona este negocio y también de enseñarme “a disfrutar de lo que uno hace” como me ha repetido un millón de veces. Su esfuerzo y su pasión por la ciencia, así como su dedicación tanto en lo científico como en lo humano han sido el mejor modelo a seguir. En realidad podría seguir enumerando pero me saldría otro libro, así que por todo, ¡mil gracias, Luisa!

Al resto de miembros (algunos ya exmiembros) del grupo de espectroscopia láser:

A la Dra. Mariola Ramírez, por su inestimable ayuda en los experimentos, por sus consejos y enseñanzas, por las discusiones científicas que han sido de gran valor para la realización de este trabajo, y por estar siempre dispuesta a echar una mano. También por su ánimo y alegría, siempre tan contagiosas.

Al Dr. Pablo Molina, por su ayuda con los experimentos y la realización de montajes, siempre dispuesto a sacar del bolsillo cualquier pieza (o idea) que uno necesite, también por las discusiones científicas, y cómo no, por las horas de spinning y también por las miles de horas de transporte público que me ha ahorrado.

A David y Alejandro, que han sido durante estos 4 años compañeros de despacho y experimentos (y de comidas, meriendas, tonterías, cenas, viajes...), y han proporcionado el mejor ambiente de trabajo. A la Dra. Sol Carretero, que llegó al grupo ya casi al final, pero que ha sido de gran ayuda con los últimos cálculos FDTD. A Javi (el maligno y sensible Dr. Cuerda), por ser la enciclopedia de los plasmones y maestro en “la turra”. Y a los más jóvenes: Javi Robledo, Noemí, y los

estudiantes de TFG que han trabajado conmigo y a los que recordaré con cariño: Jorge y Sergio.

Al Dr. Eduardo Yraola, por enseñarme cómo funcionaban todos “los cacharros” cuando empecé los experimentos y por explicarme las cosas mil y una veces cuando hizo falta. Al Dr. Luis Mateos por su ayuda con la fabricación de los primeros dominios ferroeléctricos. A la profesora Carmen de las Heras por su ayuda y apoyo en los comienzos de este trabajo.

También quisiera agradecer al resto de compañeros del despacho, y a la gente del Departamento de Física de Materiales. Especialmente al profesor Pepe Calleja por su inestimable ayuda con la interpretación de los experimentos Raman y de la espectroscopia del Yb^{3+} . También al profesor Herko van der Meulen por su ayuda con la realización de los experimentos de espectroscopia de baja temperatura.

A los miembros del grupo Física i Cristal · lografia de Materials i Nanomaterials (FiCMA-FiCNA) de la Universidad Rovira i Virgili. Especialmente a Francesc Díaz (Quico), por proporcionar los cristales de RTP necesarios para el desarrollo de este trabajo.

Al profesor Javier Aizpurua y al resto de miembros del grupo Theory of Nanophotonics en el Centro de Física de Materiales (CFM) en San Sebastian, por su calurosa acogida y su ayuda durante mi estancia. Especialmente al Dr, Christos Tserkezis, por su buena disposición para enseñarme a realizar cálculos FDTD, que han sido de tanta utilidad en el desarrollo de este trabajo. También a los buenos amigos que hice por allí.

Al profesor Jaime Gómez Rivas y a los miembros de su grupo de investigación en el Dutch Institute For Fundamental Energy Research (DIFFER), por acogerme durante mi estancia y enseñarme la técnica de Microscopia de Fourier.

Al Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI) de la UAM y especialmente al técnico Isidoro Poveda (Isi) por las medidas de Microscopia Electrónica de barrido.

Al Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, que me ha financiado durante estos años mediante un contrato FPU.

Y por supuesto, quisiera agradecer a la gente con la que he compartido tantos ratos fuera del laboratorio. En primer lugar, a todos aquellos a los que “una beca no da pa’ comer”: María, Laura, Elena, Iris, Sergio, Gus, Juan Fran, etc., han sido muchos días riéndonos juntos en la hora de comer (y quejándonos, salvo en Febrero por supuesto). A la gente del Máster de Materiales Avanzados y Nanotecnología: Fran, Nerea, Ester, Denise, Dani y especialmente a José, que de tanta maldad que tiene acumulada en el fondo es un trocito de pan y un gran amigo. A mis amigos de Guadalajara: Patri, Sandra, Roci, Adri, Cristian, David, Dani (“Bata”), Jesús y Edu, con los cuales llevo ya más de 20 años (y ojalá sean otros 20 o más) compartiendo buenos momentos, risas y bromas. A Jose, que hasta cuando ni yo misma me aguanto está dispuesto a tomarse “unes cañes” conmigo, y se ha doctorado en “chapas” en subniveles, láseres, papers...

Y por último, a las personas más importantes y a las que más cosas tengo que agradecer en esta vida: mis padres (Paco y Juli) y a mi hermano Sergio. También podría escribir otro libro con todas las cosas que tengo que agradecerles. Pero en resumen, ellos siempre han estado ahí, tanto en los momentos buenos como en los malos, siempre dispuestos a escucharme, a animarme, a aconsejarme cuando he tenido cualquier problema, y sobre todo a proporcionar apoyo moral y logístico (este último con muy buen sabor y metido en tupperes) que han sido indispensables para llevar a cabo esta tesis ¡muchísimas gracias!

Indice

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Justificación de la temática.....	1
1.2. Objetivos y aportación original.....	5
1.3. Trabajos compendiados.....	9
1.4. Estructura de la tesis.....	11
Chapter 1. Introduction.....	13
1.1 Motivation.....	13
1.2. Main goals and original contribution.....	16
1.3. List of publications.....	20
1.4. Thesis structure.....	22
1.5. Referencias/References.....	23
Capítulo 2. El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$	27
2.1. El cristal RbTiOPO_4 (RTP).....	27
2.1.1 Estructura cristalina.....	28
2.1.2 Estructura de dominios ferroeléctricos.....	31
2.1.3 Propiedades ópticas.....	34
2.1.3.1 Índice de refracción y ecuaciones Sellmeier.....	34
2.1.3.2 Propiedades de generación de segundo armónico.....	35
2.1.3.3 Propiedades de dispersión Raman.....	37
2.2. El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$	39
2.2.1 El Yb^{3+}	39
2.2.2 Espectroscopia del Yb^{3+} en RTP.....	41
2.2.3 Propiedades láser.....	43
2.3. Referencias.....	47

Capítulo 3. Plasmones superficiales localizados.....	51
3.1. Propiedades ópticas de los metales.....	52
3.2. Plasmones superficiales localizados.....	54
3.3. Intensificación de la respuesta óptica de un sistema mediante LSPRs.....	58
3.3.1 Emisión espontánea.....	59
3.3.2 Generación de segundo armónico.....	62
3.4. Efecto de la morfología en LSPRs: nanocubos, nanoprismas y redes plasmónicas desordenadas.....	64
3.4.1 Nanocubos.....	64
3.4.1 Nanoprismas.....	66
3.4.2 Redes plasmónicas desordenadas.....	68
3.5. Láseres plasmónicos.....	70
3.6. Referencias.....	75
Capítulo 4. Materiales y métodos.....	81
4.1 Materiales de partida.....	82
4.1.1 Cristales volumétricos monodominio de RTP.....	82
4.1.2 Láminas epitaxiales de Yb ³⁺ :RTP.....	83
4.1.3 Monocristales volumétricos de Yb ³⁺ :RTP.....	83
4.2 Fabricación y caracterización de dominios ferroeléctricos.....	84
4.2.1 Fabricación de estructuras de dominios en RTP mediante escritura directa con haz de electrones.....	84
4.2.2 Microscopia de contraste interferencial diferencial.....	86
4.2.3 Microscopia de fuerzas atómicas y piezoeléctricas (AFM y PFM).....	87
4.3 Fabricación y caracterización de nanoestructuras de Ag.....	90
4.3.1 Foto-deposición de nanoestructuras de Ag sobre sustratos de RTP e Yb ³⁺ :RTP.....	90
4.3.2 Microscopia de campo oscuro.....	93
4.3.3 Medidas de extinción.....	95
4.3.4 Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	95
4.4 Experimentos de espectroscopia.....	96

4.4.1 Experimentos de fotoluminiscencia, generación de segundo armónico y espectroscopia Raman	96
4.4.2 Experimentos láser	98
4.5 Método de las diferencias finitas en el dominio temporal (FDTD).....	99
4.5.1 Modelo de las estructuras	103
4.5.1.1 Nanocubos y nanoprismas	106
4.5.1.2 Redes plasmónicas desordenadas	108
4.6 Microscopia de Fourier.....	109
4.7. Referencias	114
Capítulo 5. Resultados.....	117
5.1 Resumen global.....	117
Artículo 1: <i>Blue SHG enhancement by silver nanocubes photochemically obtained on a RbTiOPO₄ ferroelectric crystal</i>	123
Artículo 2: <i>Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures</i>	133
Artículo 3: <i>Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals</i>	145
Artículo 4: <i>Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser</i>	159
Capítulo 6. Conclusiones	181
Chapter 6. Conclusions.....	185

Lista de acrónimos

1D Unidimensional

AN Apertura numérica

AFM Microscopia de Fuerzas Atómicas (del inglés *Atomic Force Microscopy*)

DPN Red Plasmónica desordenada (del inglés *Disordered Plasmonic Network*)

EM Electromagnético

FDTD Método de las Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (del inglés *Finite Difference Time Domain*)

LSPR Resonancia Plasmónica Localizada (del inglés *Localized Surface Plasmon Resonance*)

MF Microscopia de Fourier

NIR Infrarrojo Cercano (del inglés *Near Infrared*)

NP Nanopartícula

PF Plano Focal

PFM Microscopia de Fuerzas Piezoeléctricas (del inglés *Piezo-response Force Microscopy*)

PSPD Foto-Diodo Sensible a Posición (del inglés *Position Sensitive Photo-Diode*)

SEM Microscopia Electrónica de Barrido (del inglés *Scanning Electron Microscopy*)

SSL Láser de Estado Sólido (del inglés *Solid State Laser*)

TSSG *Top Seeded Solution Growth*

SHG Generación de Segundo Armónico (del inglés *Second Harmonic Generation*)

Capítulo 1

Introducción



1.1 Justificación de la temática

La miniaturización de los dispositivos ópticos a escalas nanométricas es hoy en día objeto de una intensa actividad científica y tecnológica, y constituye una de las principales áreas de investigación en el campo de la fotónica. Para ello, se requiere la manipulación y el control de los fenómenos ópticos en la nanoescala, en tamaños muchos más reducidos que aquellos impuestos por el límite de difracción. En los últimos años, las propiedades ópticas extraordinarias de las nanoestructuras metálicas se han mostrado como una solución muy prometedora para llevar los dispositivos ópticos a estos tamaños ultra-reducidos.

Las propiedades ópticas que presentan las nanoestructuras metálicas se basan en la existencia de resonancias plasmónicas que permiten confinar la luz en las interfaces dieléctrico/metal. Estas resonancias tienen su origen en el acoplamiento de las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción del metal con los campos electromagnéticos de la luz, y pueden ser excitadas mediante radiación electromagnética si la frecuencia de la luz incidente coincide con la frecuencia natural de las oscilaciones plasmónicas.

Introducción

En el caso concreto de las nanopartículas (NPs) metálicas, se habla de resonancias de plasmones localizados (LSPRs), ya que producen la localización de los campos electromagnéticos en torno a la superficie de la nanoestructura metálica, dando lugar a zonas de alta intensidad de campo eléctrico en las interfaces metal/dieléctrico [Gramotnev 2010, Schuller 2010]. De este modo, las nanoestructuras metálicas pueden intensificar la radiación electromagnética en regiones confinadas en las proximidades del metal, lo que les permite actuar como antenas ópticas capaces de conectar los regímenes de campo lejano y campo cercano.

Puede decirse que la plasmónica ha constituido una verdadera revolución en campos como biomedicina, tecnología de sensores, metamateriales, circuitos ópticos, técnicas espectroscópicas intensificadas, energía fotovoltaica, foto-catálisis, etc [Anker 2008, Knight 2011, Hess 2012, Novotny 2006, Atwater 2010, Linic 2015]. En las últimas décadas, la asociación de nanoestructuras metálicas con materiales relevantes para aplicaciones ópticas ha dado lugar a una variedad de fenómenos novedosos y de interés a nivel fundamental y aplicado, aportando, además de la ya mencionada reducción de tamaño de los dispositivos, nuevas funcionalidades a los sistemas ya existentes, así como la posibilidad de explorar las interacciones luz-materia en condiciones extremas. En esta línea, como resultado de combinar nanoestructuras metálicas que proporcionen LSPRs con materiales que integren eficientemente diversos fenómenos ópticos de generación y conversión de luz, se consigue la intensificación de fenómenos tales como fotoluminiscencia, dispersión Raman, fenómenos no lineales de conversión de frecuencias, etc, en las cercanías de las nanoestructuras metálicas [Lozano 2013, Kinkhabwala 2009, Kneipp 1998, Benz 2016, Lehr 2015].

Por otra parte, la respuesta de campo cercano de las estructuras plasmónicas ha abierto la puerta a la modificación y al control de las interacciones luz-materia, cambiando la forma de abordar algunos de los fenómenos físicos existentes, como es el caso de fenómenos no lineales como la generación de segundo armónico (SHG) o el fenómeno de oscilación láser, que han sido estudiados en esta tesis y que son de alto interés tecnológico para la generación de fuentes de luz. Estos fenómenos, que tradicionalmente requerían de sistemas macroscópicos para obtener altas eficiencias, pueden beneficiarse enormemente de los intensos campos eléctricos confinados alrededor de las nanoestructuras metálicas.

Introducción

En el caso de la SHG, los dispositivos convencionales emplean fenómenos tales como el ajuste de fase birrefringente o el cuasi-ajuste de fase, que requieren longitudes de interacción relativamente largas para obtener eficiencias altas, lo que dificulta la miniaturización de los dispositivos. Una solución que se ha investigado en este trabajo es la utilización de nanoestructuras plasmónicas para intensificar los campos electromagnéticos involucrados en los fenómenos de conversión de frecuencias, lo que aumenta la eficiencia de conversión en escalas de longitud de interacción reducida, como se verá más adelante. Además, estos sistemas pueden beneficiarse de la dependencia cuadrática que presenta el fenómeno de SHG con el campo eléctrico local del haz fundamental, posibilitando altas eficiencias de conversión tamaños muy reducidos [Aouani 2014, Lehr 2015, Sánchez-García 2016].

Por otra parte, el efecto de las nanoestructuras metálicas sobre un determinado medio de ganancia óptica puede dar lugar a drásticas modificaciones de las características de un sistema láser, que vienen dadas principalmente por la reducción del volumen modal producida por el confinamiento proporcionado por las LSPRs. En particular, se puede producir una fuerte reducción del umbral de bombeo, un aumento de la eficiencia o una modificación en la direccionalidad de la emisión láser [Molina 2016, Hernández-Pinilla 2018, Oulton 2009, Ma 2013, Wang 2018, Yang 2015]. Bajo estas condiciones, los nanoláseres basados en la asociación de un medio de ganancia con estructuras plasmónicas tienen aplicaciones en nuevos dispositivos tales como bio-detectores de ultra-alta sensibilidad, circuitos ópticos ultra-compactos, litografías de ultra-alta resolución o espectroscopias para detección de moléculas individuales [Ma 2014, Wang 2017, Melentiev 2017, Ma 2012].

En este marco, esta tesis demuestra nuevas funcionalidades que surgen en los láseres de estado sólido como consecuencia de su asociación con sistemas plasmonicos. Entre otros fenómenos, se estudia el efecto de nanoestructuras plasmónicas en la acción láser del cristal ferroeléctrico RbTiOPO_4 (RTP) dopado con Yb^{3+} . El RTP ha demostrado en los últimos años ser de alto interés para diferentes aplicaciones, principalmente por sus propiedades ópticas no lineales. Por un lado, ofrece altos coeficientes electroópticos, que combinados con su muy alto umbral de daño óptico y baja absorción óptica, lo hacen especialmente útil como modulador electroóptico en aplicaciones que requieren el manejo de altas potencias, destacando por su relevancia actual su uso en el sistema óptico del láser empleado en el detector de ondas gravitacionales LIGO [Muzammil 2016]. Por otro lado, gracias a sus relativamente altos coeficientes no lineales de segundo orden, se ha empleado

Introducción

también para generar luz a distintas frecuencias por medio de fenómenos cuadráticos no lineales [Frageman 2003]. Además, este material ha mostrado su potencial como generador de radiación en el rango de los THz [Ortega 2016] y en láseres en cascada mediante procesos de dispersión Raman estimulada, aprovechando su alta sección eficaz de dispersión Raman [Duan 2016]. Por último, cabe destacar la posibilidad de activar el material RTP dopándolo con iones de tierras raras, como es el caso del ion Yb^{3+} , proporcionando a este material la capacidad de generar acción láser con la interesante posibilidad de sintonizabilidad y operación en régimen de pulsos cortos [Carvajal 2010]. De este modo, además de la acción láser del Yb^{3+} el sistema integra las propiedades no lineales de la matriz de RTP (Raman y conversión de frecuencia), abriendo la posibilidad de fabricar dispositivos multifrecuencia en este sistema. En particular, tal y como se demuestra por primera vez en esta tesis, son posibles los fenómenos de acción láser y auto-doblado en frecuencias en la interfase metal/dieléctrico para el caso específico del sistema Yb^{3+} :RTP

Así, en este trabajo de tesis se ha estudiado un sistema que combina tres elementos de relevancia en la actualidad para el desarrollo de nuevos dispositivos nanofotónicos: i) nanoestructuras metálicas, cuyas resonancias plasmónicas permiten el confinamiento e intensificación de la radiación electromagnética en la nanoescala; ii) el ion Yb^{3+} como ion de interés para generación de acción láser en el infrarrojo cercano, y iii) el cristal RTP como cristal no lineal, como matriz para alojar el ion Yb^{3+} , y como plataforma ferroeléctrica para la fabricación de nanoestructuras metálicas.

En concreto, se ha explorado la fabricación de diferentes tipos de nanoestructuras plasmónicas sobre cristales de RTP y de Yb^{3+} :RTP, aprovechando su naturaleza ferroeléctrica. Tras ello, se ha caracterizado el efecto de las nanoestructuras plasmónicas en diversos fenómenos ópticos que tienen lugar en estos cristales. Específicamente, se ha estudiado la intensificación plasmónica del fenómeno de SHG, de la luminiscencia del Yb^{3+} :RTP, y la dispersión Raman del Yb^{3+} :RTP. Por último, se ha demostrado la capacidad de estructuras plasmónicas específicas para inducir acción láser en doble longitud de onda (en adelante acción láser dual) en el infrarrojo cercano, en el sistema Yb^{3+} :RTP en el infrarrojo cercano. Además, el sistema láser fabricado presenta tres líneas en el verde que son generadas mediante procesos de auto-suma y auto-doblado en frecuencias de la radiación láser inducida por las LSPRs.

Introducción

Los resultados obtenidos en este trabajo han permitido optimizar las interacciones entre las estructuras plasmónicas y el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$, y por tanto intensificar y mejorar las propiedades ópticas y no lineales de este material, así como inducir nuevas funcionalidades de los láseres basados en sistemas híbridos plasmónico/dieléctrico en la nanoescala, como se verá más adelante.

1.2 Objetivos y aportación original

Como se ha comentado en el Apartado 1 de este capítulo, esta tesis se ha centrado en el estudio de un sistema híbrido plasmónico/medio de ganancia de estado sólido de interés para el desarrollo de nuevos dispositivos generadores de luz en la nanoescala. En particular, se ha estudiado en profundidad el sistema formado por diversos tipos de nanoestructuras de Ag que se han asociado con cristales ferroeléctricos de RTP o de $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$, que como se ha comentado son de alto interés para aplicaciones ópticas. El principal objetivo de este trabajo ha sido la demostración de la capacidad de los sistemas híbridos plasmónico/ferroeléctrico para el desarrollo de sistemas ópticos multifuncionales en la nanoescala, para lo cual se ha estudiado la intensificación y modificación de diversos fenómenos ópticos mediante nanoestructuras plasmónicas en los sistemas mencionados anteriormente: RTP e $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$.

Los resultados más relevantes de la tesis están recogidos en los trabajos compendiados, en los que tanto el trabajo experimental realizado como las simulaciones teóricas y el análisis de los resultados constituyen contribuciones originales de la doctoranda que han sido realizadas bajo la orientación de la directora y con la colaboración del resto de los miembros del *Laser Spectroscopy Group de la UAM*, así como de los grupos *Theory of Nanophotonics*, del Donostia International Physics Centre, y *Física i Cristal·lografia de Materials i Nanomaterials*, de la Universidad Rovira i Virgili. Aunque en el Capítulo 5 se hace un breve resumen de los trabajos compendiados, se recogen aquí las contribuciones más relevantes de la autora en este trabajo de tesis.

i) **Fabricación de dominios ferroeléctricos en los cristales de RTP.** En este trabajo, se han fabricado estructuras de dominios ferroeléctricos en cristales de RTP empleando por primera vez la técnica de escritura directa con haz de electrones, que fue empleada por su versatilidad y alta resolución. Los dominios

Introducción

fabricados sirvieron como plantillas para la fabricación de nanoestructuras metálicas.

ii) **Fabricación de nanoestructuras metálicas sobre cristales de RTP.**

Durante esta tesis, se empleó el método de litografía ferroeléctrica para fabricar nanoestructuras plasmónicas sobre la superficie polar de cristales de RTP por primera vez. Destaca en este punto la fabricación de NPs con morfología específica, en particular, **nanocubos** con baja dispersión en tamaños. Este resultado contrasta fuertemente con los resultados previos sobre otros cristales, en los que, hasta la fecha y mediante el uso de litografía ferroeléctrica, solo se ha reportado la obtención de NPs esféricas y con una relativamente alta dispersión en tamaños. Además de los nanocubos fue posible la fabricación de otras estructuras: **nanoprismas y redes desordenadas de NPs metálicas (DPNs)**, lo que permitió la sintonizabilidad de las resonancias plasmónicas del azul al infrarrojo, respectivamente.

iii) **Modelo teórico de la respuesta óptica de las nanoestructuras.** La autora de esta tesis realizó los cálculos por el método de FDTD que se presentan en los siguientes capítulos, siendo ésta la primera vez que se estudia la respuesta plasmónica de nanoestructuras por este método en el grupo de investigación en el que se ha realizado la tesis doctoral. Los cálculos realizados se comenzaron durante la estancia de un mes realizada en el grupo *Theory of Nanophotonics*, dirigido por el profesor Javier Aizpurua, en el Donostia International Physics Centre, y fueron continuados más adelante en la UAM. Los cálculos realizados estudian la respuesta de las estructuras obtenidas tanto en el régimen de campo lejano como en el de campo cercano. En este punto, cabe destacar el estudio en profundidad de la respuesta en campo cercano de las DPNs, que sentó las bases para entender y optimizar las propiedades fotónicas del sistema plasmónico/ Yb^{3+} :RTP y la intensificación y modificación de los fenómenos que se comentarán en los siguientes puntos, siendo los modelos y conclusiones obtenidas fácilmente extensibles a otros sistemas que combinen estructuras plasmónicas y cristales dopados.

iv) Estudio del **efecto de las nanoestructuras metálicas en la SHG del RTP.** En este trabajo, se demostró la intensificación hasta en un **factor 60** de la respuesta de SHG del RTP mediante las DPNs con resonancias infrarrojas en la región espectral del haz fundamental. Este factor de intensificación contrasta con el factor 3 - 5 obtenido para el caso de nanocubos y nanoprismas, resonantes con la radiación de segundo armónico en el visible. Estos resultados permitieron estudiar

Introducción

el efecto de la posición espectral de la resonancia plasmónica de nanoestructuras en la SHG y optimizar la intensificación del sistema aprovechando la dependencia cuadrática del proceso de SHG con la intensidad del haz fundamental.

v) Estudio del **efecto de las DPNs en la foto-luminiscencia del sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$** . Se ha demostrado la posibilidad de intensificar, hasta en un factor 5, la foto-luminiscencia del Yb^{3+} en RTP mediante DPNs con resonancias en el infrarrojo cercano, siendo el mecanismo dominante la intensificación de la excitación del Yb^{3+} . Además, el estudio en detalle del sistema reveló la dependencia de la intensificación con la polarización de la excitación, lo que pudo ser explicado mediante la correlación entre las simulaciones de campo cercano y los datos experimentales de la absorción polarizada del ion Yb^{3+} . Este resultado es relevante tanto desde el punto de vista aplicado, ya intensificar la excitación del Yb^{3+} es deseable en dispositivos en los que este ion actúa como ion luminiscente o como ion sensibilizador (para procesos de *up-conversion*), como desde el punto de vista fundamental, para entender y optimizar las interacciones entre plasmones y sistemas cristalinos dopados. La interpretación de estos resultados puede ser extendida a otros fenómenos como la dispersión Raman y explotada para inducir nuevas funcionalidades, como se verá más adelante. Estos resultados, junto con el factor 60 de intensificación de la SHG comentado en el punto iv), evidencian el potencial de las DPNs para intensificar procesos en el infrarrojo cercano.

vi) Estudio del **efecto de las DPNs en las propiedades de dispersión Raman del RTP**. Se ha demostrado la posibilidad de excitar modos Raman específicos en el RTP mediante las DPNs, que generan componentes de polarización ortogonales a las del campo incidente en el régimen de campo cercano. La modificación y el control de la excitación de modos Raman del RTP mediante estructuras plasmónicas podría ser de interés para la fabricación de nanoláseres basados en procesos de dispersión Raman estimulada. En este trabajo, la excitación de un modo Raman específico en el régimen de campo cercano permitió intensificar de manera selectiva una cierta emisión vibrónica del Yb^{3+} e inducir su acción láser.

vii) Estudio del **efecto de las DPNs en las propiedades láser del $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$** . En este punto, la contribución original más relevante ha sido la **demonstración de la generación de oscilación láser en doble longitud de onda** (en adelante láser dual) **en el infrarrojo cercano inducida mediante LSPRs**. Este resultado evidencia el potencial de las LSPRs para la inducir nuevas

Introducción

funcionalidades en los dispositivos láser. El sistema fabricado constituye el primer ejemplo de un sistema láser asistido por LSPRs empleando un medio de ganancia basado en iones Yb^{3+} . Además, se demostró la generación de tres líneas en el verde a consecuencia de fenómenos de auto-suma y auto-doblado en frecuencias de la radiación láser inducida por las LSPRs.

Por último, como otra contribución realizada por la doctoranda se destaca el **montaje e implementación de un sistema de Microscopia de Fourier**, que a la fecha de escritura de esta memoria se encuentra operativo en los laboratorios de la UAM. El primer contacto con esta técnica tuvo lugar durante la estancia de tres meses que la doctoranda realizó en el Dutch Institute For Fundamental Energy Research (DIFFER), Eindhoven, Holanda. La técnica se ha empleado para analizar la direccionalidad de la emisión del ion Nd^{3+} en presencia de cadenas de nanopartículas de Ag. Los resultados relativos a estos estudios son objeto de un manuscrito que se encuentra en proceso de escritura a la fecha de entrega de esta memoria, y no se han presentado en el compendio de publicaciones.

Los resultados ponen de manifiesto el potencial de los sistemas de estado sólido basados en cristales no-lineales dopados con tierras raras para la fabricación de nanodispositivos mediante su asociación con estructuras plasmónicas, y demuestran por primera vez la posibilidad de acción láser dual inducida por LSPRs, obtenida gracias a las interesantes propiedades ópticas del Yb^{3+} y de estructuras plasmónicas específicas, como se verá más adelante. En este sentido, la intensificación de las propiedades ópticas de materiales dopados con Yb^{3+} es de alto interés en aplicaciones en nanofotónica como bio-imagen (la emisión del Yb^{3+} en alrededor de $1\ \mu\text{m}$ está en la segunda ventana biológica), tecnologías de la imagen, fotovoltaica, etc. Por otro lado, la generación dual láser asistida por LSPRs demuestra el potencial de las estructuras plasmónicas para inducir modificaciones drásticas los láseres de estado sólido y sienta las bases para la fabricación de nanodispositivos multiplexados ultra-compactos, espectroscopias de precisión o generación de THz.

1.3 Trabajos compendiados

El trabajo realizado durante el período de tesis doctoral ha dado lugar a 6 publicaciones. En este manuscrito se compendian 4 que corresponden a aquellas en las que la contribución de la autora es mayoritaria.

Publicaciones compendiadas, por orden cronológico:

1. **Blue SHG enhancement by silver nanocubes photochemically prepared on a RbTiOPO₄ ferroelectric crystal.**

Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Pablo Molina, Francisco Gallego-Gómez, Luis Mateos, Eduardo Yraola, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Carmen de las Heras, Luisa E. Bausá.

Advanced Materials **26**, 6447-6453 (2014).

2. **Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures**

Laura Sánchez-García, Christos Tserkezis, Mariola O. Ramírez, Pablo Molina, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Javier Aizpurua, Luisa E. Bausá.

Optics Express **24**, 8491-8500 (2016).

3. **Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals.**

Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Christos Tserkezis, Rosa Sole, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Luisa E. Bausá.

Nanoscale **9**, 16166-16174 (2017).

4. **Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser**

Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Rosa Sole, Joan J. Carvajal, Francesc Díaz, Luisa E. Bausá.

Manuscrito en proceso de revisión.

Introducción

Otras publicaciones de la autora relacionadas con el tema de la tesis doctoral:

5. **Controlling solid state gain media by deposition of silver nanoparticles: from thermally-quenched to plasmon-enhanced Nd³⁺ luminescence.**

Eduardo Yraola, **Laura Sánchez-García**, Christos Tserkezis, Pablo Molina, Mariola O. Ramírez, José L. Plaza, Javier Aizpurua, Luisa E. Bausá.

Optics Express **23** 15670-15679 (2015).

6. **Polarization-selective enhancement of Nd³⁺ photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles.**

Eduardo Yraola, **Laura Sánchez-García**, Christos Tserkezis, Pablo Molina, Mariola O. Ramírez, Javier Aizpurua. Luisa. E. Bausá.

Journal of Luminescence **169**, 567-573 (2015).

Otras publicaciones de la autora:

7. **Commensurate Growth of Densely Packed PTCDI Islands on the Rutile TiO₂(110) Surface**

Valeria Lanzilotto, Giacomo Lovat, Gonzalo Otero, **Laura Sanchez**, Maria Francisca López, Javier Méndez, José A. Martín-Gago, Gregor Bavdek, Luca Floreano

The Journal of Physical Chemistry C **117**, 12639–12647 (2013).

Además, los resultados de la tesis doctoral han sido objeto de 13 presentaciones en congresos internacionales, 11 fueron comunicaciones orales y 6 de ellas fueron charlas invitadas. La autora de esta tesis ha impartido 4 charlas en congresos internacionales, una de ellas invitada.

1.4 Estructura de la tesis

La memoria está estructurada como sigue: en el presente capítulo se ha mostrado la introducción general, que contiene la justificación de la temática, la aportación original del autor y los trabajos compendiados en esta tesis.

En el Capítulo 2, se detallan las propiedades del material cristalino empleado en este trabajo de tesis el $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$. La primera parte de dicho capítulo trata sobre las principales propiedades estructurales, y ópticas (lineales y no lineales) del RTP. La segunda parte se centra en la espectroscopia del Yb^{3+} en la matriz de RTP y sus principales características láser.

Posteriormente, en el Capítulo 3 se describen brevemente los fundamentos básicos de los LSPRs y, de manera general, sus efectos en los fenómenos estudiados en este trabajo: luminiscencia de emisores en cristales aislantes y generación de segundo armónico. Además, se describen las propiedades plasmónicas de las estructuras que se fabricaron en este trabajo. En el último apartado de este capítulo se presenta un breve estado del arte del campo de los láseres asistidos por resonancias plasmónicas.

El Capítulo 4 de la memoria está dedicado a la descripción de los métodos empleados durante el trabajo de tesis. Se describen tanto los métodos experimentales (métodos de fabricación de las nanoestructuras y de los dominios ferroeléctricos, técnicas de microscopia y espectroscopia óptica, etc) como el método de simulación numérica empleado: el método de las diferencias finitas en el dominio temporal (FDTD del inglés, Finite difference time domain).

El Capítulo 5 contiene los principales resultados del trabajo de tesis. En primer lugar, se comentan de manera global de los resultados obtenidos. Tras ello, se encuentran las 4 publicaciones científicas compendiadas en este manuscrito.

Por último, el Capítulo 6 resume las conclusiones más importantes obtenidas en la tesis

Chapter 1

Introduction

1.1 Motivation

The miniaturization of optical devices at nanometric scales is today the object of intense scientific and technological activity, and constitutes one of the main areas of research in the field of photonics. To this aim, the manipulation and control of optical phenomena at the nanoscale, in sizes much smaller than those imposed by the diffraction limit, is required. In recent years, the extraordinary optical properties of metallic nanostructures have shown to be a very promising solution to bring optical devices to ultra-reduced sizes.

The optical properties of metallic nanostructures are based on the existence of plasmonic resonances. These resonances appear due to the possibility of coupling light with collective oscillations of the metal conduction band electrons.

In the specific case of metallic nanoparticles (NPs), we refer to localized surface plasmon resonances (LSPRs). These produce the localization of electromagnetic fields around the surface of metallic nanostructures, leading to regions of intense electric field in the metal/dielectric interfaces [Gramotnev 2010, Schuller 2010]. By these means, metallic nanostructures can enhance the electromagnetic radiation in regions confined in the vicinities of the metal, which allows them to act as optical antennas capable of connecting the far-field and near-field regimes.

Introduction

In the last years, plasmonics has constituted a revolution in a variety of fields such as biomedicine, sensing, metamaterials, optical circuits, enhanced spectroscopies, photovoltaics, photo-catalysis, etc. [Anker 2008, Knight 2011, Hess 2012, Novotny 2006, Atwater 2010, Linic 2015]. The association of metallic nanostructures with materials relevant to optical applications has led to a variety of novel phenomena, which are interesting from the fundamental point of view, as well as for the development of applications. In addition to the reduction of device sizes, the appearance of novel functionalities and the possibility of exploring light-matter interactions in extreme conditions have been possible. In this sense, the intensification of optical phenomena such as photoluminescence, Raman scattering, nonlinear frequency conversion phenomena, etc. can be achieved in the vicinities of the nanostructures, as a result of the association of metallic nanostructures with optically active materials [Lozano 2013, Kinkhabwala 2009, Kneipp 1998, Benz 2016, Lehr 2015].

On the other hand, the near-field response of plasmonic structures has opened the way to the modification and control of light-matter interactions, changing the approaches to some existing physical phenomena, such as nonlinear phenomena like second harmonic generation (SHG) or laser oscillation, which have been the aim of this thesis and which are of high technological interest for the development of light sources. These phenomena, which traditionally required macroscopic systems to obtain high efficiencies, can highly benefit from the intense electric fields confined in the vicinities of metallic nanostructures.

In the case of SHG, conventional devices employ phenomena such as birefringent phase matching or quasi-phase matching, which require relatively large interaction lengths to obtain high efficiencies. The solution for their miniaturization that has been investigated in this work makes use of plasmonic nanostructures to intensify the electromagnetic fields involved in frequency conversion phenomena, which increases the conversion efficiency in reduced interaction length scales, as will be seen. In addition, these systems can benefit from the quadratic dependence of the SHG phenomenon with the local electric field of the fundamental beam, enabling high conversion efficiencies in very small sizes [Aouani 2014, Lehr 2015, Sánchez-García 2016].

On the other hand, the effect of metallic nanostructures on a gain medium can lead to dramatic modifications of the lasing features, which are mainly related to the

Introduction

modal volume reduction produced by the confinement provided by LSPRs. In particular, a strong threshold reduction, an increase in the slope efficiency or a modification in the directionality of the laser emission can take place [Molina 2016, Hernández-Pinilla 2018, Oulton 2009, Ma 2013, Wang 2018, Yang 2015]. Under these conditions, nanolasers based on the association of a gain medium with plasmonic structures can lead to novel applications and devices such as ultra-high sensibility sensors, ultra-compact circuits, ultra-high resolution lithographic techniques or spectroscopies for the detection of single molecules [Ma 2014, Wang 2017, Melentiev 2017, Ma 2012].

In this framework, this thesis demonstrates new functionalities that arise in solid state lasers as a result of their association with plasmonic systems. Among others, the effect of plasmonic nanostructures on the laser action of the $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$ (RTP) ferroelectric crystal is studied. In the last few years, RTP has shown to be of great interest for different applications due to its nonlinear optical properties. On one hand, it offers high electrooptic coefficients, which together with a high optical damage threshold and low optical absorption, makes it especially useful as electrooptic modulator in applications requiring high powers. For example, it should be mentioned here its current application in the input optics of the LIGO gravitational waves interferometer as a recent and relevant application [Muzammil 2016]. On the other hand, it has also been used to generate light at different frequencies by means of quadratic non-linear phenomena [Frageman 2003] due to its relatively large second order nonlinear coefficients. Further, this material has shown potential for the generation of THz [Ortega 2016] and for the fabrication of cascade lasers by stimulated Raman scattering processes, taking advantage of its high Raman cross-section [Duan 2016]. Finally, it is worth highlighting the possibility of activating RTP by incorporating rare-earth ions as dopants such as Yb^{3+} ions, thus conferring this material the capacity of lasing, with the interesting properties of tunability and short-pulsed laser operation [Carvajal 2010]. In this way, Yb^{3+} laser action and RTP nonlinear properties (frequency conversion and Raman) are combined into a single system, opening the pathway to the fabrication of multifrequency devices. As demonstrated in this thesis, the processes of lasing and self-frequency doubling are achieved in the metal/dielectric interface in the specific case of the $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$ system.

Introduction

Thus, this thesis combines 3 key elements for the development of new nanophotonic devices: i) metallic nanostructures, whose plasmonic resonances allow the confinement and enhancement of electromagnetic radiation at the nanoscale; ii) the Yb^{3+} ion as a relevant emitter for the generation of laser action in the near-infrared, and iii) RTP as a nonlinear crystal, as a host matrix for Yb^{3+} ions and as a ferroelectric platform for the fabrication of metallic nanostructures.

In particular, the fabrication of different types of plasmonic nanostructures on RTP and Yb^{3+} :RTP crystals has been explored, taking advantage of its ferroelectric nature. Then, the effect of the obtained plasmonic nanostructures on the optical properties of these crystals has been characterized. Specifically, we have studied the plasmonic enhancement SHG, of the Yb^{3+} photoluminescence and of Raman scattering. Finally, the capability of specific plasmonic structures to induce near-infrared dual-wavelength lasing in the Yb^{3+} :RTP system has been demonstrated. Further, the fabricated laser system shows three emission lines in the green spectral region, which are generated by self-frequency doubling and self-frequency sum of the plasmon-mediated laser radiation. More details will be given below.

The results obtained in this work allow to optimize the interactions between plasmonic structures and the Yb^{3+} :RTP system, and therefore to enhance and improve the optical performance of the material. In addition, new functionalities in this plasmon-assisted solid state laser are induced at the nanoscale.

1.2 Main goals and original contribution

As discussed in Section 1 of this chapter, this thesis is focused on the study of a hybrid material consisting on a plasmonic/solid-state gain medium of interest for the development of new light sources at the nanoscale. In particular, this work studies the effect of various types of Ag nanostructures on the optical properties of RTP or Yb^{3+} :RTP ferroelectric crystals. The main goal of this work has been the demonstration of the capability of hybrid plasmonic/ferroelectric systems as platforms for the development of multifunctional devices operating at the nanoscale. In order to achieve this goal, the enhancement and modification of various optical phenomena taking place on RTP and Yb^{3+} :RTP by means of LSPRs has been studied.

Introduction

The most relevant results of the thesis are gathered in the compendium of publications given below. In those works, the experimental results, the theoretical simulations and the data analysis constitute original contributions of the thesis's author, which have been made under the guidance of the supervisor and with the collaboration of the members of the *Laser Spectroscopy Group* in UAM, the *Theory of Nanophotonics* group from Donostia International Physics Centre, and the *Física i Cristal·lografia de Materials i Nanomaterials group*, from Universidad Rovira I Virgili. Although Chapter 5 includes a summary of the results included in the compendium of publications, we provide here the most relevant contributions of the author in this thesis work.

i) **Fabrication of ferroelectric domains on RTP crystals.** In this work, ferroelectric domain structures have been fabricated for the first time by means of the direct electron beam writing technique, which was employed due to its versatility and high resolution. The fabricated domains were used as platforms for the fabrication of metallic nanostructures.

ii) **Fabrication of metallic structures on RTP crystals.** In this thesis, ferroelectric lithography was used to fabricate plasmonic nanostructures on the polar surface of RTP for the first time. In this respect, the fabrication of plasmonic NPs with specific morphology such as **nanocubes** with low size dispersion should be highlighted. This contrasts with previous results, which report the fabrication of spherical NPs with relatively large size dispersions by ferroelectric lithography on other crystals. In addition to nanocubes it was possible to fabricate other structures: **nanoprisms and disordered networks of metallic NPs (DPNs)**, which allowed the tunability of the plasmonic resonances from the blue to the near infrared spectral region, respectively.

iii) **Theoretical modelling of the nanostructures optical response.** The author of this thesis carried out the FDTD calculations that will be shown in the following chapters, this being the first time that this method is applied to study the plasmonic response of nanostructures in the research group. The calculations began during the 1 month stay of the author in the Theory of Nanophotonics group led by Prof. Javier Aizpurua, at Donostia International Physics Centre, and were continued later at UAM. These calculations allowed to study the response of the fabricated metallic nanostructures in both the far field and near field regimes. At this point, it is worth highlighting the in-depth study of the near field response of

Introduction

DPNs, which served as starting point to understand and optimize the photonic properties of the hybrid plasmonic/ Yb^{3+} :RTP system and the intensification of the optical phenomena that are mentioned below, being the models and conclusions obtained easily extensible to other systems that combine plasmonic structures and doped crystals.

iv) Study of the effect of metallic nanostructures on the SHG of RTP.

In this work, a **60-fold enhancement** factor of the SHG response of RTP was obtained by means of DPNs with infrared resonances matching the fundamental beam. This enhancement factor contrasts with the enhancement of 3-5 times obtained for nanocubes and nanoprisms, resonant with the second harmonic radiation in the visible. These results allowed to study the effect of the spectral position of the plasmonic resonance in the SHG and optimize the enhancement factor of the system, taking advantage of the quadratic dependence of the SHG process on the intensity of the fundamental beam.

v) Study of the effect of DPNs on the Yb^{3+} :RTP photoluminescence.

The possibility to enhance, up to a 5-fold, the Yb^{3+} photoluminescence in RTP by DPNs with near-infrared resonances has been demonstrated, being the dominant mechanism the intensification of the Yb^{3+} excitation rate. Additionally, a detailed study revealed the dependence of the enhancement factor with the polarization of the excitation, which could be explained by the correlation of the FDTD near-field simulations and the experimental polarized absorption of Yb^{3+} . This result is relevant from an applied point of view, as increasing the Yb^{3+} excitation is desired in devices in which this ion acts as a luminescent emitter or as a sensitizer (for up-conversion processes), as well as from a fundamental point of view, to understand and optimize the interactions between plasmons and doped crystal systems. The interpretation of these results can be extended to other phenomena such as Raman scattering and exploited to induce new functionalities, as will be shown later. These results, together with the 60-fold SHG enhancement factor in point iv) evidence the potential of DPNs to enhance optical processes in the near-infrared region.

vi) Study of the effect of DPNs on the Yb^{3+} :RTP Raman scattering properties.

The possibility of exciting specific Raman modes in RTP due to the generation of orthogonal near field polarization components by DPNS has been demonstrated. The modification and control of the excitation of RTP Raman modes by plasmonic structures is of interest for the fabrication of nanolasers based on

Introduction

stimulated Raman scattering processes. In this work, the excitation of a specific Raman mode in the near field regime allowed the preferential enhancement of a certain vibronic emission of Yb^{3+} line and thus to induce its laser action.

vii) **Study of the effect of DPNs on the Yb^{3+} :RTP laser properties.** Here, the most relevant contribution has been the demonstration of **dual wavelength lasing in the near infrared induced by LSPRs**. This result evidences the potential of the LSPRs to induce new functionalities on laser devices. Besides, the fabricated system constitutes the first example of a plasmon-assisted laser employing an Yb^{3+} based gain medium. Finally, the generation of three emission lines in the green spectral region was demonstrated as a consequence of self-frequency sum and self-frequency doubling of the plasmon-induced laser radiation.

Finally, another contribution of the author is the **assembly and implementation of a Fourier Microscopy system**, which at the writing date of this report operates in the UAM laboratories. The first contact with this technique took place during the author's 3-months stay at the Dutch Institute For Fundamental Energy Research (DIFFER), Eindhoven, The Netherlands. This technique has been employed to analyze the directional emission of the Nd^{3+} ion produced by silver NP chains. The results concerning these studies are the aim of a manuscript which is being written at the date of delivery of this report and therefore are not presented in the compendium of publications.

The results remark the potential of solid state systems based on rare-earth doped nonlinear crystals for the fabrication of nanodevices by their association with plasmonic structures, and constitute the first example of dual lasing induced by LSPRs, which has been obtained due to the particular optical properties of Yb^{3+} and those of specific plasmonic structures, as will be shown later. In this sense, the enhancement of the optical properties of Yb^{3+} doped materials is of great interest for potential applications such as bio-imaging (as the Yb^{3+} emission at around 1 μm is in the second biological window), displays, photovoltaics, etc. On the other hand, the possibility to obtain dual lasing assisted by LSPRs demonstrates the potential of plasmonics to induce drastic modifications in the operational mode of a solid state laser and holds promise for applications in a variety of fields including multiplexing, precise spectroscopies or THz radiation.

1.3 List of publications

The work carried out during the doctoral thesis period has led to 6 publications. The compendium included in this manuscript contains 4 of those 6, which correspond to the works in which the author is the main contributor to the work.

List of publications in this compendium, in chronological order:

- 1. Blue SHG enhancement by silver nanocubes photochemically prepared on a RbTiOPO₄ ferroelectric crystal.**
Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Pablo Molina, Francisco Gallego-Gómez, Luis Mateos, Eduardo Yraola, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Carmen de las Heras, Luisa E. Bausá.
Advanced Materials **26**, 6447-6453 (2014).
- 2. Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures**
Laura Sánchez-García, Christos Tserkezis, Mariola O Ramírez, Pablo Molina, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Javier Aizpurua, Luisa E. Bausá.
Optics Express **24**, 8491-8500 (2016).
- 3. Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals.**
Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Christos Tserkezis, Rosa Sole, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Luisa E. Bausá.
Nanoscale **9**, 16166-16174 (2017).
- 4. Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser**
Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Rosa Sole, Joan J. Carvajal, Francesc Díaz, Luisa E. Bausá.
Manuscript sent for publication.

Other publications of the author related to the subject of the doctoral thesis:

- 5. Controlling solid state gain media by deposition of silver nanoparticles: from thermally- quenched to plasmon-enhanced Nd³⁺ luminescence.**

Eduardo Yraola, **Laura Sánchez-García**, Christos Tserkezis, Pablo Molina, Mariola O. Ramírez, José L. Plaza, Javier Aizpurua, Luisa E. Bausá.

Optics Express **23**, 15670-15679 (2015).

- 6. Polarization-selective enhancement of Nd³⁺ photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles.**

Eduardo Yraola, **Laura Sánchez-García**, Christos Tserkezis, Pablo Molina, Mariola O. Ramírez, Javier Aizpurua. Luisa. E. Bausá.

Journal of Luminescence **169**, 567-573 (2015).

Other publications of the author:

- 7. Commensurate Growth of Densely Packed PTCDI Islands on the Rutile TiO₂(110) Surface**

Valeria Lanzilotto, Giacomo Lovat, Gonzalo Otero, **Laura Sanchez**, Maria Francisca López, Javier Méndez, José A. Martín-Gago, Gregor Bavdek, Luca Floreano

The Journal of Physical Chemistry C **117**, 12639–12647 (2013).

In addition, during the course of this thesis, 13 communications have been presented in international conferences, 5 of them as oral communications and 6 as invited talks. The author of this thesis has presented 4 talks in international conferences, among which one is an invited talk.

1.4 Thesis structure

This memory is structured as follows: the present chapter contains a general introduction of the thesis, which includes the motivation, the original author contribution and the list of publications, which are the object of this compendium. Chapter 2 contains the details of the starting material employed in this thesis work, the $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$. The first part of this chapter deals with the main structural and optical (linear and nonlinear) RTP properties. The second part presents the spectroscopy of the Yb^{3+} ion in the RTP matrix and its main laser characteristics.

Later, in Chapter 3, a brief description of the LSPRs fundamentals is given, as well as their effects on optical phenomena studied in this work: luminescence from emitting ions in crystals and second harmonic generation. In addition, a description of the plasmonic properties of the fabricated structures in this work is presented. In the last section of this chapter, the reader can find a brief state of the art of the plasmonic lasers field.

Chapter 4 is dedicated to the description of the methods employed during this thesis. There, both the experimental methods (fabrication of domains and metallic nanostructures, microscopy and optical spectroscopy techniques, etc.) and the numerical method used for the simulations (Finite difference time domain, FDTD) are described.

Chapter 5 includes the main results of this thesis work. First, a global summary of the obtained results is presented. After that, the compendium of 4 scientific publications is included. Finally, Chapter 6 summarizes the main conclusions obtained in this thesis.

1.5 Referencias/References

- [Anker 2008] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, P. Van Duyne “Biosensing with plasmonic nanosensors” *Nat. Mater.* **7**, 442 (2008).
- [Aouani 2014] H. Aouani, M. Rahmani, M. Navarro-Cía, S. A. Maier “Third-harmonic-upconversion enhancement from a single semiconductor nanoparticle coupled to a plasmonic antenna.” *Nat. Nanotechnol.* **9**, 290 (2014).
- [Atwater 2010] H. A. Atwater, A. Polman “Plasmonics for improved photovoltaic devices.” *Nat. Mater.* **9**, 205 (2010).
- [Benz 2016] F. Benz, M. K. Schmidt, A. Dreismann, R. Chikkaraddy, Y. Zhang, A. Demetriadou, C. Carnegie, H. Ohadi, B. de Nijs, R. Esteban, J. Aizpurua, J. J. Baumberg “Single-molecule optomechanics in picocavities” *Science* **354**, 726 (2016).
- [Carvajal 2010] J. J. Carvajal, G. Ciatto, X. Mateos, A. Schmidt, U. Griebner, V. Petrov, G. Boulon, A. Brenier, A. Peña, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz “Broad emission band of Yb^{3+} in the nonlinear $\text{Nb}:\text{RbTiOPO}_4$ crystal: origin and applications”. *Opt. Express* **18**, 7228 (2010).
- [Duan 2016] Y. Duan, H. Zhu, Y. Zhang, G. Zhang, J. Zhang, D. Tang, A. A. Kaminskii “ RbTiOPO_4 cascaded Raman operation with multiple Raman frequency shifts derived by Q-switched $\text{Nd}:\text{YAlO}_3$ laser” *Sci. Rep.* **6**, 33852 (2016).
- [Frageman 2003] A. Fragemann, V. Pasiskevicius, J. Nordborg, J. Hellström, H. Karlsson, and F. Laurell “Frequency converters from visible to mid-infrared with periodically poled RbTiOPO_4 ”. *Appl Phys Lett.* **83**, 3090 (2003).
- [Gramotnev 2010] D. K. Gramotnev, S. I. Bozhevolnyi “Plasmonics beyond the diffraction limit” *Nat. Photon.* **4**, 83 (2010).
- [Hernández-Pinilla 2018] D. Hernández-Pinilla, P. Molina, C. de las Heras, J. Bravo-Abad, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, "Multiline Operation from a Single Plasmon-Assisted Laser" *ACS Photonics* **5**, 406 (2018).
- [Hess 2012] O. Hess, J. B. Pendry, S. A. Maier, R. F. Oulton, J. M. Hamm, K. L. Tsakmakidis “Active nanoplasmonic metamaterials” *Nat. Mater.* **11**, 573 (2012).

Introduction

- [Kinkhabwala 2009] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, W. E. Moerner “Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna.” *Nat. Photonics* **3**, 654 (2009).
- [Kneipp 1998] K. Kneipp, H. Kneipp, R. Manoharan, E .B. Hanlon, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld “Extremely Large Enhancement Factors in Surface-Enhanced Raman Scattering for Molecules on Colloidal Gold Clusters” *Appl. Spectrosc.* **52**, 1493 (1998).
- [Knight 2011] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, N. J. Halas “Photodetection with Active Optical Antennas” *Science* **332**, 702 (2011).
- [Lehr 2015] D. Lehr, J. Reinhold, I. Thiele, H. Hartung, K. Dietrich, C. Menzel, T. Pertsch, E.-B. Kley, A. Tünnermann “Enhancing Second Harmonic Generation in Gold Nanoring Resonators Filled with Lithium Niobate” *Nano Lett.* **15**, 1025 (2015).
- [Linic 2015] S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, M. Morabito “Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles” *Nat. Mater.* **14**, 567 (2015).
- [Lozano 2013] G. Lozano, D. J. Louwers, S. RK Rodríguez, S. Murai, O. TA Jansen, M. A Verschuuren, J. Gómez Rivas “Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources” *Light Sci-Appl.* **2**, e66 (2013).
- [Ma 2012] R.-M. Ma, X. Yin, R. F. Oulton, V. J. Sorger, X. Zhang, "Multiplexed and Electrically Modulated Plasmon Laser Circuit" *Nano Lett.* **12**, 5396 (2012).
- [Ma 2013] R.-M. Ma, R. F. Oulton, V. J. Sorger, X. Zhang, "Plasmon lasers: coherent light sources at molecular scales" *Laser Photonics Rev.* **7**, 1 (2013).
- [Ma 2014] R.-M. Ma, S. Ota, Y. Li, S. Yang, X. Zhang, "Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity" *Nat. Nanotechnol.* **9**, 600 (2014).
- [Melentiev 2017] P. Melentiev, A. Kalmykov, A. Gritchenko, A. Afanasiev, V. Balykin, A. S. Baburin, E. Ryzhova, I. Filippov, I. A. Rodionov, I. A. Nechepurenko, A. V. Dorofeenko, I. Ryzhikov, A. P. Vinogradov, A. A. Zyablovsky, E. S. Andrianov, A. A. Lisyansky, "Plasmonic nanolaser for intracavity spectroscopy and sensorics" *Appl. Phys. Lett.* **111**, 213104 (2017).

Introduction

- [Molina 2016] P. Molina, E. Yraola, M. O. Ramírez, C. Tserkezis, J. L. Plaza, J. Aizpurua, J. Bravo-Abad, L. E. Bausa “Plasmon-assisted Nd³⁺-based solid-state nanolaser” *Nano Lett.* **16**, 895 (2016).
- [Muzammil 2016] C. L. Mueller, M. A. Arain, G. Ciani, R. T. DeRosa, A. Effler, D. Feldbaum, V. V. Frolov, P. Fulda, J. Gleason, et al. “The Advanced LIGO Input Optics” *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 014502 (2016).
- [Novotny 2006] L. Novotny, S. J. Stranick “Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes” *Ann. Rev. Phys. Chem.* **57**, 303 (2006).
- [Ortega 2016] T. A. Ortega, H. M. Pask, D. J. Spence, A. J. Lee “Stimulated polariton scattering in an intracavity RbTiOPO₄ crystal generating frequency-tunable THz output” *Opt. Express* **24**, 10254 (2016).
- [Oulton 2009] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, "Plasmon lasers at deep subwavelength scale" *Nature* **461**, 629 (2009).
- [Sánchez-García 2016] L. Sánchez-García, C. Tserkezis, M. O. Ramírez, P. Molina, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, J. Aizpurua, L. E. Bausá “Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures” *Opt. Express* **24**, 8491 (2016).
- [Schuller 2010] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. Cai, Y. C. Jun, J. S. White, M. I. Brongersma “Plasmonics for extreme light concentration and manipulation” *Nat. Mater.* **9**, 193 (2010).
- [Wang 2017] S. Wang, B. Li, X.-Y. Wang, H.-Z. Chen, Y.-L. Wang, X.-W. Zhang, L. Dai, R.-M. Ma, "High-Yield Plasmonic Nanolasers with Superior Stability for Sensing in Aqueous Solution" *ACS Photonics* **4**, 1355 (2017).
- [Wang 2018] Wang, D. *et al.* “Stretchable Nanolasing from Hybrid Quadrupole Plasmons”. *Nano Lett.* **18**, 4549 (2018).
- [Yang 2015] A. Yang, Z. Li, M. P. Knudson, A. J. Hryn, W. Wang, K. Aydin, T. W. Odom “Unidirectional lasing from template-stripped two-dimensional plasmonic crystals” *ACS Nano* **9**, 11582 (2015).

Capítulo 2

El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$

La estructura cristalina del material de partida utilizado, el RTP, ha jugado un papel crucial en el desarrollo de los experimentos llevados a cabo en este trabajo de tesis: tanto en la fabricación de dominios ferroeléctricos como en la formación de nanoestructuras metálicas con morfologías específicas sobre su superficie polar. Además, es determinante en las características espectroscópicas y láser del Yb^{3+} cuando se introduce en el cristal de RTP. Por otra parte, las características Raman y no lineales de este cristal también han sido explotadas en este trabajo. En este capítulo, se recogen las propiedades estructurales, ferroeléctricas, ópticas, no lineales y de dispersión Raman del RTP. Además, se presentan la espectroscopia del Yb^{3+} en RTP y sus características láser.

2.1. El cristal RbTiOPO_4 (RTP)

El RbTiOPO_4 (RTP) es un fosfato perteneciente a la familia de los materiales designados por la fórmula genérica MTiOXO_4 , donde $M = \text{K, Rb, Tl, Cs}$ y $X = \text{P, As}$. De todos ellos, el más conocido es el KTiOPO_4 (KTP), por su extensivo uso como doblador de frecuencias para la generación de luz visible a partir de láseres

El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$

de Nd:YAG. El RTP fue sintetizado por primera vez en 1976 por un método de crecimiento hidrotérmico [Zumsteig 1976], y más adelante por métodos de crecimiento a partir de precursores en solución (principalmente el método TSSG) [Cheng 1991].

El RTP es un material de alto interés en aplicaciones fotónicas debido a sus interesantes propiedades electro-ópticas y no lineales, así como por su alto umbral de daño óptico, lo cual ha dado lugar a su amplio uso como modulador electroóptico, así como para la generación de luz en diferentes frecuencias mediante diferentes procesos no lineales (generación de segundo armónico, dispersión Raman, etc), [Ortega 2016, Duan 2016, Frageman 2003], como ya se comentó en la introducción (Apartado 1.1). Por otro lado, este material presenta ventajas con respecto a su homólogo el KTP, como la posibilidad de incorporar en su matriz iones Yb^{3+} como dopantes en concentraciones suficientes para la generación de acción láser [Carvajal 2002, Peña 2007], abriendo el camino a la fabricación de dispositivos multifrecuencias a partir de la emisión láser del Yb^{3+} y de las propiedades no lineales del RTP.

2.1.1. Estructura cristalina

A temperatura ambiente tanto el RTP como todos sus isomorfos presentan estructura cristalina ortorrómbica, perteneciendo al grupo puntual de simetría $mm2$ y al grupo espacial $\text{Pna}2_1$. Los parámetros de red a , b , c paralelos a los ejes ópticos x , y , z del RTP, son $a = 12.974 \text{ \AA}$, $b = 6.494 \text{ \AA}$, y $c = 10.564 \text{ \AA}$ [Canalias 2005]. En esta red cristalina, cada celda primitiva contiene 8 unidades de la fórmula RbTiOPO_4 (64 átomos). La estructura cristalina está compuesta por octaedros y tetraedros de TiO_6 y PO_4 , respectivamente, que comparten oxígenos en sus vértices. La Figura 2.1 muestra la estructura 3D de la celda unidad del RTP donde se observan los octaedros TiO_6 en gris y los tetraedros PO_4 en naranja. Esta estructura de grupos PO_4 y TiO_6 deja huecos en los cuales se sitúan los átomos de Rb, que pueden ocupar dos sitios no equivalentes, Rb(1) y Rb(2) con coordinación 9 y distancias Rb-O de alrededor de 2.75-3.4 \AA . En estos sitios, los átomos de Rb se encuentran débilmente ligados al resto de átomos que componen el RTP.

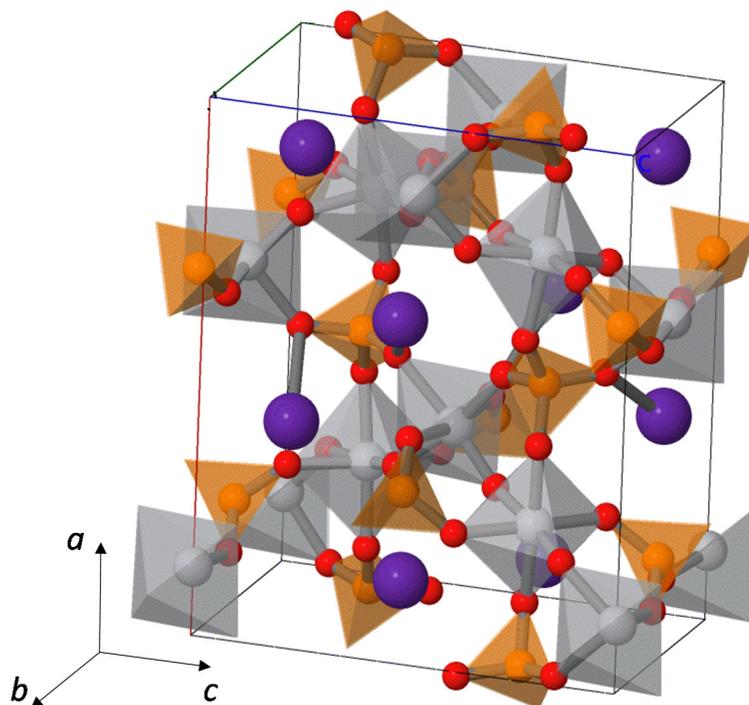


Figura 2.1. Estructura cristalina del RTP. Los poliedros grises representan los octaedros TiO_6 con los átomos de Ti en su interior. Los poliedros naranjas corresponden a los tetraedros PO_4 con los átomos de P en su interior. Los círculos rojos representan los iones oxígeno y los morados representan los átomos de Rb. Las líneas negras marcan los límites de la celda unidad. Adaptada de [Thomas 1992].

Como se observa en la Figura 2.1, los octaedros TiO_6 comparten 4 de los 6 oxígenos en sus vértices con los tetraedros PO_4 , y los dos oxígenos restantes con otros TiO_6 adyacentes. Esto resulta en la distorsión de los octaedros TiO_6 para dar enlaces Ti-O largos (2.15 Å) y cortos (1.71 Å) que se alternan en la dirección del eje cristalográfico c [Bierlein 1989, Thomas 1992]. Los 4 enlaces Ti-O restantes tienen una longitud de alrededor de 2.01 Å. La Figura 2.2 muestra de manera simplificada la proyección de la estructura cristalina sobre la cara $a-c$ [Bierlein 1989], donde se han marcado con líneas más gruesas los enlaces largos y cortos de los Ti-O (sombreados en azul). Por otra parte, los tetraedros PO_4 (sombreados en naranja) no están apenas distorsionados en esta estructura cristalina, de manera similar a lo que ocurre en la mayoría de los compuestos “monofosfatos”, mostrando distancias P-O de alrededor de 1.54 Å [Thomas 1992].

La alternancia de enlaces largos y cortos de Ti-O en las cadenas formadas resulta en una polarización neta dirigida a lo largo del eje cristalográfico c , y se considera

El sistema $Yb^{3+}:RTP$

que constituye el origen de la ferroelectricidad y de la no-linealidad del RTP, así como de sus isomorfos [Bierlein 1989].

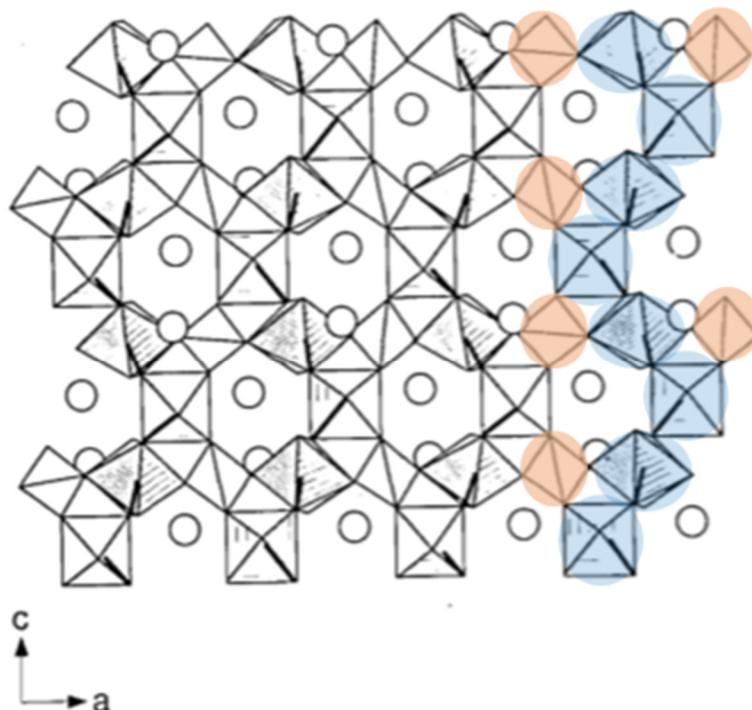


Figura 2.2. Proyección de la estructura cristalina del RTP (o isomorfo) sobre el plano formado por los ejes cristalográficos a - c . Por claridad, en la parte derecha de la proyección se han sombreado los octaedros TiO_6 en azul, y los tetraedros PO_4 en naranja. Los enlaces largos y cortos de los TiO_6 se han marcado con líneas negras más gruesas. Los círculos abiertos representan los átomos de Rb. Adaptada de [Bierlein 1989].

La Figura 2.3 muestra la proyección de la estructura cristalina del RTP sobre la cara polar del cristal (plano formado por los ejes a - b). Esta proyección ha sido de suma importancia en este trabajo, ya que corresponde a la superficie sobre la que se realizó la foto-fabricación de nanoestructuras de Ag por el método que se describirá más adelante (Apartado 4.3.1). Como se observa, en esta cara polar los átomos de Rb se encuentran formando una estructura casi-cuadrangular, con distancias de $3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$, próximas al parámetro de red de la estructura FCC de la Ag (4.086 \AA). En la Figura 2.3 se han marcado dos cuadrados en las direcciones cristalográficas (100) y (110) cuyos vértices corresponden a átomos de Rb y cuyo tamaño de lado se corresponde con el del parámetro de red de la Ag. [Sánchez-García 2014]. Esta disposición de átomos en la cara polar puede favorecer cierto grado de crecimiento epitaxial de la plata sobre la superficie polar del RTP, lo cual

dio lugar a la obtención de nanocubos de Ag con una baja dispersión en tamaños (57 ± 6 nm), tal y como se demostró por medio de los experimentos llevados a cabo en este trabajo de tesis y se recoge en el Artículo 1 del compendio presentado en esta memoria [Sánchez-García 2014].

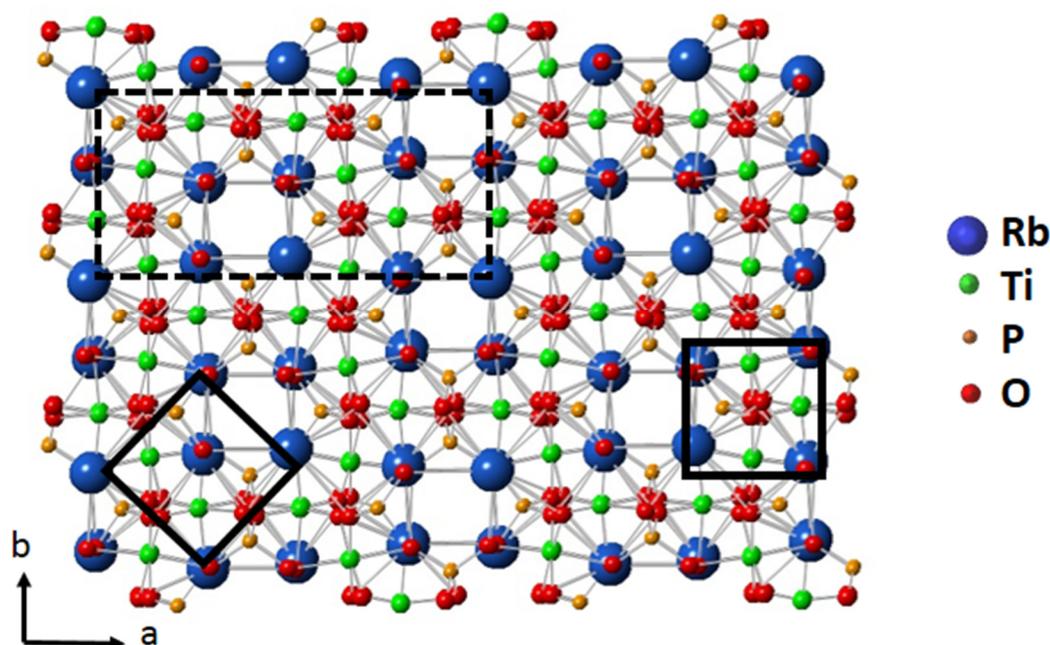


Figura 2.3. Proyección de la estructura cristalina del RTP sobre la cara polar (plano *a-b*) [Sánchez-García 2014]. El rectángulo en línea discontinua marca la proyección de la celda unidad del RTP sobre la cara polar. Los cuadrados en línea sólida marcan los sitios de red donde pueden acomodarse los átomos de Ag de la estructura metálica FCC (sobre las posiciones de los átomos de Rb). Los lados de los cuadrados miden 4.1 Å, lo que coincide con el parámetro de red de la plata (4.086 Å). Adaptada de [Sánchez-García 2014].

2.1.2. Estructura de dominios ferroeléctricos

El RbTiOPO₄ es un cristal ferroeléctrico con una temperatura de Curie en torno a 789 °C [Yanovskii 1980]. A temperatura ambiente, la polarización espontánea del RTP tiene un valor de $P_s \sim 31$ mC/cm² y el campo coercitivo, mínimo campo aplicado necesario para invertir la polaridad de un dominio ferroeléctrico, es de $E_c \sim 35$ kV/cm [Urenski 2001]. La dirección de la polarización espontánea P_s determina el eje cristalográfico *c* del RTP, que coincide con el eje óptico *z*.

Como se ha comentado en el apartado anterior, la estructura cristalina del RTP está formada por cadenas de octaedros TiO₆ y tetraedros PO₄. En ellas, los octaedros

El sistema $Yb^{3+}:RTP$

TiO_6 alternan enlaces Ti-O cortos y largos en la dirección del eje c , que son los principales responsables de la polarización espontánea que presenta este material. Además, estas cadenas dejan vacantes en las que se sitúan los iones Rb^+ , en dos sitios no-equivalentes, Rb(1) y Rb(2). Estos Rb^+ pueden moverse en la dirección del eje c mediante un mecanismo de “hopping”, lo cual puede causar la inversión de los dominios ferroeléctricos [Canalias 2005]. La Figura 2.4a muestra la proyección sobre el plano c - a de la estructura cristalográfica del RTP para los dominios negativos y positivos. La inversión de dominios en RTP tiene lugar cuando los iones Rb^+ se desplazan en la dirección del eje c por efecto de un campo eléctrico externo, de manera que los átomos Rb(1) pasan a un sitio Rb(2) y viceversa (véase Figura 2.4b). Para ajustar la red a este cambio, se produce una ligera rotación de los grupos TiO_6 y PO_4 y se reajustan los grupos TiO_6 : los enlaces Ti-O largos pasan a ser los cortos, y viceversa, de manera que la polarización espontánea, dirigida a lo largo del eje c , pasa a tener signo opuesto [Stolzenberger 1999].

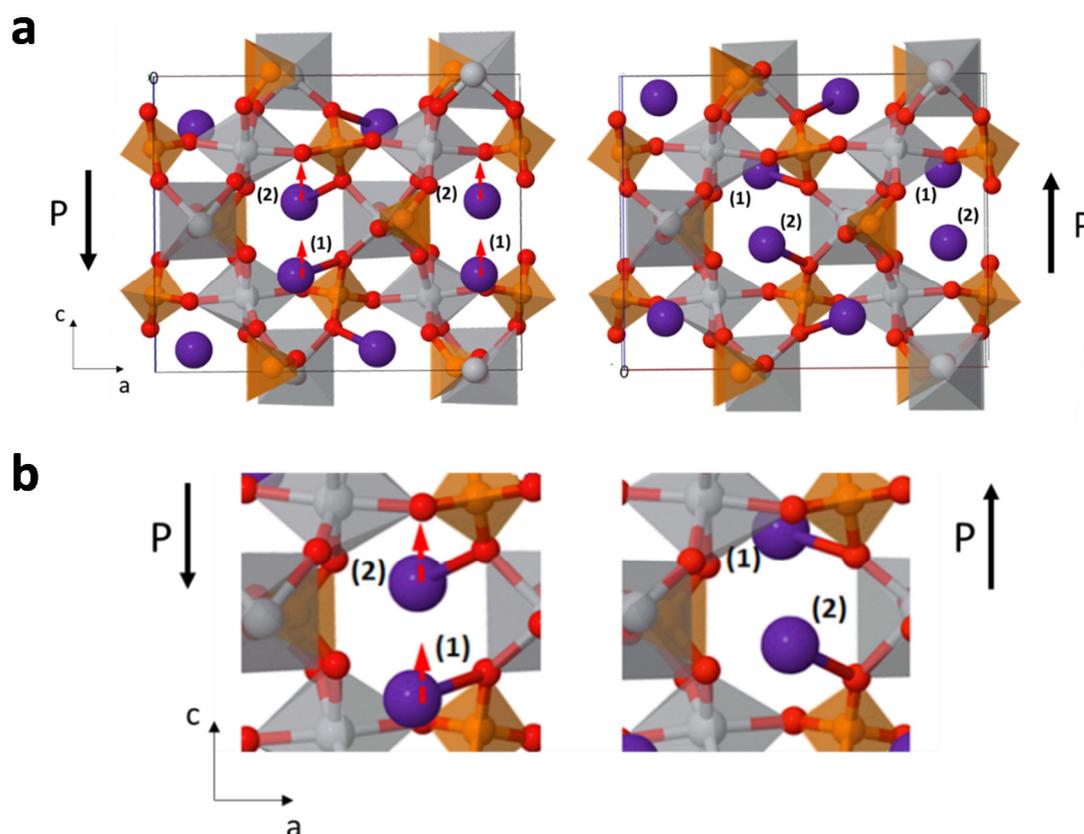


Figura 2.4. (a) Proyecciones sobre el plano a - c de la estructura cristalina del RTP [Thomas 1992] para dominios negativos (izquierda) y positivos (derecha). (b) Detalle de la estructura mostrando el desplazamiento de los Rb^+ en la dirección del eje c para producir la inversión de dominios ferroeléctricos. Adaptada de [Thomas 1992].

El sistema $Yb^{3+}:RTP$

Cabe destacar que una característica de los dominios ferroeléctricos del cristal RTP cuando se observan en el plano a - b es el hecho de que tienden a elongarse, extendiéndose a lo largo del eje b . Esto da lugar a la formación de estructuras de dominios invertidos con alta anisotropía, típicamente estructuras monodimensionales (1D). Este comportamiento se debe principalmente a la estructura anisótropa cristalina del RTP, que favorece el crecimiento lateral de los dominios a lo largo del eje b . Al producirse la inversión de dominios, se puede considerar que el crecimiento de estos se produce en repetidos pasos en los que el dominio va nucleando en las tres direcciones del espacio. La velocidad de nucleación a lo largo de los ejes cristalográficos es proporcional a la exponencial de los parámetros de red [Rosenman 2003]:

$$v \sim e^{-kx^{3/2}} \quad (2.1)$$

donde k es un coeficiente relacionado con la densidad de energía de la pared de dominio y x representa el parámetro de red (mínimo paso de nucleación de un dominio). En el caso particular del RTP, el parámetro de red b es aproximadamente la mitad que a [Thomas 1992]. Por tanto, la velocidad de nucleación esperada es al menos de un orden de magnitud mayor a lo largo del eje b que a lo largo del eje a , lo cual está de acuerdo con medidas experimentales de las velocidades de las fronteras de dominio [Canalias 2005], y las observaciones de la morfología de los dominios realizadas tanto en trabajos previos como este trabajo [Rosenman 2003, Canalias 2005, Urenski 2001, Sánchez-García 2014], en la que se observa una estructura de dominios 1D que se alargan a lo largo del eje b .

El potencial del RTP como dispositivo no lineal para procesos de generación de segundo armónico (SHG del inglés *Second Harmonic Generation*) mediante la técnica de cuasi-ajuste de fase ha motivado el estudio de la inversión de la polarización espontánea de este cristal. En concreto, la fabricación de estructuras dominios ferroeléctricos 1D ha dado lugar a la generación de radiación coherente por medio de fenómenos cuadráticos no lineales en diferentes regiones espectrales [Moscovich 2004, Frageman 2003].

2.1.3. Propiedades ópticas

2.1.3.1. Índice de refracción y ecuaciones Sellmeier

El RTP presenta una región de transparencia que se extiende en el rango entre $0.35 \mu\text{m}$ y $4.5 \mu\text{m}$. Este cristal es anisótropo biáxico, de forma que presenta valores distintos del índice de refracción a lo largo de sus ejes tres ópticos, que cumplen $n_x < n_y < n_z$. Las ecuaciones Sellmeier correspondientes a estos índices de refracción fueron determinadas por Guillien et al. en el rango de $0.4\text{-}3.5 \mu\text{m}$ [Guillien 2003]. En la Figura 2.5 se han representado los valores de los índices de refracción a lo largo de los tres ejes ópticos, obtenidos a partir de las ecuaciones Sellmeier en el rango espectral de interés en este trabajo ($0.4\text{-}1.2 \mu\text{m}$). Como se observa, el índice de refracción presenta valores de entre 2 y 1.75 en esta región espectral. En este trabajo, se realizaron simulaciones de la respuesta de campo eléctrico de las nanoestructuras fabricadas (véase Apartado 4.5). Para la realización de estos cálculos, se simuló el material RTP como un dieléctrico de índice de refracción isotrópico de valor $n = 1.8$ en todo el rango espectral estudiado. Las variaciones de índice de refracción asociadas tanto a la longitud de onda como a la anisotropía de los ejes cristalográficos, del orden de $\Delta n \sim 0.2$, tienen un efecto irrelevante a la hora de calcular la respuesta plasmónica de las nanoestructuras metálicas.

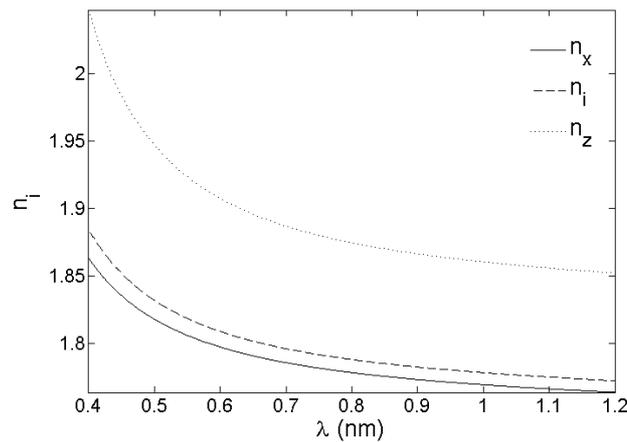


Figura 2.5. Representación de las ecuaciones Sellmeier de los valores del índice de refracción del RTP a lo largo de los tres ejes cristalográficos.

El sistema $Yb^{3+}:RTP$

Por último, cabe destacar que, aunque las propiedades ópticas del RTP son muy similares a las del KTP en cuanto a índice de refracción y rango de transparencia, el mayor radio iónico del Rb con respecto al del K da lugar a una reducción de la conductividad iónica de los Rb^+ en RTP con respecto a la conductividad del K^+ en KTP. Así, el RTP presenta un muy alto umbral de daño óptico en volumen, del orden de GW/cm^2 , lo cual hace lo convierte en un material de especial interés para aplicaciones que requieran el manejo de altas potencias [Muzammil 2016, Albrecht 2006].

2.1.3.2. Propiedades de generación de segundo armónico

Como se ha comentado, el RTP es un material de interés para aplicaciones por sus altos coeficientes no lineales. En su fase ferroeléctrica, no presenta simetría de inversión, y por tanto, su susceptibilidad de segundo orden $\chi^{(2)}$ presenta coeficientes no nulos que posibilitan la generación de procesos de suma y resta de frecuencias tales como la SHG, de especial interés en este trabajo. En este proceso, dos fotones de frecuencia ω dan lugar a un fotón más energético, de frecuencia 2ω . La Figura 2.6 muestra el esquema del proceso de SHG. Cuando un haz de luz de frecuencia ω , expresado como $Ee^{-i\omega t} + c. c.$ incide en un cristal no lineal con respuesta $\chi^{(2)}$, se produce una polarización de la forma $P(t) = \epsilon_0[\chi^{(1)}E(t) + 2\epsilon_0\chi^{(2)}E^2(t) + \dots]$ donde el término mediado por $\chi^{(2)}$ puede expresarse como:

$$P^{(2\omega)}(t) = 2\epsilon_0\chi^{(2)}E^2 + \epsilon_0\chi^{(2)}[E^2e^{-i2\omega t} + c. c.] \quad (2.2)$$

donde el término $c. c.$ representa el complejo conjugado. Como se observa, la creación de una polarización no lineal de segundo orden origina un término del campo eléctrico oscilando en 2ω , que es el responsable de la generación de radiación a la frecuencia de segundo armónico [Boyd 92].

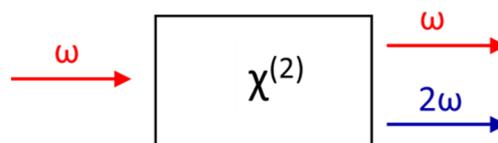


Figura 2.6. Representación del proceso de SHG mediado por un cristal no lineal con susceptibilidad $\chi^{(2)}$ no nula.

El sistema $Yb^{3+}:RTP$

Como se ha mencionado anteriormente, el origen de la susceptibilidad $\chi^{(2)}$ en los medios cristalinos viene dado por la ausencia de simetría de inversión. En estos sistemas, los coeficientes no nulos del tensor $\chi^{(2)}$ están marcados por la simetría cristalina. En el caso del RTP, con simetría mm2, dicho tensor puede escribirse, en su forma contraída, en la forma [Boyd 92]:

$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

donde los coeficientes no-nulos del tensor presentan los siguientes valores: $d_{15} = 2.0$ pm/V, $d_{24} = 3.8$ pm/V, $d_{31} = 2.0$ pm/V, $d_{32} = 3.8$ pm/V y $d_{33} = 15.6$ pm/V [Pack 2003]. Los coeficientes no lineales de este cristal son relativamente altos y de valores similares a los de otros materiales no lineales de interés para SHG, como por ejemplo el Niobato de Litio ($LiNbO_3$), el KH_2PO_4 (KDP) o el KTP [Pack 2003, Eckardt 1991]. La alta no-linealidad del RTP y sus isomorfos tiene su origen principalmente en la alta densidad electrónica que se encuentra en la secuencia de enlaces Ti-O cortos y largos a lo largo del eje c comentada anteriormente, que da lugar a vibraciones atómicas anarmónicas cuando una onda electromagnética atraviesa el medio, causando la aparición de fenómenos no lineales [Novikova 2018].

Por último, cabe mencionar que, a pesar de los altos coeficientes no lineales del RTP, la eficiencia de SHG depende de la longitud del material no lineal [Boyd 92]. Hasta la fecha, se han utilizado diversas técnicas como el cuasi-ajuste de fases o el ajuste de fases birrefringente para aumentar la eficiencia de conversión $\omega - 2\omega$. Sin embargo, para estos métodos la eficiencia de conversión depende de la longitud el material no lineal. Este hecho contrasta con la tendencia a la miniaturización que se requiere en los dispositivos ópticos hoy día. Es por esto que en este trabajo se evaluaron diferentes estructuras plasmónicas para intensificar el fenómeno de conversión de frecuencias de segundo armónico y hacerlo eficiente en la nanoescala.

2.1.3.3. Propiedades de dispersión Raman

La dispersión Raman en un cristal tiene lugar cuando los fotones incidentes son dispersados de manera inelástica por las vibraciones de la red cristalina (fonones), de tal forma que estos fotones incidentes pueden ceder o ganar la energía equivalente a un fonón. De manera similar a como ocurre con las propiedades no lineales, las propiedades Raman del RTP vienen dadas por la simetría de la red cristalina. La representación irreducible de los modos de vibración del grupo puntual ortorrómbico $mm2$ muestra 192 grados de libertad, de los cuales 3 de ellos son modos acústicos ($1A_1 + 1B_1 + 1B_2$) y 189 son modos ópticos. La representación de los modos ópticos viene dada por:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 47A_1(\text{IR, R}) + 48A_2(\text{R}) + 47B_1(\text{IR, R}) + 47B_2(\text{IR, R}) \quad (2.3)$$

Donde las 4 representaciones son activas Raman (R). Los modos $A_1(z)$, $B_1(x)$ y $B_2(y)$ son modos polares y, por tanto, son además activos infrarrojo (IR), con momentos dipolares a lo largo de las ejes ópticos z , x e y , respectivamente. Los tensores de dispersión Raman de los cuatro modos mencionados son los siguientes:

$$A_1(z) = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{pmatrix} \quad A_2 = \begin{pmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

$$B_1(x) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad B_2(y) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{pmatrix}$$

La Figura 2.7 muestra como ejemplo algunos espectros Raman en la región de 250 - 1100 cm^{-1} obtenidos en el marco de este trabajo para los cristales de RTP. Estos espectros corresponden a las configuraciones $z(\text{yy})\bar{z}$, $x(\text{zz})\bar{x}$ (modo A_1), $z(\text{xy})\bar{z}$ (modo A_2) y $x(\text{yz})\bar{x}$ (modo B_2), expresadas de acuerdo a la notación de Porto. Como se observa, aunque la forma de línea del espectro se modifica drásticamente en las distintas configuraciones, la mayor intensidad de dispersión Raman se encuentra en las regiones de 250 - 370 cm^{-1} y de 600 - 800 cm^{-1} en todos los casos.

La estructura de los espectros en este rango espectral puede interpretarse teniendo en cuenta las vibraciones de los grupos TiO_6 y PO_4 que componen el RTP [Watson

1991, Kugel 1988]. Por un lado, los modos internos de vibración del tetraedro PO_4 no distorsionado son un modo A_1 no degenerado (ν_1), un modo E doblemente degenerado (ν_2) y dos modos F_2 triplemente degenerados (ν_3 y ν_4) cuyas energías calculadas se encuentran a 938 cm^{-1} , 420 cm^{-1} , 1017 cm^{-1} y 515 cm^{-1} , respectivamente [Kugel 1988]. Las regiones espectrales en las que se encuentran los picos Raman asociados a estos grupos han sido sombreadas en verde en la Figura 2.7.

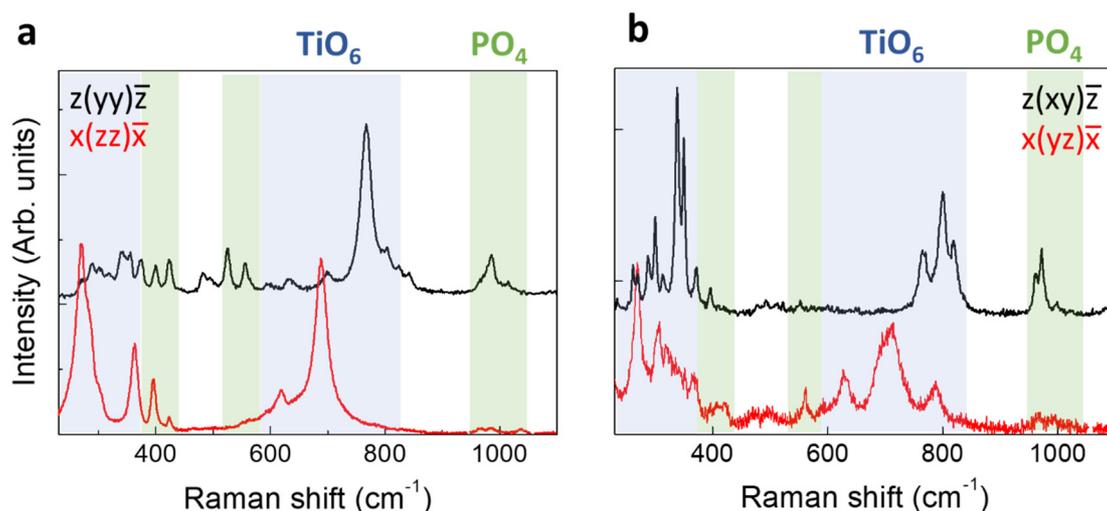


Figura 2.7. Espectros Raman correspondientes a las configuraciones (a) $z(yy)\bar{z}$, $x(zz)\bar{x}$ (modo A_1) y (b) a las configuraciones $z(xy)\bar{z}$ (modo A_2) y $x(yz)\bar{x}$ (modo B_2). Las regiones sombreadas en azul involucran fonones relacionados con los modos de vibración de los octaedros TiO_6 . Las regiones sombreadas en verde, fonones relacionados con los modos de vibración de los tetraedros PO_4 .

Por otro lado, las vibraciones del grupo TiO_6 pueden ser descompuestas en tres modos activos Raman $A_{1g}(\nu_1)$, $E_g(\nu_2)$ y $F_{2g}(\nu_5)$, dos modos activos IR $F_{1u}(\nu_3)$ y $F_{1u}(\nu_4)$ y un modo no activo $F_{2u}(\nu_6)$, que implican diversos modos de extensión y torsión de los enlaces Ti-O. Los modos activos Raman ν_1 , ν_2 y ν_5 se asocian con vibraciones en las regiones espectrales de $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ y $250\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ (sombreadas en azul en la Figura 2.7) donde se encuentran los picos más intensos. Además, debido a la distorsión de los octaedros TiO_6 , se relajan las reglas de selección de los modos no activos Raman (ν_3 , ν_4 y ν_6), que se observan en las regiones de alrededor de 300 cm^{-1} y 700 cm^{-1} como picos de mucha menor intensidad [Kugel 1988].

Debido a la distorsión que presenta el TiO_6 , los modos Raman se observan a distintas frecuencias en las diferentes configuraciones. Por ejemplo, en la Figura 2.7a se muestra el desplazamiento del modo respiratorio ν_1 , de especial interés en el contexto de este trabajo, que se observa a 700 cm^{-1} en la configuración $x(zz)\bar{x}$

El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$

(espectro rojo) mientras que en la configuración $\mathbf{z}(\mathbf{yy})\bar{\mathbf{z}}$, se observa a alrededor de 780 cm^{-1} (espectro negro). En este trabajo, se utilizó la respuesta en campo cercano de determinadas estructuras plasmónicas para acceder a modos Raman específicos e intensificar preferentemente la emisión vibrónica del Yb^{3+} , induciendo su acción láser.

2.2. El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$

El $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$ es un material que combina las propiedades ferroeléctricas y no lineales del RTP con las propiedades ópticas del Yb^{3+} . Este material ha dado lugar recientemente a acción laser sintonizable y generación de pulsos ultra-cortos, así como a la fabricación de dispositivos integrados tales como guías de onda [Carvajal 2010, Cugat 2011]. En esta sección, se presentan las principales propiedades espectroscópicas del Yb^{3+} en la matriz de RTP.

2.2.1. El Yb^{3+}

El Yterbio (Yb) es una tierra rara con número atómico $Z = 70$. Es el penúltimo átomo de la serie de los lantánidos, por lo que muestra una configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$ en su estado neutral. Fue descubierto en 1878 por el químico suizo Jean Charles Galissard de Marignac en la Universidad de Ginebra, cuando se disoció el Erblio del Yterbio. Sin embargo, hasta 1953 no fue posible obtener muestras puras de este elemento.

El Yterbio ha dado lugar a numerosas aplicaciones, ya que puede ser incorporado fácilmente en sólidos como dopante, generalmente en forma de Yb^{3+} , con configuración electrónica $[\text{Xe}] 4f^{13}$. En estos sistemas, el hamiltoniano del ion puede escribirse como:

$$H = H_0 + H_{e-e} + H_{s-o} + H_{cc} \quad (2.5)$$

donde $H_0 + H_{e-e} + H_{s-o}$ representan el hamiltoniano del ion libre. En esta expresión, H_0 y H_{e-e} representan las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón respectivamente, H_{s-o} corresponde a la interacción espín-órbita, que mezcla los números cuánticos l y s para dar lugar, en el caso del Yb^{3+} , a dos niveles $^{2S+1}L_J$ ($^2F_{7/2}$

El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$

y ${}^2\text{F}_{5/2}$) separados unos $10\,000\text{ cm}^{-1}$. Por último, H_{CC} representa el efecto de la matriz (campo cristalino) sobre la función de onda de los electrones, que suele tratarse como una perturbación que rompe la degeneración de los estados espín-órbita del ion (véase el esquema de niveles de la Figura 2.8). En este caso, el nivel fundamental ${}^2\text{F}_{7/2}$ y el nivel excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$, se desdoblan para dar lugar a dos multipletes con $(2J+1)/2$ subniveles de campo cristalino (4 y 3 subniveles, respectivamente) que suelen presentar separaciones entre sí de unos pocos cientos de cm^{-1} , dependiendo de la matriz cristalina en la que se encuentre el ion. El sencillo esquema de niveles que presenta el Yb^{3+} en una matriz sólida muestra ventajas con respecto a otros iones, como por ejemplo un bajo defecto cuántico, de especial interés a la hora de fabricar láseres de muy alta potencia [Yeong 2004]. Además, no presenta absorción por estados excitados ni por transiciones entre otros niveles.

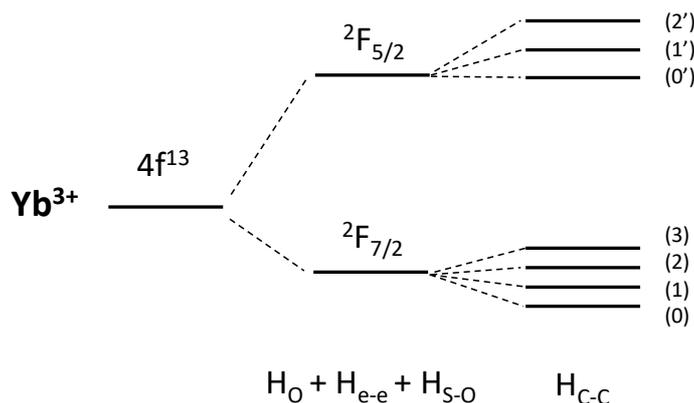


Figura 2.8. Esquema de energías (no a escala) del efecto de la interacción de campo cristalino (H_{CC}) sobre los niveles electrónicos del ion libre Yb^{3+} .

Por último, cabe destacar que la presencia del campo cristalino juega un papel determinante en las propiedades ópticas del sistema, ya que puede producir cierta mezcla de los orbitales f con los d , rompiendo las reglas de selección inherentes a las transiciones entre estados $4f-4f$, prohibidas a orden dipolar eléctrico [Van Vleck 1937]. En un entorno no centrosimétrico, se pueden producir transiciones entre niveles de campo cristalino con carácter dipolar eléctrico forzado.

2.2.2. Espectroscopia del Yb^{3+} en RTP

La espectroscopia del Yb^{3+} como dopante en una red cristalina viene determinada por la simetría del sitio que ocupa en la red. En el caso del RTP, se ha mostrado previamente que el Yb^{3+} puede introducirse en sitios de Ti^{4+} [Carvajal 2009]. En la matriz de RTP existen 2 sitios de Ti^{4+} no equivalentes, uno de los cuales es ocupado por el Yb^{3+} y otro por el co-dopante Nb^{5+} , que se incorpora durante el crecimiento para compensar el defecto de carga que se produce cuando el ion trivalente Yb^{3+} sustituye al ion tetravalente Ti^{4+} .

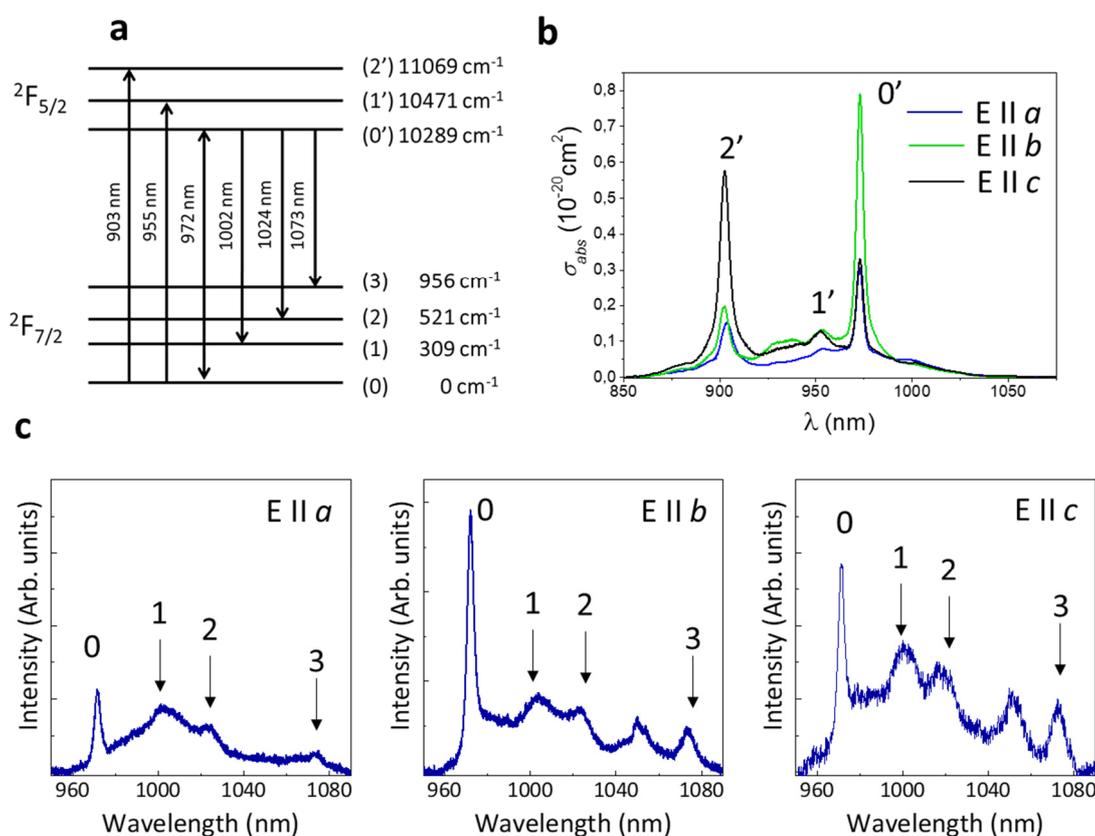


Figura 2.9. (a) Esquema de niveles del Yb^{3+} en RTP. (b) Sección eficaz de absorción polarizada tomada a temperatura ambiente del sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$ [Carvajal 2001]. (c) Espectros de emisión tomados a temperatura ambiente para polarizaciones de emisión paralelas al eje cristalográfico a (izquierda), b (centro) y c (derecha).

En el caso específico del RTP, el Yb^{3+} ocupa un sitio de simetría muy baja (C_1), por lo que todas las transiciones entre sub-niveles Stark están permitidas para todas las polarizaciones, aunque la intensidad relativa de las bandas puede variar. Algunas

El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$

de las transiciones más relevantes se han marcado en el esquema de niveles del $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$, que se muestra en la Figura 2.9a. La Figura 2.9b muestra la sección eficaz de absorción de un cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$ para luz polarizada a lo largo de los 3 ejes cristalográficos a , b y c [Carvajal 2001]. En los espectros polarizados se identifican las 3 líneas de absorción que tienen lugar desde del nivel fundamental ${}^2\text{F}_{7/2}(0)$ a los niveles $0'$, $1'$ y $2'$ del estado excitado ${}^2\text{F}_{5/2}$ (localizadas en 972 nm, 955 nm y 903 nm, respectivamente). Por simplicidad, estas transiciones se han identificado en la figura con los números $0'$, $1'$ y $2'$. La Figura 2.9c muestra los espectros de emisión polarizados a lo largo de los ejes cristalográficos a , b y c , para el ion Yb^{3+} en RTP. En las tres polarizaciones se observan las 4 líneas de emisión que parten del nivel más bajo del estado excitado, ${}^2\text{F}_{5/2}(0')$, a los niveles 0, 1, 2 y 3 del estado fundamental, ${}^2\text{F}_{7/2}$, (identificadas como 0, 1, 2 y 3, respectivamente, en los espectros). Estas bandas de emisión se observan a las longitudes de onda de 972 nm, 1002 nm, 1024 nm y 1073 nm.

Tanto las bandas de absorción como las de emisión están de acuerdo con el esquema de niveles mostrado en la Figura 2.9a. Se observa, sin embargo, que la línea de emisión de 1052 nm, de especial interés en el contexto de este trabajo, como se verá más adelante, no corresponde a una emisión electrónica desde el nivel ${}^2\text{F}_{5/2}(0')$.

Cabe considerar, por tanto, que esta emisión tenga un origen fuertemente vibrónico. Como se muestra en la Figura 2.9c, el espectro muestra características típicas de los sistemas con transiciones vibrónicas, como por ejemplo la presencia de una línea intensa y estrecha (línea de no-fonón a 972 nm) y una serie de bandas anchas a energías menores. Este comportamiento es esperable del Yb^{3+} , que es, de los lantánidos, el ion que menor apantallamiento presenta de sus orbitales 4f y por tanto puede acoplarse con las vibraciones de la red cristalina, dando lugar a transiciones “vibrónicas” en las que se produce simultáneamente la emisión de un fotón y un fonón de la red, llegando a ser en algunos casos estas transiciones vibrónicas tan intensas como las puramente electrónicas [Lupei 1999, McCumber 1964].

Para observar el carácter vibrónico del sistema, la Figura 2.10 muestra la comparativa entre el espectro de emisión tomado a temperatura ambiente, su homólogo a baja temperatura (15 K) y el espectro Raman de la configuración $z(\text{xx})\bar{z}$. Como se observa en la Figura 2.10, el espectro de baja temperatura es consistente con la posición de los niveles electrónicos mostrada en el esquema de

El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$

niveles en la Figura 2.9a. Sin embargo, no se observa ninguna emisión en la zona de 1052 nm. Por otro lado, el modo Raman más intenso, a una energía de alrededor de 780 cm^{-1} , muestra un muy buen solape con la energía de la banda de 1052 nm observada a temperatura ambiente, revelando su naturaleza vibracional (“*phonon terminated*”). De este modo, el origen de esta línea se puede asociar a la emisión de un fotón de 1052 nm desde el nivel electrónico ${}^2\text{F}_{5/2}(0')$ y un fonón de 780 cm^{-1} . A baja temperatura, la población de fonones se minimiza, lo que explica la ausencia de esta línea en el espectro tomado a 15 K. Por último, cabe destacar que esta línea constituye el máximo del espectro de ganancia del Yb^{3+} en RTP, como se verá más adelante.

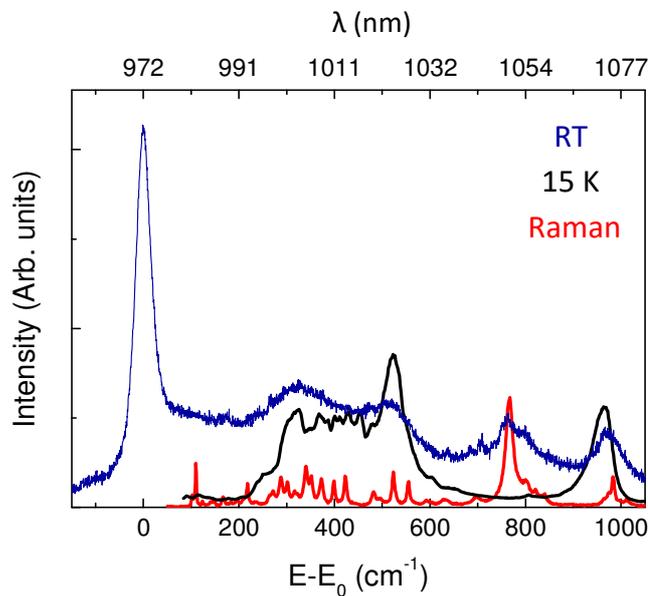


Figura 2.10. Espectro de emisión a baja temperatura (negro), a temperatura ambiente (azul) y espectro Raman (rojo) del sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$. El espectro Raman corresponde a la configuración $z(\text{xx})\bar{z}$. Para su comparación, los espectros de emisión se han desplazado considerando como cero la posición de la línea de de emisión ${}^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0)$ en 972 nm.

2.2.3. Propiedades láser

El ion Yb^{3+} , debido a su sencillo esquema de energías con tan sólo dos estados, opera como ion láser en un esquema de cuasi-3 niveles. En este tipo de sistemas, la oscilación láser finaliza en un subnivel del estado fundamental. De acuerdo con el esquema de niveles mostrado en la Figura 2.9a la separación en energías de los subniveles Stark es de unos cientos de cm^{-1} . A temperatura ambiente, la población de estos subniveles no puede despreciarse por lo que la radiación láser puede sufrir

El sistema $Yb^{3+}:RTP$

pérdidas por reabsorción. Este hecho es determinante en el comportamiento del Yb^{3+} como ion activo láser.

Para determinar las condiciones más favorables a la hora de generar acción láser en un sistema de cuasi-3 niveles, existen ciertos parámetros que evalúan las propiedades del medio activo, permitiendo encontrar las regiones espectrales más favorables para el bombeo y la oscilación láser sin considerar las restricciones externas que pueda imponer la cavidad. En este contexto, los parámetros más interesantes son la intensidad mínima de bombeo, I_{min} , y la sección eficaz de ganancia, σ_g . El primer parámetro, I_{min} caracteriza la dinámica de bombeo, en particular la intensidad de bombeo umbral a una cierta longitud de onda necesaria para generar acción láser. Se define como:

$$I_{min} = \beta_{min} * I_{sat} \quad (2.6)$$

donde:

$$\beta_{min} = \frac{\sigma_{abs}(\lambda)}{\sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{emis}(\lambda)} \quad (2.7)$$

es la mínima fracción de iones que es necesario excitar para que la ganancia supere a las pérdidas por reabsorción. En esta expresión, $\sigma_{abs}(\lambda)$ y $\sigma_{emis}(\lambda)$ representan las secciones eficaces de absorción y emisión del Yb^{3+} , respectivamente. El otro término de la expresión (2.6), I_{sat} , representa la intensidad necesaria para “blanquear” el sistema, saturando una cierta transición del Yb^{3+} . Puede escribirse de acuerdo a la expresión:

$$I_{sat} = \frac{hc}{\lambda \sigma_{abs}(\lambda) \tau_{emis}} \quad (2.8)$$

donde, $\tau_{emis} = 2.2$ ms es el tiempo de vida del estado excitado del Yb^{3+} en RTP [Peña 2007]. Por último, para caracterizar el rango más favorable de oscilación láser, se utiliza la sección eficaz de ganancia σ_g :

$$\sigma_g(\lambda) = \beta \sigma_{emis}(\lambda) - (1 - \beta) \sigma_{abs}(\lambda) \quad (9)$$

El sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$

que relaciona los coeficientes de absorción y emisión por medio del parámetro β , el cual representa la relación entre la población del estado láser inicial y el estado final.

La Figura 2.11 muestra los parámetros láser I_{\min} , y σ_g , en el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$. Estos parámetros han sido calculados a partir de los datos de la sección eficaz de absorción y emisión (calculados estos últimos por el método de Früchbauer–Ladenburg) proporcionados por el grupo del Prof. Francesc Díaz (Universidad Rovira i Virgili), que creció los cristales empleados para los experimentos. De acuerdo con estos parámetros, se observa un mínimo en la intensidad mínima de bombeo I_{\min} a la longitud de onda de 903 nm, correspondiendo con la transición ${}^2\text{F}_{7/2}(0) \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}(0')$, que se ha marcado con una flecha roja en la Figura 2.11a. Por otro lado, la Figura 2.11b muestra la sección eficaz de ganancia del sistema para luz polarizada paralela al eje c , que muestra máximos locales en 1020, 1052 nm y 1075 nm. El máximo de la ganancia del cristal en la línea de 1052 nm, marcado con una flecha roja en la Figura 2.11b, es una línea mediada por las vibraciones de la red del RTP, como se ha visto en el apartado anterior.

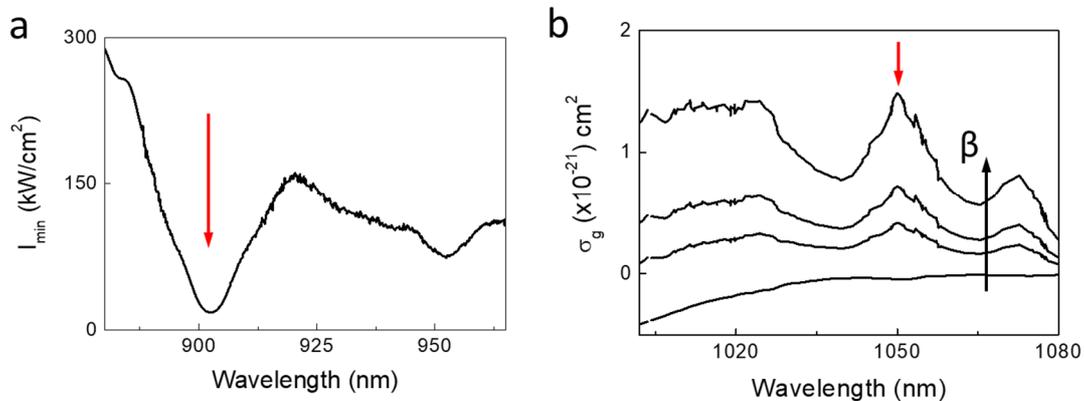


Figura 2.11. Parámetros láser para el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$ calculados para la configuración empleada en los experimentos láser de este trabajo (bombeo paralelo al eje b y emisión paralela al eje c). **(a)** Parámetro I_{\min} . La flecha roja marca la longitud de onda de bombeo empleada en este trabajo. **(b)** sección eficaz de ganancia, σ_g , para diferentes valores del parámetro β . De abajo a arriba, espectros correspondientes a $\beta = 0, 0.15, 0.25, 0.5$. La flecha roja marca el máximo de la curva en 1052 nm.

De acuerdo con estos resultados, se concluye que la longitud de onda de bombeo más favorable para el sistema es la línea de 903 nm. Esta línea es la que fue empleada en este trabajo como excitación en los experimentos de luminiscencia y

El sistema $Yb^{3+}:RTP$

como bombeo para los experimentos de ganancia láser. Por otro lado, a la vista de la curva de ganancia mostrada en la Figura 2.11b, la longitud de onda láser más favorable es la asociada a la línea vibrónica de 1052 nm aunque otras transiciones, como por ejemplo la ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(3)$ en 1075 nm, también podrán generar acción láser bajo condiciones específicas de la cavidad. En este trabajo se demostró la posibilidad de inducir la acción láser en doble longitud de onda en las líneas de 1052 nm y 1075 mediante redes plasmónicas desordenadas, como se muestra en el Artículo 4 de esta memoria [Sánchez-García 2018].

2.3. Referencias

- [Albrecht 2006] H. Albrecht, P. Villeval, and C. Bonnin, “Study of RTP crystal used as electro-optic modulator,” in *Advanced Solid State Photonics* (Optical Society of America, 2006) p. MB3
- [Bierlein 1989] J. D. Bierlein and H. Vanherzeele. “Potassium titanyl phosphate: properties and new applications” *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 622 (1989).
- [Boyd 1992] R. Boyd, “Nonlinear optics” Academic Press: New York, 1992.
- [Canalias 2005] C. Canalias, J. Hirohashi, V. Pasiskevicius, F. Laurell “Polarization switching characteristics of flux-grown KTiOPO_4 and RbTiOPO_4 at room temperature” *J. Appl. Phys.* **97**, 124105 (2005).
- [Carvajal 2001] J. J. Carvajal, J. Gavaldà, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz “Crystal Growth of $\text{RbTiOPO}_4:\text{Nb}$: a New Nonlinear Optical Host for Rare Earth Doping” *Cryst. Growth Des.* **1**, 479 (2001).
- [Carvajal 2002] J. J. Carvajal, V. Nikolov, R. Solé, J. Gavaldà, J. Massons, M. Aguiló and F. Díaz, “Crystallization Region, Crystal Growth, and Characterization of Rubidium Titanyl Phosphate Codoped with Niobium and Lanthanide Ions” *Chem. Mater.* **14**, 3136 (2002).
- [Carvajal 2009] J. J. Carvajal, G. Ciatto, A. Peña, M. C. Pujol, J. Gavaldà, F. Díaz, M. Aguiló “Lattice location and short range ordering of doping ions in RbTiOPO_4 ” *Appl. Phys. Lett.* **94**, 061908 (2009).
- [Carvajal 2010] J. J. Carvajal, G. Ciatto, X. Mateos, A. Schmidt, U. Griebner, V. Petrov, G. Boulon, A. Brenier, A. Peña, M. C. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz “Broad emission band of Yb^{3+} in the nonlinear $\text{Nb}:\text{RbTiOPO}_4$ crystal: origin and applications”. *Opt. Express* **18**, 7228 (2010).
- [Cheng 1991] L. K. Cheng, J. D. Bierlein, A. A. Ballman “Crystal growth of KTiOPO_4 isomorphs from tungstate and molybdate fluxes” *J. Cryst. Growth* **110**, 697 (1991).
- [Cugat 2011] J. Cugat, R. M. Solé, J. J. Carvajal, M. C. Pujol, X. Mateos, F. Díaz and M. Aguiló, “Crystal growth and characterization of $\text{RbTi}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Nb}_y\text{OPO}_4/\text{RbTiOPO}_4$ (001) non-linear optical epitaxial layers” *Cryst. Eng. Comm.* **13**, 2015 (2011).

- [Duan 2016] Y. Duan, H. Zhu, Y. Zhang, G. Zhang, J. Zhang, D. Tang, A. A. Kaminskii, “RbTiOPO₄ cascaded Raman operation with multiple Raman frequency shifts derived by Q-switched Nd:YAlO₃ laser” *Sci. Rep.* **6**, 33852 (2016).
- [Eckardt 1991] R. C. Eckardt, R. L. Byer, "Measurement of nonlinear optical coefficients by phase-matched harmonic generation", *Proc. SPIE, Inorganic Crystals for Optics, Electro-Optics, and Frequency Conversion* **1561**, 119 (1991).
- [Frageman 2003] A. Fragemann, V. Pasiskevicius, J. Nordborg, J. Hellström, H. Karlsson, and F. Laurell “Frequency converters from visible to mid-infrared with periodically poled RbTiOPO₄”. *Appl Phys Lett.* **83**, 3090 (2003).
- [Guillien 2003] Y. Guillien, B. Mènaert, J. P. Fève, P. Segonds, J. Douady, B. Boulanger, O. Pacadud “Crystal growth and refined Sellmeier equations over the complete transparency range of RbTiOPO₄” *Opt. Mater.* **22**, 155 (2003).
- [Kugel 1988] G. E. Kugel, F. Bréhart, B. Wyncke, M. D. Fontana, G. Marnier, C. Carabatos-Nedelec, J. Mangin, “The vibrational spectrum of a KTiOPO₄ single crystal studied by Raman and Infrared reflectivity spectroscopy” *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** 5565 (1988).
- [Lupei 1999] A. Lupei, V. Lupei, C. Presura, V. N. Enaki, A. Petraru “Electron-phonon coupling effects on Yb³⁺ spectra in several laser crystals” *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3769 (1999).
- [McCumber 1964] D. E. McCumber “Theory of Phonon-Terminated Optical Masers” *Phys. Rev.* **134**, A299 (1964).
- [Moscovich 2004] S. Moscovich, A. Arie, R. Urneski, A. Agronin, G. Rosenman, Y. Rosenwaks “Noncollinear second-harmonic generation in sub-micrometer-poled RbTiOPO₄”. *Opt Express* **12**, 2236 (2004).
- [Muzammil 2016] C. L. Mueller, M. A. Arain, G. Ciani, R. T. DeRosa, A. Effler, D. Feldbaum, V. V. Frolov, P. Fulda, J. Gleason, et al. “The Advanced LIGO Input Optics” *Rev. Sci. Instrum.* **87**, 014502 (2016).
- [Novikova 2018] N. E. Novikova, N. I. Sorokina, I. A. Verin, O. A. Alekseeva, E. I. Orlova, V. I. Voronkova, M. Tseitlin” Structural Reasons for the Nonlinear Optical Properties of KTP Family Single Crystals” *Crystals* **8**, 283 (2018).

El sistema Yb³⁺:RTP

- [Ortega 2016] T. A. Ortega, H. M. Pask, D. J. Spence, A. J. Lee “Stimulated polariton scattering in an intracavity RbTiOPO₄ crystal generating frequency-tunable THz output” *Opt. Express* **24**, 10254 (2016).
- [Pack 2003] M. V. Pack, D. J. Armstrong, A. V. Smith “Measurement of the $\chi^{(2)}$ tensors of KTiOPO₄, KTiOAsO₄, RbTiOPO₄ and RbTiOAsO₄ crystals” *Appl. Opt.* **43**, 3319 (2004).
- [Peña 2007] A. Peña, J. J. Carvajal, M. C. Pujol, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, V. Petrov, P. Segonds, B. Boulanger “Yb³⁺ spectroscopy in (Nb or Ta):RbTiOPO₄ single crystals for laser applications” *Opt. Express* **15**, 14582 (2007).
- [Rosenman 2003] G. Rosenman, P. Uresnki, A. Agronin, A. Arie, y. Rosenwaks, “Nanodomain engineering in RbTiOPO₄ ferroelectric crystals” *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3934 (2003).
- [Sánchez-García 2014] L. Sánchez-García, M. O. Ramírez, P. Molina, F. Gallego-Gómez, L. Mateos, E. Yraola, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, C. de las Heras, L. E. Bausá “Blue SHG Enhancement by Silver Nanocubes Photochemically Prepared on a RbTiOPO₄ Ferroelectric Crystal” *Adv. Mater.* **26**, 6447 (2014).
- [Sánchez-García 2018] L. Sánchez-García, M.O Ramírez, R. Sole, J. J. Carvajal, F. Diaz, L.E. Bausá “Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser” Under review.
- [Stolzenberger 1999]. R. Stolzenberger and M. Scripsick, “Recent advancements in the periodic poling and characterization of RTA and its isomorphs” *Proc. SPIE*, **3610**, 23 (1991).
- [Thomas 1992] P. A. Thomas, S. C. Mayo, B. E. Watts, “Crystal structures of RbTiOAsO₄, KTiO(P_{0.58},As_{0.42})O₄, RbTiOPO₄ and (Rb_{0.465},K_{0.535})TiOPO₄, and analysis of pseudosymmetry in crystals of the KTiOPO₄ family” *Acta Crystallogr.* **B48**, 401 (1992).
- [Urenski 2001] P. Urenski, G. Rosenman, M. Molotskii “Polarization reversal and domain anisotropy in flux-grown KTiOPO₄ and isomorphous crystals” *J. Mater. Res.* **16**, 1493 (2001).
- [Van Vleck 1937] J. H. Van Vleck “The puzzle of rare-earth spectra in solids” *J. Phys. Chem.* **41**, 67 (1937).

El sistema Yb³⁺:RTP

[Watson 1991] G. H. Watson “Polarized Raman Spectra of KTiOAsO₄ and Isomorphic Nonlinear-Optical Crystals” *Journal of Raman spectroscopy* **22**, 705 (1991).

[Yanovskii 1980] V. K. Yanovskii, V. I. Voronkova “Ferroelectric Phase Transitions and Properties of Crystals of the KTiOPO₄ Family” *Phys. Stat. Sol. (A)* **98**, 665 (1980).

[Yeong 2004] Y. Jeong, J. K. Sahu, D. N. Payne, J. Nilsson “Ytterbium-doped large-core fiber laser with 1.36 kW continuous-wave output power” *Opt. Express* **12**, 6088 (2004).

[Zumsteg 1976] F. C. Zumsteg, J. D. Bierlein, T. E. Gier, “K_xRb_{1-x}TiOPO₄: A new nonlinear optical material” *J. Appl. Phys.* **47**, 4980 (1976).

Capítulo 3

Plasmones superficiales localizados



Cuando una onda electromagnética (EM) incide sobre una nanopartícula (NP) metálica, produce oscilaciones de sus electrones de conducción, conocidas como plasmones superficiales localizados (LSPs del inglés, Localized Surface Plasmons). Estas oscilaciones no propagantes de electrones acoplados al campo EM de la luz se encuentran confinadas en volúmenes nanométricos, muy por debajo del límite de difracción. Los LSPs son de especial interés ya que pueden excitarse de manera resonante si la frecuencia de la luz incidente coincide con la frecuencia del plasmón. En esta situación, las resonancias plasmónicas superficiales localizadas (LSPRs) son capaces de confinar eficientemente el campo eléctrico a frecuencias ópticas en regiones muy por debajo de la longitud de onda, conectando la radiación de campo lejano con la de campo cercano y actuando como “nanoantenas” capaces de intensificar fenómenos ópticos [Novotny 2011, Schuller 2010]. Las nanoestructuras metálicas han sido utilizadas extensivamente hasta la fecha para intensificar fenómenos como la dispersión Raman [Kneipp 1998, Benz 2016], la fluorescencia de diversos tipos de emisores [Okamoto 2004, Kinkhabwala 2009, Lozano 2013, Yraola 2015, Sánchez-García 2017] y la generación de procesos no lineales [Yraola 2013, Aouani 2014, Lehr 2015, Sánchez-García 2016], entre otros.

Plasmones superficiales localizados

En este trabajo, se han empleado diversos tipos de estructuras plasmónicas para intensificar las propiedades no lineales del RTP y la luminiscencia del ion Yb^{3+} en RTP, así como para inducir acción láser en doble longitud de onda en el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$.

En esta sección, se describen brevemente los fundamentos físicos de las LSPRs y las propiedades de las nanoestructuras plasmónicas estudiadas, así como los fundamentos de los procesos de intensificación plasmónica de dos fenómenos estudiados en este trabajo: la luminiscencia y la SHG. Por último, se describen brevemente los fundamentos de la acción láser asistida por LSPRs, así como el estado del arte del campo a la fecha de escritura de esta memoria.

3.1. Propiedades ópticas de los metales

El origen físico del comportamiento extraordinario de las nanoestructuras metálicas viene dado en última instancia por la permitividad relativa del metal, $\epsilon(\omega)$, que determina su respuesta ante un campo eléctrico \mathbf{E} . En el rango óptico, la permitividad relativa viene dada principalmente por dos mecanismos: i) la respuesta de los electrones cuasi-libres de conducción, que pueden moverse en el metal y ii) las transiciones interbanda entre los niveles de energía de dicho metal [Novotny 2006].

La respuesta de los electrones cuasi-libres del metal se puede representar utilizando el modelo de Drude para un gas de electrones libres, de acuerdo con la expresión:

$$\epsilon_{\text{Drude}}(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (3.1)$$

donde $\omega_p = (4\pi e^2 n/m)^{1/2}$ es la frecuencia de plasma del metal, dada por la densidad electrónica n , la masa de los electrones en el metal m , y la carga del electrón e . El parámetro $\gamma = v_F / L$ representa las pérdidas del sistema, determinadas por la velocidad de Fermi de los electrones en el metal (v_F), y el camino medio (L) recorrido por los electrones hasta su dispersión por los iones positivos de las NPs [Novotny 2006]. El término ϵ_{∞} representa la polarización residual de los iones del metal.

Plasmones superficiales localizados

Esta respuesta de los electrones cuasi-libres domina la constante dieléctrica a longitudes de onda largas, donde la permitividad es mayoritariamente real y negativa

Sin embargo, a longitudes de onda cortas la respuesta óptica del metal está dominada principalmente por transiciones electrónicas en las que un fotón es absorbido para promocionar electrones de una banda a otra, que no son consideradas en el modelo de Drude. En esta situación, la constante dieléctrica es mayoritariamente imaginaria. Esta contribución se suele representar empleando varios términos de tipo lorentziano:

$$\epsilon_{\text{Lorentz}}(\omega) = \frac{\Delta\epsilon \Omega_p^2}{\Omega_p^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (3.2)$$

donde de manera similar a la expresión (3.1), Ω_p es la frecuencia la transición inter-banda en cuestión, Γ representa las pérdidas y $\Delta\epsilon$ el peso relativo de dicha transición inter-banda en la permitividad [Giannini 2011].

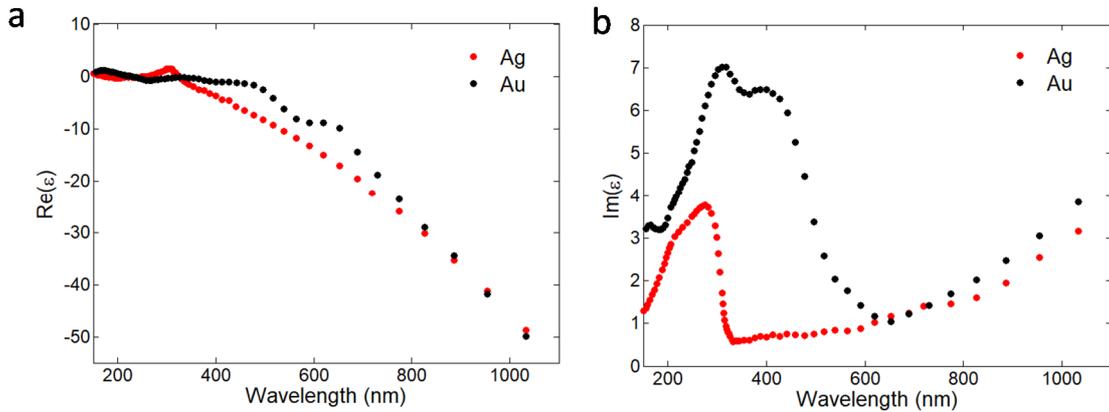


Figura 3.1. (a) Parte real y (b) parte imaginaria de la permitividad relativa de la plata y el oro. Los valores representados son los valores experimentales medidos por Palik en [Palik 2002].

Las Figuras 3.1a y 3.1b muestran como ejemplo los valores de la parte real e imaginaria de la permitividad relativa del oro y la plata [Palik 2002], dos metales típicamente empleados en plasmónica. De acuerdo con lo comentado anteriormente, a longitudes de onda cortas (<350 nm para la Ag y <450 nm para el Au) la permitividad relativa está dominada por las transiciones inter-banda de modo que la parte imaginaria domina sobre la parte real. En consecuencia, la respuesta del metal ante un campo EM a estas longitudes de onda tiene una fuerte componente

Plasmones superficiales localizados

disipativa. Por otro lado, a longitudes de onda mayores domina la respuesta colectiva electrónica (modelo de Drude), siendo $\varepsilon(\omega)$ mayoritariamente real y negativa (Figura 3.1a). En este caso, los electrones cuasi-libres de conducción pueden responder a las oscilaciones del campo eléctrico de la onda, por lo que la radiación EM no penetra en el sistema y se confina la respuesta en la interfase dieléctrico-metal.

Como se observa, existe una diferencia sustancial en la permitividad dieléctrica dependiendo del tipo de material, lo cual afectará a la respuesta óptica de las nanoestructuras fabricadas. Por ejemplo, se observa que la Ag presenta menos pérdidas que el Au (Figura 3.1b), ya que sus valores de $Im(\varepsilon)$ son típicamente más pequeños. Además, en este metal las transiciones interbanda (en la región de 200-300 nm) se encuentran separadas en energías de las LSPRs (que ocurren típicamente a 400 nm), por lo que la excitación del LSPRs no puede decaer en pares electrón-hueco. Por este motivo, en este trabajo se eligió la plata como material de partida para la fabricación de las estructuras metálicas estudiadas.

3.2. Plasmones superficiales localizados

Como se ha comentado, los plasmones superficiales localizados son modos electromagnéticos no propagantes que existen en la superficie entre una nanoestructura metálica y un dieléctrico, y que consisten en la oscilación colectiva de los electrones cuasi-libres de dicha nanoestructura. Estos modos están localizados en regiones nanométricas, y dan lugar a una respuesta óptica inusualmente intensa debido a la concentración de la energía electromagnética en la frontera dieléctrico-metal, en regiones espaciales sustancialmente inferiores a la longitud de onda.

El origen de esta respuesta inusualmente intensa puede verse claramente cuando se considera la interacción de una onda EM con una NP. El campo eléctrico de la onda produce un desplazamiento de los electrones, que es compensado por una fuerza restauradora ejercida por los núcleos positivos de la NP. De este modo, se puede producir una interacción resonante si la frecuencia de la luz incidente coincide con la frecuencia determinada por la fuerza restauradora, dando lugar a la concentración de la carga en la superficie del metal y a la generación de campos eléctricos muy intensos en la interfase dieléctrico-metal. Para estudiar este efecto, consideraremos como ejemplo la interacción entre una onda EM de longitud de

Plasmones superficiales localizados

onda λ con la geometría más sencilla: una NP esférica de radio R mucho menor que la longitud de onda, $R \ll \lambda$. En este caso se puede emplear la aproximación cuasiestática, que considera que el campo eléctrico es constante en todo el volumen de la NP. En esta aproximación, se puede estudiar el sistema a partir de la respuesta electrostática de una esfera en un campo eléctrico uniforme. La Figura 3.2a muestra esquemáticamente la distribución de carga inducida para una NP metálica en aproximación electrostática (arriba) y cuando el tamaño de la NP es comparable a la longitud de onda de la misma (abajo).

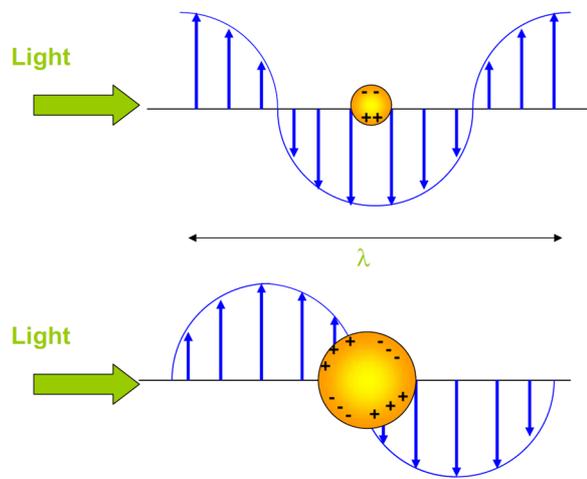


Figura 3.2. Distribución de carga en la superficie de una NP en presencia de un campo eléctrico oscilante cuando la NP es mucho más pequeña que la longitud de onda incidente (arriba) o de tamaño comparable a ella (abajo). Adaptada de [García 2011].

Para analizar la respuesta óptica de una NP esférica en la aproximación electrostática, se considera un campo eléctrico de magnitud \mathbf{E} aplicado sobre la misma que induce, en primera aproximación, un momento dipolar de magnitud μ . Estas dos magnitudes se relacionan a través de la polarizabilidad, α_p mediante la expresión $\mu = \alpha_p \epsilon_0 \epsilon_d \mathbf{E}$, donde ϵ_0 y ϵ_d son las permitividades relativas del vacío y del dieléctrico en el que esté embebida la esfera, respectivamente. La expresión de la polarizabilidad de una esfera en la aproximación electrostática, teniendo en cuenta únicamente el término dipolar, responde a la expresión [Maier 2007]:

$$\alpha_p = 4\pi R^3 \frac{\epsilon(\omega) - \epsilon_d}{\epsilon(\omega) + 2\epsilon_d} \quad (3.3)$$

Plasmones superficiales localizados

donde $\epsilon(\omega)$ representa la permitividad relativa del metal del que está compuesta la esfera. Como se observa en la expresión (3.3), la polarizabilidad diverge si para alguna frecuencia la parte real de la permitividad del metal cumple que $\text{Re}[\epsilon(\omega)] \approx -2\epsilon_d$ y las pérdidas son pequeñas $\text{Im}[\epsilon(\omega)] \ll -\text{Re}[\epsilon(\omega)]$. Esta frecuencia, en adelante denominada ω_p es la frecuencia de la resonancia del plasmón. En el caso de los metales, las resonancias plasmónicas ocurren típicamente en el rango óptico.

Por otro lado, las secciones eficaces de extinción (σ_{ext}) dispersión (σ_{sca}) y de absorción (σ_{abs}) están relacionadas con la polarizabilidad a través de las expresiones:

$$\sigma_{sca} = \frac{k^3}{6\pi} |\alpha_p|^2 \quad (3.4)$$

$$\sigma_{ext} = k \text{Im}(\alpha_p) \quad (3.5)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{sca} \quad (3.6)$$

donde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$. Las expresiones (3.4) - (3.6) muestran que una consecuencia directa de una polarizabilidad resonante es un aumento en la respuesta óptica producida por la NP [Maier 2007], pudiendo la sección eficaz de extinción exceder en hasta en un orden de magnitud su área física [García 2011]. La Figura 3.3a muestra, a modo de ejemplo, la sección eficaz de extinción de una NP de Au de 25 nm de radio dividida por su área geométrica. El espectro muestra un máximo en alrededor de 535 nm donde la sección eficaz de extinción es de unas 4 veces el área geométrica de la NP [Giannini 2011].

De acuerdo con lo comentado anteriormente, cuando la NP es iluminada con un campo EM a la frecuencia del plasmón ω_p ($E(t) = E_0 e^{-i\omega_p t}$) el momento dipolar inducido en la NP es máximo y oscila según la expresión $\mu(t) = \alpha_p \epsilon_0 \epsilon_d E_0 e^{-i\omega_p t}$. En esta situación, la oscilación de la carga producida da lugar a un comportamiento de la NP equivalente al que produce un dipolo puntual oscilante. La Figura 3.3b muestra la distribución espacial de campo cercano a la longitud de onda de la resonancia (535 nm), calculada para un campo eléctrico polarizado horizontalmente que incide sobre una NP de Au de 25 nm [Giannini 2011]. La distribución de campo alrededor de la NP puede relacionarse con la que produce un dipolo eléctrico oscilante, confirmando la naturaleza dipolar de este modo plasmónico. Cabe

Plasmones superficiales localizados

destacar también que en la Figura 3.3b se muestra la localización de campo característica de las NPs, ya que se observa una alta intensidad de campo localizada cerca de la superficie.

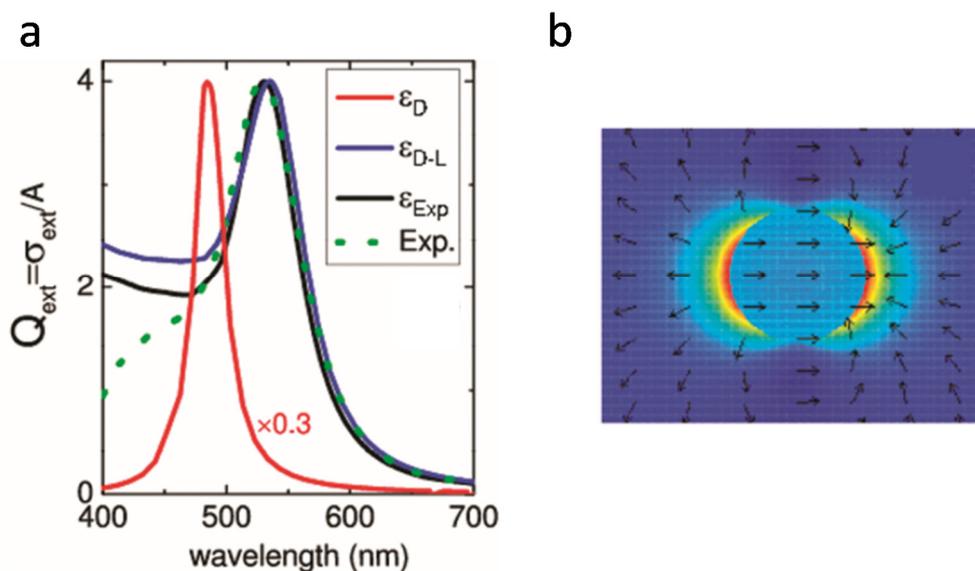


Figura 3.3. (a) Distribución espectral de la sección eficaz de extinción de una NP de Au de 25 nm de radio en agua dividida por su área. El espectro experimental se muestra en línea discontinua. Las líneas sólidas corresponden al espectro calculado teóricamente utilizando la permitividad relativa del Au del modelo de Drude (línea roja), la permitividad relativa del modelo de Drude-Lorentz (línea azul), y los valores de la permitividad relativa experimental (línea negra). (b) Distribución del campo eléctrico generado por una NP de Au de 25 nm sobre la que incide un campo eléctrico polarizado horizontalmente. El campo ha sido calculado para la longitud de onda del máximo de la resonancia, 535 nm. Figura adaptada de [Giannini 2011].

El caso de la respuesta plasmónica de una esfera metálica es muy ilustrativo, ya que puede deducirse a partir de la expresión analítica (3.3). No obstante, otras geometrías de NPs también muestran resonancias en su respuesta óptica, aunque en general presentan espectros de extinción más complejos, en los que se observan varias resonancias procedentes de diferentes modos de oscilación de la carga [Aizpurua 2005, Myroshnychenko 2008]. La variación de la morfología de las NPs afecta al confinamiento de los electrones y a la fuerza restauradora ejercida por los núcleos positivos de la NP, lo que determina la distribución de acumulación de carga en la superficie y por tanto sus posibles modos de oscilación. Consecuentemente, variaciones en la morfología de las NPs causan el desplazamiento en energías e incluso el desdoblamiento de las resonancias plasmónicas localizadas [Liz-Marzán 2006, García 2011]. Para ilustrar este efecto,

Plasmones superficiales localizados

la Figura 3.4 muestra la comparativa de los espectros de extinción, absorción y dispersión de una nanoesfera y un nanocubo de tamaños similares [Hong 2012]. Como se observa, la nanoesfera en la Figura 3.4a muestra una resonancia en alrededor de 400 nm, relacionada con una distribución de carga de tipo dipolar, de acuerdo con lo comentado anteriormente. Sin embargo, para el caso del nanocubo (Figura 3.4b) la resonancia plasmónica se desplaza hacia el infrarrojo con respecto al caso de la NP esférica, a la vez que presenta una estructura de varios picos, que puede relacionarse con varios modos de oscilación de la carga que aparecen en esta geometría más compleja. Del caso específico de los nanocubos, de interés en este trabajo, se hablará más adelante en este capítulo.

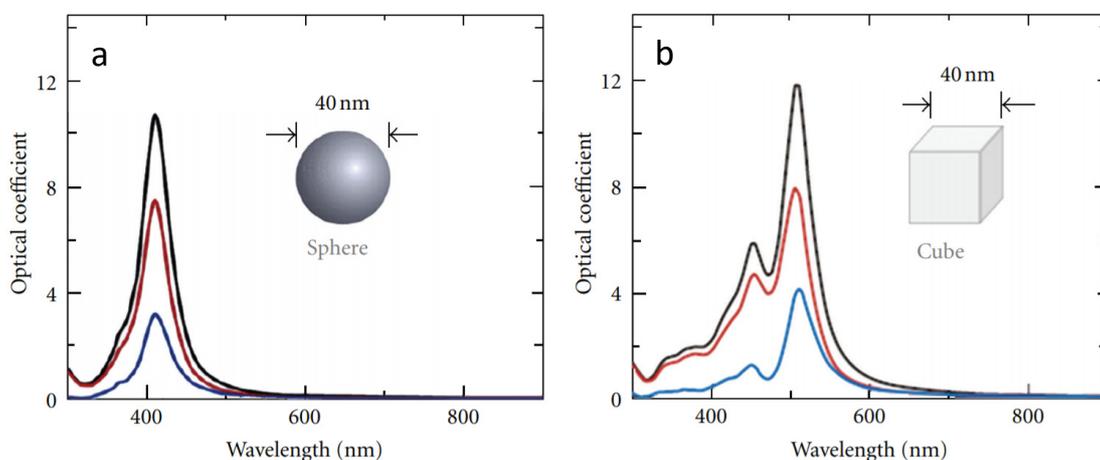


Figura 3.4. Espectros de extinción (negro), dispersión (rojo) y absorción (azul) de nanopartículas de Ag: (a) una nanoesfera y (b) un nanocubo de 40 nm de diámetro y lado, respectivamente. Figura adaptada de [Hong 2012].

3.3. Intensificación de la respuesta óptica de un sistema mediante LSPRs

Una de las aplicaciones de las LSPRs es la intensificación de la respuesta óptica de un sistema gracias al confinamiento e intensificación de la energía EM que producen. Si la frecuencia de las LSPRs es resonante con alguna de las longitudes de onda involucradas en un cierto fenómeno óptico (luminiscencia, dispersión Raman, procesos no lineales), dicho fenómeno puede ser intensificado en la nanoescala.

Plasmones superficiales localizados

En este trabajo, las estructuras plasmónicas fueron empleadas para intensificar las propiedades ópticas del Yb^{3+} (emisión espontánea) y las propiedades no lineales del RTP (SHG) en escalas espaciales por debajo del límite de difracción. A continuación, se describen los modelos fenomenológicos que fueron empleados para interpretar los resultados obtenidos.

3.3.1. Emisión espontánea

Si se considera un emisor dipolar aislado con momento \mathbf{p} y eficiencia cuántica η_0 , la intensidad de emisión espontánea bajo la excitación con un campo eléctrico \mathbf{E}_0 a longitud de onda λ_{exc} puede escribirse como [Derom 2013]:

$$\pi_0 = |\mathbf{p}(\lambda_{exc}) \cdot \mathbf{E}_0(\lambda_{exc})|^2 \eta_0(\lambda_{em}) \quad (3.7)$$

En esta expresión, $|\mathbf{p}(\lambda_{exc}) \cdot \mathbf{E}_0(\lambda_{exc})|^2$ representa el ritmo de excitación, y el término $\eta_0(\lambda_{em}) = \gamma_R/(\gamma_R + \gamma_{NR})$ la eficiencia cuántica, en función de los mecanismos de decaimiento radiativos y no radiativos del emisor (γ_R y γ_{NR} son la vida media radiativa y no radiativa a longitud de onda de emisión, λ_{em} , respectivamente).

Si dicho emisor se coloca en las cercanías de una nanoestructura metálica, el ritmo de excitación y la eficiencia cuántica de la emisión pueden ser modificados. Por un lado, el confinamiento del campo eléctrico a la frecuencia correspondiente a λ_{exc} modifica el ritmo de excitación, que pasará a ser $|\mathbf{p}(\lambda_{exc}) \cdot \mathbf{E}(\lambda_{exc})|^2$ donde $\mathbf{E}(\lambda_{exc})$ es el campo eléctrico local en la posición del emisor a la longitud de onda de excitación, generado por la respuesta plasmónica. Por otro lado, la respuesta de la nanoestructura plasmónica a λ_{em} puede alterar la densidad de estados, y por tanto la eficiencia cuántica del emisor, como resultado del efecto Purcell causado por el confinamiento de la radiación EM (similar al que ocurre cuando se sitúa un emisor en una cavidad) [Akselrod 2014].

Aunque en principio ambos mecanismos pueden tener lugar, dominará el que mejor solape espectral presente con las LSPRs de la nanoestructura metálica considerada. De manera genérica, la intensificación de una transición de carácter dipolar eléctrico puede escribirse teniendo en cuenta la intensificación de estos dos procesos:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{|\mathbf{p}(\lambda_{exc})\mathbf{E}|^2}{|\mathbf{p}(\lambda_{exc})\mathbf{E}_0|^2} \frac{\eta(\lambda_{em})}{\eta_0(\lambda_{em})} \quad (3.8)$$

Plasmones superficiales localizados

Donde π_0 (π) representa el ritmo de emisión espontánea del emisor en ausencia (presencia) de las nanoestructuras metálicas, y $\eta(\lambda_{em})$ es la eficiencia cuántica del emisor en las cercanías dichas nanoestructuras.

En el caso específico estudiado en este trabajo, se observó que la absorción del Yb^{3+} en RTP presenta un buen solape con la resonancia las redes plasmónicas desordenadas, mientras que el solape de la emisión del Yb^{3+} con dicha resonancia era despreciable [Sánchez-García 2017]. En esta situación, el mecanismo dominante de intensificación de la emisión espontánea viene dado principalmente por la intensificación del ritmo de excitación, mientras que la eficiencia de emisión no se verá apenas afectada. Así, $\eta(\lambda_{em})/\eta_0(\lambda_{em}) \approx 1$ y la expresión anterior puede simplificarse en la forma siguiente:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{|\mathbf{p}(\lambda_{exc})\mathbf{E}|^2}{|\mathbf{p}(\lambda_{exc})\mathbf{E}_0|^2} \quad (3.9)$$

En las condiciones mencionadas, las modificaciones que puedan producir las LSPRs en el campo eléctrico, tanto en su magnitud como en su orientación relativa con respecto al momento dipolar del emisor, dan lugar a variaciones en el ritmo de excitación del emisor [Singh 2014]. Si en el sistema a estudiar los dipolos están orientados aleatoriamente, la intensificación observada vendrá dada principalmente por la modificación de la magnitud del campo eléctrico, y los efectos relacionados con el cambio de orientación relativa entre \mathbf{p} y \mathbf{E} se promediarán. Sin embargo, los emisores constituidos por dopantes de un cristal uniaxial o biaxial, ocupando un sitio de red específico, presentan un momento dipolar con proyecciones diferentes (p_a, p_b, p_c) a lo largo de los ejes cristalográficos (a, b, c) del cristal. Teniendo esto en cuenta, la expresión (3.9) se puede re-escribir como:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{p_a^2 E_a^2 + p_b^2 E_b^2 + p_c^2 E_c^2}{p_0^2 |\mathbf{E}_0|^2} \quad (3.10)$$

Donde $\mathbf{E} = (E_a, E_b, E_c)$ representa el vector campo eléctrico en presencia de una estructura plasmónica, expresado tomando como base los ejes cristalográficos. El momento dipolar, expresado como $\mathbf{p} = (p_a, p_b, p_c)$, se relaciona con las secciones eficaces de absorción, que pueden conocerse mediante experimentos de espectroscopia de absorción polarizada.

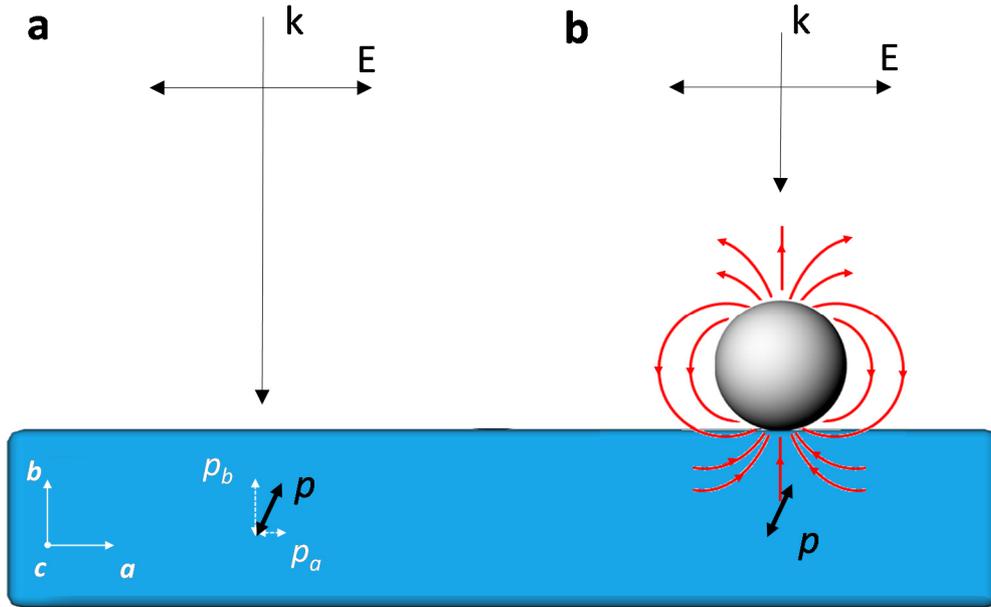


Figura 3.5. Esquema de la excitación de un emisor con momentos dipolares p_a y p_b , a lo largo de los ejes del cristal en el que está embebido. (a) Excitación mediante onda plana: se excita principalmente el momento p_a . (b) Excitación en presencia de una NP: la modificación de la polarización del campo eléctrico generada por la NP produce la excitación del momento p_b . Las líneas rojas representan las líneas de campo eléctrico en las cercanías de la NP.

La Figura 3.5a muestra un esquema de la excitación de un emisor \mathbf{p} con momentos dipolares conocidos $\mathbf{p} = (p_a, p_b)$ a lo largo de los ejes ópticos a y b , del cristal en el que se encuentra embebido, donde $p_b > p_a$. En esta configuración, en la que el campo eléctrico incidente está polarizado paralelo al eje a , el ritmo de excitación estará dado por $|p_a E_0|^2$.

Si en las cercanías de dicho emisor se sitúa una NP metálica (Figura 3.5b), la variación del campo eléctrico producida puede inducir la excitación de nuevas componentes dipolares. Para el ejemplo mostrado, el campo eléctrico en la posición del dipolo \mathbf{p} está orientado principalmente paralelo al eje b en presencia de la NP, por lo que el ritmo de excitación será $|p_b g E_0|^2$, donde g representa el factor de intensificación de la magnitud del campo eléctrico producida por la NP en la posición del emisor. De acuerdo con (3.10), la intensificación de la emisión del dipolo considerado, dominada por la intensificación de la excitación, puede escribirse para este ejemplo como:

$$\frac{\pi}{\pi_0} = \frac{|p_b g E_0|^2}{|p_a E_0|^2} = \frac{p_b^2}{p_a^2} g^2 \quad (3.11)$$

que depende del cuadrado de la intensificación g para una polarización dada y de la relación entre los momentos dipolares de emisión a lo largo de las diferentes direcciones.

La expresión (3.11) muestra la ventaja de los sistemas cristalinos dopados con tierras raras, donde se puede conocer de antemano la magnitud del momento dipolar en las diferentes direcciones cristalográficas. En estos sistemas, si se conoce la distribución de campo eléctrico generado por las nanoestructuras metálicas (por ejemplo, a partir de simulaciones numéricas), se puede optimizar la configuración o geometría del sistema para acceder, mediante la respuesta de las nanoestructuras plasmónicas, a momentos dipolares en diferentes orientaciones. En este trabajo, se empleó una geometría específica del cristal RTP para conseguir, mediante redes plasmónicas desordenadas, acceder a la componente más intensa del momento dipolar del Yb^{3+} , con el consiguiente aumento hasta en un factor 5 de la señal de fotoluminiscencia del Yb^{3+} [Sánchez-García 2017].

3.3.2. Generación de segundo armónico

La intensificación de fenómenos de conversión de frecuencia en materiales no lineales con respuesta $\chi^{(2)}$ es de especial relevancia para el desarrollo de nanodispositivos, ya que estos materiales son ampliamente utilizados como conversores de frecuencias en dispositivos ópticos macroscópicos. Sin embargo, como se ha comentado, típicamente se emplean fenómenos de ajuste de fases birrefringente o cuasi-ajuste de fase, en los que la eficiencia de los procesos $\chi^{(2)}$ aumenta con la longitud de interacción de las ondas involucradas. Es por esto que en la nanoescala estos procesos son intrínsecamente débiles, lo cual dificulta la miniaturización de los dispositivos de conversión de frecuencia.

Para suplir este inconveniente y poder aprovechar los altos coeficientes no-lineales de los materiales $\chi^{(2)}$ en tamaños muy reducidos, se pueden emplear las propiedades de confinamiento de los campos EM de las nanoestructuras plasmónicas, que permiten intensificar la respuesta de dieléctricos no lineales en escalas nanométricas. Recientemente se ha puesto de manifiesto la intensificación de fenómenos de SHG para diferentes nanoestructuras plasmónicas en combinación con dieléctricos no

Plasmones superficiales localizados

lineales [Karuanen 2012, Yraola 2013, Lehr 2015, Sánchez-García 2016, Gómez-Tornero 2017]. En estos trabajos, las LSPRs pueden aumentar la eficiencia de SHG en las proximidades de las nanoestructuras plasmónicas si son resonantes con alguna de las longitudes de onda involucradas en el proceso de mezcla de ondas.

De manera genérica, podemos expresar la intensificación del campo eléctrico \mathbf{E}_0 a frecuencia ω_i por una nanoestructura metálica introduciendo el parámetro fenomenológico $g(\omega_i)$ que viene dado por:

$$E_{NP}(\omega_i) = g(\omega_i)E_0(\omega_i) \quad (3.12)$$

donde $E_{NP}(\omega_i)$ es el campo eléctrico en las cercanías de la nanoestructura y $E_0(\omega_i)$, el campo en ausencia de nanoestructuras. Dado que en el fenómeno de SHG intervienen dos frecuencias, ω y 2ω , es necesario considerar la intensificación plasmónica de ambas. Por un lado, de acuerdo a la expresión (3.12) la intensidad a la frecuencia del haz fundamental en las cercanías de la nanoestructura, I_{ω}^{NP} , vendrá dada por $I_{\omega}^{NP} = [g(\omega)]^2 I_0$, donde I_0 es la intensidad del haz incidente a frecuencia ω . De manera análoga, la intensificación de la radiación a la frecuencia de SHG, $I_{2\omega}^{NP}$, puede escribirse según la expresión $I_{2\omega}^{NP} = [g(2\omega)]^2 I_{2\omega}$, donde $I_{2\omega}$ representa la intensidad a frecuencia 2ω en ausencia de nanoestructuras.

Teniendo en cuenta la dependencia $I_{2\omega} \sim I_{\omega}^2$ del proceso cuadrático de conversión de frecuencias y la intensificación plasmónica a las frecuencias ω y 2ω comentadas en el párrafo anterior, la intensificación del proceso de SHG en las cercanías de la nanoestructura considerada puede escribirse como:

$$I_{2\omega}^{NP} \sim [g(2\omega)]^2 (I_{\omega}^{NP})^2 = [g(2\omega)]^2 [g(\omega)]^4 I_0^2 \quad (3.13)$$

Como se observa, la respuesta espectral de las estructuras plasmónicas empleadas juega un papel crucial en el proceso de intensificación. Nótese que, según (3.13), la intensificación de SHG depende de la cuarta potencia de $g(\omega)$ debido la dependencia cuadrática de la SHG con la intensidad del haz fundamental. Por lo tanto, si la respuesta es mayoritariamente resonante con la frecuencia del haz fundamental, $g(\omega) \gg 1$, la intensificación se ve altamente favorecida por la naturaleza no-lineal del proceso, en el que participan dos fotones a la frecuencia fundamental para dar uno de SHG. En cambio, si la estructura plasmónica es resonante con la frecuencia de SHG, $g(2\omega) \gg 1$, la intensificación de la SHG dependerá del cuadrado del valor de $g(2\omega)$, obteniéndose típicamente factores de intensificación menores.

La fabricación de estructuras plasmónicas con resonancias en diferentes regiones espectrales permitió en este trabajo estudiar esta dependencia. En este trabajo, se obtuvieron factores de intensificación de la SHG del RTP en un factor 5 para estructuras con resonancias en la frecuencia de SHG (2ω) y hasta en un factor 60 para aquellas estructuras resonantes con el haz fundamental a frecuencia ω , de acuerdo con el comportamiento previsto por (3.13), como se recoge en el Artículo 2 presentado en esta memoria de tesis [Sánchez-García 2016].

3.4. Efecto de la morfología en LSPRs: nanocubos, nanoprismas y redes plasmónicas desordenadas

La morfología de las NPs determina los modos de oscilación de la carga, y por tanto la frecuencia a la que ocurren las LSPRs. En este trabajo, se fabricaron NPs con diversas morfologías, que consecuentemente presentan LSPRs en diferentes regiones espectrales. En particular, se fabricaron nanocubos y nanoprismas, con resonancias en la región del azul, y redes plasmónicas desordenadas (DPNs) con resonancias plasmónicas en el infrarrojo cercano. Dichas resonancias plasmónicas se caracterizaron tanto experimentalmente mediante medidas de transmitancia óptica, como de manera teórica mediante simulaciones FDTD (Apartados 4.3.3 y 4.5). A continuación, se describen las propiedades de las resonancias plasmónicas de dichas estructuras.

3.4.1. Nanocubos

A diferencia del caso de una NP esférica en aproximación cuasi-estática ($R \ll \lambda$), donde la LSPR muestra una distribución de campo eléctrico y una resonancia de tipo dipolar (mostrada en la Figura 3.3), estructuras más complejas dan lugar a otros modos de oscilación de carga que pueden acoplarse a la radiación electromagnética, por lo que en general la respuesta espectral es más ancha en frecuencias y presenta varios picos.

En el marco de este trabajo de tesis, las primeras estructuras que se analizaron corresponden a nanocubos de Ag formados sobre la superficie polar del RTP [Sánchez-García 2014], fabricados siguiendo el procedimiento que se describe en el

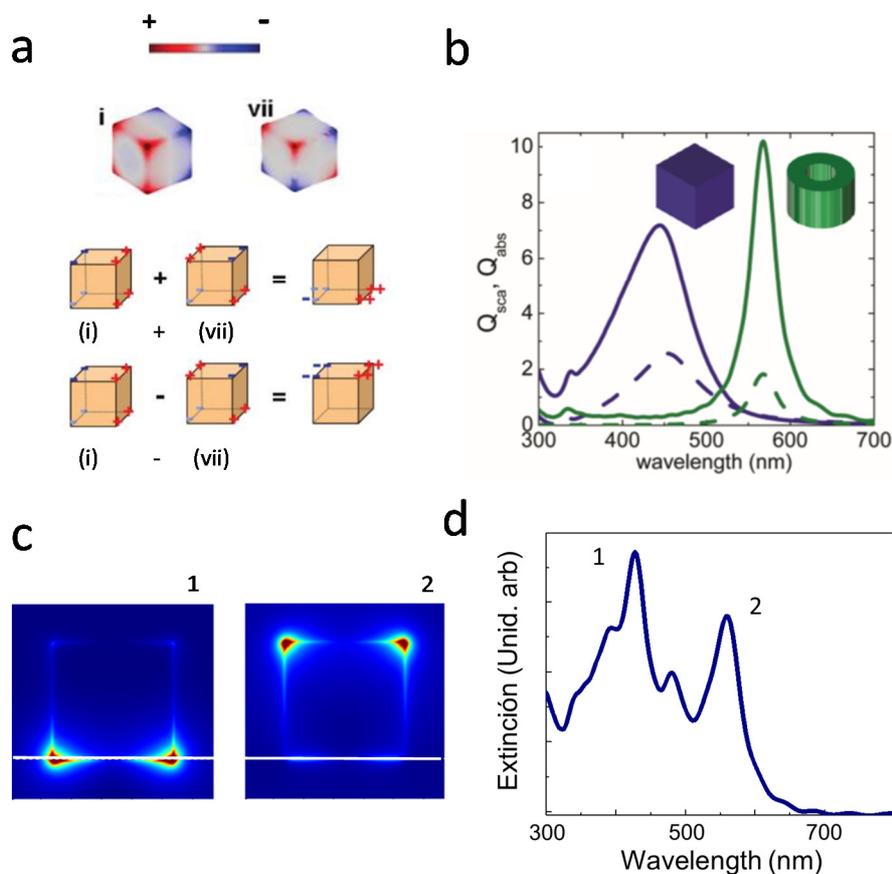


Figura 3.6. (a) Arriba: distribución del principal modo de oscilación de carga brillante (i) y oscuro (vii). Abajo: esquema de la distribución de carga que resulta de la hibridación completa de los modos brillante y oscuro en presencia de un sustrato. Adaptado de [Zhang 2011]. (b) Espectro de dispersión (línea azul sólida) y absorción (línea azul discontinua) de un nanocubo de plata de 60 nm de lado en el aire. Los espectros verdes son los correspondientes para un nanocilindro, y no son relevantes en el contexto de este trabajo. Adaptado de [Giannini 2011]. (c) Distribuciones de campo cercano, calculadas en esta tesis mediante FDTD, a las frecuencias de las dos resonancias principales de un nanocubo de 60 nm de lado situado en el aire con una de sus caras descansando sobre un sustrato de RTP (índice de refracción 1.8). La onda de excitación incide normal a la interfase RTP/aire, marcada con una línea blanca. La imagen marcada con un 1 corresponde a la resonancia en 420 nm y la imagen marcada con un 2, a la resonancia en 550 nm. (d) Espectro de extinción calculado en esta tesis para el nanocubo descrito en (c), las resonancias principales (420 y 550 nm) se han marcado con los números 1 y 2, respectivamente.

Apartado 4.3.1. El recubrimiento de la superficie del RTP por los nanocubos era bajo, por lo que su respuesta espectral no pudo obtenerse de manera experimental. No obstante, el análisis de los modos plasmónicos de los nanocubos ha objeto de estudios previos, de acuerdo con los cuales estos presentan 6 modos brillantes de oscilación de carga que pueden acoplarse a la radiación electromagnética (modos dipolares) y dos modos oscuros (modos cuadrupolares), que no pueden excitarse

Plasmones superficiales localizados

ópticamente [Fuchs 1975, Zhang 2011]. La distribución de carga correspondiente a los modos dominantes brillante y oscuro, marcados como (i) y (vii) respectivamente, se muestra en la Figura 3.6a [Zhang 2011]. La Figura 3.6b muestra los espectros de dispersión (línea azul sólida) y absorción (línea azul discontinua) de un nanocubo de 60 nm inmerso totalmente en aire [Giannini 2011] en los que se observa una resonancia en extinción que corresponde al modo brillante dominante, localizada en la región del azul, en alrededor de 450 nm.

Sin embargo, si los nanocubos se sitúan sobre un sustrato, como suele suceder en los experimentos, se rompe la simetría del sistema debido a la presencia de dos índices de refracción distintos rodeando al metal. En este caso, los modos de oscilación brillante y oscuro pueden hibridarse como se muestra esquemáticamente en la Figura 3.6a, mostrando distribuciones de carga en las que el campo se confina en las diferentes interfases metal/aire o metal/substrato [Zhang 2011]. En consecuencia, se produce un desdoblamiento en energías de la resonancia que presenta el nanocubo en el aire (Figura 3.6b), como se observa en la Figura 3.6d, donde se muestra la respuesta de extinción de los nanocubos calculados mediante FDTD en el marco de este trabajo. Como se observa, el efecto del sustrato es el ensanchamiento y desdoblamiento del espectro para dar lugar a dos resonancias en alrededor de 420 y 550 nm. Las distribuciones de campo a las longitudes de onda de las resonancias se muestran en la Figura 3.6c. De acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 3.6a, estas resonancias están asociadas con localización e intensificación del campo eléctrico en la interfase metal/aire (420 nm) y metal/RTP (550 nm), lo cual confirma el origen del desdoblamiento en la hibridación de los modos.

Las resonancias de los nanocubos, en la región espectral del azul, fueron empleadas en el contexto de este trabajo para intensificar la respuesta de SHG del RTP en un factor 3, como se muestra en el Artículo 1 de esta memoria [Sánchez-García 2014].

3.4.2. Nanoprismas

Para tiempos algo más largos del proceso de foto-deposición, se observó en este trabajo que los nanocubos podían dar lugar a estructuras elongadas (nanoprismas), que mantienen la anchura de los cubos (60 nm) y presentan longitudes variables entre 60 y 120 nm. En este caso, el área cubierta por estas estructuras era

Plasmones superficiales localizados

sustancialmente mayor que en el caso de los nanocubos, por lo que el espectro de extinción pudo ser obtenido experimentalmente para un conjunto de nanoprismas con orientaciones aleatorias sobre el sustrato de RTP, como se muestra en el Artículo 2 recogido en esta memoria ([Sánchez-García 2016]). Debido a su similar morfología, la respuesta plasmónica de estas estructuras puede analizarse a partir de la de los nanocubos.

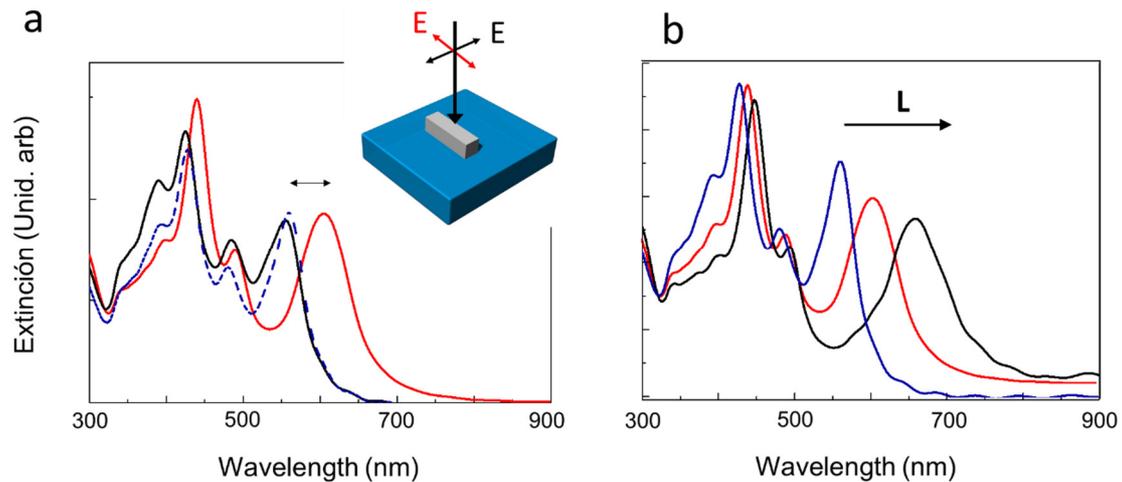


Figura 3.7. (a) Espectros de extinción de un nanoprisma de dimensiones 60 x 80 x 60 nm cuando la onda incidente está polarizada paralelamente a su lado más corto (espectro negro) y a su lado más largo (espectro rojo). El dibujo representa el esquema de la simulación en el que una onda incide polarizada paralela (rojo) o perpendicularmente (negro) al lado largo del nanoprisma, que está situado sobre un sustrato de RTP ($n = 1.8$). Para su comparación, se muestra el espectro de un nanocubo en línea discontinua azul. La flecha marca el desplazamiento del pico en 550 nm (espectro negro) hasta 600 nm (espectro rojo) al cambiar la polarización. (b) Espectros de extinción polarizados a lo largo del eje más largo calculados mediante FDTD para nanoprismas de 60 x L x 60 nm con L = 60 nm (azul), 80 nm (rojo), 100 nm (negro). La flecha indica el desplazamiento hacia el rojo de los modos al aumentar la longitud del nanoprisma.

La Figura 3.7a muestra los espectros de extinción polarizados calculados en el marco de esta tesis para un único nanoprisma de 60 nm de ancho y 80 nm de largo sobre un sustrato de RTP. El espectro negro corresponde al nanoprisma iluminado con luz polarizada paralela a su lado corto (modo transversal) y el espectro rojo al nanoprisma iluminado con luz polarizada paralela a su lado largo (modo longitudinal). Como se observa, el modo transversal, asociado a oscilaciones de carga a lo largo del lado corto es muy similar al espectro de los nanocubos de 60 nm de lado (espectro en línea discontinua azul), lo que confirma la similitud en los

Plasmones superficiales localizados

modos de oscilación de la carga de ambos sistemas. Por otra parte, el modo longitudinal presenta una forma de línea muy similar al modo transversal, pero con la diferencia de que la posición espectral de las resonancias se encuentra en este caso desplazada hacia el infrarrojo.

La Figura 3.7b muestra los espectros de extinción correspondientes a los modos longitudinales para nanoprismas de diferentes longitudes, calculados por FDTD en el marco de este trabajo (Apartado 4.5). Como se observa, al aumentar la longitud del nanoprisma de 60 a 100 nm las resonancias del modo longitudinal se desplazan hacia el infrarrojo aunque de diferente manera: por un lado, la resonancia en 420 nm asociada a localización de carga en el aire se desplaza apenas unas decenas de nm, por lo que todos los nanoprismas muestran una contribución significativa en el azul, justificando la resonancia en alrededor de 400 nm medida experimentalmente para nanoprismas con alta dispersión en longitudes ([Sánchez-García 2016]). Por otro lado, el modo que aparece en 550 nm se desplaza más de 100 nm hacia el NIR al incrementar la longitud del nanoprisma, por lo que la presencia de nanoprismas con diferentes longitudes proporciona contribuciones en extinción en diferentes longitudes de onda en esta región espectral, explicando la anchura de la banda obtenida al medir el conjunto de los nanoprismas, que se extendía hacia el NIR hasta aproximadamente 800 nm.

Los nanoprismas analizados en este apartado, con resonancias en la región espectral del azul, fueron empleados en este trabajo para intensificar la respuesta de SHG del RTP (a una longitud de onda de 420 nm) en un factor entre 3 y 5 [Sánchez-García 2016].

3.4.3. Redes plasmónicas desordenadas

Además de las estructuras mencionadas anteriormente, en este trabajo se fabricaron redes plasmónicas desordenadas (DPNs, del inglés Disordered Plasmonic Networks) de NPs de Ag que mostraron resonancias en el infrarrojo cercano, con el máximo de extinción en alrededor de 900 nm. Estas DPNs se obtuvieron al emplear tiempos largos de iluminación en el proceso de foto-deposición que se describe en el Apartado 4.3.1. El comportamiento espectral que se observó presenta similitud con los sistemas que muestran percolación, en los que un conjunto de NPs individuales van agregándose hasta conectarse formando redes complejas. La conexión de las

Plasmones superficiales localizados

NPs aisladas en este tipo de redes provoca un cambio abrupto tanto en las propiedades eléctricas (el sistema se vuelve conductor) como en las propiedades ópticas, produciéndose un desplazamiento en las energías de los modos plasmónicos del visible (caso de las NPs aisladas) hacia el NIR debido a la aparición de modos deslocalizados [Earp 2011].

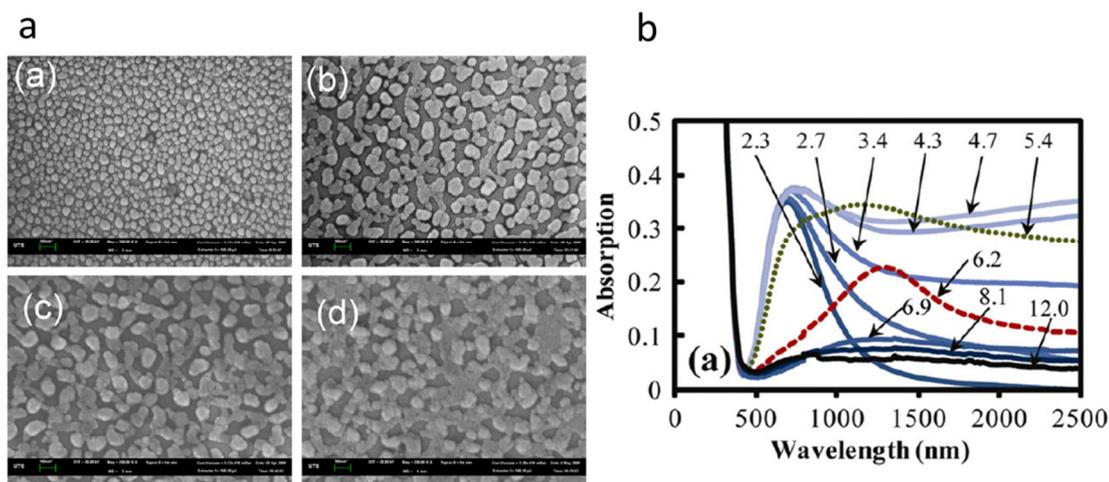


Figura 3.8 (a) Imágenes SEM que muestran la agregación de NPs aisladas fabricadas por “*magnetron sputtering*” para dar lugar a DPNs. **(b)** Desplazamiento en energías hacia el infrarrojo que se produce en la respuesta óptica cuando NPs aisladas (espectros marcados con los números 2.3 y 2.7, por ejemplo) se agregan para dar lugar a DPNs (espectro rojo en línea discontinua). El resto de espectros corresponden a otros casos que no son relevantes en el contexto de este trabajo. Figura adaptada de [Earp 2011].

La Figura 3.8 muestra un ejemplo de la morfología y el comportamiento óptico de estructuras metálicas formadas por agregación de NPs de Ag embebidas en ZnO hasta el proceso de percolación [Earp 2011]. En particular, la Figura 3.8b muestra la evolución de la respuesta plasmónica del sistema desde el caso de NPs aisladas (espectro azul señalado con el número 2.3) con resonancias en el visible, hasta la aparición de bandas de resonancia anchas desplazadas hacia el infrarrojo cuando las partículas forman sistemas agregados (espectro en línea roja discontinua en la Figura 3.8b). En el contexto del trabajo aquí presentado, se observó un comportamiento similar, en el que se producía el desplazamiento de la resonancia plasmónica desde la región espectral del azul (caso de los nanocubos y nanoprismas de Ag) hacia el NIR cuando se forman las DPNs, como se muestra en el Artículo 2 de esta memoria [Sánchez-García 2016].

Plasmones superficiales localizados

A consecuencia de la estructura compleja de estas DPNs, existen múltiples modos de oscilación plasmónica a diferentes energías, lo que da lugar a bandas de extinción anchas. Las propiedades de este tipo de sistemas complejos en el campo cercano también han sido estudiadas tanto teórica como experimentalmente, observándose una peculiar coexistencia de modos plasmónicos localizados y deslocalizados [Seal 2006, Stockman 2001]. Estos modos combinan la extrema localización de campo en ciertos puntos específicos (“hot-spots”) con regiones espacialmente extensas de intensificación de campo debido a la deslocalización de la carga.

Las peculiares propiedades ópticas de este tipo de estructuras complejas han sido explotadas para intensificar fenómenos como la dispersión Raman, las propiedades ópticas de moléculas, o fenómenos no lineales [Kneipp 1998, Gaio 2015, Wenseleers 2002]. En esta tesis, se han fabricado estructuras DPNs de Ag y se han empleado sus resonancias en el NIR para llevar a cabo la intensificación de diversos fenómenos relevantes como la generación de segundo armónico del RTP, o la fotoluminiscencia del Yb^{3+} en la matriz de RTP (Artículos 2 [Sánchez-García 2016] y 3 [Sánchez-García 2017] de esta memoria). Asimismo, permitieron incorporar nuevas funcionalidades a la acción láser del sistema Yb^{3+} :RTP, como la generación de acción láser en doble longitud de onda en el NIR (Artículo 4 de esta memoria [Sánchez-García 2018]).

3.5. Láseres plasmónicos

El concepto de láser plasmónico tiene su origen cuando cuando Bergman y Stockman en 2003 propusieron de manera teórica el concepto de *spaser* (Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation) [Bergman 2003]. Un spaser es el equivalente plasmónico a un láser, en el cual se produce la amplificación de plasmones superficiales mediante un medio de ganancia excitado por algún mecanismo externo. En estos sistemas, el confinamiento proporcionado por las nanoestructuras plasmónicas juega el papel de la cavidad empleada en los láseres convencionales.

En principio, el concepto de spaser no implica acción laser como tal, ya que la amplificación de los modos plasmónicos no tendría por qué acoplarse a la radiación electromagnética de campo lejano. Sin embargo, si el modo plasmónico se acopla con la radiación de campo lejano, el concepto de spaser puede aplicarse para la

Plasmones superficiales localizados

fabricación de dispositivos nanoláser, que generan radiación coherente en tamaños muy por debajo de la longitud de onda y en los cuales el tamaño del dispositivo está limitado únicamente por el de las nanoestructuras que lo forman.

La realización física de este tipo de dispositivos consiste típicamente en la asociación de nanoestructuras metálicas plasmónicas con medios de ganancia óptica que compensen las pérdidas por absorción en el metal. A partir de esta idea, se han generado una serie de sistemas denominados genéricamente láseres plasmónicos, en los que la base de su funcionamiento es el solapamiento espectral y espacial de los campos de las LSPRs con un medio de ganancia óptica que explota los modos plasmónicos para su realimentación. En estos sistemas, es posible acción láser en modos híbridos plasmónico-fotónico en los que el volumen modal es inferior al del modo fotónico, del orden de λ^3 , siendo precisamente su principal característica esta drástica reducción del tamaño del modo.

Los primeros nanoláseres de este tipo fueron demostrados experimentalmente en 2009, haciendo uso combinado de diversos medios de ganancia óptica y nanoestructuras plasmónicas [Hill 2009, Oulton 2009, Noginov 2009]. Desde entonces, se han reportado variedad de láseres nanoscópicos, generalizándose el término láseres plasmónicos a aquellos que operan en modos inferiores al límite de difracción, explotando modos plasmónicos. Las ventajas de este tipo de sistemas, además de la drástica reducción del tamaño del dispositivo, son una significativa reducción de la potencia de bombeo requerida y la potencial modulación en el rango de los THz, que puede venir dada por la corta vida media de las oscilaciones plasmónicas (del orden de cientos de fs) y del efecto Purcell producido por éstas en emisores adyacentes. Estas ventajas de los dispositivos nanoláser pueden dan lugar a gran cantidad de aplicaciones, destacando entre ellas aquellas relacionadas con foto-litografía de ultra-alta resolución; espectroscopias ultra-sensibles para detección de moléculas individuales o el desarrollo de bio-detectores; o también para la fabricación de circuitos fotónicos ultra-compactos. Asimismo, son de alto interés fundamental, ya que abren la vía para la exploración de las interacciones luz-materia en regímenes extremos [Ma 2014, Wang 2017, Melentiev 2017, Ma 2012].

Hasta la fecha se han reportado láseres plasmónicos que hacen uso de diferentes medios de ganancia, generalmente semiconductores o moléculas orgánicas, mostrando diversidad de modos de operación y características [Ma 2013, Yang 2015, Wang 2018]. En particular, se han desarrollado dos grandes líneas de investigación:

Plasmones superficiales localizados

nanoláseres basados en nano-estructuras de semiconductor sobre películas metálicas separadas por espaciadores dieléctricos de tamaño nanométrico [Oulton 2009, Ma 2014, Wang 2017] y arreglos periódicos de NPs combinados con medios de ganancia basados en colorantes orgánicos [Wang 2018, Wang 2017b, Ramezani 2017]. La Figura 3.9a muestra a modo de ejemplo el nanoláser plasmónico desarrollado por Oulton et al., consistente en un nanohilo de CdS separado de una lámina de Ag por una lámina espaciadora de espesor nanométrico [Oulton 2009]. En este sistema, se crea un modo híbrido plasmónico-fotónico entre los modos excitónicos del nanohilo de CdS y la superficie de Ag, dando lugar a un confinamiento de campo en un volumen cientos de veces menor que el volumen del modo fotónico (Figura 3.9b). En este ejemplo, el confinamiento viene dado tanto por el tamaño nanométrico del espaciador como por el tamaño finito del nanohilo, que proporciona modos tipo Fabry-Peròt a la emisión de los excitones. La emisión láser de este sistema corresponde a la línea principal excitónica del CdS en 489 nm.

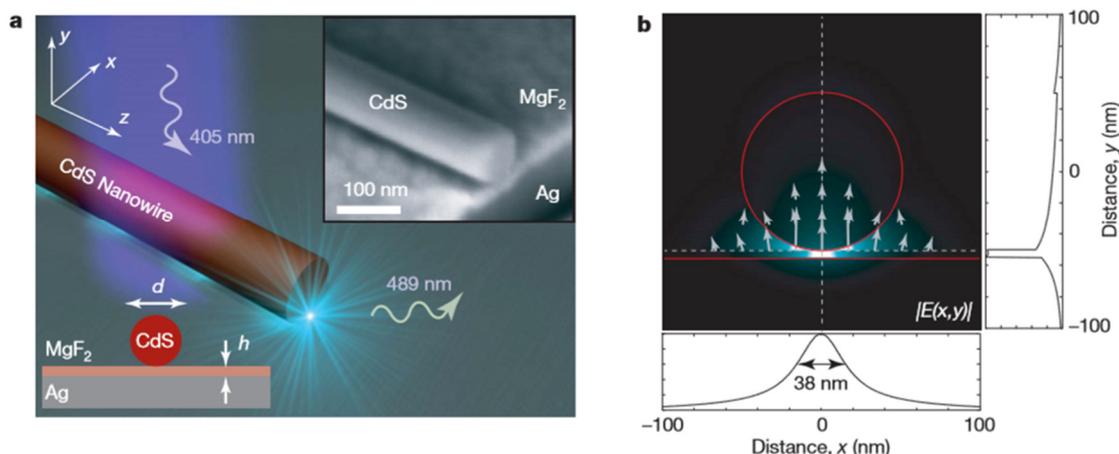


Figura 3.9 (a) Esquema del sistema nanoláser desarrollado por [Oulton 2009]: un nanohilo de CdS separado por una lámina de espesor nanométrico de MgF₂ de una lámina de Ag. La imagen interior muestra la imagen SEM del sistema. **(b)** Distribución de campo eléctrico del sistema a 489 nm, correspondiente a la línea del excitón de CdS. Adaptado de [Oulton 2009].

Recientemente, los láseres plasmónicos se han extendido a otros sistemas incluyendo los láseres de estado sólido (SSL, del inglés Solid State Laser) como medios de ganancia asociados a estructuras plasmónicas. En 2016 se reportó por primera vez acción láser asistida por resonancias plasmónicas en un cristal de LiNbO₃ activado con iones Nd³⁺ sobre el que se depositaron cadenas de NPs de Ag [Molina 2016]. En

Plasmones superficiales localizados

este sistema, se obtuvo acción láser en la nanoescala (en las proximidades de las cadenas) con una reducción de la potencia umbral de oscilación láser del 50%, y un aumento de la ganancia de un factor 15 con respecto al caso del sistema en volumen. Esta demostración permite la incorporación de los láseres de estado sólido en dispositivos que operen en la nanoescala, con ventajas inherentes a estos sistemas tales como la estabilidad térmica en frecuencias y la estabilidad química. Por otro lado, los sistemas de estado sólido basados en cristales no lineales pueden dar lugar a sistemas de generación de radiación coherente multilínea mediante procesos de auto-conversión de frecuencia de la radiación láser. La asociación de estos sistemas con estructuras plasmónicas permite la obtención de nanoláseres que emitan simultáneamente radiación en diferentes rangos espectrales. Este es el caso del sistema $\text{Nd}^{3+}:\text{LiNbO}_3$ en el que recientemente se ha reportado acción láser multilínea en la nanoescala en el visible e infrarrojo cercano, gracias al efecto de cadenas de Ag NPs depositadas sobre el sistema [Hernández-Pinilla 2018].

En lo que se refiere a los láseres plasmónicos basados en SSL, los dos trabajos anteriores ([Molina 2016, Hernández-Pinilla 2018]) son pioneros y como se ha mencionado incluyen un medio de ganancia basado en el ion Nd^{3+} y un único tipo de nanoestructuras plasmónicas consistentes en cadenas de NPs de Ag. El desarrollo de fuentes láser asistidas por plasmones basadas en otros iones de tierras raras y otros tipos de estructuras plasmónicas permitiría extender las funcionalidades de estos dispositivos, incorporando los beneficios que presentan otros sistemas. En esta línea, la fabricación de láseres asistidos por plasmones involucrando medios de ganancia basados en iones Yb^{3+} es uno de los objetivos de este trabajo de tesis. La utilización del ion Yb^{3+} presenta limitaciones debido al hecho de que sus transiciones ópticas tienen lugar en la región del infrarrojo cercano, mientras que las estructuras plasmónicas comúnmente utilizadas tienen resonancias en la región espectral del visible. Sin embargo, las ventajas adicionales que ofrece la obtención de láseres plasmónicos basados en Yb^{3+} (sintonizabilidad, generación de pulsos ultra-cortos) motiva la investigación en estos sistemas.

Es por esto que en este trabajo se ha extendido el estudio de las fuentes láseres asistidas por plasmones a un medio de ganancia basado en un cristal de $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$, un material $\chi^{(2)}$ dopado con Yb^{3+} en el que el acoplamiento electrón-fonón, típico de las transiciones de este ion, permitió poner de manifiesto el potencial de las nanoestructuras plasmónicas para inducir drásticas modificaciones y nuevas funcionalidades en los láseres de estado sólido. En particular, se demuestra por

Plasmones superficiales localizados

primera vez en esta tesis la posibilidad de generar acción láser estable en doble longitud de onda en el infrarrojo cercano asistida por plasmones. Además, debido a la no linealidad del RTP, se observó emisión multilínea en el la región espectral del verde como consecuencia de procesos de auto-suma y auto-doblado de la radiación láser dual inducida por las estructuras plasmónicas, como se muestra en el Artículo 4 de esta tesis [Sánchez-García 2018]. Los resultados se consideran prometedores para extender las características relevantes de los láseres de estado sólido en dispositivos en la nanoescala, dotando a estos sistemas de nuevas funcionalidades.

3.6 Referencias

- [Aizpurua 2005] J. Aizpurua, G. W. Bryant, L. J. Richter, F. J. García de Abajo “Optical properties of coupled metallic nanorods for field-enhanced spectroscopy” *Phys. Rev. B* **71**, 235420 (2005).
- [Agnihotri 2014] S. Agnihotri, S. Mukherji, S. Mukherji “Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy.” *RSC Adv.* **4**, 3974 (2014).
- [Akselrod 2014] G. M. Akselrod, C. Argyropoulos, T. B. Hoang, C. Ciraci, C. Fang, J. Huang, D. R. Smith, M. H. Mikkelsen. “Probing the mechanisms of large Purcell enhancement in plasmonic nanoantennas” *Nat. Photon.* **8**, 835 (2014).
- [Aouani 2014] H. Aouani, M. Rahmani, M. Navarro-Cía, S. A. Maier “Third-harmonic-upconversion enhancement from a single semiconductor nanoparticle coupled to a plasmonic antenna.” *Nat. Nanotechnol.* **9**, 290 (2014).
- [Bergman 2003] D. Bergman, M. Stockman, “Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems”. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 027402 (2003).
- [Benz 2016] F. Benz, M. K. Schmidt, A. Dreismann, R. Chikkaraddy, Y. Zhang, A. Demetriadou, C. Carnegie, H. Ohadi, B. de Nijs, R. Esteban, J. Aizpurua, J. J. Baumberg “Single-molecule optomechanics in picocavities” *Science* **354**, 726 (2016).
- [Derom 2013] S. Derom, A. Berthelot, A. Pillonnet, O. Benamara, A. M. Jurdyc, C. Girard, G. Colas des Francs “Metal enhanced fluorescence in rare earth doped plasmonic core-shell nanoparticles” *Nanotechnology* **24**, 495704 (2013).
- [Earp 2011] A. A. Earp, G. B. Smith “Evolution of plasmonic response in growing silver thin films with pre-percolation non-local conduction and emittance drop” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 255102 (2011).
- [Fuchs 1975] R. Fuchs “Theory of the optical properties of ionic crystal cubes” *Phys. Rev. B* **11**, 1732 (1975).
- [Gaio 2015] M. Gaio, M. Castro-Lopez, J. Renger, N. van Hulst, R. Sapienza, “Percolating plasmonic networks for light emission control”. *Faraday Discuss.* **178**, 237 (2015).

Plasmones superficiales localizados

- [García 2011] M. A. Garcia “Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44**, 283001 (2011).
- [Giannini 2011] V. Giannini, A. I. Fernandez-Domínguez, S. C. Heck, Stefan A. Maier “Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters” *Chem. Rev.* **111**, 3888 (2011).
- [Gómez-Tornero 2017] A. Gómez-Tornero, C. Tserkezis, L. Mateos, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, “2D Arrays of Hexagonal Plasmonic Necklaces for Enhanced Second Harmonic Generation” *Adv. Mater.* **29**, 1605267 (2017).
- [Hernández-Pinilla 2018] D. Hernández-Pinilla, P. Molina, C. de las Heras, J. Bravo-Abad, L. E. Bausá, M. O. Ramírez, "Multiline Operation from a Single Plasmon-Assisted Laser" *ACS Photonics* **5**, 406 (2018).
- [Hill 2009] M. T. Hill, M. Marell, E. S. P. Leong, B. Smalbrugge, Y. Zhu, M. Sun, P. J. van Veldhoven, E. J. Geluk, F. Karouta, Y.-S. Oei, R. Nötzel, C.-Z. Ning, M. K. Smit, "Lasing in metal-insulator-metal sub-wavelength plasmonic waveguides" *Opt. Express* **17**, 11107 (2009).
- [Hong 2012] Y. Hong, Y.-M. Huh, D. S. Yoon, J. Yang “Nanobiosensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection” *J. Nanomater.* **2012**, 759830 (2012).
- [Karuanen 2012] M. Karuanen, A. V. Zayats “Nonlinear Plasmonics” *Nat. Photonics* **6**, 737 (2012).
- [Kinkhabwala 2009] A. Kinkhabwala, Z. Yu, S. Fan, Y. Avlasevich, K. Müllen, W. E. Moerner “Large single-molecule fluorescence enhancements produced by a bowtie nanoantenna.” *Nature Photonics* **3**, 654 (2009).
- [Kneipp 1998] K. Kneipp, H. Kneipp, R. Manoharan, E. B. Hanlon, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld “Extremely Large Enhancement Factors in Surface-Enhanced Raman Scattering for Molecules on Colloidal Gold Clusters” *Appl. Spectrosc.* **52**, 1493 (1998).
- [Lehr 2015] D. Lehr, J. Reinhold, I. Thiele, H. Hartung, K. Dietrich, C. Menzel, T. Pertsch, E.-B. Kley, A. Tünnermann “Enhancing Second Harmonic Generation in Gold Nanoring Resonators Filled with Lithium Niobate” *Nano Lett.* **15**, 1025 (2015).

Plasmones superficiales localizados

- [Liz-Marzán 2006] L. Liz-Marzán “Tailoring Surface Plasmons through the Morphology and Assembly of Metal Nanoparticles” *Langmuir* **22**, 32 (2006).
- [Lozano 2013] G. Lozano, D. J. Louwers, S. RK Rodríguez, S. Murai, O. TA Jansen, M. A Verschuuren, J. Gómez Rivas “Plasmonics for solid-state lighting: enhanced excitation and directional emission of highly efficient light sources” *Light Sci-Appl.* **2**, e66 (2013).
- [Ma 2012] R.-M. Ma, X. Yin, R. F. Oulton, V. J. Sorger, X. Zhang, "Multiplexed and Electrically Modulated Plasmon Laser Circuit" *Nano Lett.* **12**, 5396 (2012).
- [Ma 2013] R.-M. Ma, R. F. Oulton, V. J. Sorger, X. Zhang, "Plasmon lasers: coherent light sources at molecular scales" *Laser Photonics Rev.* **7**, 1 (2013).
- [Ma 2014] R.-M. Ma, S. Ota, Y. Li, S. Yang, X. Zhang, "Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity" *Nat. Nanotechnol.* **9**, 600 (2014).
- [Maier 2007] S. Maier “Plasmonics: Fundamentals and Applications” *Springer US*, **2007**.
- [Melentiev 2017] P. Melentiev, A. Kalmykov, A. Gritchenko, A. Afanasiev, V. Balykin, A. S. Baburin, E. Ryzhova, I. Filippov, I. A. Rodionov, I. A. Nechepurenko, A. V. Dorofeenko, I. Ryzhikov, A. P. Vinogradov, A. A. Zyablovsky, E. S. Andrianov, A. A. Lisyansky, "Plasmonic nanolaser for intracavity spectroscopy and sensorics" *Appl. Phys. Lett.* **111**, 213104 (2017).
- [Molina 2016] P. Molina, E. Yraola, M. O. Ramírez, C. Tserkezis, J. L. Plaza, J. Aizpurua, J. Bravo-Abad, L. E. Bausa “Plasmon-assisted Nd³⁺-based solid-state nanolaser” *Nano Lett.* **16**, 895 (2016).
- [Myroshnychenko 2008] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo “Modelling the optical response of gold nanoparticles” *Chem. Soc. Rev.* **37**, 1792 (2008).
- [Noginov 2009] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner, "Demonstration of a spaser-based nanolaser" *Nature* **460**, 1110 (2009).
- [Novotny 2006] L. Novotny, B. “Hecht, Principles of Nano-Optics” *Cambridge University Press; New York*, **2006**.

Plasmones superficiales localizados

- [Novotny 2011] L. Novotny, N. Van Hulst “Antennas for light” *Nat. Photonics* **5**, 83 (2011).
- [Okamoto 2004] K. Okamoto, O. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, A. Scherer “Surface-plasmon-enhanced light emitters based on InGaN quantum Wells” *Nat. Mater.* **3**, 601 (2004).
- [Oulton 2009] R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, "Plasmon lasers at deep subwavelength scale" *Nature* **461**, 629 (2009).
- [Palik 2002] E. D. Palik, “Handbook of Optical Constants of Solids”, *Academic Press*, **2002**.
- [Ramezani 2017] M. Ramezani, A. Halpin, A. I. Fernández-Domínguez, J. Feist, S. R-K. Rodríguez, F. J. García-Vidal, J. Gomez Rivas, “Plasmon-exciton-polariton lasing” *Optica* **4**, 31 (2017).
- [Ramírez 2012] M. O. Ramírez, P. Molina, L. E. Bausá, "Multifunctional solid state lasers based on ferroelectric crystals" *Opt. Mater.* **34**, 524 (2012).
- [Sánchez-García 2014] L. Sánchez-García, M. O. Ramírez, P. Molina, F. Gallego-Gómez, L. Mateos, E. Yraola, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, C. de las Heras, L. E. Bausá “Blue SHG Enhancement by Silver Nanocubes Photochemically Prepared on a RbTiOPO₄ Ferroelectric Crystal” *Adv. Mater.* **26**, 6447 (2014).
- [Sánchez-García 2016] L. Sánchez-García, C. Tserkezis, M. O. Ramírez, P. Molina, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, J. Aizpurua, L. E. Bausá “Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures” *Opt. Express* **24**, 8491 (2016).
- [Sánchez-García 2017] L. Sánchez-García, M. O. Ramírez, C. Tserkezis, R. Sole, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, L. E. Bausá “Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals” *Nanoscale* **9**, 16166 (2017).
- [Sánchez-García 2018] L. Sánchez-García, M.O Ramírez, R. Sole, J. J. Carvajal, F. Diaz, L.E. Bausá “Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser” Under review.

Plasmones superficiales localizados

- [Schuller 2010] J. A. Schuller, E. S. Barnard, W. an Cai, Y. C. Jun, J.S. White, M. l. Brongersma. "Plasmonics for extreme light concentration and manipulation". *Nat. Mater.* **9**, 193 (2010).
- [Seal 2006] K. Seal, D. A. Genov, A. K. Sarychev, H. Noh, V. M. Shalaev, Z. C. Ying, X. Zhang, H. Cao "Coexistence of localized and delocalized Surface plasmon modes in percolating metal films" *Phys. Rev. Lett.* **97**, 206103 (2006).
- [Singh 2014] A. Singh, G. Calbris, N. F. van Hulst, "Vectorial Nanoscale Mapping of Optical Antenna Fields by Single Molecule Dipoles" *Nano Lett.* **14**, 4715 (2014).
- [Stockman 2001] M. I. Stockman, S. V. Faleev, D. J. Bergman "Localization versus delocalization of Surface plasmons in nanosystems: can one state have both characteristics?" *Phys. Rev. Lett.* **87**, 167401 (2001).
- [Wang 2017] S. Wang, B. Li, X.-Y. Wang, H.-Z. Chen, Y.-L. Wang, X.-W. Zhang, L. Dai, R.-M. Ma, "High-Yield Plasmonic Nanolasers with Superior Stability for Sensing in Aqueous Solution" *ACS Photonics* **4**, 1355 (2017).
- [Wang 2017b] D. Wang, A. Yang, W. Wang, Y. Hua, R. D. Schaller, G. C. Schatz, T. W. Odom, "Band-edge engineering for controlled multi-modal nanolasing in plasmonic superlattices" *Nat. Nanotechnol.* **12**, 889 (2017).
- [Wang 2018] Wang, D. *et al.* "Stretchable Nanolasing from Hybrid Quadrupole Plasmons". *Nano Lett.* **18**, 4549 (2018).
- [Wenseleers 2002] W. Wenseleers, F. Stellacci, T. Meyer-Friedrichsen, T. Mangel, C. A. Bauer, S. J. K. Pond, S. R. Marder, J. W. Perry "Five Orders of-Magnitude Enhancement of Two-Photon Absorption for Dyes on Silver Nanoparticle Fractal Clusters". *J. Phys. Chem. B* **106**, 6853 (2002).
- [Yang 2015] A. Yang, Z. Li, M. P. Knudson, A. J. Hryn, W. Wang, K. Aydin, T. W. Odom "Unidirectional lasing from template-stripped two-dimensional plasmonic crystals" *ACS Nano* **9**, 11582 (2015).
- [Yraola 2013] E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O. Ramírez, L. E. Bausá "Spontaneous Emission and Nonlinear Response Enhancement by Silver Nanoparticles in a Nd³⁺-Doped Periodically Poled LiNbO₃ Laser Crystal" *Adv. Mater* **25**, 910 (2003).
- [Yraola 2015] E. Yraola, L. Sánchez-García, C. Tserkezis, P. Molina, M. O. Ramírez, J. L. Plaza, J. Aizpurua, L. E. Bausá "Controlling solid state gain media

Plasmones superficiales localizados

by deposition of silver nanoparticles: from thermally- quenched to plasmon-enhanced Nd^{3+} luminescence” *Opt. Express* **23**, 15670 (2015).

[Zhang 2011] S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu, P. Nordlander “Substrate-Induced Fano Resonances of a Plasmonic Nanocube: A Route to Increased-Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensors Revealed” *Nano Lett.* **11**, 1657 (2011).

Capítulo 4

Materiales y métodos



En este capítulo, se describen las técnicas experimentales de fabricación y caracterización, y los métodos computacionales empleados durante el transcurso de este trabajo de tesis. El capítulo se estructura como sigue: en primer lugar, se explican brevemente los métodos de crecimiento de los materiales de partida (cristales de RTP tanto puros como dopados con Yb^{3+}). En segundo lugar, se describen las técnicas empleadas para la fabricación y caracterización de dominios ferroeléctricos sobre dichos cristales. En tercer lugar, se explica el proceso de foto-deposición empleado para fabricar nanoestructuras de plata sobre RTP, y las técnicas utilizadas para su caracterización óptica y estructural. Tras ello, se describen los experimentos de espectroscopia llevados a cabo para estudiar la influencia de las nanoestructuras metálicas sobre las propiedades ópticas del RTP y del ion Yb^{3+} . En quinto lugar, se describen el método computacional y los modelos empleados para simular la respuesta óptica de las nanoestructuras obtenidas. Por último, se presentan los fundamentos de la microscopia de Fourier, técnica que fue implementada en los laboratorios del grupo como parte de esta tesis, y se describe el montaje experimental desarrollado.

4.1. Materiales de partida

Para la realización de esta tesis se utilizaron diversos cristales del material RbTiOPO_4 (RTP) tanto puros como dopados con Yb^{3+} . En concreto, se utilizaron tres tipos de muestras: i) cristales de RTP sin dopar para los experimentos de generación de segundo armónico; ii) láminas delgadas de RTP co-dopado con Yb^{3+} y Nb^{5+} (en adelante $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}/\text{RTP}$, eliminado por razones de simplicidad la referencia explícita al ion Nb^{5+}), crecidas sobre RTP para los experimentos de luminiscencia; y iii) cristales volumétricos de RTP co-dopados con Yb^{3+} y Nb^{5+} (en adelante $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$) para los experimentos de ganancia láser. Todos los cristales utilizados en esta tesis fueron preparados por el grupo del Prof. Francesc Díaz en la Universidad Rovira y Virgili (Tarragona). A continuación, se describen brevemente los procesos de crecimiento que se llevaron a cabo para obtener dichas muestras cristalinas.

4.1.1. Cristales volumétricos monodominio de RTP

Los cristales monodominio de RTP fueron crecidos por el método conocido como TSSG, de sus siglas en inglés “*top seeded solution growth*”. En este método, se introduce una semilla cristalina en una disolución que contiene los componentes necesarios para el crecimiento del cristal. De manera similar a como se procede en el método Czochralski, se va rotando la semilla y se va extrayendo lentamente el cristal de la disolución. Bajo las condiciones adecuadas, los componentes de la solución pueden cristalizar alrededor de la semilla, dando lugar a un monocristal.

Para el crecimiento de los cristales empleados en este trabajo se usó una solución con composición $\text{Rb}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{WO}_3 = 42.24-16.80-18.96-20.00$ mol% [Carvajal 2001]. A su vez, para la preparación de dicha solución se usaron los precursores Rb_2CO_3 , TiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ y WO_3 (este último fue añadido para reducir la viscosidad de las soluciones, y facilitar el crecimiento de los cristales de RTP). Para llevar a cabo el proceso de crecimiento, se introdujeron en la solución anteriormente mencionada semillas cristalinas de RTP con sus caras principales perpendiculares al eje cristalográfico c . La semilla se rotó a una velocidad de 45 rpm para favorecer la homogeneización de la solución y minimizar la presencia de defectos.

Una vez crecidos los cristales, se cortaron con sus caras perpendiculares a los ejes cristalográficos y se pulieron posteriormente hasta obtener superficies con calidad óptica.

4.1.2. Láminas epitaxiales de Yb^{3+} :RTP

Para los experimentos de fotoluminiscencia se utilizaron láminas epitaxiales de RTP co-dopado con Yb^{3+} y Nb^{5+} crecidas mediante epitaxia en fase líquida sobre la cara (001) de cristales no dopados de RTP (Yb^{3+} :RTP/RTP) [Cugat 2011]. Este tipo de muestras es más fácil de fabricar y manipular que los monocristales volumétricos de Yb^{3+} :RTP, ya que estos últimos son extremadamente frágiles [Carvajal 2001].

Para la preparación de las láminas epitaxiales se utilizaron soluciones con composición: Rb_2O 43.9 mol%, P_2O_5 23.6 mol%, TiO_2 20.70 mol%, WO_3 10 mol%. Además, con el fin de incorporar los dopantes en la solución, se añadieron Yb_2O_3 en una concentración de 1.35 mol%, y Nb_2O_5 en concentración de 0.45 mol%. De acuerdo a [Cugat 2011, Carvajal 2002] la composición de la solución permite la incorporación de una cantidad relativamente alta de Yb^{3+} (puede llegar hasta 1.43×10^{20} at/cm³), manteniendo además la calidad cristalina del material. La incorporación de Nb^{5+} como co-dopante es necesaria para suministrar el mecanismo de compensación de carga requerido cuando el ion trivalente Yb^{3+} sustituye al ion tetravalente Ti^{4+} en el cristal matriz de RTP. Los espesores de las láminas obtenidas eran de alrededor de 40 μm y su composición fue de $\text{RbTi}_{0.958}\text{Yb}_{0.016}\text{Nb}_{0.026}\text{OPO}_4$. La composición de las láminas epitaxiales fue determinada mediante una microsonda de electrones (EPMA de sus siglas inglés: Electron Probe Microanalyzer) modelo Cameca SX-50, y su cristalinidad mediante difracción de rayos X.

4.1.3. Monocristales volumétricos de Yb^{3+} :RTP

Para los experimentos láser se utilizó un cristal de RTP en volumen co-dopado con Yb^{3+} y Nb^{5+} (Yb^{3+} :RTP). Este cristal fue crecido mediante la técnica de “slow cooling” TSSG [Peña 2007]. Dicha técnica se diferencia de su homóloga TSSG en que no se extrae la muestra progresivamente de la solución durante el proceso de crecimiento del cristal. En su lugar, se deposita una semilla del cristal a crecer en

Materiales y métodos

la solución, se lleva ésta a la temperatura de saturación y posteriormente se le aplica una rampa de enfriamiento mientras se rota la semilla cristalina. Al finalizar la rampa de enfriamiento se retira el cristal de la solución.

La composición de este cristal fue $\text{RbTi}_{0.945}\text{Yb}_{0.021}\text{Nb}_{0.034}\text{OPO}_4$ (concentración de Yb^{3+} de 1.9×10^{20} at/cm³) [Peña 2007]. Al igual que en el caso comentado en el apartado anterior, la composición de los cristales se midió mediante microsonda de electrones. También en este caso, el cristal fue cortado con sus caras perpendiculares a los ejes cristalográficos y pulido hasta obtener una calidad óptica de las superficies.

4.2. Fabricación y caracterización de dominios ferroeléctricos

4.2.1. Fabricación de estructuras de dominios ferroeléctricos en RTP mediante escritura directa con haz de electrones

Durante esta tesis, se fabricaron por primera vez dominios ferroeléctricos en cristales de RTP empleando la técnica de escritura directa con haz de electrones (DEBW, de sus siglas en inglés Direct Electron Beam Writing).

Esta técnica consiste en invertir de manera local la polarización espontánea de un cristal ferroeléctrico mediante la creación de un campo eléctrico entre ciertas zonas de la cara c- y la cara c+. Para ello, se emplea el haz de electrones proporcionado por un microscopio electrónico de barrido (SEM), con el que se irradian las zonas a invertir de la cara c- con una cierta dosis de carga. Previamente a la irradiación, se deposita una lámina metálica de unos cientos de nanómetros de espesor sobre la cara c+ del cristal, que actúa como electrodo de tierra. En estas condiciones, el campo eléctrico creado presenta un sentido contrario a la polarización espontánea del ferroeléctrico, lo que puede producir la inversión del dominio a lo largo del cristal. En la Figura 4.1a se presenta un esquema del proceso, en el que se muestra el haz de electrones y la región con polarización invertida. Este proceso se lleva a cabo repetidas veces en diferentes regiones sobre la superficie del cristal para “dibujar” patrones de dominios invertidos.

Materiales y métodos

Entre las diferentes técnicas disponibles hoy en día para la fabricación de dominios ferroeléctricos de polaridad alterna, la DEBW ofrece ciertas ventajas con respecto a otras técnicas como la inversión de dominios mediante electrodos. Entre sus ventajas, cabe destacar que la DEBW se caracteriza por su alta resolución, asociada al tamaño submicrométrico del haz de electrones, y por ser una técnica muy versátil ya que no requiere de máscaras previas, lo cual facilita la fabricación de dominios con diferentes formas y tamaños.

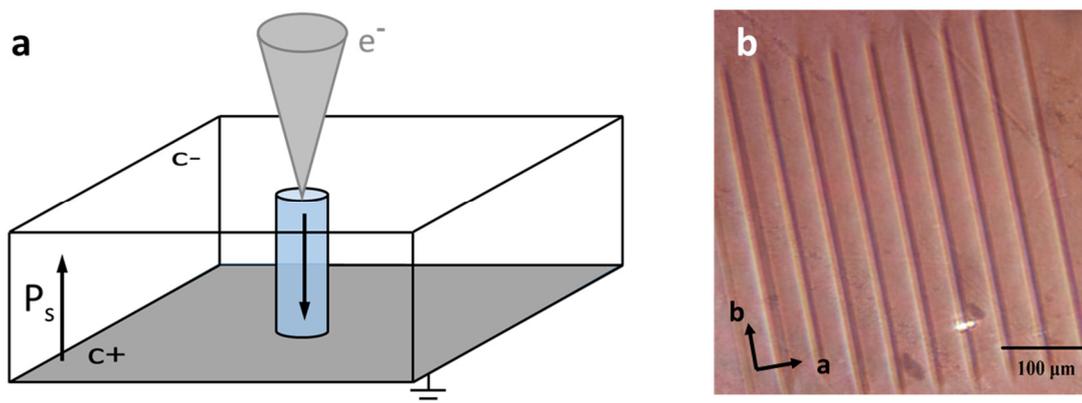


Figura 4.1. (a) Esquema del proceso de inversión de dominios ferroeléctricos mediante DEBW. El haz de electrones irradia una cierta región de la muestra para invertir la polarización espontánea del material de manera local. (b) Ejemplo de una imagen óptica mostrando un patrón de dominios 1D fabricado en este trabajo de tesis sobre un cristal de RTP mediante DEBW. Los ejes en la imagen indican los ejes cristalográficos *a* y *b* del cristal de RTP. Los dominios invertidos presentan una anchura de 10 μm y separaciones de 30 μm entre sí. Adaptada de [Sánchez-García 2014].

En este trabajo, el proceso de irradiación de carga sobre los cristales ferroeléctricos de RTP se llevó a cabo mediante un microscopio SEM Philips XL30 Schottky controlado por un software para nano-litografía Elphy Raith. Las condiciones de irradiación empleadas en el SEM para el proceso de DEBW fueron: voltaje de aceleración de 15 kV y corriente de haz de 450 pA. Con el fin de obtener las condiciones óptimas para llevar a cabo la inversión de dominios en el cristal, la dosis de carga irradiada se varió entre 50 y 1000 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Se irradiaron áreas de 400 x 400 μm^2 en las que se invirtió la polarización, creando una estructura periódica monodimensional (1D) de dominios de anchura entre 5 y 50 μm elongados a lo largo del eje cristalográfico *b*. La Figura 4.1b muestra una imagen de microscopía Nomarski (véase apartado siguiente) correspondiente a un patrón de dominios

Materiales y métodos

alternos fabricado por DEBW en el marco de este trabajo en un cristal de RTP [Sánchez-García 2014].

Como se ha comentado, previamente a la irradiación se depositó un electrodo metálico sobre la cara c+ de los cristales de RTP. Este proceso se llevó a cabo mediante evaporación térmica de aluminio en condiciones de vacío (10^{-6} mbar). El espesor de las láminas evaporadas fue de unos 110 ± 10 nm.

Tras su fabricación, los dominios obtenidos se visualizaron mediante microscopia interferencial diferencial (véase Apartado 4.2.2), la naturaleza ferroeléctrica de las estructuras observadas se confirmó mediante microscopia de fuerzas piezoeléctricas (véase Apartado 4.2.3).

4.2.2. Microscopia de contraste interferencial diferencial

Para llevar a cabo una primera caracterización de los dominios ferroeléctricos fabricados, se utilizó un microscopio Olympus BX51 provisto de un módulo de microscopia de contraste interferencial diferencial o DIC (del inglés Differential Interference Contrast) también llamado sistema de microscopía Nomarski.

La microscopia Nomarski permite aumentar el contraste de la imagen observada en un microscopio óptico. En esta técnica, se colocan dos polarizadores cruzados en la entrada y salida del microscopio, y un prisma denominado prisma Nomarski en el camino óptico de dicho microscopio (véase Figura 4.2). Cuando un haz de luz polarizada incide sobre el prisma, se divide en dos haces de igual amplitud y polarizaciones ortogonales, paralelas a los ejes ordinario y extraordinario del prisma (en rojo y amarillo en la Figura 4.2). Estos dos haces inciden en la muestra con una ligera variación espacial, de manera que tras ser reflejados en ella puede crearse una diferencia de camino óptico, debida a cambios en la topografía o índice de refracción en la superficie iluminada. Los haces reflejados en la superficie de la muestra son recombinados de nuevo mediante el prisma Nomarski. La interferencia de los mismos es dirigida al segundo polarizador, que elimina las contribuciones de la luz de fondo que no ha sufrido interferencia alguna.

De esta forma, además de poder resolver accidentes topográficos en la muestra con mayor resolución que un microscopio óptico convencional, se pueden observar otras características que produzcan un cambio en el camino óptico de la luz, como los

Materiales y métodos

cambios en el índice de refracción que ocurren en las fronteras de los dominios ferroeléctricos. Esto posibilita la observación dichos dominios de manera no destructiva, lo cual reporta una ventaja sustancial con respecto a otras técnicas de visualización de dominios ferroeléctricos, como el ataque químico selectivo a dominios de cierta polaridad.

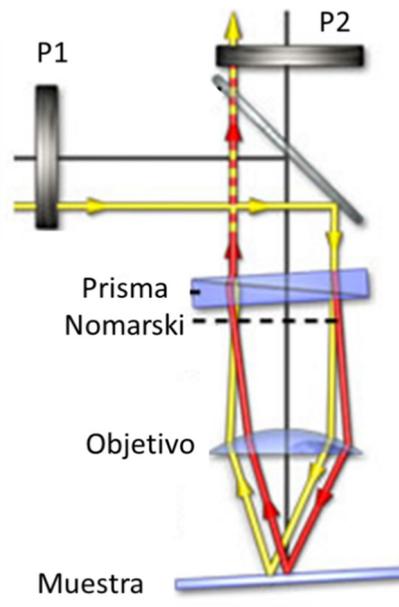


Figura 4.2. Esquema de los principales elementos ópticos y del camino recorrido por la luz en un microscopio Nomarski. P1 y P2 identifican los polarizadores cruzados que se sitúan a la entrada y salida del microscopio, respectivamente.

La microscopia Nomarski también se utilizó en este trabajo para determinar la calidad del pulido de la superficie de las muestras de RTP antes de los experimentos ópticos, así como para la observación de las estructuras plasmónicas fabricadas sobre las mismas.

4.2.3. Microscopia de fuerzas atómicas y piezoeléctricas (AFM y PFM)

Para llevar a cabo una caracterización en detalle del estado de la superficie del RTP tras el proceso de DEBW se utilizó un microscopio de fuerzas atómicas (AFM, del inglés Atomic Force Microscopy). Además, la naturaleza ferroeléctrica de los dominios fabricados por DEBW se confirmó utilizando microscopia de fuerza

piezoeléctrica (PFM de sus siglas en inglés: Piezo-response Force Microscopy). Para ello, se utilizó un microscopio de fuerzas atómicas AFM Park Systems XE-100 con un módulo incorporado que permite la caracterización de fuerzas eléctricas, lo que le permite operar en régimen de AFM o PFM.

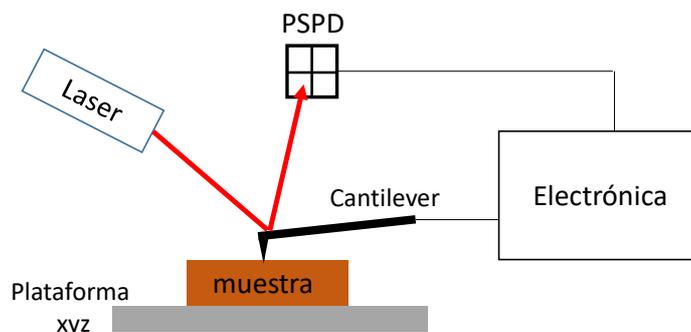


Figura 4.3. Esquema de un microscopio de fuerzas atómicas.

Tanto la técnica de AFM como la de PFM se basan en el barrido de la superficie de un cierto material con un cantiléver acabado en una punta de espesor nanométrico. Sobre el cantiléver se refleja un láser que se detecta mediante un fotodiodo sensible a posición (PSPD), que permite detectar los movimientos del cantiléver. La Figura 4.3 muestra un esquema simplificado de un AFM.

En esta tesis, se utilizó el AFM en modo de contacto para caracterizar las superficies de los cristales de RTP tras la DEBW. En este modo, la punta del cantiléver se mantiene a unos pocos Angstrom de separación de la superficie de la muestra durante el barrido de la superficie. Los diferentes cambios en la topografía del material provocan una deflexión vertical del cantiléver y se detectan en el PSPD. Mediante una realimentación electrónica (“*feedback*”) se ajusta la posición vertical del cantiléver para mantener la fuerza constante. La respuesta de este *feedback* da lugar a la imagen topográfica de la superficie.

El montaje experimental de la técnica de PFM es similar a la AFM, con la diferencia de que en PFM se aplica un campo eléctrico entre la punta del microscopio (que debe ser conductora) y una muestra piezoeléctrica, lo cual produce una deformación topográfica en el material por efecto piezoeléctrico inverso. Dado que los coeficientes piezoeléctricos suelen presentar valores de pm/V y la diferencia de potencial aplicada es de unos pocos voltios, la deformación esperada es del orden de

Materiales y métodos

picómetros, mucho más pequeña que los accidentes topográficos que existen en la muestra de manera natural. Para eliminar la contribución de la topografía de la muestra a la fuerza que sufre el cantiléver, así como para facilitar la observación de la fuerza asociada a tan pequeñas deformaciones, se aplica un campo eléctrico alterno de la forma $V_0 \cos(\omega t)$ y se utiliza un sistema de amplificación sensible a fase (“*lock-in*”) para mejorar la relación señal-ruido, además de para detectar únicamente la fuerza ejercida sobre el cantiléver a frecuencia ω . Al barrer una zona de dominios ferroeléctricos alternos, la fuerza que se ejerce sobre el cantiléver por efecto piezoeléctrico inverso sufrirá un cambio de signo cuando se pasa de un dominio a otro antiparalelo (véase Figura 4.4a). Esto se traducirá en un cambio de fase de 180° en la señal registrada por el amplificador *lock-in*. La imagen de la fase registrada al realizar el barrido de la muestra reproduce la distribución de dominios ferroeléctricos, como se observa en la Figura 4.4b.

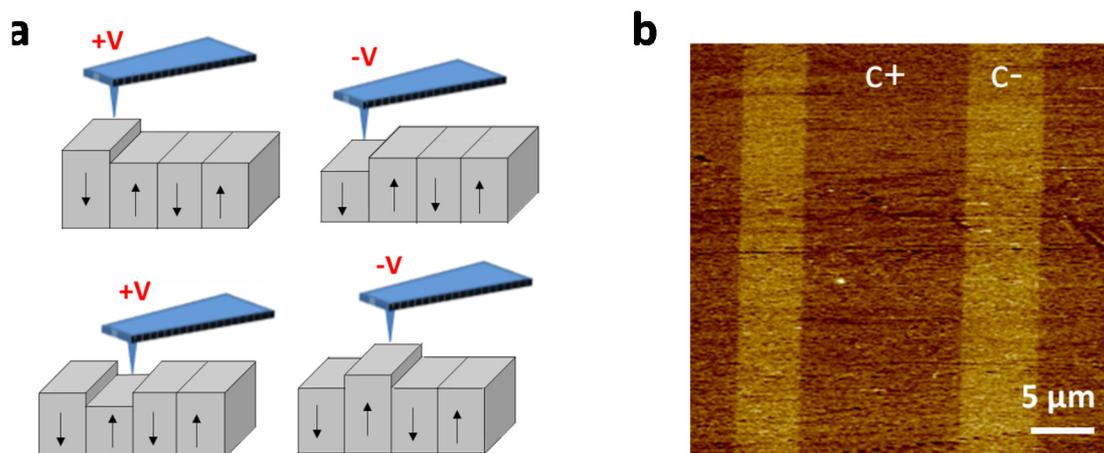


Figura 4.4. (a) Esquema de la respuesta de un dominio negativo (arriba) y positivo (abajo) de un material ferroeléctrico cuando se les aplica un voltaje de diferente signo mediante PFM. (b) Imagen de fase obtenida mediante PFM de dos dominios ferroeléctricos alternos fabricados en este trabajo de tesis sobre un sustrato de RTP. Adaptada de [Sánchez-García 2014].

4.3. Fabricación y caracterización de nanoestructuras de Ag

4.3.1. Foto-deposición de nanoestructuras de Ag sobre substratos de RTP e Yb^{3+} :RTP

Como es bien conocido, los materiales ferroeléctricos presentan carga superficial en las interfaces perpendiculares a la polarización espontánea. Por ello, las superficies polares de estos sistemas pueden ser empleadas como “plantillas” de carga alterna sobre las que llevar a cabo diversas reacciones químicas, como por ejemplo la reducción de cationes metálicos. En este trabajo, se empleó por primera vez el método desarrollado por Kalinin y Bonnell [Kalinin 2004], para formar nanoestructuras de Ag directamente sobre la superficie de los cristales de RTP (puros o dopados) empleados. Se trata de un método de foto-deposición, también conocido como “litografía ferroeléctrica” que destaca por su sencillez y bajo coste y que ha sido utilizado anteriormente para ensamblar diversas especies (moléculas, NPs magnéticas y metálicas, nanohilos, etc) sobre varios substratos ferroeléctricos [Hausmann 2009, Kalinin 2004, Lei 2005, Sun 2011, Yraola 2013].

Este proceso de foto-deposición tiene su origen físico en la densidad de carga de polarización, característica de la superficie polar de los materiales ferroeléctricos, y la cual es apantallada mediante diferentes procesos externos o internos. La densidad de carga de polarización, y por tanto su apantallamiento, presenta signo opuesto en los dominios alternos. El proceso de apantallamiento de carga depende del cristal ferroeléctrico y puede ser mayoritariamente externo (causado por moléculas cargadas o iones adsorbidos sobre la superficie polar) o interno (causado por defectos de carga internos en la superficie del material). En aquellos ferroeléctricos con apantallamiento interno, la carga superficial resultante tras el apantallamiento causa la curvatura de las bandas electrónicas (“*band bending*”) en las cercanías de la superficie del cristal. La Figura 4.5 muestra un esquema de las bandas de conducción y de valencia cerca de las superficies de dominios positivas y negativas para el caso de un ferroeléctrico con apantallamiento mayoritariamente interno [Sun 2011]. Este caso correspondería al del RTP, en el que la alta conductividad iónica de los iones de Rb^+ en la red cristalina favorece la creación de defectos de carga internos cerca de la superficie [Urenski 2001].

Como se puede observar, el *band bending* presenta un estado energéticamente favorable para los electrones cerca de las superficies positivas (Figura 4.5a) y para los huecos en las superficies negativas (Figura 4.5b). Si en esta situación se generan pares electrón-hueco, por ejemplo mediante irradiación con luz de la frecuencia adecuada, se tenderá a una acumulación de electrones (huecos) cerca de las superficies de los dominios positivos (negativos), lo que puede dar lugar a la reducción (oxidación) de iones o moléculas cargadas sobre la superficie $c+$ ($c-$).

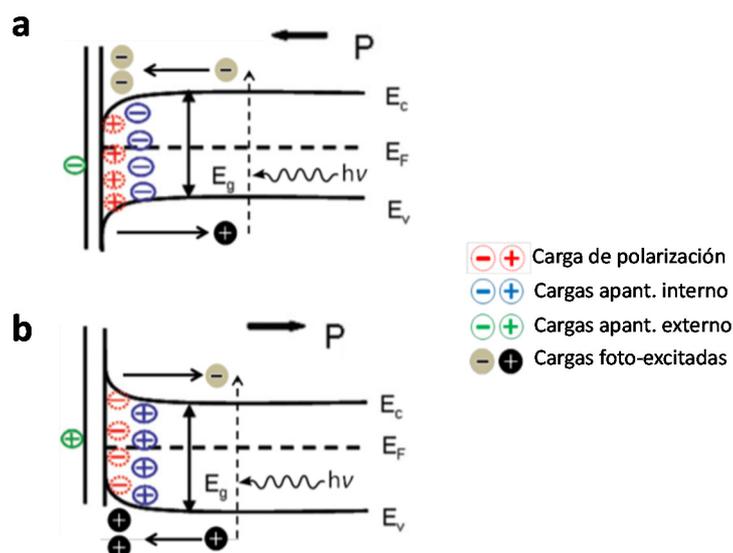


Figura 4.5. Esquema de la curvatura de las bandas electrónicas en la superficie polar positiva (a) y negativa (b) de un ferroléctrico con apantallamiento predominantemente interno. Adaptado de [Sun 2011].

El proceso de formación de nanopartículas metálicas sobre el cristal ferroléctrico se lleva a cabo mediante foto-deposición, como se muestra en la Figura 4.6. Para esto, se introduce el cristal en una disolución de AgNO_3 y se irradia con luz ultravioleta (UV) de mayor energía que la correspondiente a la banda prohibida (“*gap*”) del material. Esta luz UV genera foto-portadores que son desplazados por el campo existente en las cercanías de la superficie debido al *band bending* (Figura 4.5). De esta forma, es posible producir una acumulación de electrones en las superficies de dominios positivas (Figura 4.5a). En estas superficies, los electrones pueden reducir los cationes Ag^+ presentes en la disolución que se encuentren cerca de la superficie del ferroléctrico mediante la reacción:



dando lugar a la formación de nanoestructuras metálicas de manera selectiva sobre las superficies polares positivas (Figura 4.6).

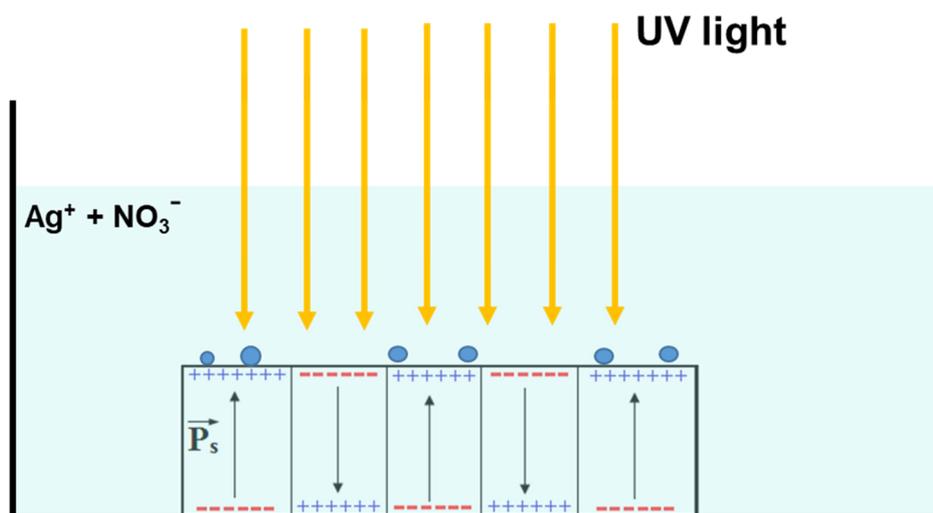


Figura 4.6. Esquema del proceso de foto-deposición de nanoestructuras de Ag sobre un sustrato ferroeléctrico con dominios alternos. En las superficies de los dominios se ha representado la carga de polarización correspondiente.

Cabe decir que una situación diferente puede darse en aquellos ferroeléctricos que presenten apantallamiento externo. En estos sistemas, la curvatura de las bandas es menor que en los ferroeléctricos con apantallamiento de carga interno debido a la menor concentración de defectos cerca de la superficie, por lo que la acumulación de carga cerca de los dominios de una polaridad específica es más difícil de conseguir. Sin embargo, estos materiales pueden presentar también un campo eléctrico inhomogéneo en su superficie, especialmente cerca de las fronteras de dominio ferroeléctrico, donde el cambio de polarización produce una componente de campo eléctrico muy intensa que permite la acumulación de foto-portadores [Hanson 2006]. En estos casos, las NPs metálicas se forman típicamente en las superficies de las fronteras de dominio. Por ejemplo, en el caso del $LiNbO_3$, aunque es posible un cierto grado de control, la formación de nanoestructuras metálicas se da preferentemente sobre las fronteras de dominios debido a su apantallamiento mayoritariamente externo [Sun 2011]. Cabe decir que para los ferroeléctricos con apantallamiento interno, el campo producido en las fronteras de dominios es generalmente despreciable debido a la mayor curvatura de las bandas, que como se ha comentado domina el proceso de foto-deposición.

Materiales y métodos

En ese trabajo de tesis, el método de foto-deposición descrito se empleó para fabricar, por primera vez, diferentes tipos de estructuras metálicas sobre las superficies polares de RTP. De acuerdo con el apantallamiento mayoritariamente interno que presenta el RTP, la formación de nanoestructuras metálicas tenía lugar preferentemente sobre las superficies de los dominios y no sobre las fronteras [Sánchez-García 2014].

Para llevar a cabo la foto-deposición, los cristales de RTP o de $\text{Yb}^{3+}:\text{RTP}$ se sumergieron en una disolución de AgNO_3 0.01M y se irradiaron con luz UV durante un tiempo t que se varió entre 2 y 12 min. Como fuente de iluminación se utilizó una lámpara de mercurio (UVP 11SC-1) con su principal línea de emisión en 253.6 nm y una potencia de $5400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Pasado el tiempo de iluminación, se extrajeron las muestras de la disolución de AgNO_3 , se enjuagaron con agua des-ionizada y se secaron con nitrógeno.

4.3.2. Microscopia de campo oscuro

La microscopia de campo oscuro es una técnica utilizada en microscopia óptica que permite un alto contraste cuando se observan objetos que dispersores de luz de tamaño muy reducido, como puede ser el caso de las partículas sub-micrométricas. En este trabajo, se utilizó para obtener una primera caracterización de las estructuras plasmónicas fabricadas mediante el método de foto-deposición descrito en el Apartado 4.3.1.

Los sistemas de microscopia de campo oscuro se basan en conseguir una configuración en la cual la luz detectada corresponda mayoritariamente a la luz dispersada por la muestra, eliminando el fondo de luz transmitida directamente desde la iluminación al objetivo de microscopio.

En el sistema empleado en este trabajo se ilumina la muestra con un haz de luz blanca en forma de cono hueco, de manera que la iluminación sobre la muestra se produce en direcciones comprendidas en un estrecho rango angular. Esto se realiza mediante un condensador de campo oscuro (véase Figura 4.7a). Si la imagen de microscopia se realiza con un objetivo cuya apertura numérica es menor que la del condensador de campo oscuro, el objetivo no podrá recoger la luz transmitida procedente del cono de iluminación, y por tanto la imagen que se obtiene corresponderá mayoritariamente a luz dispersada por la muestra. De esta manera,

Materiales y métodos

se pueden observar, por ejemplo, las nanoestructuras plasmónicas formadas sobre los substratos ferroeléctricos transparentes, que aparecen como puntos brillantes sobre un fondo oscuro debido a su alta sección eficaz de dispersión a la frecuencia de la resonancia plasmónica. La Figura 4.7b muestra un ejemplo de imágenes típicas de campo oscuro obtenidas para nanoestructuras de plata fabricadas en este trabajo (nanocubos de 60 nm de lado y nanoprismas de 60 nm de lado y longitudes de 60-120 nm) con respuesta espectral en las regiones en el azul y en el verde, respectivamente.

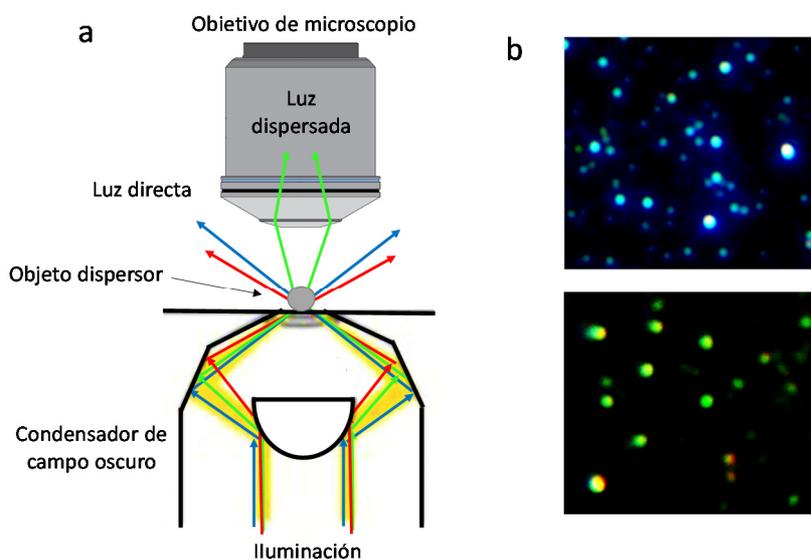


Figura 4.7. (a) Esquema de iluminación y recolección de la luz en un sistema de microscopía de campo oscuro operando en transmisión. (b) Imágenes de campo oscuro de dos tipos de estructuras plasmónicas con resonancias espectrales en el azul (arriba) y verde (abajo). Las imágenes corresponden a nanocubos (arriba) y nanoprismas (abajo) sobre la superficie polar del RbTiOPO_4 .

En nuestro caso, el condensador de campo oscuro, de apertura numérica $AN_{\text{cond}} = 0.8-0.95$, fue incorporado en un microscopio Olympus BX51. La radiación dispersada por las estructuras metálicas se recogió con objetivos que cumplieran $AN < AN_{\text{cond}}$: un objetivo 50x de $AN = 0.35$ y un objetivo 100x, con $AN = 0.6$, ambos modelo Olympus SLMPlan.

4.3.3. Medidas de extinción

La respuesta espectral de las diferentes estructuras plasmónicas obtenidas en este trabajo se registró mediante medidas de extinción óptica. Éstas se llevaron a cabo mediante un espectrofotómetro de doble haz Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 1050 operando en transmisión. La Figura 4.8 muestra un esquema simplificado del funcionamiento del equipo: la radiación (proveniente de una lámpara de Deuterio o Tungsteno) de una determinada longitud de onda se selecciona mediante un monocromador y mediante un divisor de haz se divide en dos haces de igual amplitud, de los cuales uno se emplea como referencia y el otro se hace pasar por la muestra a estudiar. Ambas señales se comparan mediante un detector. En este trabajo, se emplearon un fotomultiplicador para detectar señales entre 350-860 nm y un detector de InGaAs en el rango entre 860-1100 nm.

La respuesta espectral de las nanoestructuras fabricadas se obtuvo mediante la resta de los espectros correspondientes a las muestras de RTP con y sin nanopartículas.

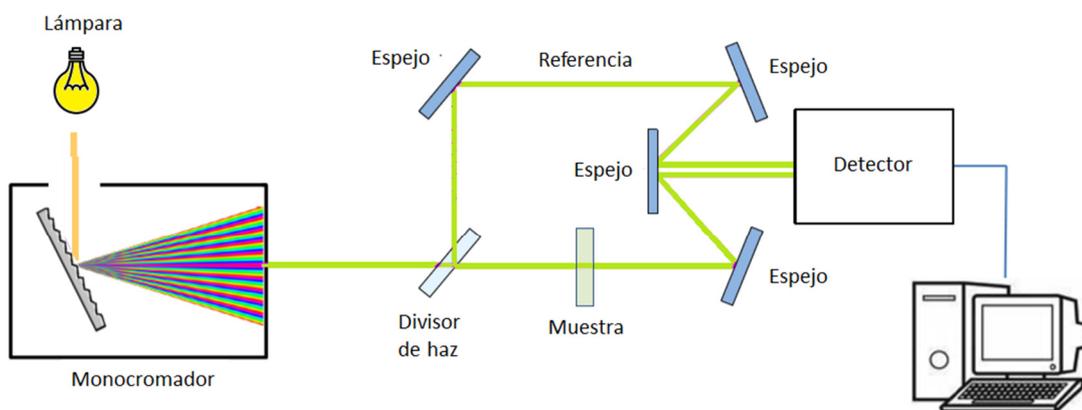


Figura 4.8. Esquema simplificado del funcionamiento de un espectrofotómetro de doble haz operando en transmisión

4.3.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las nanoestructuras plasmónicas obtenidas se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM de sus siglas en inglés Scanning Electron Microscopy), usando un microscopio Philips XL30 S-FEG disponible en el Servicio Interdepartamental de Investigación (SIIdI) de la UAM. Dado el carácter

aislante de las muestras de RTP, se evaporó una capa de 5 nm de cromo sobre la superficie de las muestras previamente a la realización de las imágenes, que se pone en contacto con una toma de tierra. De este modo, se facilita la evacuación de la carga irradiada por el SEM y se evita que se acumule en la muestra, mejorando notablemente la calidad de las imágenes.

4.4. Experimentos de espectroscopia

4.4.1. Experimentos de fotoluminiscencia, generación de segundo armónico y espectroscopia Raman

El efecto de las estructuras plasmónicas sobre las propiedades de fotoluminiscencia, SHG y Raman de las muestras de RTP y de Yb^{3+} :RTP se llevó a cabo mediante un microscopio confocal Olympus BX41 acoplado a un monocromador y a un sistema de detección, que permiten analizar la radiación generada en los diferentes fenómenos.

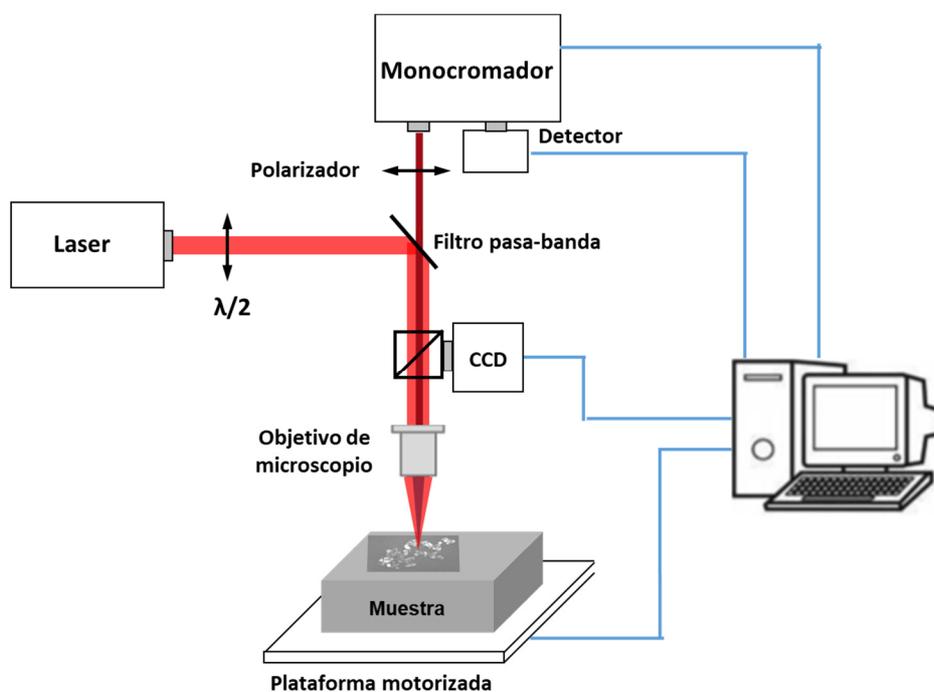


Figura 4.9. Esquema del equipo experimental de microscopía confocal utilizado para llevar a cabo las diferentes medidas de espectroscopia con resolución espacial.

Materiales y métodos

Un esquema del sistema utilizado se muestra en la Figura 4.9. El haz láser de excitación se polariza mediante una lámina de media onda ($\lambda/2$) y se introduce por medio de espejos en el microscopio, donde un objetivo lo enfoca sobre la superficie de la muestra a estudiar. La radiación generada por la muestra se recoge mediante el mismo objetivo en configuración de “*back-scattering*”. Tras pasar un filtro espectral que bloquea la radiación a la longitud de onda de excitación, la señal se envía mediante espejos a una fibra óptica acoplada a un conjunto de monocromador y detector. El estado de polarización de la radiación generada en la muestra se puede estudiar colocando un analizador antes de la fibra.

El equipo utilizado permite efectuar un barrido de la superficie a estudiar mediante una plataforma motorizada x-y sobre la que se sitúan las muestras. De este modo, se pueden obtener imágenes de la luz generada en la muestra con una resolución espacial de hasta 0.3 μm . El área de la muestra que se desea barrer se puede seleccionar previamente mediante una cámara CCD, que permite obtener imágenes ópticas de la superficie de igual manera que en un microscopio convencional.

Para poder obtener una alta resolución espacial en los experimentos, se emplearon objetivos de microscopio con magnificaciones 50x y 100x, lo cual permitió un poder de focalización de la excitación en tamaños cercanos a la longitud de onda.

Como fuente de excitación, en los experimentos Raman se empleó la línea de 488 nm de un láser de Ar^+ . En los experimentos de SHG, se empleó como radiación fundamental un láser de Ti:Zafiro operando en régimen pulsado (femtosegundos) sintonizado a 840 nm. En ambos casos la detección de la radiación generada (en el rango visible) se llevó mediante un monocromador Horiba iHR 550 acoplado a una CCD Horiba Synapse refrigerada por Peltier hasta -70°C . Para el análisis de la fotoluminiscencia del ion Yb^{3+} , se empleó como fuente de excitación un láser de Ti:Zafiro sintonizado a 903 nm operando en régimen continuo. La detección de la luminiscencia del Yb^{3+} (en el rango 900-1100 nm) se llevó a cabo mediante el mismo monocromador que en el caso anterior, acoplado a un detector de InGaAs Horiba Symphony.

4.4.2. Experimentos láser

Para poder estudiar el efecto de las estructuras de Ag en las propiedades láser del Yb^{3+} :RTP, se llevaron a cabo experimentos de ganancia láser en una configuración microscópica como la descrita en el apartado anterior. Para estos experimentos se montó una cavidad tipo Fabry-Pérot de tamaño adecuado para que pudiera ser introducida en el espacio entre el objetivo y el porta-muestras en el microscopio (de unos pocos milímetros). En el interior de esta cavidad se colocaron los cristales de Yb^{3+} :RTP sobre los que se habían depositado nanoestructuras metálicas. En la Figura 4.10a se muestra un esquema del sistema. Este resonador Fabry-Pérot se compone de dos espejos plano-paralelos con alta reflectancia a las longitudes de onda laser del Yb^{3+} :RTP (99.2 % a 1052 nm y 99.7 % a 1075 nm) y alta transmitancia (92.3 %) a la longitud de onda de excitación (903 nm) (véase Figura 4.10b) Los espejos estaban separados mediante dos prismas de vidrio de 1 mm de altura, con el fin de evitar el contacto directo del espejo con la superficie del cristal. El espesor del cristal de Yb^{3+} :RTP empleado fue de 900 μm .

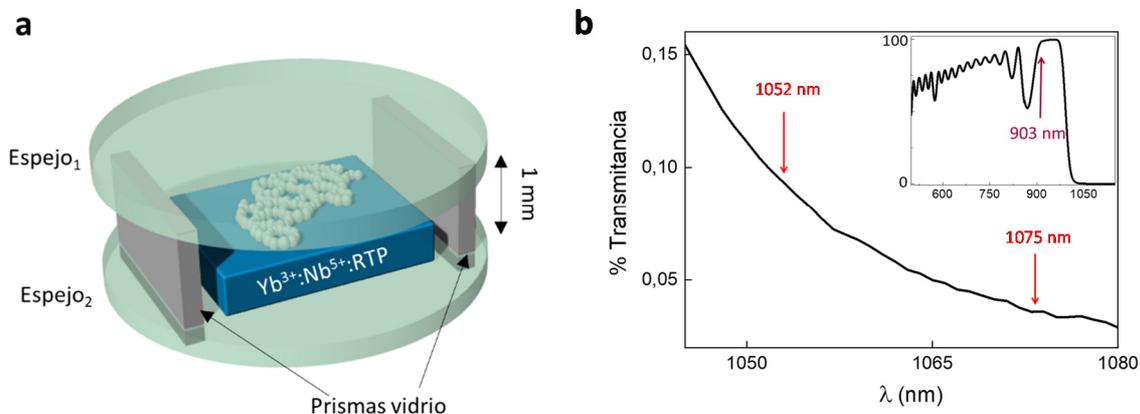


Figura 4.10. (a) Esquema del resonador utilizado para los experimentos láser: dos espejos plano-paralelos separados mediante unos prismas de vidrio forman la cavidad, en la que se introduce el cristal a estudiar. (b) Transmitancia de los espejos empleados en la cavidad en la región de interés para los experimentos láser (1045-1080 nm). El recuadro interior muestra el espectro de transmisión en el rango espectral entre 450 y 1200 nm. Las flechas marcan las longitudes de onda láser en nuestro sistema Yb^{3+} :RTP (1052 y 1075 nm) así como la longitud de onda de bombeo (903 nm).

El resonador y la muestra se colocaron sobre la plataforma x-y en el microscopio confocal descrito en el apartado anterior, y cuyo esquema se ha mostrado en la

Material es y métodos

Figura 4.9. La radiación de excitación se enfocó sobre la cavidad a través de un objetivo de magnificación 10x para excitar la muestra localmente. La radiación láser se recogió mediante el mismo objetivo, en configuración de “*backscattering*”, y se analizó mediante un monocromador Horiba iHR 550 y un detector CCD Horiba Synapse. La fuente de luz utilizada como excitación fue un láser de Ti:Zafiro sintonizado a 903 nm, operando en régimen continuo. La polarización de la excitación se seleccionó a la salida del láser mediante una lámina $\lambda/2$.

4.5. Método de las diferencias finitas en el dominio temporal (FDTD)

El cálculo de la respuesta óptica de las diferentes estructuras metálicas estudiadas en esta tesis se llevó a cabo mediante el método numérico de las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, de sus siglas en inglés Finite Difference Time Domain). Para ello, se utilizó el software comercial Lumerical Solutions. El método de FDTD se basa en la resolución numérica de las ecuaciones de Maxwell mediante un discretizado del espacio y tiempo. Utilizando las ecuaciones que se muestran a continuación (4.2 y 4.3), se obtiene un sistema de ecuaciones en diferencias finitas que se resuelve para dar las soluciones $\mathbf{E}(t)$ y $\mathbf{H}(t)$ en cada punto del espacio del sistema físico a estudiar.

La respuesta en frecuencias del sistema se calcula en un paso posterior mediante la transformada de Fourier, que permite obtener los campos $\mathbf{E}(\omega)$ y $\mathbf{H}(\omega)$, así como magnitudes físicas derivadas de estos, como por ejemplo la transmitancia, absorción, etc. De esta manera, el FDTD posee la ventaja de poder calcular estas magnitudes en un amplio espectro de longitudes de onda en una sola simulación.

El algoritmo de FDTD parte de las ecuaciones de Maxwell que relacionan el rotacional del campo eléctrico con la derivada temporal del campo magnético y viceversa. Éstas son la ley de Ampere en ausencia de corrientes libres y la ley de Faraday para medios materiales no magnéticos:

$$\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{H} \quad (4.2)$$

$$\frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\frac{1}{\mu_0} \nabla \times \mathbf{E} \quad (4.3)$$

donde \mathbf{H} y \mathbf{E} son los vectores de campo magnético y campo eléctrico respectivamente, y \mathbf{D} representa el desplazamiento eléctrico, que se relaciona con \mathbf{E} mediante la constante dieléctrica relativa $\varepsilon_r(\omega)$, a través de:

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (4.4)$$

donde $\varepsilon_r(\omega) = n(\omega)^2$, siendo $n(\omega)$ el índice de refracción real o complejo.

El método de discretizado espacial y temporal para resolver las ecuaciones de Maxwell empleado en el método FDTD fue propuesto por Yee en 1966 [Yee 1966]. La Figura 4.11 muestra la unidad básica empleada en el discretizado espacial, denominada celda de Yee, así como la distribución de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} . Como se observa, el discretizado de \mathbf{E} y \mathbf{H} se realiza de manera intercalada en el espacio, por lo que las componentes de los campos forman las aristas de dos celdas superpuestas. En esta disposición, las aristas de la celda formada por las componentes de \mathbf{E} son perpendiculares a las caras de la celda formada por las componentes de \mathbf{H} , y viceversa.

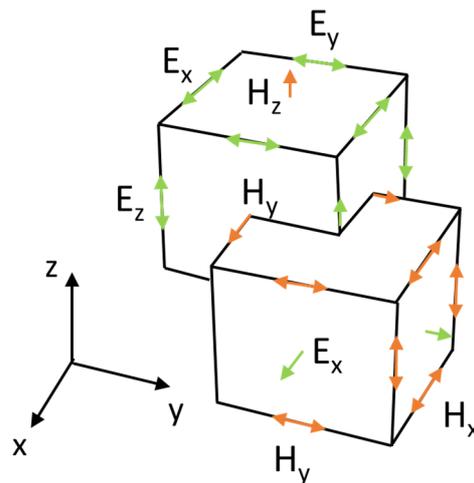


Figura 4.11. Esquema del sistema de celdas utilizado en el método FDTD (celda de Yee) para el cálculo intercalado de los campos eléctrico y magnético. Los campos eléctricos se calculan en las aristas de la celda superior (flechas verdes) y los campos magnéticos en las aristas de una celda superpuesta (flechas naranjas).

Materiales y métodos

Como se observa en la Figura 4.11, las componentes de los campos en la celda de Yee forman un sistema cartesiano de ejes. En este sistema, las ecuaciones (4.2) y (4.3) dan lugar a un sistema de 6 ecuaciones acopladas para las diferentes componentes de los campos, en el que las componentes de \mathbf{E} dependen de las de \mathbf{H} y viceversa:

$$\frac{\partial H_i}{\partial t} = -\delta_{ijk} \frac{1}{\mu} \left(\frac{\partial E_j}{\partial k} - \frac{\partial E_k}{\partial j} \right) \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial E_i}{\partial t} = \delta_{ijk} \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial H_k}{\partial j} - \frac{\partial H_j}{\partial k} \right) \quad (4.6)$$

siendo $i, j, k = x, y, z$, y δ_{ijk} el símbolo de Levi-Civita. Este sistema se transforma en un sistema en diferencias finitas discretizando las derivadas espaciales y temporales de los campos. Por un lado, las derivadas temporales de \mathbf{E} y \mathbf{H} se discretizan en dominios temporales intercalados de la siguiente manera:

$$\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \approx \frac{\vec{E}^{n+1} - \vec{E}^n}{\Delta t} \quad (4.7)$$

$$\frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \approx \frac{\vec{H}^{n+\frac{1}{2}} - \vec{H}^{n-\frac{1}{2}}}{\Delta t} \quad (4.8)$$

donde Δt corresponde al paso temporal utilizado en la simulación. Las derivadas espaciales se discretizan en los dominios correspondientes de manera similar:

$$\left. \frac{\delta \vec{A}(b)}{\delta b} \right|_{b_0} = \frac{\vec{A}(b_0 + \Delta b) - \vec{A}(b_0)}{\Delta b} \quad (4.9)$$

donde \vec{A} corresponde al campo \mathbf{E} o \mathbf{H} , y b corresponde a x, y o z . Utilizando las expresiones anteriores, el campo E_x en el punto (x_0, y_0, z_0) en el instante $t + \Delta t$ se puede obtener combinando la ecuación (4.6) con las aproximaciones (4.7) y (4.9):

$$\begin{aligned} & \frac{E_x(x_0, y_0, z_0, t + \Delta t) - E_x(x_0, y_0, z_0, t)}{\Delta t} \\ &= \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{H_z(x_0, y_0 + \frac{1}{2}\Delta y, z_0, t + \frac{1}{2}\Delta t) - H_z(x_0, y_0 - \frac{1}{2}\Delta y, z_0, t + \frac{1}{2}\Delta t)}{\Delta y} \right. \\ & \quad \left. - \frac{H_y(x_0, y_0, z_0 + \frac{1}{2}\Delta z, t + \frac{1}{2}\Delta t) - H_y(x_0, y_0, z_0 - \frac{1}{2}\Delta z, t + \frac{1}{2}\Delta t)}{\Delta z} \right) \end{aligned} \quad (4.10)$$

De acuerdo con la expresión (4.10), se obtiene la componente $E_x(t + \Delta t)$ a partir del valor de E_x en el instante anterior, $E_x(t)$, y del valor de los campos H_y y H_z en

Materiales y métodos

el instante $t + \frac{1}{2}\Delta t$ en los puntos adyacentes $(y_0 \pm \frac{1}{2}\Delta y, z_0 \pm \frac{1}{2}\Delta z)$. El resto de las componentes del campo eléctrico, así como las del campo magnético, se calculan de manera análoga empleando las ecuaciones (4.5) - (4.9) para obtener expresiones similares a la ecuación (4.10).

El espacio en el que se desarrolla la simulación se compone de una “malla” de este tipo de celdas, en las que se van actualizando intercaladamente las componentes de \mathbf{E} y \mathbf{H} tal y como se ha mostrado. Las estructuras de los diferentes materiales presentes en la simulación se definen asociando los valores correspondientes de la constante dieléctrica, ϵ , a las celdas que las mapean. El tamaño de los lados de estas celdas de Yee $(\Delta x, \Delta y, \Delta z)$ corresponde al discretizado espacial utilizado. Éste juega un papel crucial para poder obtener una buena convergencia de los cálculos, dado que cuanto más fino sea este discretizado, más similar será la respuesta calculada a la del problema diferencial. Además, las diferentes superficies no rectangulares, especialmente las superficies curvas, no se describirán con precisión si la resolución del discretizado es baja. Sin embargo, utilizar una resolución muy alta del discretizado supone un coste computacional muy elevado, por lo que se hace necesario, en general, adoptar un compromiso entre el tamaño del discretizado y los recursos computacionales disponibles.

La respuesta óptica de las estructuras en el método FDTD está definida únicamente por el índice de refracción del material que las compone. De este modo, el método FDTD posee gran versatilidad a la hora de trabajar con diferentes tipos de materiales, ya que permite implementar fácilmente estructuras con índice de refracción complejo mediante modelos como el de Debye, Drude, Lorentz, o ajustando por polinomios las partes real e imaginaria de los valores experimentales de la permitividad relativa. La versatilidad del FDTD para calcular la respuesta de sistemas con diversas geometrías y poderles asignar un índice de refracción complejo, así como la facilidad para determinar los valores de los campos en un amplio rango de frecuencias en una sola simulación, hacen que este método sea especialmente útil para estudiar la respuesta óptica de diversos sistemas plasmónicos [Oubre 2005, Hao 2007, Dallapiccola 2008, Mertens 2016]. Como se ha comentado en la introducción, este trabajo constituye el primero en el que el grupo de investigación aborda este tipo de cálculos para simular las respuestas ópticas de diferentes sistemas plasmónicos.

4.5.1. Modelo de las estructuras

En esta tesis, se ha modelizado mediante FDTD la extinción óptica y la respuesta en campo cercano de las nanoestructuras de Ag que se depositaron sobre la superficie del RTP: nanocubos, nanoestructuras elongadas (nanoprismas) y redes plasmónicas desordenadas (DPNs). Las diferentes estructuras se modelizaron considerando geometrías que reproducen las que se observan en las imágenes SEM. La respuesta óptica de la plata, $\epsilon(\omega)$, se introdujo en los cálculos a partir de un ajuste por polinomios de los valores experimentales de Palik [Palik 2002] en el rango entre 300 y 1200 nm. El ajuste realizado y los valores experimentales de la constante dieléctrica de la Ag se muestran en la Figura 4.12a.

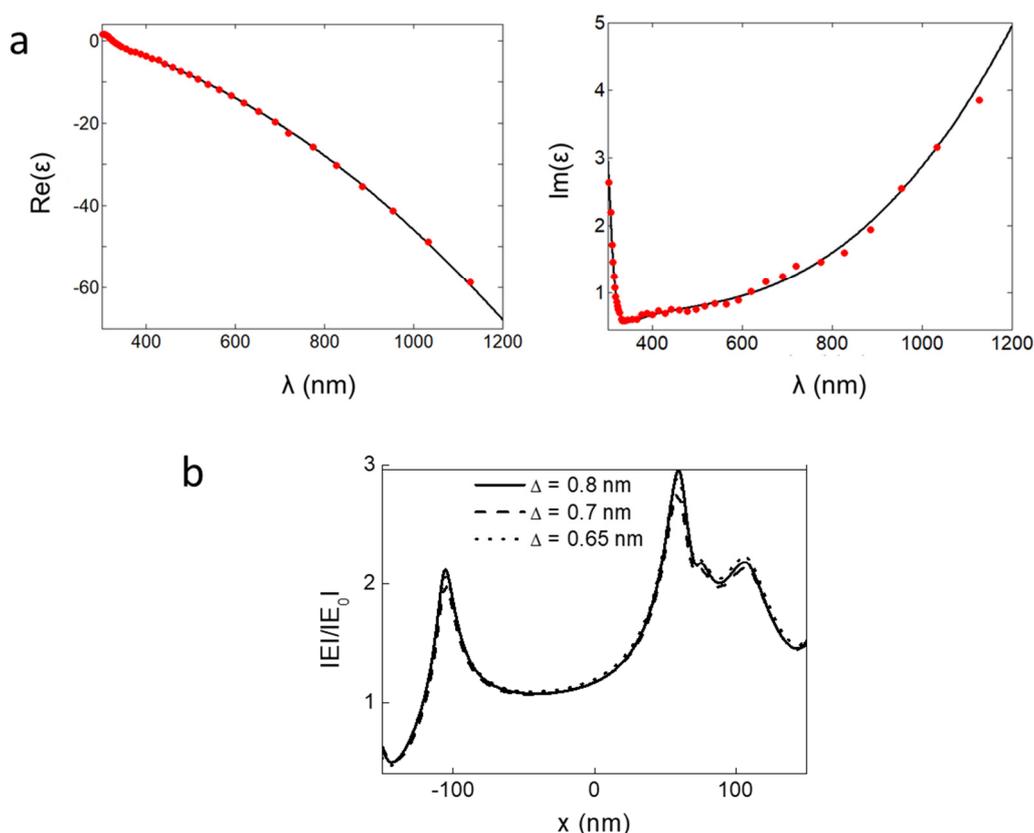


Figura 4.12. (a) Ajuste por polinomios (línea negra) de los valores experimentales de la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica de la Ag en el rango entre 300 y 1200 nm (puntos rojos). Los valores experimentales corresponden a los medidos por Palik [Palik 2002]. (b) Perfiles de la intensificación del campo eléctrico registrados en simulaciones de una DPN sobre RTP empleando diversos tamaños de discretizado ($\Delta = \Delta x = \Delta y = \Delta z$) entre 0.8 y 0.65 nm. El perfil está registrado en una línea arbitraria del plano horizontal situado 5 nm por debajo de la superficie del RTP. La longitud de onda empleada fue 903 nm.

Materiales y métodos

El sustrato de RTP se modelizó como un dieléctrico de índice de refracción $n = 1.8$. Cabe mencionar que, a pesar de ser el RTP un cristal biáxico y dispersivo [Carvajal 2007], las variaciones de índice de refracción que presenta en las diferentes direcciones no son relevantes en el contexto de las simulaciones realizadas, por lo que se tomó un valor promedio de 1.8 para representar su índice de refracción en el rango espectral estudiado y a lo largo de las tres direcciones del espacio. En las simulaciones, se estableció un tamaño de $\Delta x = \Delta y = \Delta z = 0.8$ nm para el discretizado alrededor de las estructuras plasmónicas. La convergencia de las simulaciones se comprobó variando el tamaño de este discretizado y comprobando que los espectros y las distribuciones espaciales y magnitudes de los campos sufrían variaciones de menos del 3%. La Figura 4.12b muestra como ejemplo los perfiles de la intensificación del campo eléctrico registrados en la simulación de la respuesta de una estructura desordenada (una DPN) sobre RTP empleando diferentes tamaños de discretizado. Como se puede ver, los perfiles registrados para diferentes valores del discretizado muestran diferencias mínimas, por lo que se puede considerar que la simulación converge correctamente y el discretizado elegido es adecuado.

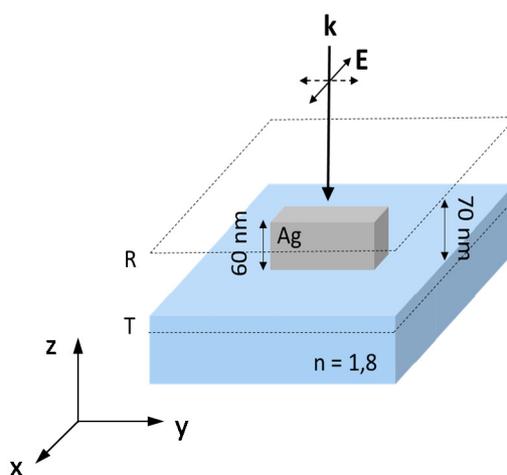


Figura 4.13. Esquema simplificado de la disposición de los elementos presentes en una simulación. Una estructura de Ag (nanoprisma de 60 nm como ejemplo) está situada sobre un sustrato de índice 1.8 (modelizando el RTP). Los planos R y T ilustran las zonas en las que se registra el campo eléctrico $E(\omega)$ obtenido en la simulación. Estos planos se sitúan 5 nm por debajo de la superficie del sustrato (plano T) y 5 nm por encima de la superficie de la cara superior de la estructura de Ag (plano R).

Materiales y métodos

La Figura 4.13 muestra la disposición de los diferentes elementos presentes en una simulación. Una estructura de Ag (se ha puesto como ejemplo un nanoprisma) se sitúa sobre un substrato de índice de refracción $n = 1.8$, que modeliza el cristal de RTP. Una onda plana que incide desde el aire actúa como fuente de iluminación. Aunque los valores de E y H se calculan en todo el espacio de la simulación, por razones de memoria computacional sólo se registra el campo eléctrico $E(\omega)$ en dos planos perpendiculares al vector \mathbf{k} de la onda de iluminación: uno situado 5 nm por encima de las estructuras de Ag en el aire y otro situado 5 nm por debajo de la superficie del RTP. Estos planos han sido marcados con líneas discontinuas (planos R y T respectivamente) en la Figura 4.13. Integrando el campo eléctrico en los planos R y T para cada frecuencia, se obtiene el espectro de transmisión $T(\omega)$ y el de reflexión $R(\omega)$, calculados como $|E(\omega)/E_0(\omega)|^2$, donde $E(\omega)$ es la integral del campo registrado en los planos T o R, y $E_0(\omega)$ el campo de la onda incidente a la frecuencia correspondiente. Estas magnitudes se pueden relacionar fácilmente con las medidas experimentales en campo lejano, en las que se midió la extinción óptica de las estructuras metálicas mediante el espectrofotómetro de doble haz operando en transmisión que se ha descrito en el Apartado 4.3.3.

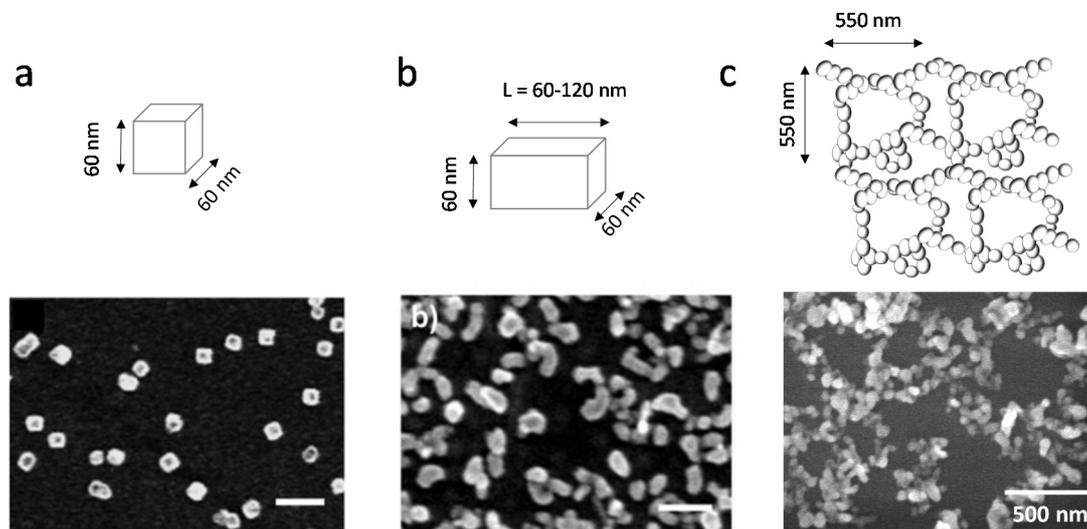


Figura 4.14. Esquema de las estructuras modelizadas mediante FDTD (fila superior) e imágenes SEM experimentales (fila inferior) de las estructuras obtenidas sobre la superficie del RTP: (a) Nanocubos de baja dispersión en tamaño (57 ± 6 nm [Sánchez-García 2014]); (b) Nanoprismas con tamaños de lado entre 60 y 120 nm; (c) redes plasmónicas desordenadas. La celda unidad empleada en la simulación de estas estructuras desordenadas fue de 550×550 nm. En la Figura, se ha representado dicha celda unidad repetida cuatro veces. Figura adaptada de [Sánchez-García 2016].

Materiales y métodos

Una vez asegurada una buena correspondencia de la forma de línea del espectro calculado con el obtenido experimentalmente, se estudió la respuesta de las nanoestructuras en campo cercano dentro del sustrato. Para ello, se registró la respuesta espacial del campo eléctrico $|E(x, y)|$ en el plano T ($z = -5$ nm) a las longitudes de onda de interés para los procesos ópticos que se estudiaron experimentalmente. Concretamente, se estudió en detalle la respuesta de campo cercano de las nanoestructuras en 840 nm (longitud de onda del haz fundamental en los experimentos de SHG), en 420 nm (longitud de onda de la radiación de segundo armónico generada) y en 903 nm (radiación de excitación del Yb^{3+} en los experimentos de foto-luminiscencia y láser).

Como se ha comentado, en el transcurso de este trabajo, se obtuvieron 3 tipos de estructuras metálicas de Ag sobre la superficie del RTP: nanocubos de Ag (Figura 4.14a), nanoprismas (Figura 4.14b) y redes plasmónicas desordenadas (Figura 4.14c), cuya respuesta plasmónica fue modelizada mediante cálculos FDTD [Sánchez-García 2016]. La parte superior de las Figuras 4.14a, 4.14b y 4.14c muestra la geometría que se eligió para modelizar cada tipo de estructura en los cálculos FDTD. A continuación, se describen los modelos realizados.

4.5.1.1. Nanocubos y nanoprismas

Para tiempos cortos de foto-fabricación (menores que 2 min en nuestras condiciones experimentales), se obtuvieron nanocubos de Ag sobre la superficie de los cristales de RTP. Los nanocubos presentaban un tamaño de lado de 57 ± 6 nm. El análisis en más detalle de las características de los nanocubos (morfología, dispersión en tamaños, orientación) puede encontrarse en el Artículo 1 de los trabajos compendiados en esta memoria [Sánchez-García 2014].

La simulación de la respuesta óptica de estas nanopartículas se realizó considerando nanocubos de Ag de 60 nm de lado sobre un sustrato de índice 1.8. La respuesta espectral de estos nanocubos, calculada a partir de los campos eléctricos en los planos R y T, se muestra en la Figura 4.15.

La respuesta espectral calculada (Figura 4.15) muestra una resonancia en la región del azul, que está de acuerdo con el color (azul) observado en las imágenes de microscopía de campo oscuro (véase el recuadro interior de la Figura 4.15). La

Materiales y métodos

estructura de multi-picos que presenta el espectro está asociada a los distintos modos de oscilación de carga que presenta un nanocubo plasmónico sobre un sustrato, de acuerdo con resultados previos en sistemas similares [Zhang 2011], y ha sido analizada en el Apartado 3.4.1. Como ya se ha comentado, debido al bajo recubrimiento que presentan los nanocubos obtenidos sobre la superficie del RTP, no se pudo obtener experimentalmente el espectro de extinción óptica de estas estructuras.

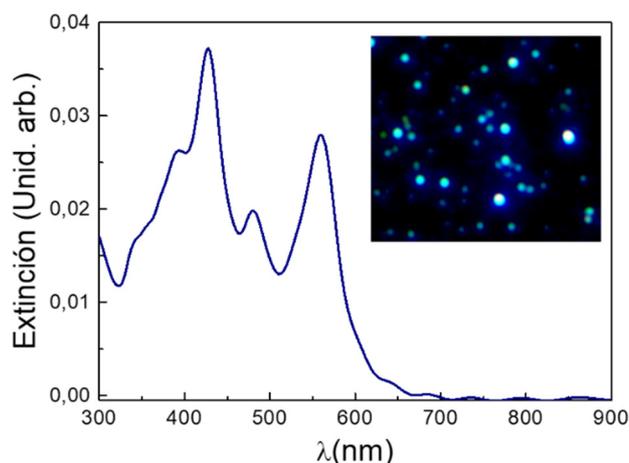


Figura 4.15. Espectro de extinción calculado para un nanocubo de plata de 60 nm de lado sobre un sustrato de índice 1.8. El recuadro interior muestra la imagen de campo oscuro obtenida experimentalmente correspondiente a nanocubos de Ag sobre RTP.

Por otro lado, para tiempos de foto-fabricación comprendidos entre los 2 y los 8 minutos se pierde la baja dispersión en forma y tamaño obtenida para los nanocubos y se obtienen nanoestructuras elongadas (nanoprismas) [Sánchez-García 2016]. En el panel inferior de la Figura 4.14b se muestra una imagen SEM representativa de dichas estructuras. Estos nanoprismas mantienen aproximadamente el ancho y alto de los nanocubos (60 nm) y presentan longitudes comprendidas entre 60 y 120 nm. De acuerdo con esto, se modelizó la respuesta óptica de un conjunto de nanoprismas de Ag de 60 nm de ancho y de alto, y de 60, 80, 100 y 120 nm de largo, para considerar la dispersión en tamaños. El esquema de un nanoprisma y sus dimensiones se muestra en el panel superior de la Figura 4.14b. Por último, dado que estos estaban orientados aleatoriamente sobre la superficie del RTP (Figura 4.14b), la respuesta que se obtiene experimentalmente al medir la extinción contendrá contribuciones de modos de oscilación a lo largo de los ejes largos y cortos

de los nanoprismas. Para poder considerar esta situación y correlacionar las simulaciones con las medidas experimentales, se simuló la respuesta de cada nanoprisma bajo iluminación polarizada paralela y perpendicularmente a su eje más largo (un ejemplo de los espectros polarizados paralela y perpendicularmente al eje más largo se ha mostrado en la Figura 3.7). La respuesta del conjunto se simuló como la suma de las contribuciones paralela y perpendicular de los nanoprismas de diferentes longitudes. Mediante este modelo, se consiguió una muy buena reproducción del espectro medido experimentalmente, como se puede observar en el Artículo 2 incluido en este manuscrito [Sánchez-García 2016].

4.5.1.2. Redes plasmónicas desordenadas

Las redes plasmónicas desordenadas (DPNs de las siglas en inglés, Disordered Plasmonic Networks) fueron modelizadas a partir de las imágenes experimentales de SEM, considerando agregados de nanopartículas de Ag en una red similar a las observadas experimentalmente.

Estas redes de NPs presentan extensiones de varias micras sobre la superficie del RTP, por lo que simularlas en toda su extensión con una resolución espacial nanométrica requeriría un número muy elevado de celdas de Yee, y por tanto una enorme cantidad de tiempo y recursos computacionales. Por eso, se modelizó este tipo de estructuras eligiendo una celda unidad que, al repetirse, reproduce aproximadamente la morfología observada en las imágenes SEM en cuanto a tamaño de las NPs, disposición de las mismas, recubrimiento de la superficie, etc. Se establecieron condiciones periódicas de contorno en los límites de la simulación para que la estructura se repitiera, de manera que se simula un sistema “infinito” que pretende tener en cuenta la extensión espacial micrométrica de las DPNs. La celda unidad empleada tiene un tamaño de (550 x 550) nm. La Figura 4.14c muestra un esquema de la disposición de las NPs en dicha celda unidad (repetida 4 veces), así como una imagen de SEM típica. Para las simulaciones, estas estructuras se colocaron sobre un sustrato de índice de refracción 1.8 y se iluminaron con una onda plana, análogamente a como se hizo en los casos anteriores. De igual manera que en el caso de los nanoprismas, mediante este modelo sencillo se obtuvo una buena reproducción de la respuesta óptica medida

experimentalmente. Los resultados se muestran en el Artículo 2 incluido en esta memoria de tesis [Sánchez-García 2016].

4.6. Microscopia de Fourier

La microscopia de Fourier (MF) es una técnica que permite caracterizar la direccionalidad de la radiación emitida o dispersada por una región micrométrica de un sistema. Esta técnica consiste en registrar la imagen del plano focal (en adelante PF) de un objetivo de microscopio de alta apertura numérica, donde se forma la transformada de Fourier de la luz emitida o dispersada por objetos situados en el plano real. Esta transformada de Fourier corresponde al espacio recíproco (vectores \mathbf{k}) de la luz recogida. De este modo la imagen del PF (también llamada imagen de Fourier) se puede relacionar con la respuesta angular del sistema, ya que cada punto de la misma corresponde a un único vector \mathbf{k} de la luz emitida o dispersada por el objeto. En el diagrama de la Figura 4.16 se ilustra el principio físico de la técnica: una onda plana que incide sobre una lente con un cierto vector \mathbf{k} será enfocada en un punto específico del plano de Fourier.

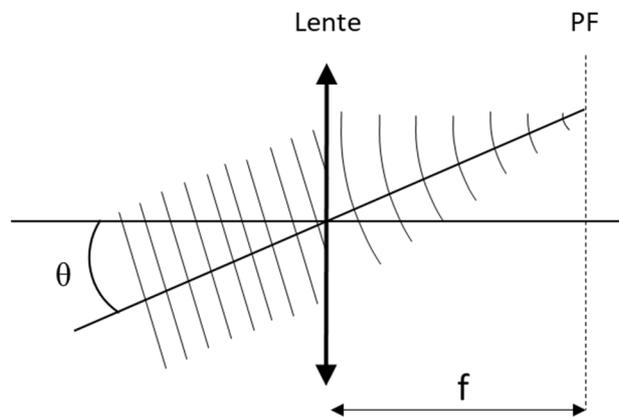


Figura 4.16. Comportamiento de una onda plana al incidir sobre una lente con un cierto ángulo θ : la onda es enfocada en un punto del plano focal (PF).

La MF presenta una importante ventaja con respecto a otros métodos que analizan la direccionalidad de la luz tales como goniómetros o plataformas rotacionales. Al utilizarse un microscopio, lleva asociada una mayor resolución espacial, que permite seleccionar con precisión el punto de la muestra en el que se desea analizar la

Materiales y métodos

direccionalidad de la emisión. Esta técnica ha sido utilizada para caracterizar la respuesta angular de sistemas tales como arreglos plasmónicos ordenados, cristales fotónicos, etc [van Dam 2015, Guo 2015, Fontana 2012, Bajoni 2009, Richard 2005].

Con el fin de obtener información sobre la direccionalidad de la luz en presencia de arreglos plasmónicos, se montó y calibró en esta tesis un sistema de MF que permite analizar la distribución angular de la luz generada en regiones espaciales micrométricas.

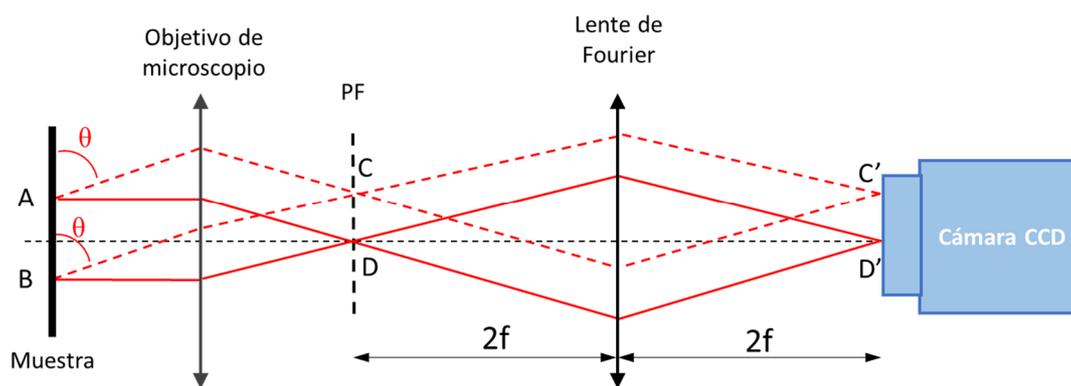


Figura 4.17. Diagrama de rayos de un sistema de microscopia de Fourier.

La Figura 4.17 muestra un esquema simplificado de un sistema típico de microscopia de Fourier: la luz emitida o dispersada por la muestra en diferentes direcciones es enviada a puntos específicos del PF, independientemente de su posición espacial en la muestra. Por ejemplo, los rayos emitidos desde los distintos puntos espaciales A y B con ángulos θ (líneas rojas discontinuas) van a parar al punto C del PF. Una lente de distancia focal f (denominada comúnmente lente de Fourier) forma la réplica del PF, que es la imagen de Fourier que se registra en una cámara. El rango angular que puede medirse por esta técnica está limitado por la apertura numérica (AN) del objetivo utilizado, lo que restringe la colección de luz a ángulos menores que θ_{\max} , siendo éste el que verifica que $\sin(\theta_{\max}) < AN$, por lo que es importante utilizar objetivos de alta apertura numérica para recolectar la luz emitida en un amplio rango angular.

El montaje de MF aquí desarrollado se basó en la adaptación de un microscopio óptico Olympus BX51 operando en reflexión, al que se acopló un sistema óptico externo para obtener una réplica de la imagen real en un punto conocido y mediante

Materiales y métodos

otra lente realizar su transformada de Fourier, posibilitando la observación simultánea de la imagen real y la imagen de Fourier. El esquema de la disposición de los elementos en el equipo, así como una fotografía del montaje realizado, se muestra en la Figura 4.18.

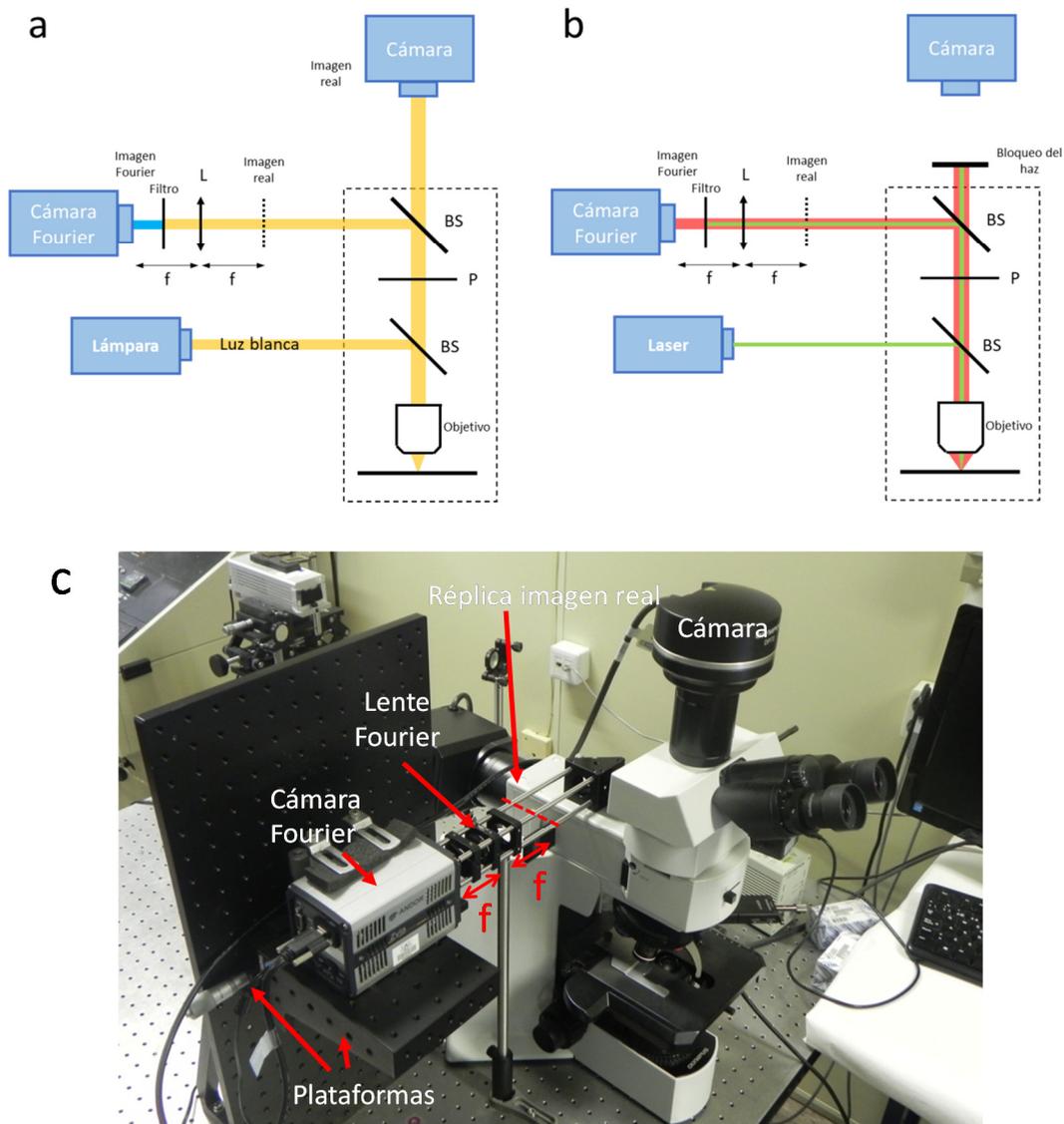


Figura 4.18. Esquema del equipo experimental de microscopía de Fourier montado en este trabajo. (a) Sistema operando bajo iluminación con luz blanca. El filtro en este caso es un filtro pasa-banda con un ancho de banda estrecho para recoger una imagen de Fourier lo más monocromática posible. (b) Sistema operando con iluminación láser. En este caso se utiliza un filtro espectral que bloquea la excitación y deja pasar la emisión de la muestra. El haz se bloquea para no cegar la cámara situada en el plano real. La línea punteada indica los elementos que se encuentran dentro de la caja del microscopio. *P* se refiere a polarizador, *L* lente de Fourier, *BS* (“beam splitter”) indica la presencia de un divisor de haz. (c) Fotografía del equipo de microscopía de Fourier montado, indicando los elementos ópticos más importantes.

Materiales y métodos

El sistema aprovecha los divisores de haz dentro del microscopio para iluminar la muestra a través del objetivo del mismo (ya sea con luz blanca o luz láser). La luz reflejada, dispersada o emitida por la muestra se dirige mediante la óptica interna del microscopio hacia dos cámaras: la cámara del microscopio, que registra la imagen del espacio real, y a otra cámara situada en el plano de Fourier (cámara Fourier), que registra la respuesta angular de la luz. La lente de Fourier (L), así como un filtro pasa-banda, posibilitan la toma de la respuesta angular de la muestra en la cámara de Fourier a una cierta longitud de onda. Como se ha mencionado, el sistema permite la iluminación del objeto a estudiar mediante una lámpara halógena o un láser. De esta manera, se puede registrar tanto la luz dispersada por arreglos de nanoestructuras plasmónicas como la emisión espontánea de impurezas ópticamente activas en cristales (por ejemplo, Nd^{3+} , Yb^{3+}) en presencia de nanoestructuras plasmónicas.

La detección en el plano de Fourier se llevó a cabo mediante una cámara CCD Andor Zyla sCMOS 4.2 plus refrigerada de manera termoeléctrica. Para alinear el sistema, así como para enfocar la imagen del plano de Fourier en la cámara lo mejor posible, se utilizaron 2 plataformas micrométricas que permiten controlar la posición de la cámara mediante ajuste del foco y altura. En el sistema implementado se enfoca y recoge la luz mediante un objetivo Olympus MPlan 100x de $\text{AN} = 0.9$, que permite la recogida de luz en un rango de $\pm 64.15^\circ$ con respecto al eje del microscopio.

La imagen de Fourier se puede relacionar fácilmente la con la respuesta angular si el sistema dispersa radiación de una sola longitud de onda. De ahí la necesidad de usar un filtro de ancho de banda estrecho cuando se estudia un objeto bajo iluminación con luz blanca. En otro caso, la imagen obtenida corresponderá a la superposición de los vectores \mathbf{k} asociados a varias longitudes de onda, dificultando enormemente la interpretación de las imágenes. En el sistema implementado, la direccionalidad de la radiación en diferentes regiones espectrales puede estudiarse empleando diferentes filtros. En el caso de las medidas de fotoluminiscencia, se ha de utilizar un filtro espectral que bloquee la radiación de bombeo y permita el paso de la emisión a estudiar (véase Figura 4.18a y 4.18b). Para calibrar la respuesta angular registrada y poder obtener información cuantitativa de los ángulos de dispersión de la luz, así como para optimizar la imagen que se registra en el plano de Fourier, se utilizó una red de difracción. Este objeto, de respuesta conocida,

Materiales y métodos

permite obtener la correspondencia entre los píxeles de la cámara que registra la imagen de Fourier y los vectores \mathbf{k} de la radiación recogida.

Como se ha comentado en la introducción, el microscopio de Fourier descrito en este apartado fue desarrollado por la autora de esta tesis y se ha empleado para medir la intensificación direccional de la emisión del ion Nd^{3+} en presencia de estructuras plasmónicas. Sin embargo, los resultados relativos a los estudios realizados son objeto de un manuscrito que está siendo escrito a la fecha de entrega de esta memoria. Por lo que no han sido incorporados al compendio de publicaciones presentado.

4.7 Referencias

- [Bajoni 2009] D. Bajoni, D. Gerace, M. Galli, J. Bloch, R. Braive, I. Sagnes, A. Miard, A. Lemaitre, M. Patrini, L. C. Andreani “Exciton polaritons in two dimensional photonic crystals” *Physical Review B* **80**, 201308 (2009).
- [Carvajal 2001] J. J. Carvajal, R. Sole, J. Gavaldà, J. Massons, M. Aguiló, F. Díaz “Crystal Growth of RbTiOPO₄:Nb: A New Nonlinear Optical Host for Rare Earth Doping” *Crystal Growth & Design* **1**, 479 (2001).
- [Carvajal 2002] J. J. Carvajal, V. Nikolov, R. Solé, J. Gavaldà, J. Massons, M. Aguiló and F. Díaz, “Crystallization Region, Crystal Growth, and Characterization of Rubidium Titanyl Phosphate Codoped with Niobium and Lanthanide Ions” *Chem. Mater.* **14**, 3136 (2002).
- [Carvajal 2007] J. J. Carvajal, P. Segonds, A. Peña, J. Zaccaro, B. Boulanger, F. Díaz, M. Aguiló “Structural and optical properties of RbTiOPO₄:Nb crystals” *J. Phys.: Condens. Matter.* **19**, 116214 (2007).
- [Cugat 2011] J. Cugat, R. M. Solé, J. J. Carvajal, M. C. Pujol, X. Mateos, F. Díaz and M. Aguiló, “Crystal growth and characterization of RbTi_{1-x-y}Yb_xNb_yOPO₄/RbTiOPO₄ (001) non-linear optical epitaxial layers” *Cryst. Eng. Comm.* **13**, 2015 (2011).
- [Dallapiccola 2008] R. Dallapiccola, A. Gopinath, F. Stellacci, L. D. Negro "Quasi-periodic distribution of plasmon modes in two-dimensional Fibonacci arrays of metal nanoparticles" *Opt. Express* **16**, 5544 (2008).
- [Fontana 2012] Y. Fontana, G. Grzela, E. P. A. M. Bakkers, J. Gómez Rivas “Mapping the directional emission of quasi-two-dimensional photonic crystals of semiconductor nanowires using Fourier microscopy” *Phys. Rev. B* **86**, 245303 (2012).
- [Guo 2015] K. Guo, G. Lozano, M. A. Verschuuren, J. Gómez Rivas, “Control of the external photoluminescent quantum yield of emitters coupled to nanoantenna phased arrays” *J. Appl. Phys.* **118**, 073103 (2015).
- [Hanson 2006] J. N. Hanson, B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, A. Gruverman “Fabrication of metallic nanowires on a ferroelectric template via photochemical reaction” *Nanotechnol.* **17**, 4946 (2006).

- [Hao 2007] F. Hao, C. L. Nehl, J. H. Hafner, P. Nordlander "Plasmon Resonances of a Gold Nanostar" *Nano Lett.* **7**, 729 (2007).
- [Hausmann 2009] A. Hausmann, P. Milde, C. Erler, L. M. Eng "Ferroelectric lithography: bottom-up assembly and electrical performance of a single metallic nanowire" *Nano Lett.* **9**, 763 (2009).
- [Kalinin 2004] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, R. Shao, J. H. Ferris "Ferroelectric lithography of multicomponent nanostructures" *Adv. Mater.* **16**, 795 (2004).
- [Lei 2005] X Lei, D. Li, R. Shao, D. A. Bonnell "In situ deposition/positioning of magnetic nanoparticles with ferroelectric nanolithography" *J. Mater Res.* **20**, 712 (2004).
- [Mertens 2016] J. Mertens, A. Demetriadou, R. W. Bowman, F. Benz, M.-E. Kleemann, C. Tserkezis, Y. Shi, H. Y. Yang, O. Hess, J. Aizpurua, J. J. Baumberg "Tracking Optical Welding through Groove Modes in Plasmonic Nanocavities" *Nano Lett.* **16**, 5605 (2016).
- [Oubre 2005] C. Oubre, P. Nordlander "Finite-difference Time-domain Studies of the Optical Properties of Nanoshell Dimers" *J. Phys. Chem. B* **109**, 10042 (2005).
- [Palik 2002] E. D. Palik, Handbook of Optical Constants of Solids, Academic Press, **2002**.
- [Peña 2007] A. Peña, J. J. Carvajal, M. C. Pujol, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, V. Petrov, P. Segonds, B. Boulanger "Yb³⁺ spectroscopy in (Nb or Ta):RbTiOPO₄ single crystals for laser applications" *Opt. Express* **15**, 14582 (2007).
- [Richard 2005] M. Richard, J. Kasprzak, R. Romestain, R. André, L. S. Dang "Spontaneous coherent phase transition of polaritons in CdTe microcavities" *Phys. Rev. Lett.* **94**, 187401 (2005).
- [Sánchez-García 2014] L. Sánchez-García, M. O. Ramírez, P. Molina, F. Gallego-Gómez, L. Mateos, E. Yraola, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, C. de las Heras, L. E. Bausá "Blue SHG Enhancement by Silver Nanocubes Photochemically Prepared on a RbTiOPO₄ Ferroelectric Crystal" *Adv. Mater.* **86**, 6447 (2014).

Materiales y métodos

- [Sánchez-García 2016] L. Sánchez-García, C. Tserkezis, M. O. Ramírez, P. Molina, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, J. Aizpurua, L. E. Bausá “Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures” *Opt. Express* **24**, 8491 (2016).
- [Sun 2011] Y. Sun, R. J. Nemanich “Photoinduced Ag deposition on periodically poled lithium niobate: wavelength and polarization screening dependence” *J. Appl. Phys.* **109**, 104302 (2011).
- [Urenski 2001] P. Urenski, G. Rosenman, M. Molotskii "Polarization reversal and domain anisotropy in flux-grown KTiOPO₄ and isomorphic crystals" *J. Mater. Res.* **16**, 1493 (2001).
- [van Dam 2015] D. van Dam, D. R. Abujetas, R. Paniagua-Domínguez, J. A. Sánchez-Gil, E. P. A. M. Bakkers, J. E. M. Haverkort, J. Gómez Rivas “Directional and Polarized Emission from Nanowire Arrays” *Nano Lett.* **15**, 4557 (2015).
- [Yee 1966] K. S. Yee “Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell’s Equations in Isotropic Media” *IEEE Trans. Antennas Propag.* **14**, 302 (1966).
- [Yraola 2013] E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O. Ramírez, L. E. Bausá “Spontaneous Emission and Nonlinear Response Enhancement by Silver Nanoparticles in a Nd³⁺-Doped Periodically Poled LiNbO₃ Laser Crystal” *Adv. Mater.* **25**, 910 (2013).
- [Zhang 2011] S. Zhang, K. Bao, N. J. Halas, H. Xu, P. Nordlander “Substrate-Induced Fano Resonances of a Plasmonic Nanocube: A Route to Increased-Sensitivity Localized Surface Plasmon Resonance Sensors Revealed” *Nano Lett.* **11**, 1657 (2011).

Capítulo 5

Resultados



Durante el periodo de tesis, se ha estudiado el efecto de diversas estructuras plasmónicas en las propiedades ópticas de cristales ferroeléctricos (RbTiOPO_4 y LiNbO_3) tanto puros como dopados con tierras raras (Yb^{3+} y Nd^{3+}). De los resultados obtenidos a este respecto han surgido 6 publicaciones científicas (véase Apartado 1.3). Esta memoria contempla los resultados más relevantes obtenidos, relativos al sistema basado en estructuras plasmónicas depositadas sobre cristales de RbTiOPO_4 (RTP) puros o dopados con Yb^{3+} , por lo que se compendian los 4 artículos publicados relativos a este sistema. El orden de los artículos corresponde a su orden cronológico de publicación. A continuación, se presenta un resumen global de los mismos.

5.1. Resumen global

Como ya se ha comentado, el RTP es un material ferroeléctrico de alto interés tanto por sus propiedades no lineales como por el hecho de presentar acción láser cuando se activa ópticamente con iones Yb^{3+} .

Con el objetivo de mejorar las propiedades ópticas de este sistema se depositaron estructuras plasmónicas sobre su superficie, utilizando por primera vez la técnica

Resultados

de litografía ferroeléctrica sobre este material (véase Apartado 4.3.1). Para este fin y como paso previo a la obtención de nanoestructuras plasmónicas, se fabricaron patrones de dominios ferroeléctricos alternos en cristales puros de RTP por la técnica de escritura directa mediante haz de electrones (DEBW). La fabricación de dominios ferroeléctricos por DEBW fue aplicada sobre cristales de RTP por primera vez en este trabajo, demostrándose la posibilidad de preparar estructuras de dominios invertidos monodimensionales, con alta resolución y reproducibilidad.

Utilizando estas estructuras de dominios como plantillas se procedió a la utilización de la técnica de litografía ferroeléctrica para la formación de nanoestructuras de plata. En concreto, se obtuvieron nanocubos de unos 60 nm de lado de manera selectiva sobre las superficies polares positivas del RTP. Las particularidades de estas nanopartículas, en cuanto a su forma cúbica bien definida, baja dispersión en tamaños, y un cierto grado de orientación de sus caras con respecto a los ejes cristalográficos del RTP, fueron estudiadas y relacionadas con la estructura cristalina de la superficie polar del RTP, concluyendo que ésta favorece el crecimiento epitaxial de los nanocubos de plata durante el proceso de foto-deposición. Como aplicación de la utilidad de estas estructuras se demostró la intensificación del proceso de generación de segundo armónico (SHG) del RTP en un factor 3 en presencia de los nanocubos, debida a sus resonancias plasmónicas en la región espectral del azul.

Estos resultados fueron publicados en el Artículo 1 “*Blue SHG Enhancement by Silver Nanocubes Photochemically Prepared on a RbTiOPO₄ Ferroelectric Crystal*” y constituyen la primera demostración de la obtención de nanoestructuras con morfología específica debido al ajuste entre el parámetro de red de la plata y la disposición atómica del sustrato ferroeléctrico. Los resultados contrastan con otros trabajos previos en los que, aplicando el mismo método de foto-deposición sobre otros cristales (LiNbO₃, BaTiO₃, PZT, etc), se obtienen mayoritariamente nanopartículas metálicas de forma esférica y con una relativamente alta dispersión de tamaños.

Para poder optimizar las interacciones entre las estructuras plasmónicas y la respuesta no lineal del RTP, así como para explorar el efecto de otras nanoestructuras metálicas y extender las capacidades del sistema híbrido plasmónico/RTP, se variaron las condiciones de foto-deposición de las estructuras de Ag sobre la superficie del RTP. Este es el objetivo del trabajo presentado en el

Resultados

Artículo 2, “*Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures*”, que investiga las propiedades ópticas de diferentes nanoestructuras fabricadas sobre la cara polar del RTP, y evalúa su efecto en la SHG del mencionado cristal.

En este trabajo, se demuestra la fabricación de tres tipos de nanoestructuras plasmónicas sobre los cristales de RTP al variar el tiempo de foto-deposición: nanocubos, nanoprismas y redes plasmónicas desordenadas (DPNs de sus siglas en inglés, Disordered Plasmonic Networks). Las propiedades ópticas de dichas estructuras fueron estudiadas, observándose la posibilidad de sintonización de las resonancias plasmónicas desde la región del azul (caso de los nanocubos y nanoprismas), al infrarrojo cercano (caso de las DPNs). Además, se demostró que los tres tipos de estructuras son capaces de intensificar la respuesta no lineal del sustrato. En el caso de los nanocubos y nanoprismas, resonantes con la respuesta de SHG en el azul, se observó un factor de intensificación de entre 3 y 5 veces. Por el contrario, se demostró que la intensificación de la respuesta de SHG del RTP alcanzaba hasta un factor 60 mediante las DPNs formadas por la agregación de nanopartículas de plata. La resonancia plasmónica de estos arreglos complejos solapa con la frecuencia del haz fundamental en el infrarrojo cercano lo que, de acuerdo con la dependencia cuadrática del proceso de SHG con la intensidad del haz fundamental, da cuenta de la alta intensificación obtenida.

Para poder profundizar en el análisis de la respuesta de las estructuras plasmónicas obtenidas se realizaron cálculos por el método de las diferencias finitas en el dominio temporal (FDTD), que corroboran el desplazamiento espectral de la resonancia plasmónica observado experimentalmente al pasar de nanopartículas aisladas a DPNs. Además, se llevaron a cabo simulaciones de la respuesta en campo cercano, poniendo de manifiesto el potencial de las DPNs para intensificar el campo a frecuencias del infrarrojo cercano debido a la naturaleza deslocalizada de sus oscilaciones plasmónicas.

La obtención de un factor de intensificación 60 en la nanoescala al sintonizar la resonancia con la frecuencia del haz fundamental mostrada en este artículo constituye un paso previo para la fabricación de nano-dispositivos conversores de frecuencias. Además, tanto los resultados teóricos como los experimentales resaltan el potencial de las DPNs para intensificar procesos en el infrarrojo cercano, como por ejemplo las transiciones f-f del ion del Yb³⁺, típicamente en la región de 900-

Resultados

1100 nm. Por esto, en los trabajos posteriores se fabricaron DPNs sobre cristales de Yb^{3+} :RTP con el objetivo de estudiar el efecto de las resonancias plasmónicas de estas estructuras sobre la fotoluminiscencia y la operación láser del sistema. El ion Yb^{3+} se eligió como dopante debido a la facilidad de incorporarlo en la matriz cristalina del RTP y su alto interés en variedad de campos: bio-imagen, fotovoltaica, fotocátalisis, láseres pulsados y sintonizables, entre otros, en los que la mejora de las propiedades de ópticas del ion Yb^{3+} es altamente deseable.

Por este motivo, y como paso previo para la demostración de acción láser asistida por resonancias plasmónicas, el Artículo 3 “*Anisotropic enhancement of Yb^{3+} luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO_4 ferroelectric crystals*” se centra en el estudio del efecto de las redes plasmónicas desordenadas en las propiedades luminiscentes del Yb^{3+} .

En este trabajo, se demuestra la intensificación sistemática de la luminiscencia del Yb^{3+} en las cercanías de las DPNs hasta en un factor 5 debido fundamentalmente al incremento en el ritmo de excitación del Yb^{3+} . Además, se observó la variación del factor de intensificación con la polarización del haz de excitación, obteniéndose intensificaciones que pasaban desde un factor 2.5 (polarización paralela al eje cristalográfico b) a un factor 5 para polarización paralela al eje a , lo que contrastaba con la morfología desordenada de las DPNs.

Para entender estos fenómenos, se llevó a cabo el estudio teórico de las DPNs mediante simulaciones FDTD, que se utilizaron para caracterizar en detalle la respuesta de campo cercano a la longitud de onda de excitación del Yb^{3+} . Se reveló que las DPNs son capaces no sólo de intensificar la magnitud del campo eléctrico en sus cercanías, sino que generan componentes de polarización ortogonales a las del campo eléctrico incidente. A partir de la correlación entre las componentes de campo cercano generadas por las DPNs y de las secciones eficaces de absorción polarizadas del Yb^{3+} :RTP a lo largo de los ejes cristalográficos, se consiguió explicar tanto el inusualmente alto valor de los factores de intensificación obtenidos, como su comportamiento anisótropo. La discusión de los resultados presentada en este trabajo es además totalmente generalizable a otros sistemas, y proporciona las bases para optimizar las interacciones entre estructuras plasmónicas y cristales dopados escogiendo estructuras y orientaciones cristalinas adecuadas.

Por último, en el Artículo 4 (“*Plasmon-induced dual wavelength operation in a Yb^{3+} laser*”) se explotan las propiedades de las DPNs para demostrar nuevas

Resultados

funcionalidades en los láseres de estado sólido basados en Yb^{3+} , en concreto, la capacidad de generar acción láser en doble longitud de onda. El dispositivo desarrollado en este trabajo opera simultáneamente, en las vecindades de las DPNs, a dos longitudes de onda en el infrarrojo cercano separadas entre sí en el rango de los THz: 1052 y 1075 nm. La acción láser dual aparece por la activación simultánea de dos canales láser relacionados con una transición electrónica y una transición vibrónica, siendo la línea vibrónica de 1052 nm activada por las DPNs, que excitan modos Raman específicos.

En particular, en este trabajo se observó mediante experimentos Raman que la presencia de las DPNs permite la excitación selectiva del modo Raman involucrado en la emisión vibrónica de 1052 nm. Esto es debido a la capacidad de las DPNs de producir eficientemente componentes adicionales de campo eléctrico. Como consecuencia de la intensificación selectiva del modo Raman involucrado, se observa también una intensificación selectiva de la línea vibrónica de 1052 nm en la emisión espontánea, lo cual explica la acción láser inducida de esta línea por las DPNs.

Combinando las propiedades no lineales del sistema y la acción láser en las cercanías de las DPNs, se obtuvo emisión multilínea en la región espectral del visible como consecuencia de procesos de auto-suma y auto-doblado en frecuencias de la emisión láser inducida por plasmones en el infrarrojo cercano. El sistema, operando a temperatura ambiente, constituye el primer ejemplo de láser plasmónico basado en Yb^{3+} , en el que además se demuestra la operación multilínea por autoconversión de frecuencia.

Con estos 4 trabajos compendiados, se demuestra el potencial del sistema Yb^{3+} :RTP para la fabricación de dispositivos multifuncionales en nanofotónica. En primer lugar, la fabricación de nanocubos de plata constituye una prueba de concepto del potencial de los sistemas ferroeléctricos para la obtención de estructuras plasmónicas de morfologías específicas mediante procesos de bajo coste. Por otro lado, el control del tiempo de foto-deposición en este tipo de sistemas permite sintonizar la posición espectral de la resonancia plasmónica del azul al infrarrojo cercano, de interés a la hora de intensificar fenómenos no lineales involucrando radiación en diversas regiones espectrales, como es el caso de la SHG. Además, se destaca la capacidad de las estructuras desordenadas para intensificar la luminiscencia de emisores en el infrarrojo cercano (Yb^{3+}), región espectral de especial interés en bio-medicina y comunicaciones ópticas. Por último, se demuestra

Resultados

un dispositivo láser en el que estructuras plasmónicas inducen la generación de acción láser multilínea en diferentes regiones espectrales (2 líneas en el infrarrojo cercano y 3 en el verde), aumentando el potencial de estos sistemas para la fabricación de dispositivos ultra-compactos de interés para aplicaciones de multiplexado de señales y generación de THz, con el consiguiente impacto en campos como comunicaciones, espectroscopias de ultra-alta resolución o bio-imagen.

Artículo 1

Blue SHG Enhancement by Silver Nanocubes Photochemically Prepared on a RbTiOPO_4 Ferroelectric Crystal

Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Pablo Molina, Francisco Gallego-Gómez, Luis Mateos, Eduardo Yraola, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Carmen de las Heras, Luisa E. Bausá

Advanced Materials **2014**, *26*, 6447-6453.

Blue SHG Enhancement by Silver Nanocubes Photochemically Prepared on a RbTiOPO_4 Ferroelectric Crystal

Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Pablo Molina, Francisco Gallego-Gómez, Luis Mateos, Eduardo Yraola, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Carmen de las Heras, and Luisa E. Bausá

Metallic nanoparticles are of enormous interest for a wide range of scientific and technological applications such as chemical and biological sensors,^[1–3] surface-enhanced spectroscopies,^[4] photodetection and light harvesting^[5,6] and optical nanodevices.^[7,8] In these systems the resonant excitation of local surface plasmons (LSP) can lead to a strong confinement of the incident electromagnetic field at the nanoparticle surface providing a means to significantly enhance the optical interactions at subwavelength scales.^[9] The plasmon-resonance conditions depend on both size and geometry of the nanoparticles, which justifies the growing interest in the fabrication and control of different types of metallic nanoparticle morphologies.^[10–12] Therefore, well-shaped nanoparticles with narrow size distribution are highly desirable for specific applications. In particular, edged morphologies like cubes or prisms lead to more intense near-field for better manipulation of the optical properties of neighboring systems. For instance, silver nanocubes show exceptional capabilities for chemical sensing applications.^[13] They have also been recently proven as valid nano-antennas for controlling the absorptivity of large surface areas showing the potential of monodisperse cubic metal nanostructures to engineer new metamaterials at large scales not reachable by top-down lithographic approaches.^[14]

So far, different methods based on colloidal chemistry constitute the conventional routes for the fabrication of particles with different shapes.^[15] These routes require high-quality nucleation seeds and capping agents to control the particle growth, among filtering or other size segregation to obtain acceptable monodispersity.

Here, we demonstrate the preparation of silver nanocubes exhibiting low (~10%) size dispersion by simple photochemical deposition on the polar surface of a ferroelectric crystal. Ferroelectric crystals, characterized by the presence of a spontaneous polarization in the ferroelectric phase, show high electro-optical, piezoelectric, pyroelectric and nonlinear coefficients useful in microelectronic and advanced photonics. Their applications involve non-volatile memories, piezoelectric actuators, ultrasound transducers, surface acoustic waves, as well as electro-optic, and nonlinear systems.^[16] Additionally, polar surfaces of ferroelectric crystals allow polarization-mediated metallic deposition by photochemical reduction for simple, low-cost fabrication of metal nanoparticles and nanostructures. Indeed, the progress achieved so far in micro-engineering of ferroelectric domains facilitates the fabrication of templates with alternating surface charge on which domain-specific deposition of metals (silver, palladium, gold, platinum,...) has been demonstrated.^[17,18] However, up to our knowledge, no regard was taken on the achievement of specific shapes or monodispersity for the obtained metal nanoparticles by using that procedure. Here, we have taken advantage of the particular crystal structure of a chosen ferroelectric, the rubidium titanyl phosphate RbTiOPO_4 (RTP), to favor photoinduced silver deposition in the form of nanocubes. RTP has a $mm2$ point symmetry. Despite the twofold symmetry of RTP the projection of the crystal structure on the polar surface shows a multi-square-like grid atomic arrangement useful to fit the cubic structure of metallic silver. We demonstrate the direct synthesis of silver nanocubes with edge length of 57 ± 6 nm on the polar surface of RTP without further processing. The obtained nanocubes present three preferential directions, which can be related to the structure of the RTP polar surface suggesting epitaxial orientation.

On the other hand, due to its relatively large nonlinear coefficients, RTP has shown to be an efficient system for blue light generation by efficient quadratic frequency doubling processes.^[19] Here, the plasmonic properties of the photo-deposited silver nanocubes on the polar surface of RTP are used to enhance the performance of the nonlinear frequency conversion in the blue spectral region, which is of technological interest in the context of nonlinear photonic nanodevices.

RTP is an isostructural of the titanyl phosphate family of ferroelectric compounds, the most renowned member of which is KTiOPO_4 (KTP), which offers some advantages over its KTP counterpart such as a higher optical damage threshold,^[20] and

L. Sánchez-García, Dr. M. O. Ramírez,
Dr. P. Molina, Dr. F. Gallego-Gómez,
Dr. L. Mateos, E. Yraola,
Prof. C. de las Heras, Prof. L. E. Bausá
Dpto. Física de Materiales
and Instituto Nicolás Cabrera
Universidad Autónoma de Madrid
Madrid 28049, Spain
E-mail: luisa.bausa@uam.es

Dr. J. J. Carvajal, Prof. M. Aguiló, Prof. F. Díaz
Física i Cristal·lografia de Materials i Nanomaterials
(FiCMA-FiCNA) and EMaS
Universitat Rovira i Virgili
43005, Tarragona, Spain



DOI: 10.1002/adma.201401603

lower coercive field (near 3 times lower than KTP),^[21] which is crucial for domain structuring, especially in thick samples. In our work, direct electron beam writing (DEBW) has been used to fabricate periodic patterns of 180° ferroelectric domains in RTP as templates for the domain-selective photochemical deposition of silver nanostructures. DEBW has been chosen as a tool to reverse the spontaneous polarization in RTP, since it offers some interesting advantages (no previous masking process, micrometer and sub-micrometer control in large areas)^[22,23] over the previously used methods for polarization inversion in this system.^[21,24] One-dimensional ferroelectric domain structures with different periodicities (from 5 to 50 μm) and domain widths along the *a* direction ranging from 5 to 20 μm were obtained by DEBW on the *c*-surface of RTP. The inverted domains crossed the whole sample thickness (1.3 mm) and preserved their size and shape at both faces, being stable at least up to a monthly scale. The conditions and parameters of the irradiation processes are described at the experimental section. Figure 1(a) shows a differential interference contrast (DIC) microscopy image of one of the obtained periodically poled RTP consisting of inverted domains 10 μm wide separated 30 μm. The image was obtained without the need of chemical etching. The presence of the antiparallel 180° domain structures fabricated in our RTP crystal was also confirmed by piezo-response force microscopy (PFM). Figure 1(b) shows, as an example, the piezoelectric response obtained from a periodically poled RTP composed of inverted domains of about 5 μm wide strips spatially separated by a distance of around 15 μm. These types of images clearly revealed the existing 1D periodic patterns that correlate well to the alternating domain structure fabricated by DEWB with very good spatial control at the micrometer scale along the *a* direction.

The photoinduced silver nanoparticles deposition was carried out according to the previously described procedure for other ferroelectric crystals by illuminating with above-band-gap light at 254 nm the periodically poled RTP crystals immersed in an AgNO₃ solution.^[17,18,25] The specific details on the procedure are given at the experimental section. Optical images of DIC and piezoelectric microscopy obtained after the procedure are displayed in Figures 1(c) and (d), respectively. The comparison between the inverted regions before and after the metallization processes reveals a clear effect of the photochemical process on the ferroelectric domain structure. Namely, the self-formation of ferroelectric domain sub-structures can be clearly distinguished in both the optical and electrical micrographs. The domain sub-structures are parallel to the domains fabricated by DEBW and appear at all the inverted regions. The electrical nature of these substructures is clearly evidenced through the PFM images; no topographical structure was observed in the AFM images. Similar domain sub-structures have been recently reported in the isostructural Rb-doped KTP crystal when electrical poling using liquid KCl electrodes after a chemical treatment was performed. The physical reason underlying this sub-domain formation is out of the scope of this manuscript, though changes in the stoichiometry of the surface layer and ionic conductivity after the photochemical treatment can be suggested as reversal domain nucleation mechanism according to Zukauskas et al.^[26] Finally, Figures 1(e) and (f) correspond to the SEM images showing the silver nanostructures on the alternating polarity domain surfaces. Silver is domain-selective and clearly follows

the sub-μm domain structure formed in the RTP crystal. It occurs mainly on *c*+ domain surfaces. This behavior is similar to that observed in other different ferroelectric crystals,^[17,25] and has been related to polarization induced band bending at ferroelectric surfaces.^[27]

Detailed images of the silver nanostructures on the RTP polar surface are shown in Figures 2(a) and (b). As clearly seen silver is deposited mainly in the shape of nanocubes. These nanocubes show an edge length of 57 ± 6 nm, according to the Gaussian distribution of Figure 2(c). Here it should be mentioned that the presence of these regular nanocubes contrasts with previous results obtained for photo-deposition of metallic nanostructures on other ferroelectric crystal structures (PZT, BaTiO₃, LiNbO₃, ...) where mostly spherical-like metal nanoparticles and metallic nanowires have been obtained by using the same procedure.^[17,25,28] Further, the obtained nanocubes exhibit a certain degree of orientation on the RTP substrate. Figure 2(d) shows a histogram with the orientation distribution corresponding to 250 nanocubes. Three preferential directions at around 0° and around ±40° with respect to the crystallographic *b* axis are observed. Both well-defined shape and orientations of the metal nanostructures suggest the possibility of epitaxial growth of metallic silver cubes on the polar surface of the RTP crystal, which could be justified by the crystal structure.

At room temperature the RTP belongs to the orthorhombic crystal system with a non-centrosymmetric space group Pna2₁ and point group *mm*2. The lattice parameters are *a* = 12.974, *b* = 6.494 and *c* = 10.691 Å, the *c* axis being the direction of the spontaneous polarization.^[29,30] The crystal structure may be described as a network of distorted TiO₆ octahedra forming helical chains along the *c* direction. The Ti octahedra are linked by PO₄ tetrahedra along the *a* direction and along the *a-c* diagonal. The three-dimensional framework has large channels in which two nonequivalent Rb⁺ ions (eightfold and ninefold coordinated) are accommodated, weakly bounded to the octahedra and tetrahedra groups. Figure 2(e) shows the projection of the crystal structure on the polar surface, which may act as platform for the silver deposition, preferentially into a cubic shape. There, the unit cell has been represented with dashed lines. The projection shows a multi-square-like grid atomic arrangement of slightly distorted square units, formed by oxygen or/and rubidium ions at the corners and centers, which can fit the lattice parameter of the metallic fcc silver structure, 4.086 Å. Two differently oriented solid squares with side lengths corresponding to the Ag lattice constant are superimposed on the picture of the polar face to illustrate the suitability of the RTP lattice for an epitaxial deposition of [100] oriented silver nanostructures with cubic morphology. The dominant orientation experimentally obtained for the nanocubes (0° with respect to the *b* axis) coincides with the *a* and *b* crystallographic directions of the RTP structure. Other preferential directions (±40° with respect to *b* axis, see Figure 2d) are close to the diagonal of the *a-b* plane. The distortion of the TiO₆ octahedra typical of KTP family polar structures,^[31] which may vary with the partial substitution of rubidium by silver, together with the mismatch between the atomic positions at the RTP polar surface and the Ag (100) surface could justify the observed disorientation. A deeper analysis is needed to confirm the viability of the suggested epitaxial growth as well as to determine the possible Ag adsorption sites on the RTP substrate.

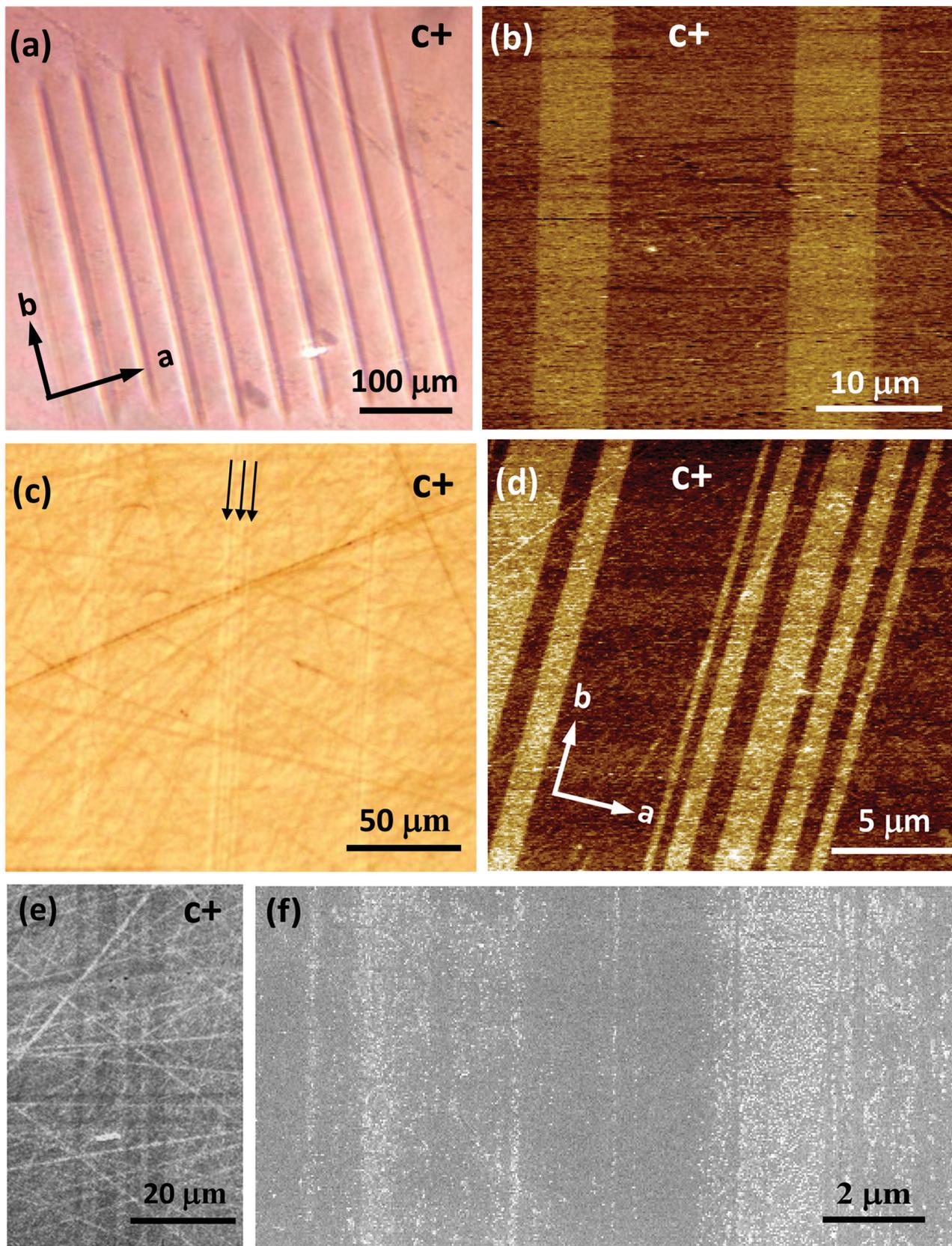


Figure 1. (a) DIC micrograph and (b) PFM image of two ferroelectric domain patterns obtained by DEBW in RTP. The inverted domains are 10 μm width separated 30 μm (a) and 5 μm width separated 15 μm (b). (c) DIC micrograph and (d) PFM image showing the domain sub-structure appearing in the ferroelectric pattern after the silver photo-deposition. (e) and (f) SEM images showing the domain-selective deposition of silver nanostructures on the c^+ surface of RTP.

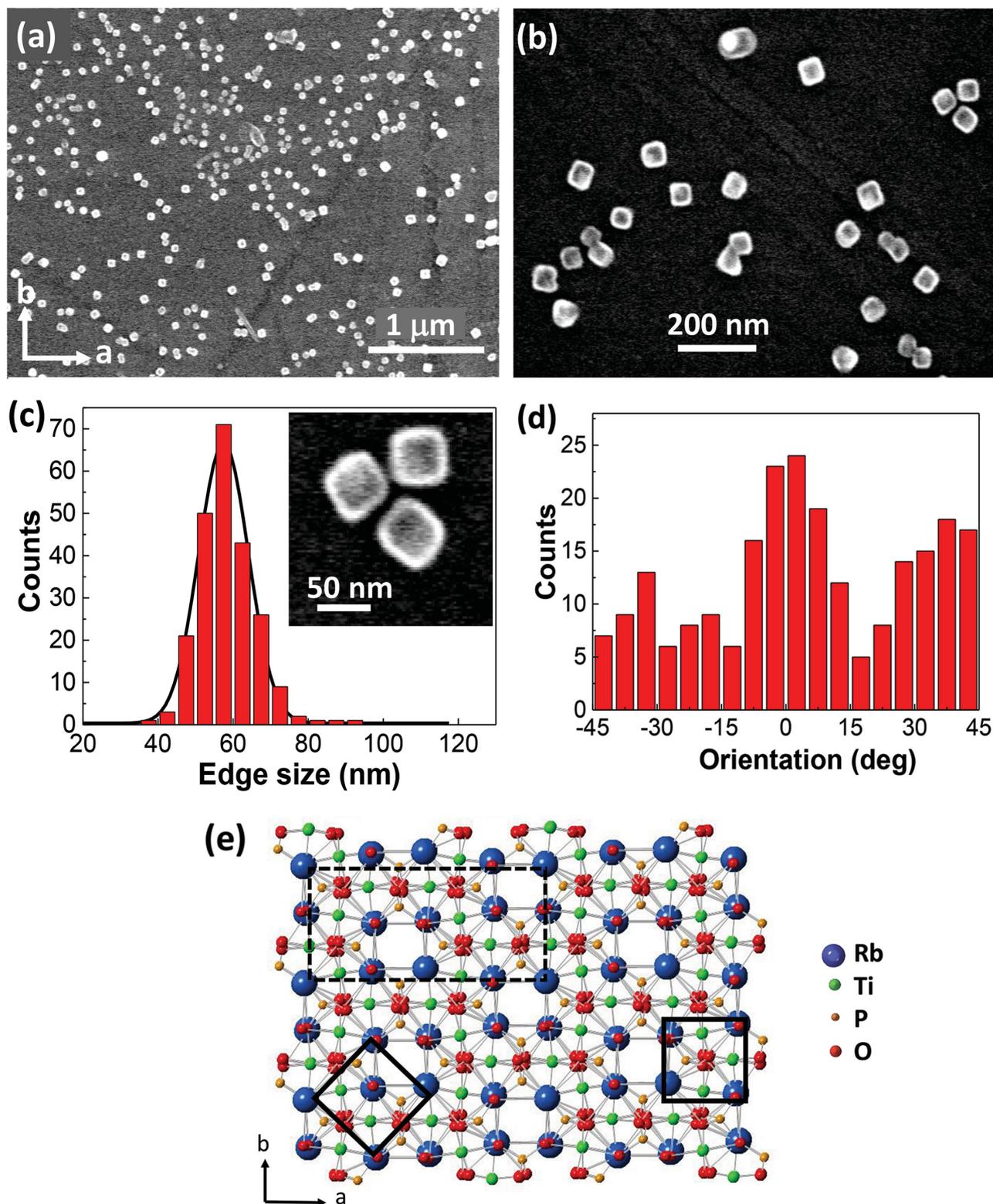


Figure 2. (a) and (b) SEM images of silver nanocubes photochemically deposited on the c^+ surface of RTP. The obtained nanocubes show preferential orientations with respect to the b axis. (c) Histogram and Gaussian distribution of the edge sizes of the nanocubes showing an average value of 57 ± 6 nm. The inset corresponds to a detailed SEM image showing 3 nanocubes with an edge size of around 50 nm. (d) Orientation distribution corresponding to 250 cubes. Three preferential orientations corresponding to crystal directions at 0° and around $\pm 40^\circ$ with respect to the b axis are observed. (e) Projection of the RTP crystal structure on the polar surface. The unit cell of RTP is marked in dashed lines. The solid black squares represent the (100) sides of the silver unit cell oriented at 0° and 45° with respect to the RTP crystal axis.

Once the selective deposition of Ag metallic nanocubes on the alternate ferroelectric domain structures on RTP is demonstrated, their role to enhance second harmonic generation (SHG) in the blue spectral region is evaluated. An optical characterization of the nonlinear response was carried out by using a confocal microscope. In our experiments, the fundamental laser beam, tuned in the near-infrared region at ~ 840 nm, was launched along the *c* polar axis and the backscattered SHG blue light at ~ 420 nm was collected in the same direction. According to the symmetry of the nonlinear tensor,^[32] no SHG from bulk RTP should be observed for an incident beam along the *c* direction (*z* axis of the dielectric tensor). However, our experimental configuration allows the analysis of the far-field second harmonic emitted light that can be generated by the presence of nanoscale interfaces, in particular, domain wall surfaces. Therefore, the plasmonic effect of the silver nanocubes on the SHG from domain wall surfaces can be analyzed by comparing the performance before and after the silver deposition. Figure 3(a) (top) shows a 3D map of the integrated SHG response from the crystal surface of our periodically poled RTP crystal before

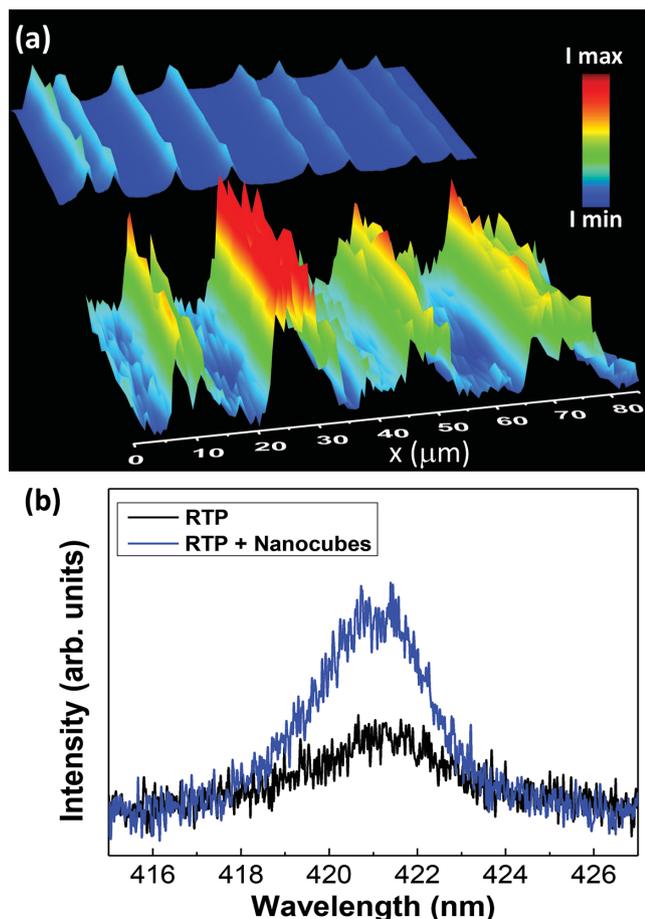


Figure 3. (a) Spatial distribution of the integrated blue SHG at the domain wall surfaces in a periodically poled RTP with a period of around $20 \mu\text{m}$ before (top) and after (down) photo-deposition of silver nanocubes. The effect of the silver photo-deposition produces an increment in the number of domain walls as well as an intensification of the generated blue SHG from each wall. (b) SHG spectra from the surface of a single domain wall before and after the silver nanocubes deposition.

the metallic deposition. As observed, SHG occurs mainly at domain walls following the pattern of the inverted ferroelectric domain structure fabricated by DEBW. The observation of SHG from the domain walls is associated with changes in the nonlinear properties around the domain boundaries which impose interface selection rules breaking those of the bulk crystal structure.^[33,34]

The spatial map at the bottom of Figure 3(a) shows the integrated SHG response arising from the surface of the hybrid metal-ferroelectric heterostructure. A much more intense SHG response is obtained due to the presence of the silver nanocubes. The obtained SHG profile displays a modulation showing the effect of the aforementioned ferroelectric domain sub-structure appearing during the photochemical reduction process at the inverted regions. At these regions the density of domain boundaries separating positive and negative surfaces is higher resulting in a remarkable intensification of the SHG when the silver nanocubes are selectively grown on the alternating polar sub-structures. The generated blue SHG spectra at a single domain wall recorded before and after the deposition of the silver nanocubes are displayed in Figure 3(b). As observed, the SHG signal is increased by a factor of ~ 3 . The intensification effect can be related to resonances between the LSP modes of the metallic nanocubes and the nonlinear optical response of the RTP crystal. In fact, the fundamental beam was tuned so that the SH emission matches the region of the LSP resonance of 50 nm silver nanocubes which is centered at around 450 nm *i.e.*, the blue spectral region.^[13]

To further optimize the behavior of the system different configurations of metal nanoparticles are proposed. For instance, alternative configurations formed by aggregates of nanocubes, with absorption in the near infrared region (at around 800 nm)^[35,36] could produce an intensification of the field intensity of the fundamental beam and therefore, a much greater enhancement of the SHG due to the two photon character of the nonlinear process. Such configurations could be obtained, for instance, by increasing the illumination time and/or the solution concentration.

In conclusion, for the first time the fabrication of alternate domain structures in a millimeter-thick RTP crystal by direct electron beam writing has been demonstrated. Afterwards, silver nanoparticles are selectively photo-deposited mainly on the positive ferroelectric domain surfaces. It is shown that silver directly forms regular nanocubes with an edge length of 57 ± 6 nm on the polar RTP surface without further processing. The multi-square symmetry of the RTP surface plus the fact that nanocubes preferentially orient along certain crystal orientations suggest epitaxial growth of silver into well-shaped fcc cubes. The excitation of local surface plasmons of the silver nanocubes, resonant with the quadratic nonlinear signal, leads to clear magnification of the SHG in the blue spectral region, which is of technological interest. An intensification by a factor of 3 is obtained, which is susceptible to be further improved by optimized nanoparticle distribution. Our novel approach constitutes a proof-of-principle for low-cost nanoplasmonics using specific ferroelectric surfaces and offers a suitable alternative to the usual colloidal routes for fabrication of targeted metal nanoparticles, which even might allow the manufacture of scalable metamaterials. Epitaxial growth may provide a crucial

advantage for selective orientation of the nanocubes, and for their subsequent self-assembly into superstructures in which the ferroelectric surface acts as template.

Experimental Section

RTP single crystals were grown through the top-seeded solution growth (TSSG) method from high temperature. Solutions with a composition $\text{Rb}_2\text{O-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-WO}_3 = 42.24\text{-}16.80\text{-}18.96\text{-}20.00$ mol% were prepared from Rb_2CO_3 , TiO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and WO_3 precursors in 125 cm³ cylindrical Pt crucibles. WO_3 was added to the solutions to reduce their viscosity and to facilitate the growth process. A c-oriented crystal seed, located on the surface of the solution and on the axis of the Pt crucible, was used for the growth of RTP crystals. The crystal seed was rotated at an angular speed of 45 rpm to favor the homogenization of the solution of growth, and avoid the formation of flux inclusions in the crystals. The a crystallographic direction of the seed was always placed in the radial direction of the rotation movement. Further details on the crystal growth procedure can be found in reference.^[37] The crystallographic orientation of the samples was controlled during the preparation process and confirmed by X-ray diffraction. For the experiments 3,8 mm × 11,7 mm × 1,3 mm (x, y, z) samples were prepared by slicing and polishing the single crystals obtained where x, y and z correspond to the crystallographic axis a, b and c axes, respectively.

Prior to the deposition of Ag nanoparticles, periodically poled patterns with positive and negative domains with 180° domain boundaries were fabricated by direct electron beam writing. The electron beam from a scanning electron microscope was focused on the c- surface of the RTP crystals. The procedure was performed by means of a Phillips XL30 Schottky field emission gun electron microscope driven by an Elphy Raith nanolithography software. Details can be found elsewhere.^[22] The main irradiation parameters were: an acceleration voltage of 15 kV and a beam current of ~450 pA. The charge density was in the range 50 μC/cm² to 1000 μC/cm². In all the cases, ferroelectric domain inversion was achieved while maintaining the crystal quality. That is, the charge doses used to reverse the spontaneous polarization did not affect the inherent ferroelectric features of the material, which includes the spontaneous polarization value and therefore the surface charge of the crystals. The periodicity of the alternate polar structures varied from 5 to 50 μm and the width of the inverted domain ranged from 5 to 20 μm. The inverted domains were directed along the c polar axis of the crystal and crossed the whole thickness of the sample (1.3 mm). The electric characterization of the ferroelectric domain patterns was performed by means of piezo-response force microscopy (PFM), using an AFM Park Systems XE-100 provided with an electrostatic force microscopy module.

The photoinduced silver deposition process was carried out by illuminating the surface of the c-cut RTP crystal with a mercury lamp (main line at 253.6 nm), while the crystal was immersed in a 0.01 M AgNO_3 solution without any additional surfactant nor capping agents. The emission power of the lamp was 5400 μWcm⁻² at a distance of 2 cm. The illumination time was 2 min. SEM analysis by using a Philips XL30 Schottky field emission gun electron microscope supports the size and shape of the silver nanocubes, including the height. The experimental limitations of tilted SEM images together with the low density of silver nanocubes in our system prevent to perform any statistics on the height variation.

Far-field SHG experiments were performed in a laser scanning confocal microscope. A femtosecond Ti:sapphire laser (3900S Tsunami Spectra Physics) tuned at 840 nm was used as a fundamental beam. The laser was focused onto the sample by a microscope objective (50x magnification). Backscattered SHG light at around 420 nm was collected with this same objective. The samples were placed on a two-axis XY motorized stage in order to register a map of the SHG radiation from the periodically poled RTP crystals. The spatial resolution of the stage was 0.1 μm.

Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish Government under projects MAT2010-17443, MAT2011-29255-C02-02 and MAT2013-43301-R, Comunidad de Madrid under grant S2009/1756 and Generalitat de Catalunya under project 2009SGR235

Received: April 9, 2014

Revised: July 9, 2014

Published online: August 14, 2014

- [1] W. L. Barnes, A. Dereux, T. W. Ebbesen, *Nature* **2003**, 424, 824.
- [2] E. Hutter, J. H. Fendler, *Adv. Mat.* **2004**, 16, 1685–1706.
- [3] A. D. McFarland, R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1057.
- [4] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, A. A. Requicha, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 229–232.
- [5] M. W. Knight, H. Sobhani, P. Nordlander, N. J. Halas, *Science* **2011**, 332, 702.
- [6] H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* **2010**, 9, 205.
- [7] M. A. Noginov, G. Zhu, A. M. Belgrave, R. Bakker, V. M. Shalaev, E. E. Narimanov, S. Stout, E. Herz, T. Suteewong, U. Wiesner, *Nature* **2009**, 460, 1110.
- [8] O. Hess, J. B. Pendry, S. A. Maier, R. F. Oulton, J. M. Hamm, K. L. Tsakmakidis, *Nat. Mater.* **2012**, 11, 573.
- [9] L. Novotny, N. van Hulst, *Nat. Photonics* **2011**, 5, 83.
- [10] H. Wang, Y. P. Wu, B. Lassiter, C. L. Nehl, J. H. Hafner, P. Nordlander, N. J. Halas, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2006**, 103, 10856.
- [11] E. Carbo-Argibay, B. Rodriguez-Gonzalez, J. Pacifico, I. Pastoriza-Santos, J. Perez-Juste, L. M. Liz-Marzan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 8983.
- [12] M. Grzelczak, L. M. Liz-Marzan, *Langmuir* **2013**, 29, 4652.
- [13] L. J. Sherry, S. H. Chang, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, B. J. Wiley, Y. N. Xia, *Nano Lett.* **2005**, 5, 2034.
- [14] A. Moreau, C. Ciraci, J. J. Mock, R. T. Hill, Q. Wang, B. J. Wiley, A. Chilkoti, D. R. Smith, *Nature* **2012**, 492, 86.
- [15] L. M. Liz-Marzan, *Langmuir* **2006**, 22, 32.
- [16] V. Gopalan, K. L. Schepler, V. Dierolf, I. Biaggio, in *The Handbook of Photonics*, 2nd Edition (Eds: J. Ballato, M. C. Gupta), CRC Press, Boca Raton, FL **2006**, Ch. 6.
- [17] S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. J. Lei, Z. H. Hu, R. Shao, J. H. Ferris, *Adv. Mat.* **2004**, 16, 795.
- [18] Y. Sun, R. J. Nemanich, *J. Appl. Phys.* **2011**, 109, 104302.
- [19] H. Karlsson, F. Laurell, L. K. Cheng, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 1519.
- [20] Y. Guillian, B. Menaert, J. P. Feve, P. Segonds, J. Douady, B. Boulanger, O. Pacaud, *Opt. Mater.* **2003**, 22, 155.
- [21] C. Canalias, J. Hirohashi, V. Pasiskevicius, F. Laurell, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 124105.
- [22] L. Mateos, L. E. Bausa, M. O. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 102, 042910.
- [23] L. Mateos, M. O. Ramirez, I. Carrasco, P. Molina, J. F. Galisteo-López, E. G. Villora, C. de las Heras, K. Shimamura, C. Lopez, L. E. Bausá, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 1509.
- [24] G. Rosenman, P. Urenski, A. Agronin, A. Arie, Y. Rosenwaks, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 3934.
- [25] E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O. Ramirez, L. E. Bausa, *Adv. Mat.* **2013**, 25, 910.
- [26] A. Zukauskas, V. Pasiskevicius, C. Canalias, *Appl. Phys. Lett.* **2013**, 103, 252905.
- [27] S.V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. Lei, Z. Hu, J. H. Ferris, *Nano Lett.* **2002**, 2, 589.
- [28] J. N. Hanson, B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, A. Gruverman, *Nanotechnology* **2006**, 17, 4946.
- [29] I. Tordjman, R. Masse, J. C. Guitel, *Z. Kristallogr.* **1974**, 139, 103.

- [30] J. D. Bierlein, H. Vanherzeele, *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Phys.* **1989**, 6, 622.
- [31] J. D. Bierlein, F. Ahmed, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, 51, 1322.
- [32] M. V. Pack, D. J. Armstrong, A. V. Smith, *Appl. Opt.* **2004**, 43, 3319.
- [33] S. I. Bozhevolnyi, J. M. Hvam, K. Pedersen, F. Laurell, H. Karlsson, T. Skettrup, M. Belmonte, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, 73, 1814.
- [34] A. Fragemann, V. Pasiskevicius, F. Laurell, *Appl. Phys. Lett.* **2004**, 85, 375.
- [35] V. Bastys, I. Pastoriza-Santos, B. Rodriguez-Gonzalez, R. Vaisnoras, L. M. Liz-Marzan, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, 16, 766.
- [36] B. Gao, G. Arya, A. R. Tao, *Nat. Nanotech.* **2012**, 7, 433.
- [37] J. J. Carvajal, R. Sole, J. Gavaldà, J. Massons, M. Aguiló, F. Diaz, *Crystal Growth & Design* **2001**, 1, 479.
-

Artículo 2

Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO_4 crystals by aggregates of silver nanostructures

Laura Sánchez-García, Christos Tserkezis, Mariola O Ramírez, Pablo Molina, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Javier Aizpurua, Luisa E. Bausá

Optics Express **2016**, *24*, 8491-8500.

Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures

Laura Sánchez-García,^{1,*} Christos Tserkezis,^{2,3} Mariola O Ramírez,¹ Pablo Molina,¹ Joan J. Carvajal,⁴ Magdalena Aguiló,⁴ Francesc Díaz,⁴ Javier Aizpurua,² and Luisa E. Bausá¹

¹Departamento Física de Materiales and Instituto Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid 28049, Spain

²Center for Materials Physics (CSIC-UPV/EHU) and Donostia International Physics Center (DIPC), Paseo Manuel Lardizabal 5, Donostia-San Sebastián 20018, Spain

³Technical University of Denmark, Department of Photonics Engineering, Ørsted Plads, Building 343, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

⁴Física i Cristal·lografia de Materials i Nanomaterials (FiCMA-FiCNA) and EMaS, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona 43005, Spain

*laura.sanchezgarcia@uam.es

Abstract: We demonstrate a 60-fold enhancement of the second harmonic generation (SHG) response at the nanoscale in a hybrid metal-dielectric system. By using complex silver nanostructures photochemically deposited on the polar surface of a ferroelectric crystal, we tune the plasmonic resonances from the visible to the near-infrared (NIR) spectral region, matching either the SH or the fundamental frequency. In both cases the SHG signal at the metal-dielectric interface is enhanced, although with substantially different enhancement values: around 5 times when the plasmonic resonance is at the SH frequency or up to 60 times when it matches the fundamental NIR radiation. The results are consistent with the more spatially-extended near-field response of complex metallic nanostructures and can be well explained by taking into account the quadratic character of the SHG process. The work points out the potential of aggregates of silver nanostructures for enhancing optical nonlinearities at the nanoscale and provides an alternative approach for the development of nanometric nonlinear photonic devices in a scalable way.

©2016 Optical Society of America

OCIS codes: (160.2260) Ferroelectrics; (160.4236) Nanomaterials; (160.4330) Nonlinear optical materials; (190.2620) Harmonic generation and mixing; (190.4350) Nonlinear optics at surfaces; (250.5403) Plasmonics.

References and links

1. J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, and P. S. Pershan, "Interactions between light waves in a nonlinear dielectric," *Phys. Rev.* **127**(6), 1918–1939 (1962).
2. P. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, and G. Weinreich, "Generation of optical harmonics," *Phys. Rev. Lett.* **7**(4), 118–120 (1961).
3. P. Ferraro, S. Grilli, and P. De Natale, *Ferroelectric Crystals for Photonic Applications*, 2nd ed. (Springer, 2013).
4. B. Chen, M. Ren, R. Liu, C. Zhang, Y. Sheng, B. Ma, and Z. Li, "Simultaneous broadband generation of second and third harmonics from chirped nonlinear photonic crystals," *Light Sci. Appl.* **3**(7), e189 (2014).
5. A. Arie and N. Voloch, "Periodic, quasi-periodic, and random quadratic nonlinear photonic crystals," *Laser Photonics Rev.* **4**(3), 355–373 (2010).
6. H. Y. Leng, X. Q. Yu, Y. X. Gong, P. Xu, Z. D. Xie, H. Jin, C. Zhang, and S. N. Zhu, "On-chip steering of entangled photons in nonlinear photonic crystals," *Nat. Commun.* **2**(8), 429–434 (2011).
7. L. Mateos, P. Molina, J. Galisteo, C. López, L. E. Bausá, and M. O. Ramírez, "Simultaneous generation of second to fifth harmonic conical beams in a two dimensional nonlinear photonic crystal," *Opt. Express* **20**(28), 29940–29948 (2012).

8. W. Cai, A. P. Vasudev, and M. L. Brongersma, "Electrically controlled nonlinear generation of light with plasmonics," *Science* **333**(6050), 1720–1723 (2011).
9. H. Aouani, M. Rahmani, M. Navarro-Cía, and S. A. Maier, "Third-harmonic-upconversion enhancement from a single semiconductor nanoparticle coupled to a plasmonic antenna," *Nat. Nanotechnol.* **9**(4), 290–294 (2014).
10. N. Kauranen and A. V. Zayats, "Nonlinear plasmonics," *Nat. Photonics* **6**(11), 737–748 (2012).
11. D. Lehr, J. Reinhold, I. Thiele, H. Hartung, K. Dietrich, C. Menzel, T. Pertsch, E. B. Kley, and A. Tünnermann, "Enhancing second harmonic generation in gold nanoring resonators filled with lithium niobate," *Nano Lett.* **15**(2), 1025–1030 (2015).
12. E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O. Ramírez, and L. E. Bausá, "Spontaneous emission and nonlinear response enhancement by silver nanoparticles in a Nd³⁺-doped periodically poled LiNbO₃ laser crystal," *Adv. Mater.* **25**(6), 910–915 (2013).
13. D. Bar-Lev and J. Scheuer, "Efficient second harmonic generation using nonlinear substrates patterned by nano-antenna arrays," *Opt. Express* **21**(24), 29165–29178 (2013).
14. L. Sánchez-García, M. O. Ramírez, P. Molina, F. Gallego-Gómez, L. Mateos, E. Yraola, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, C. de Las Heras, and L. E. Bausá, "Blue SHG enhancement by silver nanocubes photochemically prepared on a RbTiOPO₄ ferroelectric crystal," *Adv. Mater.* **26**(37), 6447–6453 (2014).
15. M. V. Pack, D. J. Armstrong, and A. V. Smith, "Measurement of the $\chi^{(2)}$ tensors of KTiOPO₄, KTiOAsO₄, RbTiOPO₄, and RbTiOAsO₄ crystals," *Appl. Opt.* **43**(16), 3319–3323 (2004).
16. S. I. Bozhevolnyi, J. M. Hvam, K. Pedersen, F. Laurell, H. Karlsson, T. Skettrup, and M. Belmonte, "Second-harmonic imaging of ferroelectric domain walls," *Appl. Phys. Lett.* **73**(13), 1814–1816 (1998).
17. J. J. Carvajal, V. Nikolov, R. Solé, J. Gavaldà, J. Massons, M. Aguiló, and F. Díaz, "Crystallization region, crystal growth, and characterization of Rubidium Titanyl Phosphate codoped with Niobium and lanthanide ions," *Chem. Mater.* **14**(7), 3136–3142 (2002).
18. L. Mateos, L. E. Bausá, and M. O. Ramírez, "Two dimensional ferroelectric domain patterns in Yb³⁺ optically active LiNbO₃ fabricated by direct electron beam writing," *Appl. Phys. Lett.* **102**(4), 042910 (2013).
19. S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. J. Lei, Z. H. Hu, R. J. Shao, and H. Ferris, "Ferroelectric lithography of multicomponent nanostructures," *Adv. Mater.* **16**(910), 795–799 (2004).
20. E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic Press, 2002).
21. Y. Guillian, B. Menaert, J. P. Feve, P. Segonds, J. Douady, B. Boulanger, and O. Picaud, "Crystal growth and refined Sellmeier equations over the complete transparency range of RbTiOPO₄," *Opt. Mater.* **22**(2), 155–162 (2003).
22. C. L. Mueller, M. A. Arain, G. Ciani, R. T. DeRosa, A. Effler, D. Feldbaum, V. V. Frolov, P. Fulda, J. Gleason, M. Heintze, K. Kawabe, E. J. King, K. Kokeyama, W. Z. Korth, R. M. Martin, A. Mullavey, J. Peold, V. Quetschke, D. H. Reitze, D. B. Tanner, C. Vorvick, L. F. Williams, and G. Mueller, "The advanced LIGO input optics," *Rev. Sci. Instrum.* **87**(1), 014502 (2016).
23. L. Deyra, X. Délen, G. Mennerat, P. Villeval, F. Balembos, and P. Georges, "Second harmonic generation at 515 nm in RTP with temperature insensitive and non-critical phase matching," in *Advanced Solid-State Lasers Congress*, G. Huber and P. Moulton, eds. OSA Technical Digest (online) (Optical Society of America, 2013), paper AM4A.39.
24. L. K. Cheng, L. T. Cheng, J. Galperin, P. A. M. Hotsenpiller, and J. D. Bierlein, "Crystal growth and characterization of KTiOPO₄ and isomorphs from the self-fluxes," *J. Cryst. Growth* **137**(1–2), 107–115 (1994).
25. F. R. Wagner, A. Hildenbrand, J. Y. Natoli, M. Commandré, F. Théodore, and H. Albrecht, "Laser damage resistance of RbTiOPO₄: evidence of polarization dependent anisotropy," *Opt. Express* **15**(21), 13849–13857 (2007).
26. H. Karlsson, F. Laurell, and L. K. Cheng, "Periodic poling of RbTiOPO₄ for quasi-phase matched blue light generation," *Appl. Phys. Lett.* **74**(11), 1519–1521 (1999).
27. J. N. Hanson, B. J. Rodriguez, R. J. Nemanich, and A. Gruverman, "Fabrication of metallic nanowires on a ferroelectric template via photochemical reaction," *Nanotechnology* **17**(19), 4946–4949 (2006).
28. E. Yraola, L. Sánchez-García, C. Tserkezis, P. Molina, M. O. Ramírez, J. L. Plaza, J. Aizpurua, and L. E. Bausá, "Controlling solid state gain media by deposition of silver nanoparticles: from thermally- quenched to plasmon-enhanced Nd³⁺ luminescence," *Opt. Express* **23**(12), 15670–15679 (2015).
29. A. A. Earp and G. B. Smith, "Evolution of plasmonic response in growing silver thin films with pre-percolation non-local conduction and emittance drop," *J. Phys. D Appl. Phys.* **44**(25), 255102 (2011).
30. A. I. Maarouf and D. S. Sutherland, "Optimum plasmon hybridization at percolation threshold of thin film near metallic surfaces," *J. Phys. D Appl. Phys.* **43**(40), 405301 (2010).
31. S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, 2007).
32. B. Metzger, L. Gui, J. Fuchs, D. Floess, M. Hentschel, and H. Giessen, "Strong enhancement of second harmonic emission by plasmonic resonances at the second harmonic wavelength," *Nano Lett.* **15**(6), 3917–3922 (2015).

1. Introduction

Nonlinear dielectrics play a key role in modern photonics since they constitute important building blocks in a variety of applications for the efficient control of light. One of the most widely exploited nonlinear phenomena is second harmonic generation (SHG) in which two

photons of frequency ω are converted into a single photon of frequency 2ω through the creation of a nonlinear polarization. This process is commonly used to convert near-infrared (NIR) radiation into visible light [1,2], usually via the second order susceptibility tensor, $\chi^{(2)}$, of a non-centrosymmetric crystal. Among nonlinear crystals, ferroelectrics have shown a good performance as frequency converters since their symmetry breaking in the ferroelectric phase, together with the possibility of shaping ferroelectric domain structures, allows for a large variety of quadratic nonlinear processes [3–7].

Most of the currently employed frequency-conversion devices are based on birefringent and quasi-phase matching processes. In both cases, the frequency conversion efficiency depends on the device length, and therefore relatively large systems are needed, contrary to the current miniaturization requirements in nanophotonics. An alternative route towards improving the efficiency of frequency conversion phenomena in nanoscale dimensions can be provided by combining nonlinear dielectrics with different materials in hybrid architectures [8–13]. In particular, new light sources can be designed by associating nonlinear dielectrics with metallic nanostructures supporting localized surface plasmon resonances (LSPs) able to strongly confine and enhance the electric fields involved in the nonlinear process. By these means, the inherently weak $\chi^{(2)}$ -based frequency conversion phenomena at nanoscale dimensions can take advantage of the extraordinary properties of LSPs to enhance and confine the fundamental electric field at the metal/dielectric interface due to the quadratic character of the nonlinear process on the local fields.

Recently, some of the authors demonstrated the formation of nearly monodisperse Ag nanocubes on the polar surface of the RbTiOPO₄ (RTP) ferroelectric crystal by a simple photochemical procedure. The plasmonic modes of the obtained nanocubes were used to enhance the performance of the NIR to visible frequency conversion in the blue spectral region by a factor of around 3 with respect to that obtained from bare RTP [14]. Here we proceed a step further to show that the SHG response of RTP can be enhanced by a factor of around 60 by means of aggregates of silver nanostructures deposited on its polar surface. Specifically, by using different types of Ag nanostructures we show the possibility to tune the plasmonic resonances from the visible to the NIR region to match either the SHG from the RTP crystal in the blue part of the visible spectrum or the NIR fundamental radiation. Consequently, two regimes of enhancement are observed: a low (3-5 times) enhancement obtained when the plasmon resonance shows a maximum at the blue spectral region coinciding with the SHG emission of the nonlinear crystal, and a high enhancement regime (~60 times) achieved when the plasmon resonance matches the fundamental incident radiation in the NIR region. The high intensification factor in the latter case is in agreement with the nonlinear nature of the frequency conversion process, which involves the participation of two fundamental photons to generate a more energetic one with twice the energy.

Additionally, due to the experimental configuration used in our work and to the symmetry of the $\chi^{(2)}$ quadratic susceptibility tensor of RTP [15], the obtained nonlinear response is spatially restricted to the ferroelectric domain boundaries, which, in fact, act as nanosized SHG sources [16], providing additional spatial control on the process. The obtained results are of particular technological relevance since they open the pathway to new efficient frequency-doubling nano-devices in a scalable and cost-effective implementation.

2. Materials and experimental methods

2.1 Bulk crystal growth

Ferroelectric RTP single crystals were grown by the top-seeded solution growth (TSSG) method from high temperature. Solutions with a composition Rb₂O-TiO₂-P₂O₅-WO₃ = 42.24-16.80-18.96-20.00 mol% were prepared from Rb₂CO₃, TiO₂, NH₄H₂PO₄ and WO₃ precursors in 125 cm³ cylindrical Pt crucibles. WO₃ was added to the solutions to reduce their viscosity and to facilitate the growth process. A *c*-oriented crystal seed, located on the surface of the

solution and on the axis of the Pt crucible, was used for the growth of RTP crystals. The crystal seed was rotated at an angular speed of 45 rpm to favor the homogenization of the solution of growth, and avoid the formation of flux inclusions in the crystals. Further details on the crystal growth procedure can be found elsewhere [17]. For the experiments, 1mm thick plate samples with their main faces perpendicular to the polar axis were cut and polished up to optical grade.

2.2 Domain fabrication

The periodically poled ferroelectric patterns were fabricated by direct electron beam writing by means of a Phillips XL30 Schottky field emission gun electron microscope driven by an Elphy Raith nanolithography software. The electron beam was focused on the c - surface of the RTP crystals. The main experimental parameters used to carry out the inversion process were an acceleration voltage of 15 kV, a beam current of ~ 450 pA and a charge density of $200 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. The periodicity of the alternate polar structures studied was $20 \mu\text{m}$. The inverted domains were directed along the c polar axis of the crystal and crossed the whole thickness of the sample (around 1 mm). Details on the procedure can be found elsewhere [18].

2.3 Ag deposition

The photoinduced silver deposition process was carried out by a method previously developed by Kalinin and associates [19]. The polar surface of the c -cut RTP crystals was illuminated with above-bandgap UV light by means of a mercury lamp with its main line at 253.6 nm and emission power of $5400 \mu\text{W}/\text{cm}^2$, while the crystal was immersed in a 0.01M AgNO_3 solution at room temperature.

2.4 Optical measurements

Extinction spectra were obtained in transmission mode by means of a double beam Lambda 1050 Perkin Elmer spectrophotometer. The extinction spectra of the Ag nanostructures were obtained by subtracting the bare RTP absorption spectrum (which is transparent from 370 to 1000 nm) from those corresponding to the hybrid RTP-Ag nanostructures systems.

Far-field SHG experiments were performed in a laser scanning confocal microscope. A femtosecond Ti:sapphire laser (3900S Tsunami Spectra Physics) tuned at 840 nm was used as a fundamental beam. The laser beam, polarized perpendicular to the domain walls, was focused onto the RTP surface by a 50x microscope objective. The SHG response at 420 nm was collected in backscattering geometry with the same objective and detected by means of a spectrometer and a cooled CCD detector. The samples were placed on a two-axis XY motorized stage in order to register a map of the SHG radiation from the periodically poled RTP crystals. The spatial resolution of the stage was $0.3 \mu\text{m}$.

2.5 Numerical simulations

The near-field distribution around the Ag nanostructures, as well as their spectral response, was obtained by solving Maxwell's equations in time domain with perfectly matched layers (PML). A commercial finite-difference-time domain (FDTD) software (Lumerical Solution) was used for the calculations. The computational domain was discretized using grid spacing of 0.5 nm for type A NPs and 0.8 nm for type B. The dielectric function of Ag was obtained by fitting the experimental data from Palik [20]. The refractive index of the RTP substrate was fixed at $n = 1.8$, according to reference [21].

3. Results and discussion

In this work, periodically poled RTP samples, with their main faces perpendicular to the ferroelectric polar c axis, were used as nonlinear substrates. RTP is a relevant electro-optic and nonlinear crystal [22,23]. It shows a high ability to grow in large single-domain crystals [24], and a very high optical damage threshold [25]. Furthermore, it shows relatively high

nonlinear coefficients useful for efficient quadratic frequency conversion in the blue range of the electromagnetic spectrum [26].

The deposition of Ag structures on the RTP polar surfaces was carried out following a low-cost photodeposition procedure by illuminating with UV light the polar surface of the periodically poled RTP samples immersed in an AgNO_3 solution at room temperature (see Experimental).

For an illumination time of 2 min, direct formation of silver nanocubes was observed. Figure 1(a) shows a scanning electron microscopy (SEM) image of the resultant nanocubes, which are characterized by an average edge length of around 60 nm and a low size dispersion (around 10%). As previously discussed [14], the well-defined cubic shape and the presence of preferential orientations of the nanocubes suggest the possibility of epitaxial growth related to the crystal structure of the RTP polar surface.

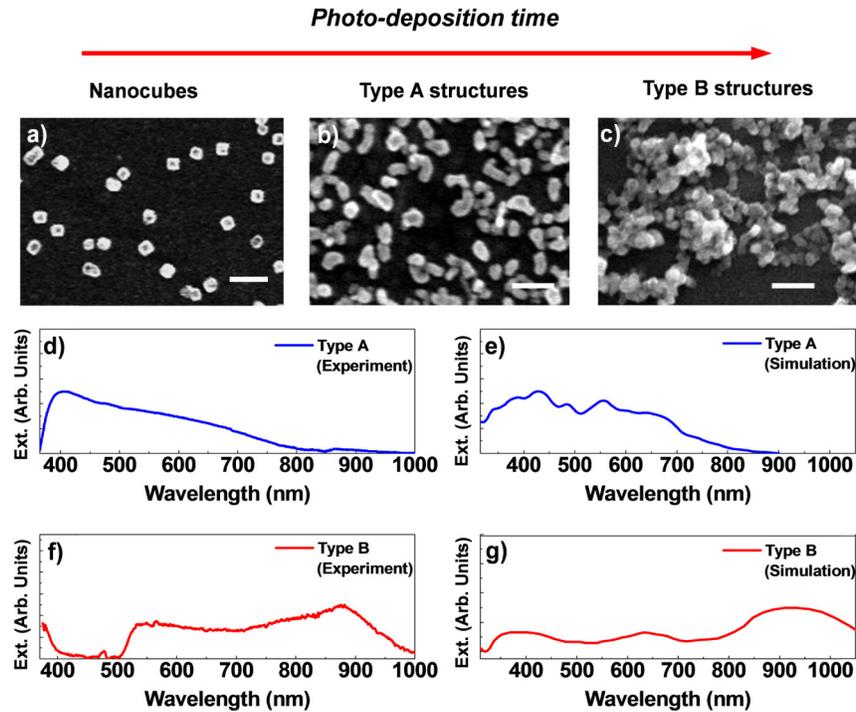


Fig. 1. SEM images of Ag nanostructures obtained on the polar surface of RTP after different photodeposition times. (a) Ag nanocubes (time < 2 min), (b) elongated prism-like shaped Ag nanoparticles (type A structures) (time 4-8 min) and (c) large Ag aggregates (type B structures) (times \geq 8 min). The scale bars corresponds to 200 nm. (d) Experimental and (e) simulated far field extinction spectra for type A structures. (f) Experimental and (g) simulated far field extinction spectra for type B structures.

Different Ag nanostructures were obtained on the domain surfaces of RTP varying the illumination time. The rest of parameters (AgNO_3 concentration, temperature of the substrate, UV flux) were kept constant. Figure 1(b) shows a typical image of the Ag nanostructures obtained for photodeposition times between 4 and 8 minutes. As observed, the deposited structures no longer maintain their cubic shape. Instead, elongated nanoparticles exhibiting nanoprism-shaped structures (hereafter type A structures) are formed. These nanostructures keep the nanocube average width of around \sim 60 nm and show lengths in the range of 80 - 120 nm.

Finally, for photodeposition times of 8 min and longer, large aggregates of Ag nanoparticles connected in a network-like arrangement with total size of several microns were

obtained (hereafter type B structures). The corresponding SEM image is displayed in Fig. 1(c).

The different types of metallic nanostructures were obtained separately in different samples by modifying the photo-deposition conditions. In each sample, the plasmonic structures display a uniform morphology all over the surface, as confirmed by scanning electron microscopy images at different areas of the different samples. Additionally, contrary to what has been previously reported for other systems [27,28], no preferential silver deposition (leading to particular aggregates or alignments of nanoparticles) has been observed on the domain boundary surfaces of RTP.

Figures 1(d) and 1(f) show the experimental optical extinction spectra associated with both type A and type B Ag structures, respectively. As expected, they display different plasmonic responses. In particular, type A nanostructures exhibit a broad response covering a good part of the visible spectrum, with the maximum peaking at around 400 nm, and a long decreasing tail down to ~800 nm [Fig. 1(d)]. The more complex type B structures show a quite different plasmonic response, whose main spectral feature is the emergence of a band near 900 nm [Fig. 1(f)] and the decrease of the response at the blue region. Consequently, by varying the silver photodeposition time, it is possible to obtain different metallic arrangements on the polar surface of RTP, thus tuning their plasmonic response from the blue (type A structures) to the NIR region (type B structures). The spectrum of the isolated Ag nanocubes could not be obtained due to the low fractional coverage of these structures on the RTP substrate.

To get better physical insight into the nature of the plasmonic response, detailed FDTD simulations were performed. For type A, the experimental spectrum is well reproduced by considering randomly oriented Ag nanostructures with morphologies and sizes similar to those displayed in Fig. 1(b). Specifically, the representative nanostructures used in our calculations consisted of 60 nm wide nanoprisms with discrete lengths in the range of 80-120 nm. The simulated spectrum is shown in Fig. 1(e). The extinction peak in the blue part of the spectrum is associated with LSP modes corresponding to charge oscillations along the short axis of the nanoprisms, including those related to the Ag-RTP and Ag-air interfaces. On the other hand, the long wavelength extinction tail originates from plasmonic oscillations along the long axis of the nanoprisms. The multiple discrete peaks are due to the relatively few length steps in the simulations, and should disappear for a continuous size and orientation distribution.

The more complex type B Ag structures were modeled as clusters of Ag nanoparticles assembled into a network-like arrangement with a spatial morphology similar to that experimentally observed in Fig. 1(c). The simulated extinction spectrum is displayed in Fig. 1(g). As observed, it qualitatively reproduces the experimental spectral features [Fig. 1(f)], particularly the band around 850-900 nm. It should be noted that the obtained type B structures present certain similarity with systems showing percolation, in which an abrupt step in the electrical and optical properties takes place when metallic isolated nanostructures connect to form large networks. For those systems, the effect of charge delocalization associated with the growth and link of the isolated metallic nanostructures produces a spectral shift of the plasmonic response from the visible region to the near and mid- IR region governed by delocalized plasmons [29,30].

The effect of the obtained metallic structures on the nonlinear properties of RTP is studied by analyzing the blue SHG radiation at 420 nm (around the maximum of the spectral response of type A structures) obtained when the fundamental radiation is set at 840 nm (in the spectral region of type B structures). For the experiments, the fundamental beam is launched along the *c*-axis of the crystal and focused on the surface of the RTP sample. The SHG radiation is collected in backscattering configuration (see Experimental). The sample is set on a two-axis stage, which allows mapping the SHG intensity on the surface of the sample. As previously mentioned, according to the symmetry of the $\chi^{(2)}$ tensor, no SHG should be observed from

bulk RTP for a fundamental beam propagating parallel to the c-polar direction (z-axis of the nonlinear tensor) [15]. However, the symmetry relaxation at interfaces allows SHG at the ferroelectric domain boundaries, which indeed behave as nanometric nonlinear second harmonic sources [16]. The effect of the different Ag nanostructures on the SHG intensity can be evaluated by comparing the obtained SHG signal before and after the deposition of the Ag structures. Three cases are analyzed: bare RTP, hybrid metal-RTP system with type A silver structures and hybrid metal-RTP system with type B complex aggregates (the effect of the silver nanocubes on the SHG has been the aim of a previous work [14]).

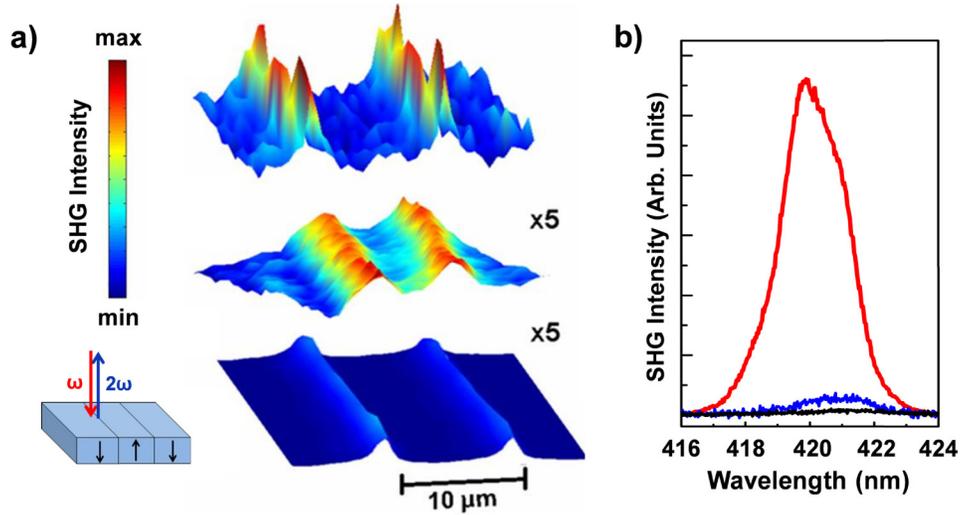


Fig. 2. SHG collected at the domain wall surfaces in backscattering geometry in plasmonic-RTP nonlinear crystals. (a) Schematics of the process and SHG intensity spatial maps of bare periodically poled RTP (bottom), hybrid RTP/type A silver nanostructures (middle) and hybrid RTP/type B complex aggregates (top). For the sake of comparison the SHG intensity corresponding to bare RTP and type A metallic structures have been multiplied by a factor 5. (b) SHG spectra recorded at a single domain wall surface for bare RTP (black), hybrid RTP/type A (blue) and hybrid RTP/type B structures (red).

The spatial maps of the SHG intensity obtained from the RTP surface are depicted in Fig. 2(a). The SHG map at the bottom corresponds to the bare RTP case. As expected, the SHG is produced at the domain boundary surfaces following the ferroelectric domain pattern. After the deposition of metallic nanostructures, the SHG signal becomes more intense and remains localized at the domain walls. This can be seen in the middle and upper maps, which correspond to the SHG response boosted by the presence of type A and type B structures, respectively. Though the silver nanostructures are distributed on the polar surface of RTP, the second harmonic radiation is predominantly generated at the domain walls, so that the contribution of possible nonlinearities associated with the metallic nanostructures can be neglected.

Figure 2(b) shows representative SHG spectra at around 420 nm recorded by focusing the fundamental beam on a single domain wall on the polar surface. The spectrum obtained for bare RTP before Ag deposition (black line) is compared with those obtained when the Ag nanostructures are deposited on the sample. The SHG intensity increases by a factor of around 3 in the presence of type A structures (blue line). On the other hand, in the case of type B complexes (red line) the SHG signal experiences a 60-fold increase.

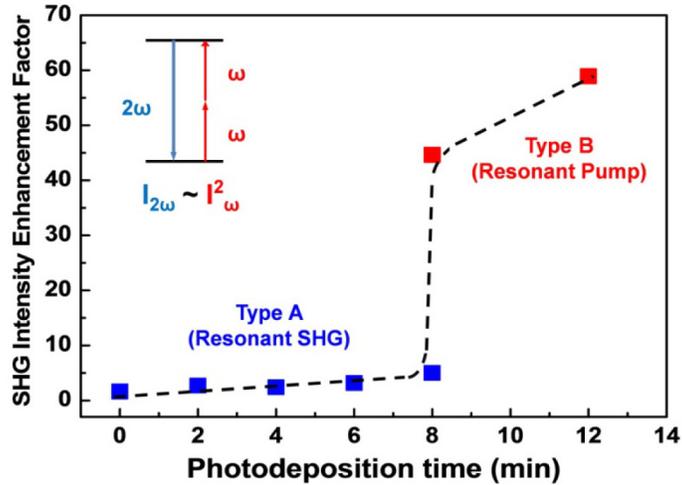


Fig. 3. Experimental SHG intensity enhancement factor as a function of the Ag photodeposition time. The two regimes observed are marked with different colours. The low enhancement regime (blue colour) corresponds to type A nanostructures whose plasmonic response is resonant with the SHG wavelength. The red colour highlights the high enhancement regime, associated with the type B complex aggregates, for which the plasmonic response is resonant with the NIR fundamental radiation. In this case the SHG response is quadratically boosted. The dashed line is a guide for the eye. The inset shows the scheme of levels of the SHG process.

The experimental enhancement factor of the SHG intensity is depicted in Fig. 3 as a function of the Ag photodeposition time, which governs the formation of the different types of Ag structures. The enhancement factor has been defined here as the SHG intensity collected in the presence of Ag structures divided by the intensity obtained from the surfaces of bare RTP. The presence of two different enhancement regimes is clearly revealed by the abrupt step obtained when the photodeposition time increases above 8 min. For shorter times, randomly oriented nanoprisms (type A structures) are formed on the RTP surface and the plasmonic response peaking at the blue range of the spectrum matches well the emitted SHG radiation at 420 nm. This provides a SHG intensification factor in the range of 2 to 5 (blue squares in the figure). For photodeposition times around 8 min and longer, type B Ag structures are formed, with their spectral response matching the fundamental radiation wavelength at 840 nm. In this case, the SHG intensification dramatically increases up to a factor near 60, as depicted by the red squares in Fig. 3.

To analyze the plasmon-enhanced SHG, the near-field distribution around the photodeposited plasmonic nanostructures has been calculated for some representative Ag nanostructures. The results are shown in Fig. 4, where the electric field at the fundamental (840 nm) and SHG wavelength (420 nm) in the proximity of the Ag/RTP interfaces, at 5 nm below the different types of Ag structures, is plotted. To evaluate the plasmon-enhanced SHG response we introduce a phenomenological local field enhancement factor, $g(\omega)$, which accounts for the field enhancement at a frequency ω through $E_{loc}(\omega) = g(\omega) E_{inc}(\omega)$, where $E_{loc}(\omega)$ and $E_{inc}(\omega)$ are the local and incident electric field amplitudes, respectively. Therefore, according to the quadratic dependence of the SHG signal on the fundamental radiation, the enhanced SHG intensity, $I(2\omega)$, can be approximated as $I(2\omega) \sim |g(2\omega)|^2 |g^2(\omega)|^2 I^2(\omega)$ [31,32], where $I(\omega)$ accounts for the fundamental intensity at the RTP surface without Ag structures.

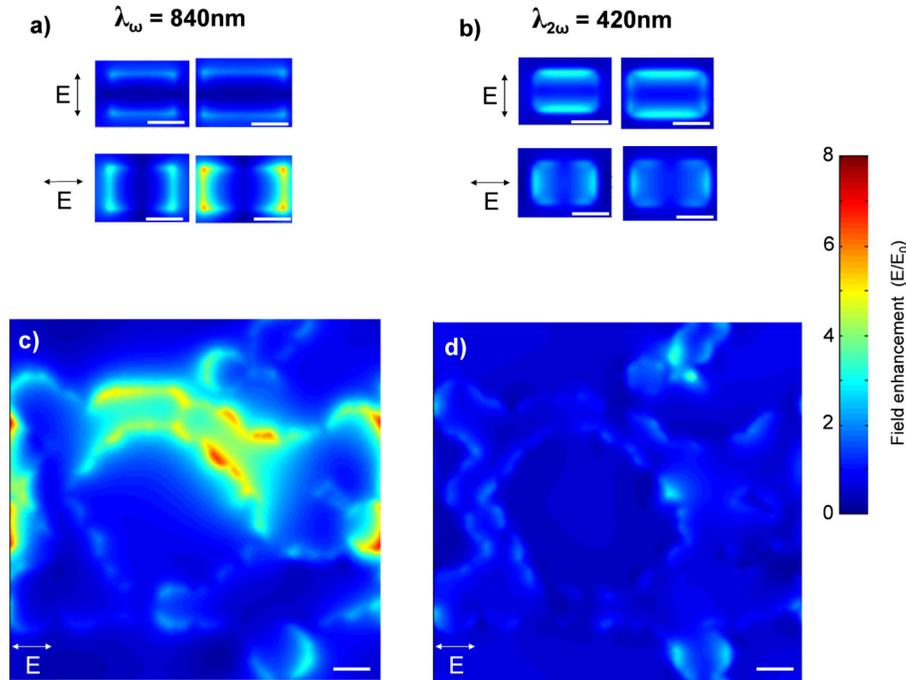


Fig. 4. Calculated near-field intensities for the Ag structures modelled at the fundamental (840 nm) and SH (420 nm) wavelengths 5 nm below the RTP surface. (a) and (b) Electric field enhancement for two representative type A structures corresponding to elongated nanoparticles 80 and 120 nm long (width 60 nm), excited by a plane wave at 840 nm and 420 nm respectively. (c) and (d) Electric field enhancement at the same wavelengths for type B Ag structures. The arrows mark the direction of the incident electric field. In all the panels, the electric field enhancement is depicted with the use of the same colour scale. The scale bar corresponds to 50 nm.

In the case of type A nanostructures, nanoprism-like shaped nanoparticles are distributed with random orientations and a relatively small area coverage on the RTP crystal, producing very small field enhancement at the fundamental frequency. This effect can be easily identified in the near-field distributions displayed in Fig. 4(a), where we show the electric field inside the RTP crystal, at 5 nm below two nanoprisms with different lengths (80 nm, left contours, and 120 nm, right contours), excited at 840 nm by a plane wave polarized along the short or long axis (upper and lower part of Fig. 4(a), respectively). A considerable field enhancement is produced only when long nanoprisms are found on the sample with their long axis parallel to the incident polarization, a situation that occurs only rarely, as observed in Fig. 1(b). This is in agreement with the far-field spectra of Fig. 1(d) where it was shown that the plasmonic response is negligible at the fundamental wavelength (840 nm). On the other hand, at the SH wavelength all the plasmonic type A-nanostructures produce a more spatially-extended near-field enhancement around them and into the RTP crystal [Fig. 4(b)], regardless of their orientation with respect to the polarization of the incident field, thus enhancing the SHG signal mainly through the field enhancement at the SH wavelength. Therefore, in the case of type A structures, $I(2\omega)$ can be approximated by $I(2\omega) \sim |g_A(2\omega)|^2 I^2(\omega)$, $g_A(2\omega)$ being the field enhancement factor of type A structures at the SH wavelength.

In the case of type B structures, a much larger field enhancement is clearly produced at the fundamental frequency [Fig. 4(c)], extending to large areas within the RTP crystal, as expected from the corresponding extinction peak [Fig. 1(f)]. This field enhancement is much less pronounced for the SH wavelength at 420 nm [Fig. 4(d)]. Consequently, for this type of complex Ag aggregates (type B), the contribution from $g_B(\omega)$ dominates the SHG signal

according to $I(2\omega) \sim |g_B(\omega)|^4 I^2(\omega)$, $g_B(\omega)$ being the field enhancement factor of type B structures at the fundamental wavelength. In this situation, the SHG is enhanced by more than an order of magnitude due to its quadratic dependence on the field enhancement at the fundamental frequency. We can thus conclude that the particular near-field spectral distributions associated with the different morphologies of the plasmonic nanostructures of our two cases, together with the corresponding spatial field extent over a large area below the nanostructures, provide an adequate qualitative and quantitative interpretation of the observed differences in the SHG enhancement. Therefore, despite the complexity of the structures, the tendencies and values derived from the theoretical analysis correlates well with the experimental observations and support the conclusions about the influence of the quadratic dependence of the SHG on the local field enhancement values.

4. Conclusion

In summary, we have shown that by controlling the photodeposition of silver on the polar surface of nonlinear RTP crystals, it is possible to tune the LSP resonances of the Ag structures to match either the fundamental or the SHG radiation wavelength. As a consequence, two enhancement regimes can be achieved: a low enhancement regime (3-5 times), when the plasmon mode is resonant with the blue SHG of the crystal, and a high enhancement regime (60 times) when the plasmon resonance matches the NIR fundamental beam, in agreement with the two-photon character of the SHG process. Furthermore, due to the symmetry of the RTP nonlinear tensor, the blue SHG in our experimental configuration only occurs at the surface of the ferroelectric domain walls. That is, the intensification of the nonlinear response due to the field enhancement of the metallic nanostructures takes place at the nanoscale. The results point out the role of aggregates of silver nanostructures for enhancing SHG processes at metal/dielectric interfaces and open up alternative paths for the development of efficient nanoscale frequency-converter devices in a scalable and low-cost implementation.

Acknowledgments

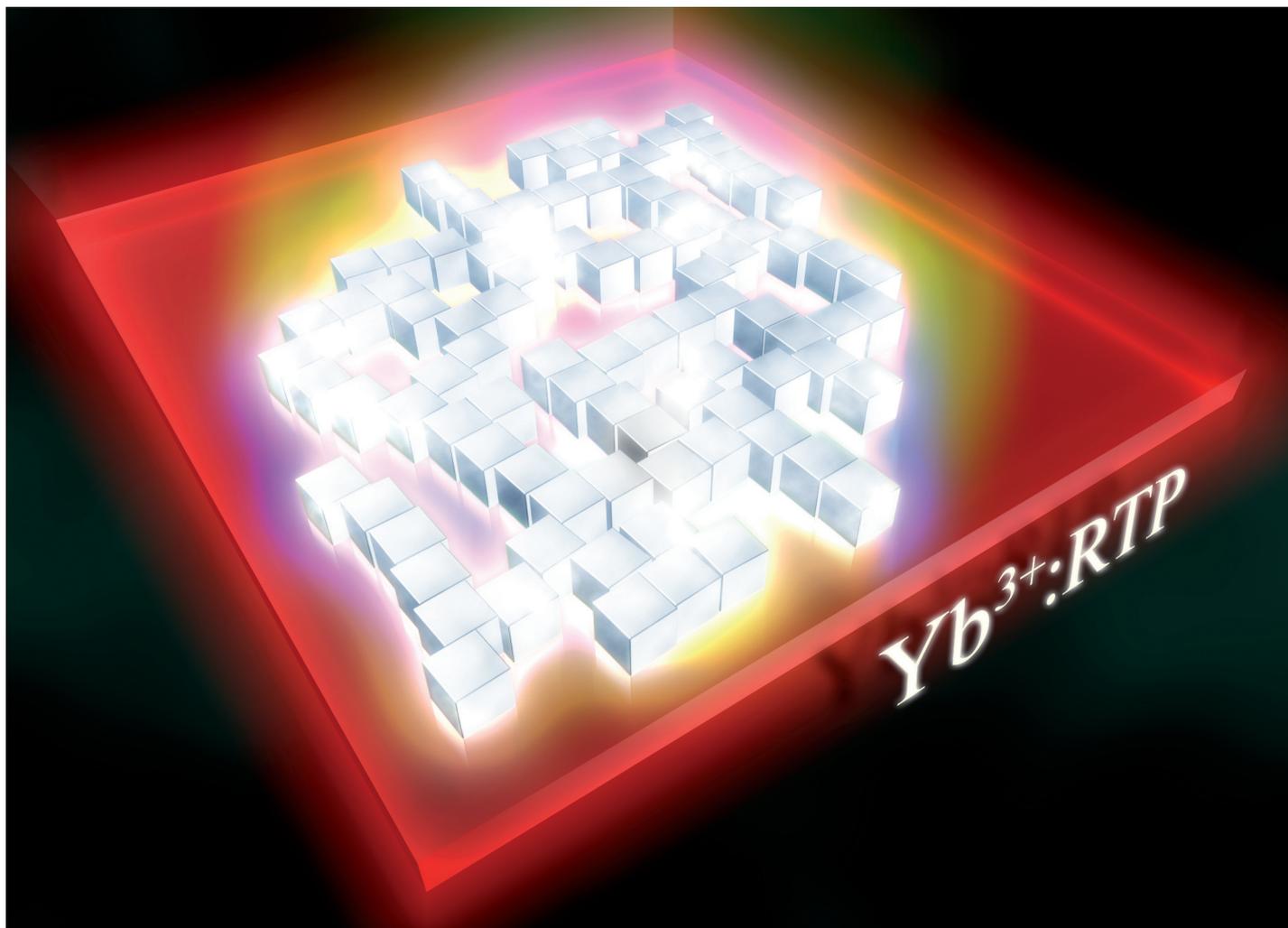
This work has been supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under projects MAT2013-43301-R, FIS2013-41184-P, MAT2013-47395-C4-4-R and TEC2014-55948-R. The authors also acknowledge Comunidad de Madrid under grant S2013/MIT-2740, Dept. of Industry of the Basque Country under project nanoGUNE'14, and Catalan Authority under project 2014SGF1358. F.D. acknowledges additional support through the ICREA Academia awards 2010ICREA-02 for excellence in research. LSG acknowledges FPU13/02476 grant from the Spanish Ministry of Education.

Artículo 3

Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals

Laura Sánchez-García, Mariola O Ramírez, Christos Tserkezis, Rosa Solé, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Luisa E. Bausá

Nanoscale **2017**, *9* 16166-16174.

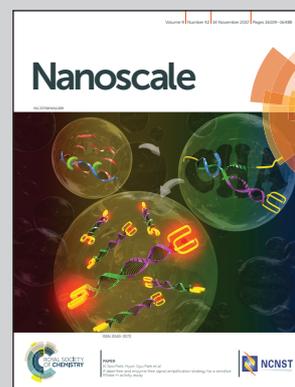


Showcasing the work of the Laser Spectroscopy Group,
 Dept. Física de Materiales, Universidad Autónoma de Madrid
 (Spain), FICMA-FICNA, EMaS, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona
 (Spain) and Technical University of Denmark, Department of
 Photonics Engineering, (Denmark)

Anisotropic enhancement of Yb^{3+} luminescence by disordered
 plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO_4 ferroelectric
 crystals

Silver nanoparticles are assembled on Yb^{3+} doped RbTiOPO_4 (RTP)
 crystals forming disordered plasmonic networks (DPNs). The
 coexistence of localized and delocalized plasmonic modes in DPNs
 results into a broad spatial and spectral field enhancement, useful
 to increase the Yb^{3+} excitation rate. An anisotropic enhancement
 of the photoluminescence is observed since the DPNs produce
 additional field components to that of the incident field, allowing
 access to the largest transition dipolar moment of Yb^{3+} in RTP.

As featured in:



See L. E. Bausá *et al.*, *Nanoscale*,
 2017, 9, 16166.



rsc.li/nanoscale

Registered charity number: 207890



Cite this: *Nanoscale*, 2017, **9**, 16166

Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals

L. Sánchez-García, ^a M. O. Ramírez, ^a C. Tserkezis, ^b R. Sole, ^c
J. J. Carvajal, ^c M. Aguiló, ^c F. Díaz ^c and L. E. Bausá ^{*a}

Increasing Yb³⁺ absorption efficiency is currently desired in a number of applications including bio-imaging, photovoltaics, near infrared driven photocatalysis or ultra-short pulsed solid-state lasers. In this work, silver nanoparticles, which are connected forming disordered networks, have been self-assembled on Yb³⁺ doped RbTiOPO₄ crystals to produce a remarkable enhancement of Yb³⁺ absorption, and hence in the photoluminescence of this ion. The results are interpreted taking into account the near-field response of the plasmonic networks, which display strong amplification of the electric field at the maximum of Yb³⁺ excitation at around 900 nm, together with the anisotropic character of the Yb³⁺ transitions in RbTiOPO₄. We show that in the near field regime, the scattering of the plasmonic networks produces additional polarization field components to those of the incident field, which allows access to the largest transition dipolar moment of Yb³⁺ ions in RbTiOPO₄. As a result, a much more efficient route for Yb³⁺ excitation takes place at the immediacy of the plasmonic networks. This work provides fundamental insights for improving the optical properties of rare earth ions by the suitable design of metallic nanoparticle arrangements, and constitutes a promising step towards the development of new multifunctional solid-state lasers.

Received 16th May 2017,

Accepted 16th July 2017

DOI: 10.1039/c7nr03489j

rsc.li/nanoscale

1. Introduction

The miniaturization of optical devices at nanometric scales is a topic of current scientific and technological interest relevant to a variety of fields such as sensing, surface-enhanced spectroscopy, imaging, light harvesting or nanolasers.^{1–5} An excellent approach to this aim consists of the use of plasmonic nanostructures to manipulate and control light in subwavelength spatial regions. The resonant excitation of localized surface plasmons (LSPs) in metallic nanostructures provides a means to enhance the optical properties of emitters located in the vicinity of dielectric–metal boundaries where the electromagnetic field is strongly confined. Accordingly, over the last few years, the association of metallic nanostructures with different types of optically active materials has given rise to

interesting devices with exceptional properties among which plasmon-mediated lasers or plasmon-assisted nonlinear frequency converters are of actual interest as sources of radiation at nanometric sizes.^{6,7} In particular, plasmon-assisted lasing at the nanoscale has been demonstrated in hybrid systems combining plasmonic nanostructures with different types of gain media including Rare-Earth (RE) ion based solid-state lasers.^{8–10}

In this work, we study the effect of disordered plasmonic networks (hereafter DPNs) of connected Ag nanoparticles on the photoluminescence of Yb³⁺ ions in RbTiOPO₄ (RTP), a relevant electro-optic nonlinear crystal in which tunable laser action at around 1 μm and the generation of ultra-short laser pulses have been demonstrated.¹¹

Yb³⁺ is nowadays a widely used optically active ion in a variety of multidisciplinary fields¹² including bio-imaging, where it acts as a sensitizer ion in energy transfer up-conversion processes or as an emitter for near infrared (NIR) imaging in living cells,^{13–15} photovoltaics, where it operates as spectral converter in quantum cutting phosphors,¹⁶ NIR-driven photocatalysis, enabling the conversion of NIR to UV light,¹⁷ or tunable ultra-short pulsed solid-state lasers.¹⁸ However, though some methods have been used to enhance

^aDept. Física de Materiales and Instituto de Materiales Nicolás Cabrera, Universidad Autónoma de Madrid, 28049-Madrid, Spain.

E-mail: luisa.bausa@uam.es

^bTechnical University of Denmark, Department of Photonics Engineering, Ørsted's Plads, Building 343, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark

^cFísica i Cristal·lografia de Materials i Nanomaterials, FICMA-FiCNA, EMaS, Universitat Rovira i Virgili, Tarragona 43007, Spain



the optical properties of RE ions,¹⁹ little attention has been devoted to the enhancement of Yb³⁺ luminescence by means of plasmonic nanostructures. A possible reason relies on the fact that the plasmonic response of commonly used metallic nanoparticles is generally located in the visible spectral region, while Yb³⁺ crystal field transitions occur in the NIR spectral region, which leads to an inefficient interaction due to the lack of overlap between the optical responses of both systems.

Here, we introduce an alternative approach based on the use of aggregates of Ag nanoparticles forming DPNs to improve the optical properties of the Yb³⁺ ion at the nanoscale. Disordered plasmonic systems are of special interest because of the coexistence of both localized and delocalized plasmonic modes, thus providing a broad spatial distribution of field enhancement.²⁰ We show that these complex metallic structures are accompanied by significant and spectrally wide field amplification extended over large areas, which can be exploited to efficiently overlap the optical response of Yb³⁺ ions in the NIR spectral region. The DPNs are formed on the polar surface of a Yb³⁺ doped RTP crystal by means of a cost-effective photochemical process taking advantage of the ferroelectric character of RTP.^{21,22} An exceptional 5-fold plasmonic enhancement of the Yb³⁺ photoluminescence is obtained, which is among the highest obtained for a hybrid metal-RE ion doped system in the technologically relevant NIR region. This large enhancement is possible due to the spectral overlap of the plasmonic response supported by the Ag DPN and the optical absorption of Yb³⁺ ions. The results are interpreted by combining the calculated near-field response of the Ag DPN for the different electric field components and the experimental cross-section values of the electric-dipole transitions of the Yb³⁺ ions along the different crystallographic directions of the RTP. We show that the scattering of the Ag DPN introduces additional polarization components to those of the incident electric field, which are responsible for an increase in the excitation rate of Yb³⁺. As a result, an enhancement of the photoluminescence of Yb³⁺ is obtained for the active ions at the immediacy of the metallic nanoaggregates.

This work provides fundamental insight for designing metallic nanostructure arrangements which improve the optical properties of RE³⁺ emitters, and constitutes a promising step towards the development of new multifunctional solid-state lasers operating in the subwavelength regime. Note that due to the inherent nonlinearity of RTP crystals,²³ frequency conversion processes could also be simultaneously enhanced at the nanoscale, thereby expanding the functionalities of potential plasmon-assisted Yb³⁺-based solid-state lasers. In this sense, Ag aggregates have been recently used to achieve 60 fold enhancement of the NIR to visible second harmonic generation in RTP.²⁴ On the other hand, the results offer an alternative route for the selective enhancement of specific lanthanide transitions without the need for carefully engineered plasmonic nanostructures with appropriate symmetry configurations in solid-state gain media.^{25,26}

2. Methods

2.1 Sample preparation

Yb:Nb:RTP epitaxial layers were grown along the *c* crystal axis, on a (001) RbTiOPO₄ single crystal used as a substrate. The layers were prepared by the liquid phase epitaxy (LPE) method from the same reagents as in the growth of the RTP substrates. The solution composition was: Rb₂O 43.9 mol%, P₂O₅ 23.6 mol%, TiO₂ 20.70 mol%, WO₃ 10 mol%, Yb₂O₃ 1.35 mol%, and Nb₂O₅ 0.45 mol%. Yb₂O₃ and Nb₂O₅ were used to incorporate the Yb³⁺ and Nb⁵⁺ dopants. Nb⁵⁺ ions were used as a co-dopant since they provide the charge compensation mechanism needed when trivalent Yb³⁺ ions are substituted for tetravalent Ti⁴⁺ cations in the RTP matrix. The Yb₂O₃ and Nb₂O₅ concentration values in the solution were chosen to maximize the Yb³⁺ concentration in the RTP crystal, as well as the optical quality of the Yb:Nb:RTP layers.²⁷ By these means, a relatively high Yb³⁺ concentration was achieved.²⁸ In addition, Yb:Nb:RTP thin layers present a higher crystal and optical quality with respect to Yb:Nb:RTP bulk crystals. Epitaxial layers of area 6 × 3 mm² in the *a*-*b* crystal plane were polished to a thickness of 40 μm. The layer compositions were analyzed by means of electron probe microanalysis (EPMA) using a Cameca SX-50 microprobe analyzer to be RbTi_{0.958}Yb_{0.016}Nb_{0.026}OPO₄. The details of the growth procedure are given in ref. 27.

Ag DPNs were obtained on the positive polar surface of Yb:Nb:RTP by means of the photo-induced silver deposition method reported by Kalinin and co-workers.²¹ Before the Ag DPN deposition the crystal was mechanically polished up to optical quality and cleaned in an ultrasonic bath of acetone for 20 minutes. The Yb:Nb:RTP/RTP samples were immersed in a 0.01 M AgNO₃ solution and illuminated with above band gap UV light using a mercury lamp with its main line at 253.6 nm and an emission power of 5400 μW cm⁻². The illumination time was 10 min and the temperature of the AgNO₃ solution was 50 °C. The details of the specific photo-deposition method, as well as of the effects of the UV illumination time and temperature on the formation of different Ag nanostructures can be found elsewhere.^{22,24}

2.2 Sample characterization

The extinction spectra were acquired in transmission mode at room temperature by using a double beam Lambda 1050 PerkinElmer spectrophotometer. The spectrum of the Ag-DPN was obtained after subtracting the contribution of the bare RTP crystal.

Photoluminescence measurements were performed using a laser scanning confocal microscope. A Ti:sapphire laser (Spectra Physics) tuned at 903 nm was used as an excitation source. The laser beam was focused onto the Yb:Nb:RTP surface using a 100× microscope objective. In all the experiments the excitation was directed along the *c* crystal axis of the RTP layers. The NIR photoluminescence of Yb³⁺ ions was collected in a backscattering configuration with the same objective and detected using a nitrogen-cooled InGaAs



detector. A half-wavelength plate and a polarizer were used to control the polarization state of the excitation and emitted light. A two-axis XY motorized stage with a spatial resolution of 0.3 μm was used in order to obtain spatially-resolved images of the Yb^{3+} fluorescence intensity. Experiments were carried out at room temperature.

SEM images of the Ag DPNs were taken by means of a Philips XL30 Schottky field emission gun electron microscope. Prior to the Ag DPN formation, the SEM images of the Yb:Nb:RTP crystal layers were flat and showed no features.

2.3 Numerical calculations

The near-field distribution around the Ag nanostructures was calculated by solving Maxwell's equations in the time domain by the finite-difference-time domain (FDTD) method (commercial software Lumerical Solutions). The computational domain was discretized using a grid spacing of 0.8 nm and perfectly matched layers were used as boundary conditions. The dielectric function of Ag was obtained by fitting the experimental data from Palik.²⁹ The refractive index of the RTP substrate for the three axes was approximated with the average value of 1.8, since the difference in the principal refractive index values at the relevant wavelength (less than 0.1) is not relevant for the results of the calculation.²⁷

3. Results

3.1 Yb:Nb:RTP spectroscopy and Ag-DPN characterization

RTP is an orthorhombic biaxial crystal belonging to the space group $Pna2_1$, with a point symmetry group $mm2$, and crystallographic axes a , b and c parallel to the principal optical axes x , y and z .³⁰ As has been proposed, in Yb:Nb co-doped RTP crystals, Nb^{5+} and Yb^{3+} ions substitute the two non-equivalent Ti^{4+} ions, Ti(1) and Ti(2), respectively. Therefore, according to the crystal structure, Yb^{3+} is located in a C_1 symmetry site, and consequently, the ${}^2F_{7/2}$ fundamental and the ${}^2F_{5/2}$ excited states are split into 4 and 3 crystal field levels, respectively.¹¹

Fig. 1a shows the room temperature emission spectra of Yb^{3+} ions in bare RTP under excitation to the ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(2')$ transition at 903 nm (see energy level scheme in Fig. 1b). The spectra have been obtained under excitation along the c crystal axis for two different configurations: excitation and emitted light polarized parallel to the a crystal axis (blue line) and to the b crystal axis (red line). In both cases a narrow emission line at 972 nm related to the ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ crystal field transition is obtained. The spectra also show a set of bands in the 980–1090 nm region related to the ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(1,2,3)$ Stark transitions and to the ${}^2F_{5/2}(1') \rightarrow {}^2F_{7/2}(1,2,3)$ transitions. These bands are relatively broad and show vibronic character as a result of the electron–phonon coupling of the 4f electrons of Yb^{3+} ions with a crystal lattice, as previously reported in a variety of Yb^{3+} doped systems.³¹

According to the C_1 point symmetry of the Yb^{3+} center in RTP, polarization selection rules for the electronic inter-Stark transitions are not expected. Thus, the number and position of

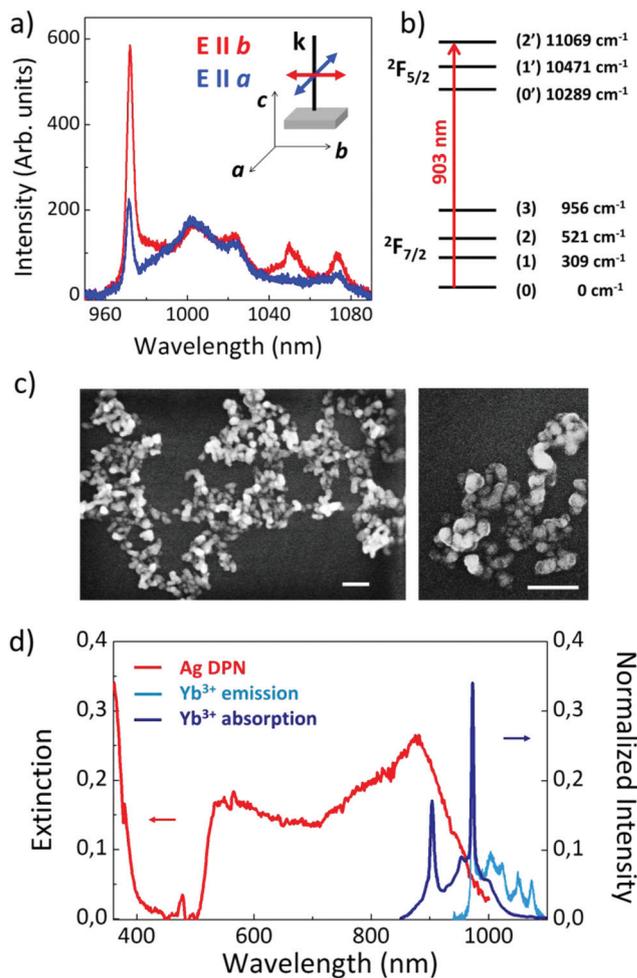


Fig. 1 (a) Polarized photoluminescence spectra of Yb^{3+} ions in RTP: excitation and emission polarized parallel to the a crystal axis (blue spectrum) and to the b crystal axis (red spectrum). The inset depicts the schematic of the configuration used in the experiment. (b) Crystal field energy level scheme of Yb^{3+} ions in RTP. The excitation transition is indicated by an arrow. (c) SEM image of a large Ag DPN, together with details, obtained by photochemical deposition on the RTP surface. The scale bar in both panels represents 200 nm. (d) Comparison between the extinction spectrum of the Ag DPN (red line) and the normalized absorption and emission spectra (dark and light blue, respectively) of Yb:Nb:RTP obtained for a light beam propagating along the c crystal axis.

the peaks in the spectra are independent of light polarization, as observed in the spectra of Fig. 1a. However, the Stark transition cross-sections vary depending on the polarization direction, which are different for each one of the three orthogonal polarizations parallel to the crystal axis, thus explaining the difference in the relative intensity of the lines in the spectra. On the other hand, the lack of inversion symmetry associated with the C_1 point symmetry allows the configuration mixing by the odd crystal field terms. This fact, along with the reported lifetime values for Yb^{3+} in this system, confirm the dominant character of the forced electric dipole transitions.³⁰

The direct formation of Ag nanostructures on the polar surface of the Yb:Nb:RTP epitaxial layers was achieved by



means of the photochemical reduction procedure described in section 2.1. The scanning electron microscopy (SEM) images of the obtained plasmonic structures are shown in Fig. 1c. The left panel displays a low magnification image showing the morphology and extension (up to a few micrometers) of an Ag DPN on a large scale. The right panel shows a detailed view, from which the specific morphology of the Ag NP forming the DPN can be observed. As seen, DPNs are formed by Ag nanoparticles with sizes in the range 60–90 nm connected in a disordered network-like arrangement.

The experimental extinction spectrum of the Ag-DPN is shown in Fig. 1d. It consists of a broad band extending to the NIR with its maximum peak at around 900 nm. This spectrum differs from that obtained for silver nanoparticles, in which the plasmonic response is located in the visible region. The origin of the NIR response in our metallic structures is related to the aggregation of nanoparticles which form the complex structures. As previously reported, for short UV illumination times, the photochemical deposition procedure leads to the formation of nanocubes (2 min) and prism-like shaped Ag nanoparticles (4–8 min) with resonances in the visible spectral region.^{22,24} For longer times (10 min), the prism-like shaped nanoparticles are connected forming the DPNs. As the illumination time is increased the extinction spectra of the Ag nanostructures broaden and shift to longer wavelengths, from the blue spectral region in the case of isolated nanocubes down to the NIR spectral regions when dealing with DPNs. These latter structures show a certain similarity to percolated systems, in which both the electrical and optical properties display abrupt changes. In particular, the effect of charge delocalization produced by the linking of the isolated NPs after a certain percolation threshold produces a spectral shift of the plasmonic resonance from the visible region to the near-IR.^{32,33}

To illustrate the spectral overlap between the plasmonic response of the Ag DPN and the optical transitions of Yb³⁺ ions, Fig. 1d also depicts the absorption and emission spectra of Yb³⁺ in RTP associated with the ²F_{7/2} ↔ ²F_{5/2} transition in the 900–1050 nm region. As observed, the absorption of Yb³⁺ (dark blue line) remarkably overlaps with the plasmonic response of the Ag DPN, particularly the ²F_{7/2}(0) → ²F_{5/2}(2') Stark transition at 903 nm, which was chosen as the excitation wavelength in this work. Accordingly, resonant interactions between the plasmonic modes supported by the Ag DPN and the transitions of Yb³⁺ are expected to occur mainly *via* the excitation, given the smaller overlap of the emission with the DPN extinction spectrum.

3.2 Effect of Ag-DPNs on the Yb³⁺ photoluminescence

To evaluate the effect of the plasmonic resonance supported by the Ag DPN on the luminescence of Yb³⁺ ions, we used confocal scanning micro-fluorescence experiments. This technique allows obtaining spatially-resolved spectroscopic images in which the integrated Yb³⁺ emission spectra are represented as a function of the spatial position on the surface of RTP.

Fig. 2a shows as an example a fluorescence map of the integrated Yb³⁺ emission in the 960–1080 nm spectral range in the

vicinity of a DPN. As observed, a well-defined area exhibiting a much stronger photoluminescence signal is clearly distinguished in the central region of the image, where an Ag DPN of around 1.5 μm size is located. Indeed, a systematic increase of the Yb³⁺ photoluminescence was observed whenever the photoluminescence was analyzed in the proximity of the metallic structures deposited on the RTP surface.

Fig. 2b and c illustrate the anisotropic enhancement of the Yb³⁺ emission by the Ag DPNs. The figures show two representative examples of the plasmonic enhancement for two different polarization configurations comparing the emission spectra collected in the vicinity of the Ag DPN (red) with those obtained in the absence of Ag structures (blue). The spectra obtained in the absence of the metallic aggregates (blue line) are consistent with those reported for the different polarization configurations in the case of bare RTP, their different shapes and relative intensities being related to the optical anisotropy of the host crystal. In Fig. 2b the polarization of both the excitation and emitted light is parallel to the *b* crystal axis. As clearly seen, the Yb³⁺ emission collected from the vicinities of the metallic nanostructures is significantly enhanced. Indeed, an enhancement factor of 2.5 is achieved in this configuration with respect to the case of bare RTP. The enhancement factor is even higher when the polarization of the excitation and the emitted beams are parallel to the *a* crystal axis (Fig. 2c). In this case, a remarkable enhancement factor of 5 is obtained, which is one of the highest reported for Yb³⁺ doped crystals emitting in NIR.^{34,35} Fig. 3 provides a further insight into the origin of the plasmonic enhancement of Yb³⁺ PL in this system. Fig. 3a and b show the Yb³⁺ photoluminescence spectra in the absence (blue) and in the presence (red) of Ag DPNs for the crossed-polarization configurations, *i.e.* excitation and emission polarized parallel to the *a* and *b* axes, respectively (Fig. 3a) and *vice versa* (Fig. 3b).

In both cases the enhancement factors are similar to those obtained in Fig. 2. Fig. 3c summarizes the average enhancement factors obtained for the four cases of interest. As observed, the average enhancement factors are mainly dependent on the polarization of the excitation beam and only slight variations are obtained when analyzing the polarization of the emitted radiation. This result indicates that in our system the photoluminescence enhancement is mainly related to the excitation process.

On the other hand, regarding the emission collected in the vicinity of the Ag DPN, we confirmed that the spectral shape of the Yb³⁺ emission was not substantially affected by the DPN, which indicates that the forced electric dipole character of the Stark transitions is not altered by the interaction with the metallic nanostructures, similarly to what has been reported in other systems.³⁶ Fig. 4 shows the comparison of the Yb³⁺ normalized emission spectra in the absence and in the presence of metallic structures for two polarization configurations. The shape of the Yb³⁺ emission spectra is not substantially modified by the presence of the DPN, maintaining the number and relative intensity of the Stark transitions. This is clearly shown in Fig. 4a where the excitation and emitted light are polarized



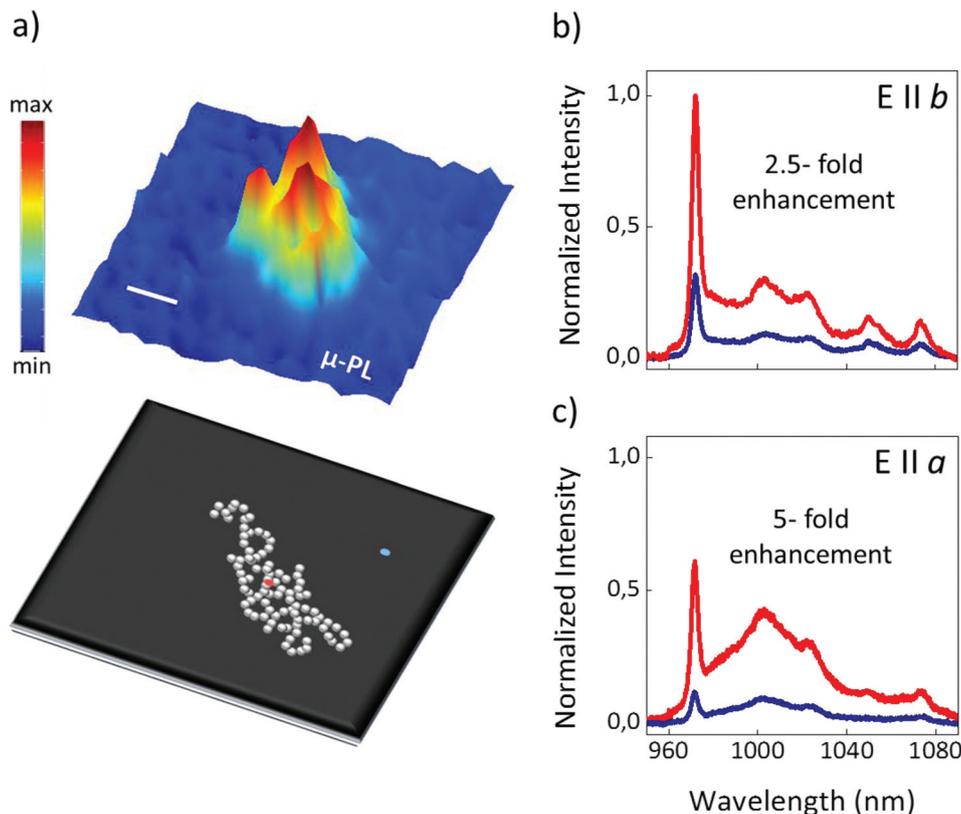


Fig. 2 (a) Spatial map of the integrated ${}^2F_{5/2} \rightarrow {}^2F_{7/2}$ emission of Yb^{3+} ions showing the intensification of the photoluminescence in the proximity of a DPN. A schematic view of a DPN photo-deposited on the RTP surface is shown below. Red and blue dots indicate the spatial region where the emission spectra were collected. The scale bar corresponds to 500 nm. (b) and (c) Comparison of the Yb^{3+} emission spectra in the vicinity (red) and in the absence (blue) of the metallic structures for two different polarization configurations: excitation and emission polarized parallel to the b crystal axis (b) and parallel to the a crystal axis (c). The average values of the enhancement factors are indicated for each configuration. The enhancement factors correspond to the integrated photoluminescence collected in the presence of Ag DPNs divided by that from bare RTP.

parallel to the b crystal axis (average enhancement factor of 2.5). When the light is polarized parallel to the a axis (average enhancement factor of 5) a slight increase of the ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ line at 975 nm with respect to the rest of the spectrum is observed (see Fig. 4b), which suggests a minor coupling of the plasmonic resonance with the Yb^{3+} emission in agreement with the depolarizing character of the DPN, as is shown below.

3.3 Near field distribution analysis

The experimental results can be interpreted by taking into account the near-field response of the Ag DPN together with the anisotropic character of the Yb^{3+} excitation transitions in the RTP crystal. In general, the photoluminescence enhancement of a certain emitter can be related to the excitation and/or emission enhancement. However, according to the results, in our case we can consider that the dominant mechanism relies on the tuning of the DPN resonance to the Yb^{3+} excitation, since the Stokes-shifted Yb^{3+} emission poorly overlaps with the plasmonic response (see Fig. 1d). Therefore, to gain further insight into the experimental results we have performed simulations of the electric field distribution in the near-field regime at the excitation wavelength, $\lambda_{\text{exc}} = 903$ nm.

The DPN was modelled by assembling Ag nanoparticles into a network-like arrangement with the spatial morphology observed in the SEM images. The near field distributions were obtained in a plane 5 nm below the surface of the RTP crystal where the DPN was deposited. The results of the calculations are shown in Fig. 5a–c, where the incident beam \mathbf{E}_0 is characterized by a \mathbf{k} vector perpendicular to the a – b crystal plane. Fig. 5a and b show the amplitude of the in-plane near-field components in the directions parallel ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{E}_0$) and perpendicular ($\mathbf{E} \perp \mathbf{E}_0$) to the incident field \mathbf{E}_0 , respectively. As observed, the near-field response is very similar for both components in terms of distribution and intensification. Both display some hot-spots as well as broad spatial regions in which the field is enhanced according to the behavior of the DPN. On the other hand, the DPN strongly depolarizes the electric field in the a – b plane, as expected from their morphology, which does not show any preferential directionality.

A relevant feature in the context of this work is the presence of an out-of-plane polarization component (hereafter E_z) in addition to those of the incident field, which appears in the near-field regime due to the presence of the Ag aggregates (see Fig. 5c). Moreover, as observed in Fig. 5c, the largest values of



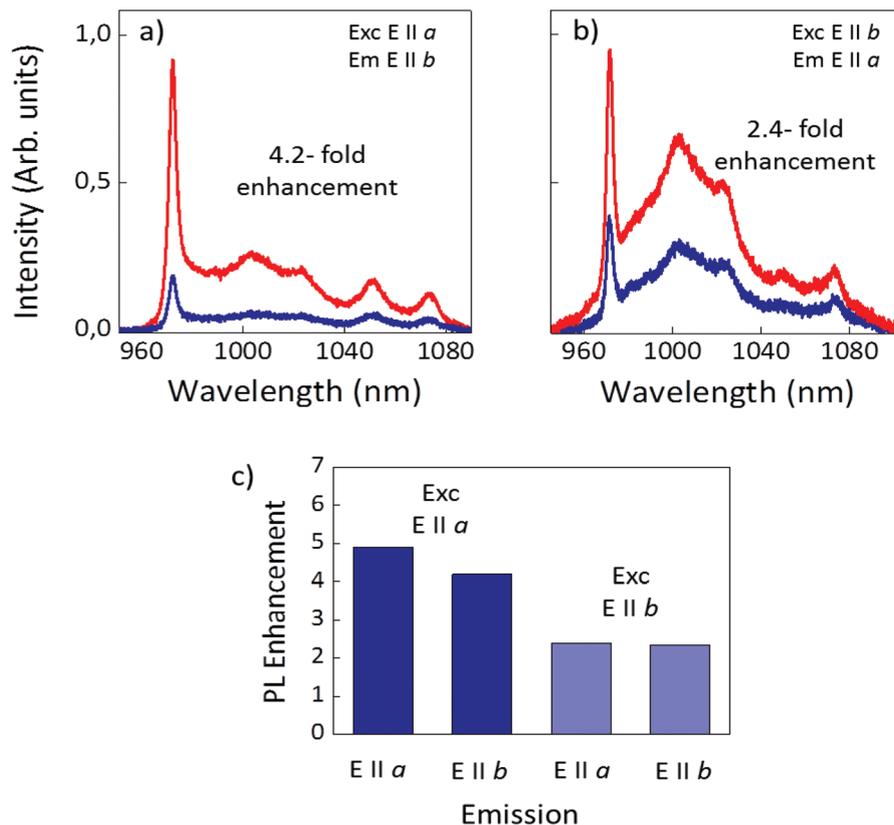


Fig. 3 (a) Yb^{3+} photoluminescence spectra in the absence (blue) and in the presence (red) of Ag DPNs for excitation and emission parallel to the *a* and *b* axes, respectively and (b) for excitation and emission parallel to the *b* and *a* axes, respectively. (c) Average enhancement values of the integrated Yb^{3+} emission in RTP in the vicinities of DPNs for different polarization configurations of the excitation and emission beams.

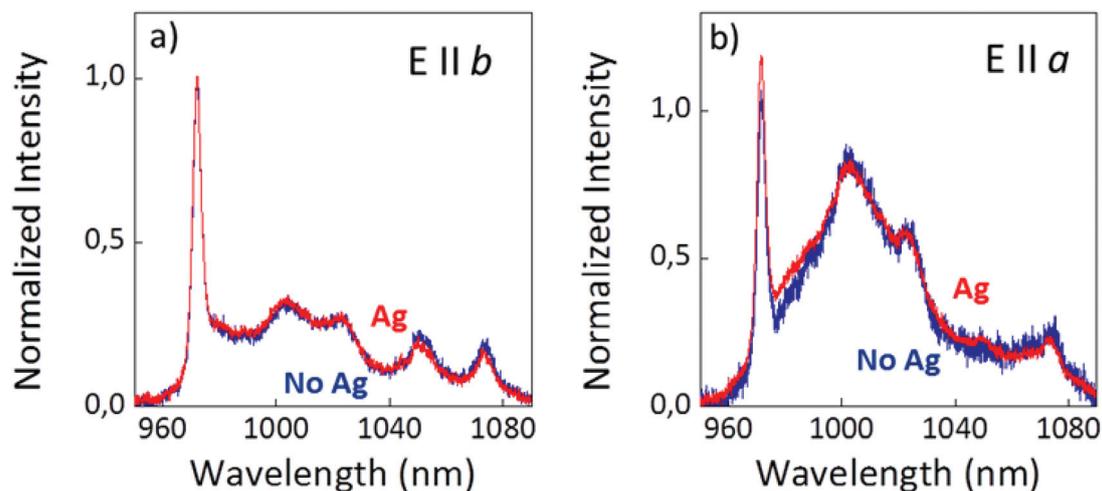


Fig. 4 Comparison of Yb^{3+} emission lineshapes in the vicinity (red) and in the absence (blue) of the metallic structures. Normalized Yb^{3+} emission spectra obtained when the excitation and emitted light are polarized parallel to the *b* crystal axis (a) and parallel to the *a* crystal axis (b).

the local field enhancement correspond to the *z* field component. Hence, according to the simulations, the near field in the vicinity of the plasmonic networks dominantly points along the *c* crystal direction. Therefore, even if the out-of-plane E_z component is not accessible in our far field experimental

configuration, it constitutes the major near-field contribution to the Yb^{3+} excitation enhancement. The presence of additional out-of-plane near field components is expected since plasmonic structures change the near-field distribution and polarization.³⁷



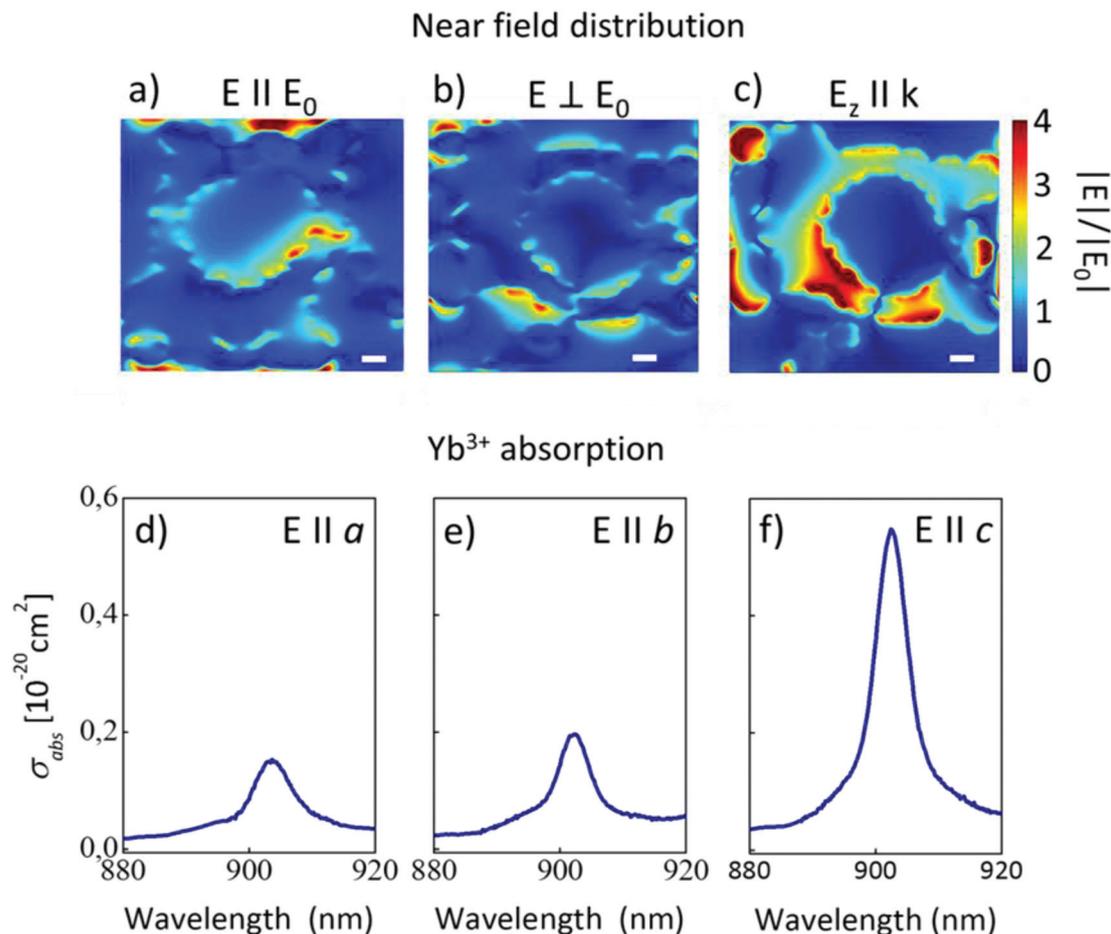


Fig. 5 Numerically calculated near field distributions showing the amplitude of the electric field components at 903 nm in a plane 5 nm below the surface of RTP where the Ag DPN was deposited. (a) Near field distribution of the in-plane vector component $E \parallel E_0$. (b) Near field distribution of the in-plane component $E \perp E_0$. (c) Near field associated with the out-of-plane component $E_z \parallel k$. The white scale bar corresponds to 50 nm. (d), (e) and (f) Absorption cross-section spectra associated with the $^2F_{7/2}(0) \rightarrow ^2F_{5/2}(2')$ Stark transition of Yb^{3+} in RTP for different orientations of the incident beam with respect to the crystal axis: $E \parallel a$, $E \parallel b$, and $E \parallel c$, respectively.

4. Discussion

Considering that the enhanced photoluminescence is mainly due to the excitation enhancement of Yb^{3+} ions, the results can be analyzed taking into account the excitation rate enhancement of the emitter which can be expressed as:³⁸

$$\text{Enh}(\lambda_{\text{exc}}) = \frac{|\mathbf{p}(\lambda_{\text{exc}}) \cdot \mathbf{E}(\lambda_{\text{exc}})|^2}{p_0^2 |E_0|^2} \quad (1)$$

where $\mathbf{p}(\lambda_{\text{exc}})$ represents the Yb^{3+} transition dipolar moment with possible values \mathbf{p}_a , \mathbf{p}_b and \mathbf{p}_c for each one of the three crystal orientations, and $\mathbf{E}(\lambda_{\text{exc}})$ corresponds to the excitation field at the emitter location in the presence of the Ag DPN at the excitation wavelength λ_{exc} . \mathbf{E}_0 denotes the incident field, which in our experiments lies on the a - b plane (see the inset of Fig. 1a), and \mathbf{p}_0 represents the transition dipolar moment excited by \mathbf{E}_0 with possible values \mathbf{p}_a and \mathbf{p}_b along the a and b crystal axes, respectively, according to the experimental configuration.

To correlate the amplitude of the near field components with the photoluminescence enhancement observed for the different polarizations (Fig. 2b and c), the Yb^{3+} transition dipolar moments along the different crystal directions have to be considered. These are directly related to the Yb^{3+} absorption cross-section of the involved transition. Fig. 5d-f show the absorption cross-section spectra of Yb^{3+} at the relevant excitation wavelength (903 nm, $^2F_{7/2}(0) \rightarrow ^2F_{5/2}(2')$ Stark transition) for different polarization configurations obtained in the absence of plasmonic networks. The absorption cross-section values at the maxima are $\sigma_a = 0.15 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($E \parallel a$), $\sigma_b = 0.22 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($E \parallel b$), and $\sigma_c = 0.57 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ ($E \parallel c$), the most intense absorption occurs when the electric field of the light is parallel to the c crystal axis.

In the case of Yb^{3+} doped RTP epitaxial layers in the absence of Ag DPNs, the excitation rates associated with the electric field vector \mathbf{E}_0 parallel to the a and b crystal axes are given by $\mathbf{p}_a^2 |\mathbf{E}_0|^2$ and $\mathbf{p}_b^2 |\mathbf{E}_0|^2$, respectively. In the presence of Ag DPNs, the electric field intensity is enhanced by a local



field enhancement factor $g = E/E_0$, which shows the highest value (g_z) for the E_z component according to the near field distribution of Fig. 5. This E_z component constitutes the major near-field contribution to the amplitude. Moreover, the E_z component allows access to the transition dipole moment along the c direction, \mathbf{p}_c , which according to the Yb^{3+} absorption cross-section shows the strongest value (Fig. 5f). Thus, considering the dominant role of both the near field amplitude of the E_z component and the intensity of the dipole transition along the c direction, in the presence of our metallic structures the excitation rate can be approximated by $\mathbf{p}_c^2 |g_z E_0|^2$. Consequently, according to (1), the excitation rate enhancement of the Yb^{3+} ions in the vicinity of the Ag DPN can be written as:

$$\begin{aligned} \text{Enh}_a &= \left| \mathbf{p}_c \cdot g_z / \mathbf{p}_a \right|^2 \\ \text{or} \\ \text{Enh}_b &= \left| \mathbf{p}_c \cdot g_z / \mathbf{p}_b \right|^2 \end{aligned} \quad (2)$$

for incident far-field waves polarized parallel to the a or b axis, respectively. These two different enhancement values, Enh_a and Enh_b , explain the different photoluminescence enhancement obtained for the two far field polarization configurations shown in Fig. 2b and c. As observed in Fig. 5d and e, $\sigma_a < \sigma_b$ and therefore, $\mathbf{p}_a < \mathbf{p}_b$, which according to (2) accounts for the higher photoluminescence enhancement for $E_0 \parallel a$ (5-fold) compared to $E_0 \parallel b$ (2.5-fold enhancement), as experimentally obtained. In fact, good agreement between the ratio $\text{Enh}_a / \text{Enh}_b$, given by $(\mathbf{p}_b / \mathbf{p}_a)^2 = (\sigma_b / \sigma_a)^2 \sim 2.15$ and the ratio of the experimentally obtained photoluminescence enhancement values from the spectra of Fig. 2 ($5/2.5 = 2$) is obtained. Hence, even if a slight enhancement of the emission rate could be present, as shown in Fig. 4b, the results can be well explained by considering the enhancement of the excitation process as the dominant mechanism.

5. Conclusions

The optical properties of disordered plasmonic networks self-assembled on the polar surface of RTP ferroelectric crystals have been exploited to demonstrate an exceptional 5-fold photoluminescence enhancement of Yb^{3+} , a technologically relevant laser ion operating in the NIR. We demonstrate that the dominant mechanism is related to the Yb^{3+} excitation enhancement due to the tuning of the metallic nanostructure resonance to the Yb^{3+} absorption. We show that in the near field regime, the presence of the metallic structures generates an out-of-plane polarization component E_z , which not only constitutes the major near-field contribution to the amplitude, but also allows access to the largest transition dipolar moment of Yb^{3+} ions in RTP. As a result, a much more efficient route for Yb^{3+} excitation takes place at the immediacy of the metallic networks.

This work provides fundamental insights for tailoring metallic nanoparticle arrangements to enhance the optical properties of Yb^{3+} ions, and paves the way for increasing the

excitation rate of other RE ion emitters with absorption bands in the NIR spectral region. In particular, the results offer an alternative route for the selective enhancement of RE transitions with specific polarization character without the need for carefully engineered structures. Because of the key role played by Yb^{3+} ions as sensitizers in energy transfer up-conversion processes, the possibility to enhance the excitation rate in the near infrared region provides interesting routes for increasing the efficiency of the process as desired in several technological applications including sensing, solar energy conversion and biological imaging, among others. Finally, this work constitutes a promising step towards the development of new multifunctional Yb^{3+} -based plasmon assisted solid-state lasers operating at the nanoscale.

Acknowledgements

This work has been supported by the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness (MINECO) under projects MAT-2016-76106-R, MAT2013-43301-R, MAT2016-75716-C2-1-R and TEC2014-55948-R. The authors also acknowledge Comunidad de Madrid under grant S2013/MIT-2740 and Generalitat de Catalunya under grant SGR2014SGR1358. LSG acknowledges FPU13/02476 grant from the Spanish Ministry of Education. C. T. was supported by funding from the People Programme (Marie Curie Actions) of the European Union's Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) under REA grant agreement number 609405 (COFUNDPostdocDTU).

References

- 1 L. Novotny and N. Van Hulst, *Nat. Photonics*, 2011, **5**, 83.
- 2 S. Butun, S. Tongay and K. Aydin, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 2700.
- 3 R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal and X. Zhang, *Nature*, 2009, **461**, 629.
- 4 L. Tang, S. E. Kocabas, S. Latif, A. K. Okyay, D.-S. Ly-Gagnon, S. Saraswat and D. A. B. Miller, *Nat. Photonics*, 2008, **2**, 226.
- 5 J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao and P. Van Duyne, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 442.
- 6 A. Gómez-Tornero, C. Tserkezis, L. Mateos, L. E. Bausá and M. O. Ramírez, *Adv. Mater.*, 2017, **29**, 1605267.
- 7 R.-M. Ma, R. Oulton, V. J. Sorger and X. Zhang, *Laser Photonics Rev.*, 2013, **7**, 1.
- 8 Q. Zhang, G. Li, X. Liu, F. Qian, Y. Li, T. C. Sum, C. M. Lieber and Q. Xiong, *Nat. Commun.*, 2003, **5**, 4953.
- 9 X. Wu, Y. Xiao, C. Meng, X. Zhang, S. Yu, Y. Wang, C. Yang, X. Guo, C. Z. Ning and L. Tong, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 5654.
- 10 P. Molina, E. Yraola, M. O. Ramírez, C. Tserkezis, J. L. Plaza, J. Aizpurua, J. Bravo-Abad and L. E. Bausá, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 895.
- 11 J. J. Carvajal, G. Ciatto, X. Mateos, A. Schmidt, U. Griebner, V. Petrov, G. Boulon, A. Brenier, A. Peña, M. C. Pujol, M. Aguiló and F. Díaz, *Opt. Express*, 2010, **18**, 7228.



- 12 G. Bai, M. K. Tsang and J. Hao, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 6330.
- 13 B. Zhou, B. Shi, D. Jin and X. Liu, *Nat. Nanotechnol.*, 2015, **10**, 924.
- 14 A. Foucault-Colleta, K. A. Gogickb, K. A. Whiteb, S. Villettea, A. Palliera, G. Colleta, C. Kiedaa, T. Lib, S. J. Geibb, N. L. Rosib and S. Petouda, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2013, **110**, 17199.
- 15 F. Vetrone, R. Naccache, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rodríguez, A. Blazquez-Castro, E. Martín-Rodríguez, D. Jaque, J. García-Solé and J. A. Capobianco, *Nanoscale*, 2010, **2**, 495.
- 16 B. M. van der Ende, L. Aarts and A. Meijerink, *Adv. Mater.*, 2009, **21**, 3073.
- 17 Y. Tang, W. Di, X. Zhai, R. Yang and W. Qin, *ACS Catal.*, 2013, **3**, 405.
- 18 B. Denker and E. Shklovsky, *Handbook of solid-state lasers, Materials, systems and applications*, Woodhead Publishing, 2013.
- 19 J. Hao, Y. Zhang and X. Wei, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 6876.
- 20 M. Shalaev, C. X. Ying, Z. Zhang and H. Cao, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 206103.
- 21 S. V. Kalinin, D. A. Bonnell, T. Alvarez, X. J. Lei, Z. H. Hu, R. J. Shao and H. Ferris, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 795.
- 22 L. Sánchez-García, M. O. Ramírez, P. Molina, F. Gallego-Gómez, L. Mateos, E. Yraola, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, C. de las Heras and L. E. Bausá, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 6447.
- 23 H. Karlsson, F. Laurell and L. K. Cheng, *Appl. Phys. Lett.*, 1999, **74**, 1519.
- 24 L. Sánchez-García, C. Tserkezis, M. O. Ramírez, P. Molina, J. J. Carvajal, M. Aguiló, F. Díaz, J. Aizpurua and L. E. Bausá, *Opt. Express*, 2016, **24**, 8491.
- 25 H. Mertens, J. S. Biteen, H. A. Atwater and A. Polman, *Nano Lett.*, 2006, **6**, 2622.
- 26 P. Molina, E. Yraola, M. O. Ramírez, J. L. Plaza, C. Heras and L. E. Bausa, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 4931.
- 27 J. Cugat, R. M. Solé, J. J. Carvajal, M. C. Pujol, X. Mateos, F. Díaz and M. Aguiló, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 2015.
- 28 J. J. Carvajal, V. Nikolov, R. Solé, J. Gavalda, J. Massons, M. Aguiló and F. Díaz, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 3136.
- 29 E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, 2002.
- 30 A. Peña, J. J. Carvajal, M. C. Pujol, X. Mateos, M. Aguiló, F. Díaz, V. Petrov, P. Segonds and B. Boulanger, *Opt. Express*, 2007, **15**, 14580.
- 31 A. Lupei, V. Lupei, V. N. Presura and A. Petraru, *J. Phys.: Condens. Matter*, 1999, **11**, 3769.
- 32 A. A. Earp and G. B. Smith, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2011, **44**, 255102.
- 33 A. I. Maarroof and D. S. Sutherland, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2010, **43**, 405301.
- 34 Y. Lu and X. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **94**, 193110.
- 35 V. A. G. Rivera, Y. Ledemi, M. A. Pereira-da-Silva, Y. Messaddeq and E. Marega Jr., *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 18464.
- 36 E. Yraola, P. Molina, J. L. Plaza, M. O. Ramírez and L. E. Bausá, *Adv. Mater.*, 2013, **25**, 910.
- 37 M. Schnell, A. Garcia-Etxarri, J. Alkorta, J. Aizpurua and R. Hillenbrand, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 3524.
- 38 S. Derom, A. Berthelot, A. Pillonnet, O. Benamara, A. M. Jurdyc, C. Girard and G. Colas des Francs, *Nanotechnology*, 2013, **24**, 495704.



Artículo 4

Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser

Laura Sánchez-García, Mariola O Ramírez, Rosa Solé, Joan J. Carvajal, Francesc Díaz, Luisa E. Bausá

En revisión

Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser

Laura Sánchez-García¹, Mariola O Ramírez¹, Rosa Sole², Joan J. Carvajal², Francesc Diaz²,
Luisa E. Bausá^{1*}

¹Dept. Física de Materiales, Instituto Nicolás Cabrera and Condensed Matter Physics Center
(IFIMAC), Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain.

²Universitat Rovira i Virgili, Departament Química Física i Inorgànica, Física i Cristal·lografia de
Materials i Nanomaterials (FiCMA-FiCNA) - EMaS E-43007 Tarragona, Spain

*Author to whom correspondence should be addressed: luisa.bausa@uam.es

ABSTRACT

Increasing the functionalities of plasmon-assisted lasers is of key significance for emergent applications in nanoscience and nanotechnology. Here we report on a novel ability of plasmonic structures to induce dual wavelength lasing in the near infrared region in an Yb^{3+} solid state laser. By means of the effects of disordered plasmonic networks deposited on the surface of an Yb^{3+} doped nonlinear RTP crystal, room-temperature dual-wavelength lasing, with a frequency difference between the lines in the THz range, is achieved. The dual-wavelength laser appears by the simultaneous activation of two different lasing channels, an electronic and a phonon terminated laser transition, the latter being enabled by the out-of plane field components generated by the plasmonic structures, which excite specific Raman modes. Additionally, multiline radiation at three different wavelengths is also demonstrated in the visible spectral region by means of different self-frequency conversion process, which are generated in the vicinities of the plasmonic structures. The results demonstrate the potential of plasmonic nanostructures to induce drastic modifications in the operational mode of a solid-state laser and hold promise for applications in a variety of fields including multiplexing, precise spectroscopies or THz radiation generation by means of a simple and cost-effective procedure.

Introduction

During the last decade, the unique properties of surface plasmon resonances to manipulate light at subwavelength volumes have been exploited to demonstrate different types of plasmon based lasers.¹⁻³ These systems provide subwavelength confined modes, which, together with the reduced physical device dimensions, hold promise for potential applications in ultra-dense data storage, ultra-compact photonic circuits or extremely sensitive bio-detection, among others.⁴⁻⁷ Commonly, the plasmon lasers reported so far are based on a variety of configurations, which combine gain media (namely, dyes and semiconductors) with metallic nanostructures. Depending on the specific architecture, novel and different performances (such as an extreme field compression, or highly directional laser action) can be achieved.⁸⁻¹² Recently, plasmon-assisted lasing at the nanoscale has been reported in a Nd³⁺ doped solid-state laser (SSL) in association with linear chains of silver nanoparticles (NPs).¹³ In that system, the possibility of multiline operation has also been shown. Namely, room temperature near infrared (NIR) lasing and simultaneously, green and tunable blue radiation with subwavelength confinement have been demonstrated in Nd³⁺:LiNbO₃ crystal by means of different frequency-mixing processes at the metal-dielectric interfaces.¹⁴ These results extend the inherent advantages of SSLs, such as their frequency stability, to subwavelength scales, and pave the way for potential multifunctional operation of plasmon-assisted SSLs in applications requiring multiplexing, which have not been explored at the nanoscale yet. In this context, the search for new designs involving both different Rare-Earth based systems and plasmonic arrangements can lead to novel performances and functionalities further expanding the capabilities of these systems. In particular, the incorporation of Yb³⁺ based SSLs into the new class of plasmon lasers is of great interest since it allows exploiting the interesting properties of Yb³⁺ ions at the nanoscale. Yb³⁺ is an attractive optically active ion relevant to a variety of fields.¹⁵ Indeed, it can act as a NIR emitter for applications in bio-imaging (its emission appears in the second biological window),¹⁶ as sensitizer in energy transfer process for displays,¹⁷ in telecom devices,¹⁸ in NIR-photocatalysis,¹⁹ or in photovoltaics.²⁰ As a laser ion, Yb³⁺ shows several advantages over other Rare-Earth ions. It presents a simple energy level scheme consisting of two manifolds (²F_{7/2} ground and ²F_{5/2} excited state) separated by an energy of around 10000 cm⁻¹, which makes Yb³⁺ doped systems suitable for laser action in the 1.05-1.07 μm range. Additionally, its 4f¹³ electronic configuration makes the 4f electrons less shielded than those of other Lanthanide ions. This leads to strong electron-phonon coupling and hence, to the presence of vibronic or phonon-terminated transitions,

which provide the possibility of tunability and the generation of ultra-short pulses in the NIR region.²¹⁻²³

In a previous work, the authors introduced a novel approach to enhance the photoluminescence of Yb³⁺ ions in the Yb³⁺:RbTiOPO₄ (Yb:RTP) crystal. As reported, silver nanoparticles connected in disordered plasmonic networks (DPNs) onto the surface of Yb³⁺ doped RTP produced a remarkable enhancement of the overall Yb³⁺ photoluminescence. This enhancement was mainly due to the increase of the Yb³⁺ excitation rate due to the near field distribution produced by the DPNs.²⁴

Here, we go a step further to demonstrate the possibility of a plasmon-induced dual-wavelength laser in the hybrid DPN-Yb³⁺:RTP system. As will be shown, the simultaneous oscillation of two different laser lines in the system appears as a consequence of the effect of the DPNs deposited on the surface of the Yb³⁺ doped RTP laser crystal. Specifically, under the conditions imposed in our experiment, in the absence of plasmonic nanostructures lasing exclusively occurs at the $^2F_{5/2}(0') \rightarrow ^2F_{7/2}(3)$ transition around 1075 nm. However, under the presence of DPNs, dual wavelength lasing is achieved allowing simultaneous laser action at 1075 and 1052 nm. The emission at 1052 nm is associated with a phonon-terminated transition, and it is preferentially enhanced by the DPNs, since these plasmonic structures produce not only the excitation rate enhancement of Yb³⁺, but also the selective enhancement of the Raman modes of the RTP crystal. Thus, taking advantage of the near field properties of the DPNs and the electron-phonon coupling of Yb³⁺ transitions, lasing of an additional line is induced by the effect of plasmonic nanostructures in our SSL system, with the subsequent dual wavelength behavior.

Additionally, due to the quadratic nonlinear character of the RTP crystal, the obtained laser emissions at 1052 nm and 1075 nm are self-frequency mixed in the vicinities of the DPNs. As a result, multi-wavelength radiation is obtained not only in the NIR, but also in the green spectral region at 526 nm, 537.5 nm and 531.7 nm, due to different frequency mixing processes of the laser lines taking place at the immediacy of the DPNs.

The results demonstrate the potential of plasmonic nanostructures to induce drastic modifications and novel functionalities in the operational mode of SSLs, and hold promise to extend the relevant features of Yb³⁺ lasers to the nanoscale. Moreover, the demonstration of self-frequency mixing of the NIR emitted lasing lines is of interest for potential applications in THz radiation generation, which could be obtained by means of nonlinear self-frequency difference due to the high nonlinear coefficients of the RTP crystal and the field enhancement

provided by the DPNs.^{25,26} Wavelength division multiplexing, sensing, or precise spectroscopy are among the different applications, which could benefit from the effects of plasmon nanostructures integrated on platforms based on SSLs.²⁷⁻²⁹

Results

RTP is an orthorhombic biaxial crystal belonging to the space group $Pna2_1$, with a point symmetry group $mm2$, and crystallographic axes a , b and c parallel to the principal optical axes x , y and z .³⁰ Figure 1a shows the room temperature emission spectrum of Yb^{3+} in RTP (dark blue line) obtained under excitation at the ${}^2F_{7/2}(0) \rightarrow {}^2F_{5/2}(2')$ transition at 903 nm. The spectrum is obtained for the geometrical configuration relevant for lasing *i.e.* incident beam propagating along the x optical axis of RTP and emitted light polarized parallel to the z axis.³¹ The spectrum is consistent with the C_1 crystal field symmetry of Yb^{3+} in RTP crystal, which splits the ${}^2F_{7/2}$ and ${}^2F_{5/2}$ states into 4 and 3 Kramer's doublets respectively.³² A strong and sharp peak associated with the ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ transition of Yb^{3+} ions at 972 nm is observed together with a broadband structure at lower energy with maxima at 1002 nm, 1023 nm and 1075 nm. These bands are related to transitions involving the upper components of the split ${}^2F_{7/2}$ ground state, ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(1,2,3)$, which are broadened due to the electron-phonon interaction commonly observed in Yb^{3+} doped crystals.³³ Figure 1a shows the comparison between the emission spectrum of Yb^{3+} and the Raman spectrum of the RTP crystal by adjusting them to the same energy scale. The zero energy of Yb^{3+} emission spectrum has been located at the energy position of the ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ electronic transition which takes place at 972 nm ($E_0 = 10289 \text{ cm}^{-1}$). The comparison of both spectra shows the energy coincidence of the most intense Raman line at around 780 cm^{-1} and the Yb^{3+} emission band appearing at around 1052 nm ($E_0 - E = 782 \text{ cm}^{-1}$ in Figure 1a), revealing the phonon-terminated character of this emission band. In fact, the emission at 1052 nm can be assigned to a phonon-terminated transition, in which a photon of 1052 nm is emitted from the ${}^2F_{5/2}(0')$ level simultaneously with a phonon of around 780 cm^{-1} . The Stark energy level scheme^{32,24} and the phonon-terminated transition (dashed line) have been represented in the inset of Figure 1a.

Figure 1b shows a representative SEM image of the DPNs formed on the Yb^{3+} :RTP surface. These plasmonic structures are formed by Ag NPs with sizes in the range 60-90 nm connected in a disordered network-like arrangement. As previously demonstrated, these structures are of especial interest since they support both localized and delocalized plasmonic modes,

providing spatially and spectrally broad field-enhancement regions, which efficiently overlap the absorption of Yb^{3+} ions.^{24,34} By depositing the DPNs on the surface of the Yb^{3+} :RTP crystal, an enhancement of the Yb^{3+} luminescence is achieved in the vicinities of the metallic structures. Figure 1c shows the comparison between the emission spectrum recorded in the vicinities of the DPNs (red line) and the spectrum obtained from bare Yb^{3+} doped RTP (blue line). As observed, the main effect of the plasmonic structures is the overall enhancement of the luminescence. The average intensity enhancement, obtained by comparing the integrated spectra in the presence and absence of DPNs, was about 1.7. According to previous results, the dominant mechanism for the photoluminescence enhancement of Yb^{3+} in RTP is the increase in the Yb^{3+} excitation rate produced by the DPNs. In fact, the obtained average enhancement value is in agreement with the expected excitation rate intensification for this specific crystal configuration.²⁴

Although the spectral shape of the Yb^{3+} emission is basically preserved in the vicinities of the DPNs, a detailed inspection of the spectra reveals certain differences, particularly in the region of interest for lasing (1040 – 1080 nm). Figure 1d shows a detail of the effect of DPNs in that spectral region, which includes the ${}^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(3)$ transition at 1075 nm and the phonon-terminated emission at 1052 nm (see energy level scheme in Figure 1a). As observed, in addition to the overall intensification effect, a change in the relative intensity of these two bands occurs in the vicinities of the plasmonic structures. In particular, the intensity of the emission at 1052 nm displays an enhancement factor of 2, which is about 20% larger than that of the emission at 1075 nm (1.6). Figure 1e shows a bar chart representing the integrated emission of both bands recorded in bare Yb^{3+} :RTP and in the vicinities of DPNs. Although the main average enhancement factor is due to the excitation rate enhancement, the different intensification of those bands can be related to the different nature of both transitions.

Accordingly, due to the phonon-terminated character of the 1052 nm emission, the effect of the near field response of the DPN on the Raman spectra of RTP has been analyzed. Figure 2 shows the calculated near field response of the Ag DPN at $\lambda = 900$ nm. The simulations have been performed according to ref. 24 for an incident plane wave \mathbf{E}_0 polarized along the y axis, and with its \mathbf{k} vector directed along the x axis (See Fig. 2a). Figures 2b, 2c and 2d show the electric field components of the near-field response of the Ag DPN at $\lambda = 900$ nm, calculated in a plane located 5 nm below the RTP surface, where the DPN is deposited. As previously reported, the near field shows broad spatial regions of field enhancement together with some hot-spots, in agreement with the morphology and nature of the DPNs, which have shown to support both localized and delocalized plasmon oscillations.³⁴ Moreover, the DPNs generate

additional polarization components to that of the incident field. This is clearly observed in Figures 2b and 2c, which show the near field associated with the in-plane field components, parallel ($E \parallel y$) and perpendicular ($E \parallel z$) to E_0 , respectively. As seen, they show comparable near field amplitudes. Stronger evidence of the generation of additional field components is provided by the appearance of an intense out-of-plane polarization component along the x direction ($E \parallel x$), which shows the largest values of the local field enhancement (Figure 2d). As observed, the generation of the out-of-plane polarization component (along the x direction) not accessible in the far field configuration, dominates the near field amplitude. This is correlated with the preferential enhancement of the phonon-terminated transition at 1052 nm in the Yb^{3+} emission spectrum due to changes in the excitation of vibrational modes induced by the presence of additional field components generated by DPNs.

Figure 2e, 2f and 2g show the high frequency region of three representative Raman spectra of RTP crystal obtained in different scattering configurations. The spontaneous emission spectrum of Yb^{3+} in the lasing spectral region has been superimposed by locating its zero energy at the ${}^2F_{5/2}(0') \rightarrow {}^2F_{7/2}(0)$ electronic transition (see Figure 1). Figure 2e and 2f show the spectra obtained for the $x(yz)\bar{x}$ and $x(zz)\bar{x}$ Raman scattering configurations (excitation polarized parallel to y and z , respectively) measured in the x -cut bare crystal used for laser experiments. These configurations correspond to the B_2 and A_1 symmetry representations, respectively, and involve phonons propagating along the $[100]$ direction. In particular, an intense peak located at around 693 cm^{-1} which corresponds to a symmetric Ti-O stretching vibration is observed in the $x(zz)\bar{x}$ configuration. However, the most intense peak of the high frequency region appears at 780 cm^{-1} (Figure 2g) in the polarized Raman spectrum belonging to the $z(xx)\bar{z}$ scattering configuration (A_1 symmetry), which involves phonons propagating along the $[001]$ direction.³⁵ This peak is related to the phonon-terminated Yb^{3+} transition observed at 1052 nm. In the crystal configuration of lasing experiments, the DPNs deposited on the y - z surface generate the out-of-plane component $E \parallel x$, which constitutes the major near field contribution to the amplitude. This out-of-plane component allows the excitation of the vibrational modes of the $z(xx)\bar{z}$ configuration, not accessible without the presence of DPNs, with the subsequent enhancement of the phonon-terminated transition at 1052 nm.

An experimental confirmation of the generation of orthogonal field components and hence, of the excitation of additional vibrational modes, was obtained by analyzing the effect of DPNs on the Raman spectra. Figure 3 shows the spectra of Yb^{3+} :RTP in the vicinities of the Ag DPNs (red lines in Figure 3a) and compares them to those of bare Yb^{3+} :RTP (blue lines in Figure 3a) for two different experimental configurations $x(yz)\bar{x}$ and $z(xy)\bar{z}$. As observed,

the Ag DPNs enhance the whole Raman scattering of the Yb^{3+} :RTP crystal, but more interestingly, they dramatically modify the line-shape of the Raman scattering spectrum by the selective enhancement of specific lines. In fact, the selectively enhanced lines correspond to those dominating the Raman spectrum in an orthogonal excitation configuration. For instance, in the case of the $x(yz)\bar{x}$ configuration, the line at 693 cm^{-1} is selectively intensified under the presence of DPNs. As observed in Figure 3b, this line dominates the Raman spectrum of the $x(zz)\bar{x}$ configuration of bare RTP, but it is clearly excited in the $x(yz)\bar{x}$ configuration due to the extra field z polarization component induced by the presence of the DPNs. Similarly, the strong intensification of the line at 780 cm^{-1} in the $z(xy)\bar{z}$ spectra is related to the excitation of this mode by the presence of the additional y field component generated by the plasmonic structures, as it dominates the orthogonal $z(yy)\bar{z}$ Raman spectrum in Figure 3b (right panel). Therefore, the preferential intensification of the 1052 nm in the vicinities of the DPNs shown in the PL spectrum (Fig. 1d) can be associated with the generation of an additional out-of-plane component generated by the DPNs, which allows the excitation of the vibrational mode at 780 cm^{-1} , thus enhancing the phonon-terminated emission line at 1052 nm.

Once the effects of the Ag DPNs on the emission properties of the x -cut Yb^{3+} :RTP crystal have been characterized, we evaluated their influence on the laser properties by placing the Ag DPNs/ Yb^{3+} :RTP crystal into a Fabry-Pérot cavity. In order to demonstrate the potential of the Ag DPNs, the cavity was provided with mirrors showing higher losses at 1052 nm than at 1075 nm. The reflectance spectra of the mirrors are shown in Figure S1 of the Supplementary Section.

Figure 4a shows the free-running laser spectra of Yb^{3+} in RTP recorded far from the metallic structures (blue line) and in the vicinities of the Ag DPNs (red line). As observed, in the absence of plasmonic structures lasing is only achieved at 1075 nm and no laser action is observed at 1052 nm. However, in the vicinities of Ag DPNs, lasing is simultaneously achieved at both 1052 and 1075 nm (red line in Figure 4a). Both laser lines show a similar linewidth of around 0.7 cm^{-1} . The plasmon-induced dual-wavelength lasing behavior can be related to the modification of the Yb^{3+} emission spectrum in the vicinities of the Ag DPNs. Let us recall that in the presence of the plasmonic structures, the vibronic line at 1052 nm is enhanced by a larger factor than that at 1075 nm, which allows overcoming the mirror losses at 1052 nm, and therefore, the simultaneous lasing at both 1052 and 1075 nm.

To show the systematic behavior of the system, the spatial maps of the lasing intensity as a function of the position on the surface for both 1052 nm and 1075 nm are shown in Figure 4b.

As observed, the dual-wavelength lasing occurs at the center of the image, which is correlated to the presence of a DPN. The dual wavelength behavior is absent in the rest of the crystal lacking plasmonic structures, where only lasing at 1075 nm is achieved under our experimental conditions. On the other hand, the emergence of the 1052 nm line in the vicinity of a DPN is associated with the decrease of the intensity of the 1075 nm line (Figure 4b). Figure 4c shows the laser gain curve at 1075 nm in the absence of plasmonic structures (blue points) and the laser gain curves of the lines at 1052 nm and 1075 nm in the vicinities of the DPNs (red triangles and red points, respectively). A significant reduction of the slope efficiency at 1075 nm is produced (in a 2.3 factor) to the benefit of the lasing gain at 1052 nm when the system shows the dual wavelength laser behavior.

Once dual-wavelength lasing has been demonstrated, multiline operation in the visible spectral region has been achieved by means of different parametric frequency conversion processes in the vicinities of the DPNs. In particular, self-frequency doubling (SFD) and self-frequency sum (SFS) of the NIR laser lines was obtained. These parametric conversion processes take place due to the large second-order $\chi^{(2)}$ nonlinear response of the RTP crystal.²⁵ Figure 5 shows the spectra of the green radiation obtained in the vicinities of the Ag DPNs, along with the schematics of the process. Three lines are generated at 526, 531.7 and 537.5 nm. On one hand, the lines at 526 nm and 537.5 nm, correspond to the SFD of the plasmon-assisted laser emission at 1052 nm and to the SFD of the 1075 nm laser line, respectively. On the other hand, the line at 531.7 nm corresponds to the SFS of the 1052 nm and 1075 nm laser lines. The presence of the SFS line at 531.7 nm constitutes an evidence of the fact that the plasmon-mediated dual lasing is spatially confined to the vicinities of the Ag DPNs, since for the SFD phenomenon to occur, both laser lines must happen at the same spatial location.

Discussion

In this article, we have demonstrated plasmon-assisted dual-wavelength lasing operation from an Yb³⁺ based solid state gain medium, on which Ag DPNs have been deposited. The dual wavelength behavior is achieved in the vicinities of the DPNs, which induce lasing of the phonon-terminated Yb³⁺ line at 1052 nm, in addition to the 1075 nm line. The analysis of the photoluminescence and Raman spectra at different configurations, shows that the DPNs allow the excitation of the out-of-plane Raman mode involved in the phonon-terminated transition. As a result, the selective enhancement of the 1052 nm laser transition is achieved at the immediacy of the metallic nanostructures leading to the simultaneous oscillation of two

different laser lines in the system. As compared with some other sophisticated approaches employed to obtain dual wavelength lasing from conventional Rare Earth based systems, the possibility of multi-wavelength lasing operation in the NIR is demonstrated here by means of a simple and cost-effective procedure, opening alternative routes for the development of plasmon-assisted multifunctional solid state lasers. Further, by taking advantage of the nonlinear character of the RTP ferroelectric host, we have shown the possibility to extend the multi-wavelength operation from the NIR to the visible range. Multiline green radiation at 526, 531.7 and 537.5 nm are simultaneously achieved at the immediacy of the DPNs through different quadratic nonlinear frequency conversion processes (SFS and SFD) involving the plasmon-induced laser line. The demonstration of self-frequency mixing of the NIR lasing lines further expands the potential of the system for multiplexing applications at different spectral ranges. Additionally, the capability of the system for self-frequency mixing process along with the small frequency difference of the emitted wavelengths at the NIR hold promise for the potential development of compact and low cost plasmon assisted coherent THz radiation sources with the subsequent applications in different fields including medical imaging, optical spectroscopies, communications or security.

Materials and methods

Sample preparation

Yb³⁺ doped RTP single crystals were grown by the slow-cooling top-seeded solution growth (TSSG) technique, as previously reported.³⁶ During the crystal growth Nb⁵⁺ was used as co-dopant, since it provides the charge compensation mechanism required when the trivalent Yb³⁺ ions substitute for the tetravalent Ti⁴⁺ ions in RTP allowing a higher Yb³⁺ concentration.³⁶ The composition of the obtained crystals was RbTi_{0.945}Nb_{0.034}Yb_{0.021}OPO₄. For the lasing experiments, plates oriented with their main faces perpendicular to the *x* optical axis of RTP were cut. This crystal configuration allows the access to the Yb³⁺ emission spectrum polarized parallel to the *z* optical axis, which show the largest emission cross-section in the lasing spectral region.³¹ The sizes of the plates samples were 0.90 x 1.35 x 1.27 mm along the *x*, *y* and *z* axis.

Ag DPNs were directly formed on the surface of the Yb³⁺ doped RTP crystal by a photo-deposition method. The samples were immersed in a 0.01 M AgNO₃ solution at 50°C and illuminated with above-bandgap UV light for 10 min. The UV illumination was carried out by means of a mercury lamp with its main line at 253.6 nm. More detail on the DPNs formation

can be found elsewhere.²⁶ The SEM images of the Ag DPNs were obtained by using a field emission gun electron microscope Philips XL30 Schottky.

Spectroscopy experiments: Raman and Photoluminescence

Photoluminescence (PL) and Raman spectroscopy experiments were performed in a laser scanning confocal microscope. A 100x objective was used to focus the excitation on the Yb³⁺ doped RTP surface, as well as to collect the backscattered emitted light. For the PL experiments, a Spectra Physics Ti:sapphire laser tuned at 903 nm was used as excitation source. The excitation was polarized parallel to the *y* optical axis, and the emitted/scattered radiation was polarized parallel to the *z* optical axis. The emission was detected with a cooled InGaAs detector. The Raman experiments were obtained for different geometrical configurations by using the 488 nm line of an Ar⁺ laser. The Raman scattering was detected by a peltier-cooled CCD detector. In both cases, spatially resolved spectra were obtained by scanning the surface of the crystal with a XY motorized stage with a spatial resolution of 0.3 μm.

Laser experiments

Spatially resolved laser experiments were carried out by placing the Ag DPNs/Yb³⁺ doped RTP crystal into a Fabry-Pèrot cavity. The cavity was positioned on a two-axis XY motorized platform with 0.3 μm spatial resolution. A CW Ti:sapphire laser (Spectra Physics) tuned at 903 nm, $^2F_{7/2}(0) \rightarrow ^2F_{5/2}(2')$ transition of Yb³⁺, was used as optical pumping. A 10x microscope objective was used to focus the pump radiation and to collect the laser emission in backscattering geometry. The optical pumping was performed along the *x* axis with the light beam polarized to the *y* optical axis. The laser emission was parallel to the *z* optical axis. The Fabry-Pèrot resonator was composed of two plane-parallel mirrors with high reflection at the laser wavelengths (99.2 % at 1052 nm and 99.7 % at 1075 nm), and 92.3% transmittance at the pump wavelength. See Figure S1 in the supplementary section. The laser radiation at 1052 nm and 1075 nm, as well as the SFD and SFS radiation in the green spectral region, were collected in backscattering geometry and detected by a Horiba iHR 550 monochromator connected to a Horiba Synapse CCD. The lasing experiments were carried out at room temperature.

Acknowledgements

L.S.G, M.O.R and L.E.B gratefully acknowledge support from the Spanish Government under project MAT2016-76106-R and Comunidad de Madrid under grant S2013/MIT-2740. R.S, J.J.C and F.D acknowledge funding from the Spanish Government under projects MAT2016-75716-C2-1-R (AEI/FEDER, UE) and TEC2014-55948-R, and from Generalitat de Catalunya under project 2017SGR755. L.S.G acknowledges FPU13/02476 grant from the Spanish Ministry of Education. L.E.B and M.O.R also acknowledges financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness, through The “María de Maeztu” Programme for Units of Excellence in R&D (MDM-2014-0377”).

Conflict of interests

Competing financial interests: the authors declare no competing financial interests.

Contributions

L.S-G. conducted all the optical experiments and the theoretical analysis. R. S., J. J. C. and F. D. performed the crystal growth. L.S-G., M.O.R. and L.E.B. analyzed the data and wrote the manuscript. L.E.B. supervised the work. All authors were involved in revising the manuscript.

References

- 1 Ma, R.-M., Oulton, R. F., Sorger, V. J. & Zhang, X. Plasmon lasers: coherent light sources at molecular scales. *Laser Photonics Rev.* **7**, 1–21 (2013).
- 2 Oulton, R. Surface plasmon lasers: sources of nanoscopic light. *Mater. Today* **15**, 26-34 (2012).
- 3 Wang, D., Wang, W., Knudson, M. P., Schatz, G. C. & Odom, T. W. Structural Engineering in Plasmon Nanolasers. *Chem. Rev.* **118**, 2865–2881 (2018).
- 4 J. A. Schuller *et al.* Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nat. Mater.* **9**, 193–204 (2010).
- 5 Wang, X. Y. *et al.* Lasing Enhanced Surface Plasmon Resonance Sensing. *Nanophotonics* **6**, 472–478 (2017).

- 6 Ma, R. M., Ota, S., Li, Y., Yang, S. & Zhang, X. Explosives detection in a lasing plasmon nanocavity. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 600–604 (2014).
- 7 Fang, Y. & Sun, M. Nanoplasmonic waveguides, towards applications in integrated nanophotonic circuits. *Light: Sci. Appl.* **4**, e2942 (2015).
- 8 Oulton, R. *et al* Plasmon lasers at deep subwavelength scale. *Nature* **461**, 629- 632 (2009).
- 9 Ma, R-M., Oulton, R. F., Sorger, V. J., Bartal, G. & Zhang, X. Room-temperature sub-diffraction-limited plasmon laser by total internal reflection. *Nat. Mater.* **10**, 110-113 (2011).
- 10 Ramezani, M. *et al.* Plasmon-exciton-polariton lasing. *Optica* **4**, 31-37 (2017).
- 11 Suh, J. Y. *et al.* Plasmonic Bowtie Nanolaser Arrays. *Nano Lett.* **12**, 5769–5774 (2012).
- 12 Wang, D. *et al.* Stretchable Nanolasing from Hybrid Quadrupole Plasmons. *Nano Lett.* **18**, 4549–4555 (2018).
- 13 Molina, P. *et al.* Plasmon-Assisted Nd³⁺-Based Solid-State Nanolaser. *Nano Lett.* **16**, 895–89 (2016).
- 14 Hernández-Pinilla, D. *et al.* Multiline Operation from a Single Plasmon-Assisted Laser. *ACS Photonics* **5**, 406–412 (2018).
- 15 Boulon, G. Why so deep research on Yb³⁺-doped optical inorganic materials? *Journal of Alloys and Compounds* **451**, 1–11 (2008).
- 16 Hemmer, E. *et al.* Upconverting and NIR emitting rare earth based nanostructures for NIR-bioimaging. *Nanoscale* **5**, 11339-11361 (2013).
- 17 Deng, R. *et al.* Temporal full-colour tuning through non-steady-state upconversion. *Nat. Nanotech.* **10**, 237-242 (2015).
- 18 Zhou, Z., Yin, B. & Michel, J. On-chip light sources for silicon photonics. *Light: Sci. Appl.* **4**, e358 (2015).
- 19 Tang, Y., Di, W., Zhai, X., Yang, R. & Qin, W. NIR-Responsive Photocatalytic Activity and Mechanism of NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂ Core–Shell Nanoparticles. *ACS Catal.* **3**, 405-412 (2013).
- 20 Van der Ende, B. M., Aarts, L., Meijerink, A. Near-Infrared Quantum Cutting for Photovoltaics. *Adv. Mater.* **21**, 3073-3077 (2009).
- 21 Royon, R., Lhermite, J., Sarger, L. & Cormier E. High power, continuous-wave ytterbium-doped fiber laser tunable from 976 to 1120 nm. *Opt. Express* **21**, 13818-13823 (2013).
- 22 Hönninger, C. *et al.* “Ultrafast ytterbium-doped bulk lasers and laser amplifiers” *Appl. Phys. B*, **69**, 3-17 (1999).

- 23 Denker, B & Shklovsky, E. Handbook of solid-state lasers. Materials, systems and applications. (Woodhead Publishing 2013).
- 24 Sánchez-García, L. *et al.* Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals. *Nanoscale* **9**, 16166-16174 (2017).
- 25 Pack, M. V., Armstrong, D. J. & Smith, A. V. Measurement of the chi(2) tensors of KTiOPO₄, KTiOAsO₄, RbTiOPO₄, and RbTiOAsO₄ crystals. *Appl. Optics* **43**, 3319-3323 (2004).
- 26 Sánchez-García, L. *et al.* Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures. *Opt. Express* **24**, 8491-8500 (2016).
- 27 Chen, Y. F., Chen, Y. S. & Tsai, S. W. Diode-pumped Q-switched laser with intracavity sum frequency mixing in periodically poled KTP. *Appl. Phys. B* **79**, 207–210 (2004).
- 28 Zhang, S., Tan, Y. & Meas, Y. L. Orthogonally polarized dual frequency lasers and applications in self-sensing metrology. *Sci. Technol.* **21**, 054016 (2010).
- 29 Zhang, S & Bosch, T. Orthogonally Polarized Lasers and their Applications. *Opt. Photonics News* **18**, 38-43 (2007).
- 30 Thomas, P. A., Mayo, S. C. & Watts. B. E. Crystal Structures of RbTiOAsO₄, KTiO(P_{0.58},A_{0.42})O₄, RbTiOPO₄ and (Rb_{0.465},K_{0.535})TiOPO₄, and Analysis of Pseudosymmetry in Crystals of the KTiOPO₄ Family”. *Acta Cryst.* **B48**, 401-407 (1992).
- 31 Peña, A. *et al.* Yb³⁺ spectroscopy in (Nb or Ta):RbTiOPO₄ single crystals for laser applications. *Opt. Express* **15**, 14580-14590 (2007).
- 32 Carvajal, J. J. *et al.* Broad emission band of Yb³⁺ in the nonlinear Nb:RbTiOPO₄ crystal: origin and applications. *Opt. Express* **18**, 7228-7242 (2010).
- 33 Lupei, A., Lupei, V., Presura, C., Enaki, V. N. & Petraru, A. Electron-phonon coupling effects on Yb³⁺ spectra in several laser crystals *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 3769–3778 (1999).
- 34 Seal, K. *et al.* Coexistence of Localized and Delocalized Surface Plasmon Modes in Percolating Metal Films. *Phys. Rev. Lett.*, **97**, 206103 (2006).
- 35 Carvajal, J. J. *et al.* Structural and optical properties of RbTiOPO₄:Nb crystals. *J. Phys.: Condens. Matter* **19**, 116214 (2007).
- 36 Carvajal, J. J. *et al.* Crystal growth of RbTiOPO₄:Nb: A New Nonlinear Optical Host for Rare Earth Doping. *Cryst. Growth Des.* **1**, 479-484 (2001).

Figures

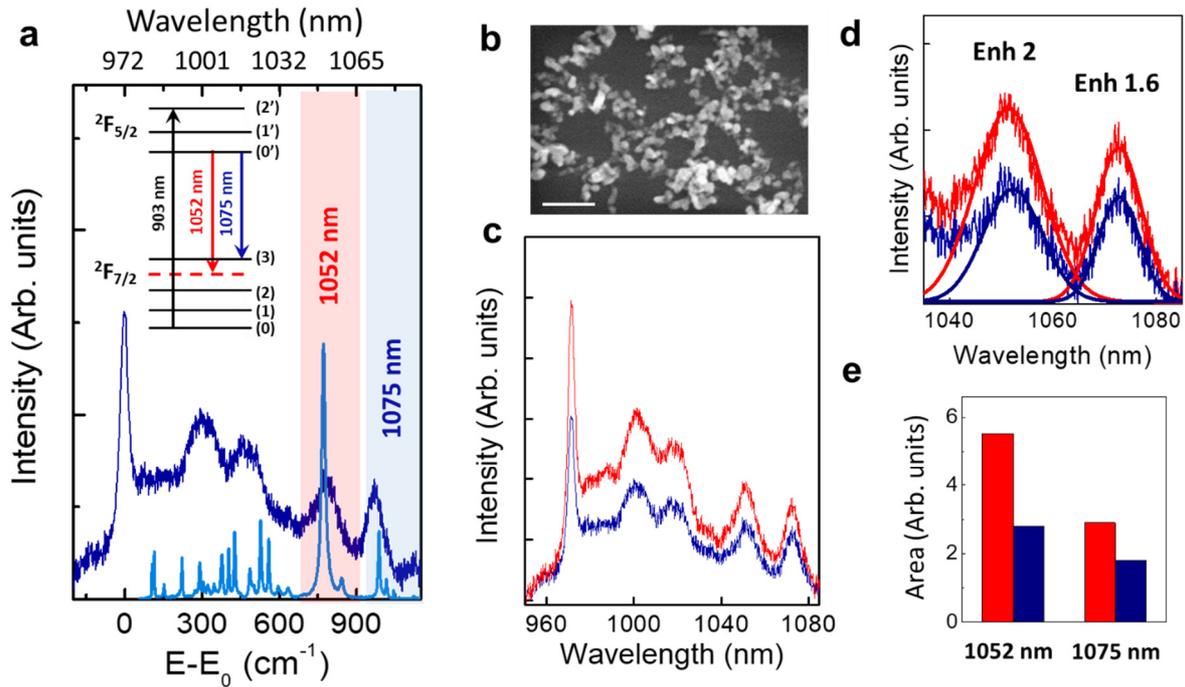


Figure 1. (a) Polarized room temperature emission spectrum of Yb^{3+} in RTP (dark blue spectrum) obtained for the geometrical configuration relevant for lasing experiments (incident beam propagating along the x optical axis of RTP and emitted light polarized parallel to the z axis). The emission spectrum is compared with the Raman spectrum of RTP obtained in the $z(xx)\bar{z}$ configuration (light blue spectrum). The energy scale is referred to the position of the ${}^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(0)$ electronic transition of Yb^{3+} ion at 972 nm. The inset shows the energy level scheme of Yb^{3+} ion in RTP. The black, blue and red arrows correspond to the excitation transition at 903 nm, the ${}^2\text{F}_{5/2}(0') \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}(3)$ emission at 1075 nm and the phonon-terminated transition at 1052 nm, respectively. (b) Representative SEM image of a DPN formed by the aggregation of Ag NPs. The scale bar corresponds to 500 nm. (c) Emission spectra of Yb^{3+} in RTP in the vicinities of an Ag DPN (red) and for bare Yb^{3+} doped RTP (blue). (d) Detail of the photoluminescence spectra of Yb^{3+} in the presence (red) and absence (blue) of the Ag DPNs showing the 1040-1080 nm region. The spectra include the gaussian fits used to determine the enhancement factor of each emission band. (e) Bar diagram representing the different intensification of the bands centered at 1052 nm and 1075 nm; area of emission bands of Yb^{3+} doped RTP in the presence (red) and absence (blue) of the Ag DPNs.

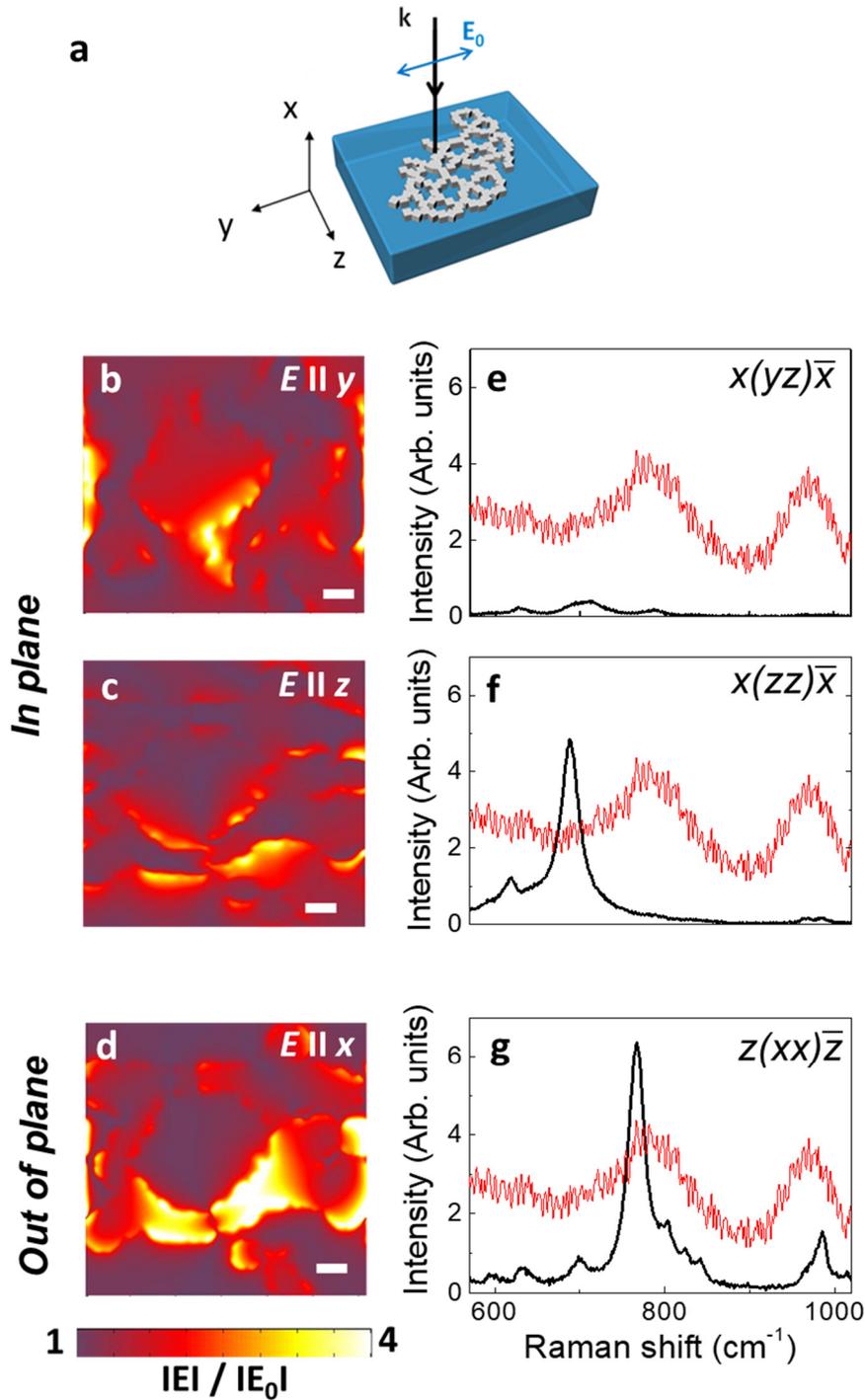


Figure 2. (a) Sketch of geometric configuration of the RTP crystal used in the near field calculations and in the PL and lasing experiments. (b)-(d) Near field components of a DPN calculated at 900 nm in a plane 5 nm below the surface of RTP: Near field in-plane components (b) $E \parallel y$ and (c) $E \parallel z$; and near field out-of-plane component (d) $E \parallel x$. The white bar corresponds to 50 nm. (e)-(g) Raman spectra of RTP for different scattering configurations and orientations of the incident beam (black line). Emission spectrum of Yb^{3+} :RTP in the lasing spectral region (red line).

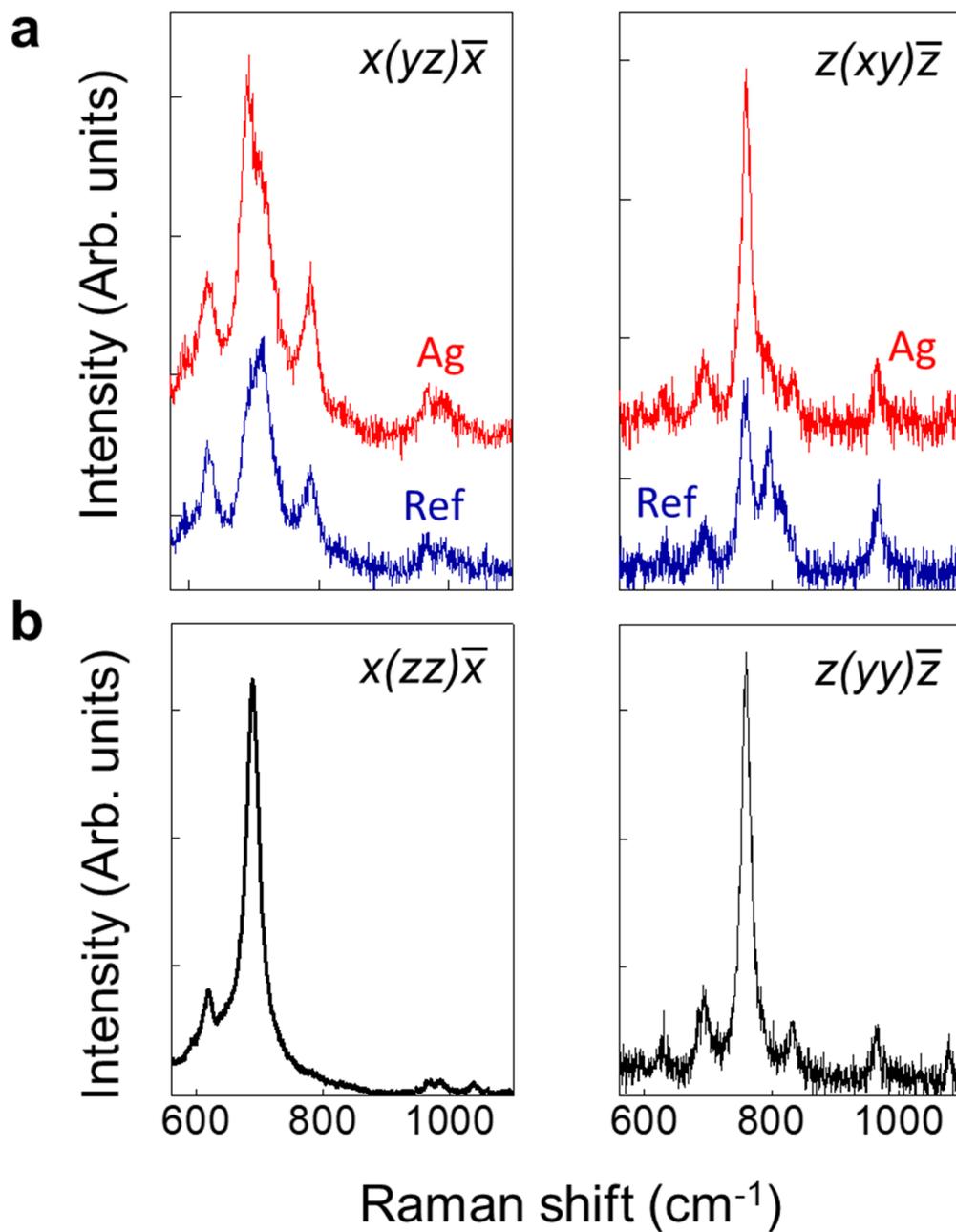


Figure 3. (a) Raman spectra in the $x(yz)\bar{x}$ and $z(xy)\bar{z}$ configurations in the presence of Ag DPNs (red spectrum) and for bare Yb^{3+} :RTP (blue spectrum). (b) Raman spectra for orthogonal polarizations of the incident beam obtained in bare Yb^{3+} :RTP.

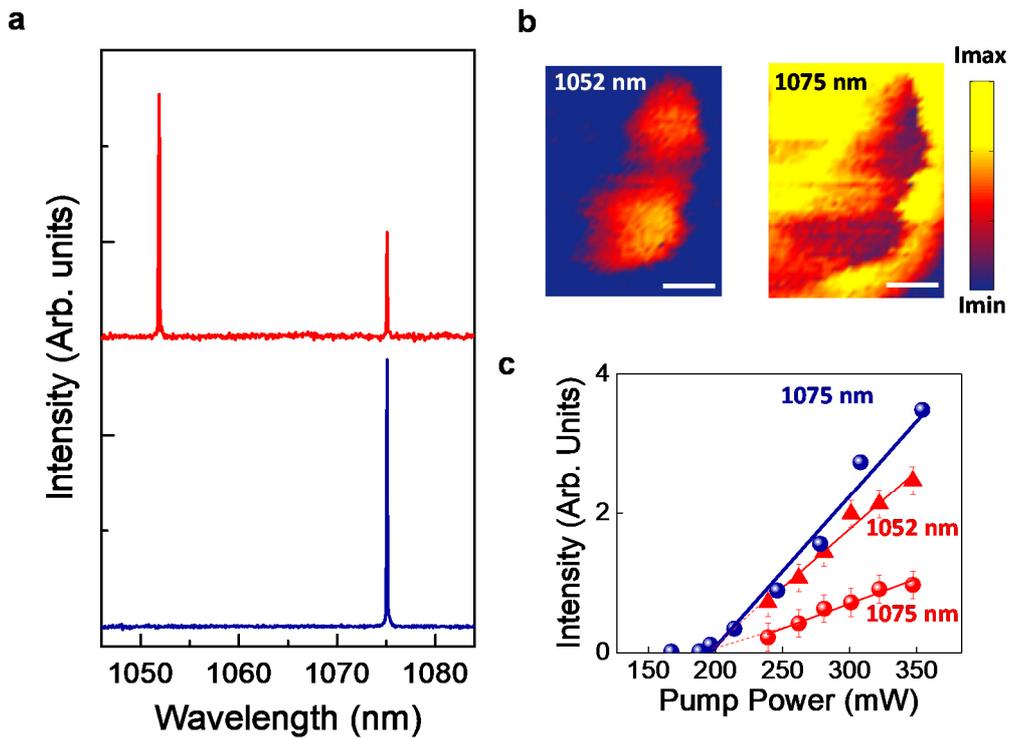


Figure 4. (a) Room temperature laser spectra collected in the vicinities of the Ag DPNs (red spectrum) and for bare Yb^{3+} :RTP (blue spectrum). (b) Spatial distribution of the laser intensity for both laser wavelengths: 1052 nm (left) and 1075 nm (right). The dual wavelength behavior is achieved at the central region in the immediacy of a DPN. The scale bar is 5 microns. (c) Laser gain curves collected in the absence of DPNs (blue points) and in the presence of DPNs for the laser line at 1052 nm (red triangles) and the line at 1075 nm (red points).

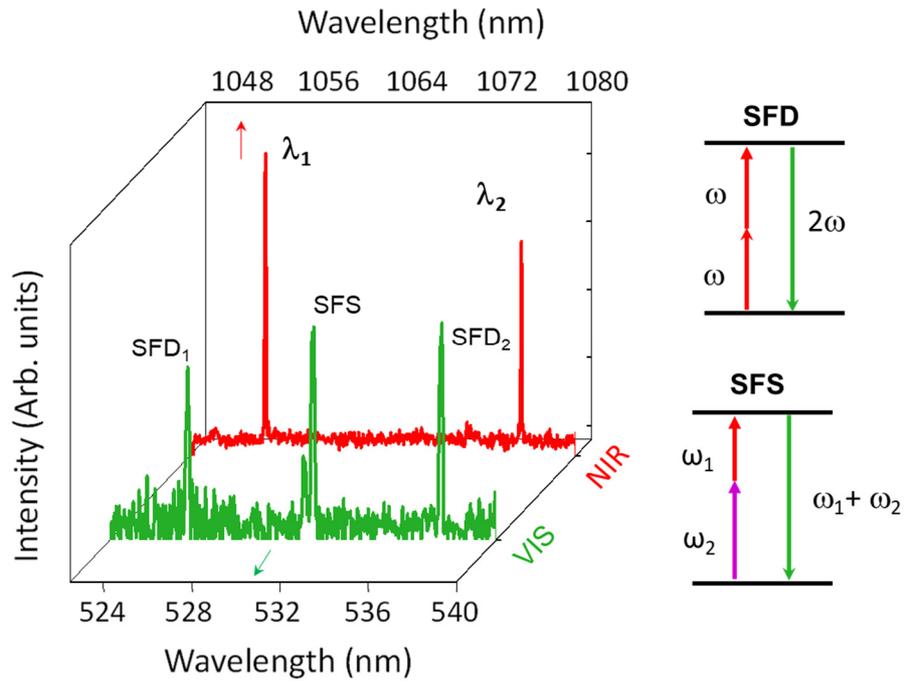


Figure 5. NIR laser spectrum obtained in the vicinities of the Ag DPNs (red line) and green radiation collected in the same spatial region obtained by the SFD and SFS processes. The arrow diagrams illustrate the frequency mixing processes for both SFD at 526 nm and 537.5 nm and the SFS phenomena mixing the NIR laser lines at 531.7 nm.

Supplementary Information

Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser

Laura Sánchez-García¹, Mariola O Ramírez¹, Rosa Sole², Joan J. Carvajal², Francesc Diaz², Luisa E. Bausá^{1*}

¹ Dept. Física de Materiales, Instituto Nicolás Cabrera and Condensed Matter Physics Center (IFIMAC), Universidad Autónoma de Madrid, 28049 Madrid, Spain.

² Universitat Rovira i Virgili, Departament Química Física i Inorgànica, Física i Cristal·lografia de Materials i Nanomaterials (FiCMA-FiCNA) - EMaS E-43007 Tarragona, Spain

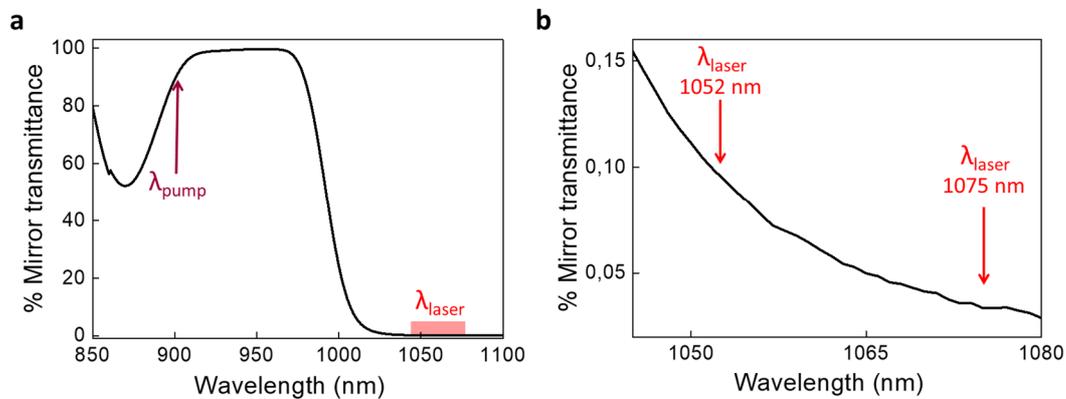


Figure S1. (a) Transmittance spectrum of the mirrors composing the laser cavity. The arrow marks the pump wavelength at 903 nm. The shaded region marks the spectral region of interest for lasing. (b) Detail of the mirror transmittance in the spectral region of interest for lasing. The arrows mark the laser wavelengths at 1052 nm and 1075 nm.

Capítulo 6

Conclusiones

A continuación, se presentan las principales conclusiones de este trabajo de tesis:

- Se ha demostrado la obtención de dominios ferroeléctricos alternos en disposición unidimensional en cristales de RbTiOPO_4 por el método de escritura directa mediante haz de electrones, siendo ésta la primera vez que se fabrican dominios por dicha técnica en dicho cristal.

- Mediante la técnica de litografía ferroeléctrica se han fabricado nanocubos de plata de alrededor de 60 nm de lado y baja dispersión en tamaño sobre la superficie polar de cristales de RbTiOPO_4 . La obtención de nanocubos se debe a la posibilidad de crecimiento epitaxial de la plata sobre la superficie polar cristal de RbTiOPO_4 . La obtención de estos nanocubos muestra el efecto de la estructura cristalina del sustrato sobre la morfología de las nanopartículas obtenidas, así como la posibilidad de fabricar nanopartículas metálicas con morfologías específicas mediante la técnica de litografía ferroeléctrica.

- Se han fabricado diferentes arreglos de nanoestructuras de plata sobre la superficie polar del RbTiOPO_4 variando el tiempo de foto-deposición. Se obtuvieron nanocubos, nanoprismas y redes plasmónicas desordenadas. La obtención de las diferentes estructuras permite sintonizar la resonancia plasmónica desde la región espectral del azul (obtenida en el caso de los nanocubos y nanoprismas) hasta la región del infrarrojo cercano (mediante las redes plasmónicas desordenadas).

- Se ha demostrado la intensificación del segundo armónico generado por el RbTiOPO_4 en las vecindades de las estructuras metálicas formadas sobre la superficie de dicho cristal. Se obtuvo una intensificación de hasta un factor 60 mediante el uso de redes plasmónicas desordenadas resonantes con la radiación fundamental en la región del infrarrojo cercano. El resultado está de acuerdo con el carácter cuadrático del proceso de generación de segundo armónico.

- Se ha demostrado la intensificación de la luminiscencia del sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$ hasta en un factor 5 mediante redes plasmónicas desordenadas con resonancias en el infrarrojo cercano. El principal mecanismo responsable de la intensificación es el aumento del ritmo de excitación del Yb^{3+} originado por las redes plasmónicas desordenadas, que confinan e intensifican eficientemente la radiación de excitación del ion Yb^{3+} .

- Se ha puesto de manifiesto la existencia de anisotropía en la intensificación de la luminiscencia del ion Yb^{3+} en RbTiOPO_4 mediante las redes plasmónicas desordenadas. Esta anisotropía es originada por la respuesta en campo cercano de las estructuras plasmónicas empleadas, que pese a su morfología desordenada, presentan una componente dominante dirigida hacia fuera del plano de polarización de la onda incidente, lo que posibilita transiciones dipolares del Yb^{3+} no accesibles experimentalmente en campo lejano.

- Se ha demostrado que las resonancias plasmónicas de las redes plasmónicas desordenadas producen la intensificación selectiva de modos de vibración Raman del cristal RbTiOPO_4 , debido a la generación de componentes de campo eléctrico adicionales en el régimen de campo cercano, que excitan modos Raman ortogonales no accesibles experimentalmente en campo lejano.

- En el sistema $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$, se ha demostrado acción láser en doble longitud de onda (*dual wavelength laser*) con una separación entre las líneas de 6 THz (1052 y 1075 nm), inducida por las resonancias plasmónicas de redes desordenadas depositadas sobre el cristal. La acción láser dual aparece por la activación simultánea de dos canales, una transición electrónica y una transición vibrónica, siendo ésta última activada por las redes plasmónicas desordenadas, que excitan modos Raman específicos.

- Se ha obtenido radiación multilínea en la región espectral del verde a las longitudes de onda de 526, 531.7 y 537.5 nm como resultado de procesos cuadráticos de auto-conversión de frecuencias de las líneas láser (1052 y 1075 nm) que tienen lugar en las proximidades de las estructuras plasmónicas.

- Los resultados obtenidos son de relevancia tecnológica ya que resaltan el potencial de los materiales ferroeléctricos como plantillas para la fabricación de

estructuras plasmónicas con morfologías específicas. Además, abren la vía para el desarrollo de fuentes ultra-compactas basadas en la asociación de estructuras plasmónicas con materiales dopados con Yb^{3+} que generen radiación láser en la segunda ventana biológica, de especial interés en bio-imagen o sistemas sensores. Por último, la posibilidad de obtener acción dual laser asistida por plasmones en un sistema conversor de frecuencias es de especial interés para la fabricación de nanodispositivos multiplexados o generadores de THz.

Chapter 6

Conclusions

The main conclusions of this thesis work are listed below:

- One-dimensional alternate ferroelectric domain structures have been fabricated on RbTiOPO_4 crystals by direct electron beam writing, this being the first time that the fabrication of alternate domains is obtained by this technique in RbTiOPO_4 .
- Silver nanocubes of around 60 nm size and low size dispersion have been fabricated on the polar surface of RbTiOPO_4 crystals. The fabrication of nanocubes is achieved due to the possibility of epitaxial growth of silver on the RbTiOPO_4 crystal surface. This result shows the effect of the crystal structure of the substrate on the nanoparticles morphology and the possibility of fabricating metallic nanoparticles with specific morphologies by means of ferroelectric lithography.
- Different types of arrangements of silver nanoparticles have been fabricated on the polar surface of RbTiOPO_4 by varying the photo-deposition time. Nanocubes, nanoprisms and disordered plasmonic networks were obtained. The fabrication of different structures allows tuning the plasmonic resonance from the blue spectral region (by nanocubes and nanoprisms) to the near infrared region (by disordered plasmonic networks).
- The second harmonic generation of the RbTiOPO_4 crystal has been enhanced in the vicinities of the metallic structures fabricated on its surface. Up to a 60-fold enhancement factor was obtained by means of disordered plasmonic networks resonant with the fundamental beam radiation in the near infrared spectral region. The result is in agreement with the quadratic character of the second harmonic generation process.

- The photoluminescence of the $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$ has been enhanced up to a 5-fold factor by disordered plasmonic networks with resonance in the near infrared region. The dominant mechanism in the intensification process is the increase in the excitation rate of Yb^{3+} due to the disordered plasmonic networks, which efficiently confine and enhance the excitation radiation of Yb^{3+} .

- The existence of anisotropy in the $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$ luminescence enhancement by disordered plasmonic networks has been demonstrated. The anisotropy is due to the near-field response of the plasmonic structures, which shows a dominant near-field component directed perpendicular to the polarization plane of the incident wave, enabling the access to Yb^{3+} transitions which otherwise are not experimentally possible in the far field regime.

- The selective intensification of vibrational Raman modes of the RbTiOPO_4 crystal by means of the disordered structures has been demonstrated. This effect is due to the generation of near field components additional to those of the far field, which excite orthogonal Raman modes that are not experimentally available otherwise.

- Dual laser action has been demonstrated in the $\text{Yb}^{3+}:\text{RbTiOPO}_4$ system with a 6 THz offset between the generated lines (at 1052 and 1075 nm). The dual lasing is induced by plasmonic resonances provided by disordered networks deposited on the crystal. The dual-wavelength laser appears by the simultaneous activation of two different lasing channels, an electronic and a vibronic transition, the latter being enabled by the out-of plane field components generated by the plasmonic structures, which excite specific Raman modes.

- Multiline green radiation has been obtained at 526, 531.7 y 537.5 nm as a result of quadratic processes of self-frequency conversion of the laser lines (at 1052 and 1075 nm) in the proximities of the plasmonic structures.

- The obtained results are technologically relevant since they highlight the potential of ferroelectric materials as platforms for the fabrication of plasmonic structures with specific characteristics. Besides, they open the pathway for the development of ultra-compact light sources based on the association of plasmonic structures and Yb^{3+} doped materials, which generate laser action in the second biological window, of special interest for bio-imaging or sensing. Finally, the possibility of obtaining plasmon-induced dual lasing in a frequency converter system is of especial interest for the fabrication of multiplexed nanodevices or THz generators.

List of publications

Publications during the course of this thesis:

- **Blue SHG enhancement by silver nanocubes photochemically prepared on a RbTiOPO₄ ferroelectric crystal.**
Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Pablo Molina, Francisco Gallego-Gómez, Luis Mateos, Eduardo Yraola, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Carmen de las Heras, Luisa E. Bausá.
Advanced Materials **26**, 6447-6453 (2014).
- **Controlling solid state gain media by deposition of silver nanoparticles: from thermally-quenched to plasmon-enhanced Nd³⁺ luminescence.**
Eduardo Yraola, Laura Sánchez-García, Christos Tserkezis, Pablo Molina, Mariola O. Ramírez, José L. Plaza, Javier Aizpurua, Luisa E. Bausá.
Optics Express **23** 15670-15679 (2015).
- **Polarization-selective enhancement of Nd³⁺ photoluminescence assisted by linear chains of silver nanoparticles.**
Eduardo Yraola, Laura Sánchez-García, Christos Tserkezis, Pablo Molina, Mariola O. Ramírez, Javier Aizpurua, Luisa E. Bausá.
Journal of Luminescence **169**, 567-573 (2015).
- **Plasmonic enhancement of second harmonic generation from nonlinear RbTiOPO₄ crystals by aggregates of silver nanostructures**
Laura Sánchez-García, Christos Tserkezis, Mariola O. Ramírez, Pablo Molina, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Javier Aizpurua, Luisa E. Bausá.
Optics Express **24**, 8491-8500 (2016).

- **Anisotropic enhancement of Yb³⁺ luminescence by disordered plasmonic networks self-assembled on RbTiOPO₄ ferroelectric crystals.**

Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Christos Tserkezis, Rosa Sole, Joan J. Carvajal, Magdalena Aguiló, Francesc Díaz, Luisa E. Bausá.

Nanoscale **9**, 16166-16174 (2017).

- **Plasmon-induced dual wavelength operation in an Yb³⁺ laser**

Laura Sánchez-García, Mariola O. Ramírez, Rosa Sole, Joan J. Carvajal, Francesc Díaz, Luisa E. Bausá.

Manuscrito en proceso de revisión.

Other publications:

- **Commensurate Growth of Densely Packed PTCDI Islands on the Rutile TiO₂(110) Surface**

Valeria Lanzilotto, Giacomo Lovat, Gonzalo Otero, **Laura Sanchez**, Maria Francisca López, Javier Méndez, José A. Martín-Gago, Gregor Bavdek, Luca Floreano

The Journal of Physical Chemistry C **117**, 12639–12647 (2013).