Biblioteca Digital
F C E N - U B A

BIBLIOTECA CENTRAL LUIS F LELOIR
BIBLIOTECA CENTRAL LELOIR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES UBA

Tesis Doctoral

Nanosistemas plasmónicos para la generación y detección de ondas de hipersonido

Della Picca, Fabricio Leandro

2018

Este documento forma parte de las colecciones digitales de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en bibliotecadigital.exactas.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the digital collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in bibliotecadigital.exactas.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:
Della Picca, Fabricio Leandro. (2018). Nanosistemas plasmónicos para la generación y detección de ondas de hipersonido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6542_DellaPicca

Cita tipo Chicago:
Della Picca, Fabricio Leandro. "Nanosistemas plasmónicos para la generación y detección de ondas de hipersonido". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2018. https://hdl.handle.net/20.500.12110/tesis_n6542_DellaPicca

EXACTAS UBA
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

UBA
Universidad de Buenos Aires

Dirección: Biblioteca Central Dr. Luis F. Leloir, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires. **Contacto:** bibliotecadigital.exactas.uba.ar
Intendente Güiraldes 2160 - C1428EGA - Tel. (++54 +11) 4789-9293

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Nanosistemas plasmónicos para la generación y detección de ondas de hipersonido

Tesis presentada para optar al título de

Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Lic. Fabricio Leandro Della Picca

Directora de Tesis: Andrea V. Bragas

Consejera de Estudios: Lía I. Pietrasanta

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Electrónica Cuántica

Fecha: Noviembre 2018

Nanosistemas plasmónicos para la generación y detección de ondas de hipersonido

Resumen

Las nanoantenas metálicas nos permiten, gracias a sus propiedades plasmónicas, acceder en forma eficiente a las escalas nanométricas y a fenómenos que ocurren en la escala sub-difracción. Cuando una nanoantena metálica es excitada ópticamente por un pulso ultrarrápido, una parte de la energía decae rápidamente a la red atómica iniciando vibraciones mecánicas coherentes y localizadas. A su vez, las vibraciones mecánicas en una nanoantena pueden afectar sus propiedades plasmónicas y ser así detectadas ópticamente. Estas características convierten a las nanoantenas metálicas en nanoresonadores mecánicos en el rango de GHz a THz , con la propiedad de poder indagar la nanoescala utilizando ondas de hipersonido. En este trabajo estudiaremos diversos sistemas plasmónicos como generadores y detectores de hipersonido, mostraremos como cambian sus modos mecánicos en función de forma, tamaño y condiciones de contorno, cómo se comportan las ondas generadas en la nanoescala y cuáles son sus potenciales aplicaciones. La introducción al tema y motivaciones se discute en el Capítulo 1.

Durante todo el trabajo de Tesis se utilizó la técnica *pump-probe* a uno y dos colores para medir sobre nanoantenas de oro fabricadas mediante litografía de electrones y mediante química húmeda. Las mediciones fueron siempre de partícula única, pudiendo así individualizar sus propiedades y evitando el ensanchamiento inhomogéneo. La descripción de los dispositivos, técnicas experimentales y diseños de los experimentos se discute en el Capítulo 2.

En el capítulo 3 se presentan las mediciones de las oscilaciones mecánicas de nanocilindros fabricados químicamente y depositados sobre un sustrato de cuarzo, caracterizando sus frecuencias, así como los efectos provocados por irradiación con láser, que son básicamente el calentamiento de la nanoantena y el entorno y el *reshaping* por difusión atómica superficial. Además, se demuestra cómo el valor de la frecuencia de oscilación de los nanocilindros individuales es sensible a las propiedades mecánicas del entorno en el rango de GHz, que es un rango generalmente no alcanzado por los ensayos mecánicos estándar. Esta técnica abre un amplio rango de posibilidades para el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de polímeros en estas escalas espaciales y temporales.

Buscando nuevas formas de sintonizar los modos mecánicos en nanoantenas, en el capítulo 4 se estudiaron nanobarras de oro sobre sustrato de cuarzo fabricadas por litografía de electrones, sobre las cuales se insertaron parches de sílice de forma localizada en tres configuraciones distintas. Se pudieron medir correctamente las tres configuraciones y compararlas con las nanobarras sin sílice, encontrando diferencias de frecuencia mecánica, amplitud de señal y decaimiento de las oscilaciones. Las frecuencias experimentales fueron comparadas con valores simulados con los cuales se observó excelente coincidencia. Las simulaciones fueron realizadas por colaboradores del Imperial College de Londres, mediante el método de elementos finitos (*FEM*) en el dominio de las frecuencias. Se encontró que los parches en los extremos de la nanobarra tienen bajo efecto en la frecuencia mecánica, pero

disminuyen la amplitud de la señal y afectan la respuesta plasmónica. Si el parche se coloca en el centro de la nanobarra, la resonancia plasmónica no se ve afectada, pero la frecuencia mecánica aumenta y no disminuye su amplitud. Finalmente, si se cubre por completo la nanobarra con sílice obtenemos mayor aumento de la frecuencia mecánica que el caso anterior, pero también gran disminución de la señal medida, debido al corrimiento significativo de la respuesta plasmónica.

En el capítulo 5 se diseñaron experimentos para comprender la interacción de los nanoresonadores litografiados con el sustrato donde están adheridos y estudiar la propagación del hipersonido en esos sustratos. Para llevar adelante estas mediciones se desarrolló una novedosa técnica de medición diferida que consistió en excitar una nanoantena de oro litografiada en un sustrato de cuarzo y detectar la onda de hipersonido generada y transmitida a través del sustrato con otra nanonatena ubicada a una distancia diez veces mayor que sus tamaños. Luego, utilizando diferentes distancias entre nanoantenas se logró medir la velocidad de propagación de estas ondas mecánicas, concluyendo que se trata de ondas mecánicas superficiales *SAW (surface acoustic waves)* del tipo Rayleigh. Esta es la primera vez que se demuestra el acoplamiento de *SAW*s con resonancias plasmónicas producidas en nanoantenas metálicas únicas. Las mediciones fueron realizadas para nueve combinaciones de distintos pares de nanoantenas conformados por nanobarras horizontales o verticales y nanodiscos, en las cuales se detectó señal, concluyendo que en los nueve casos hay acoplamiento a través del sustrato. Esta técnica tiene un gran potencial para poder estudiar cómo afecta el sustrato a los nanoresonadores y a cuáles de sus variables influye más. También abre la puerta a investigar diferentes métodos para direccionar las ondas superficiales *SAW*.

Palabras clave: *pump-probe*, nanoantenas plasmónicas, nanoresonadores, hipersonido, fonones, ondas mecánicas superficiales *SAW*, nanobarras, nanodiscos, ondas de Rayleigh.

Plasmonic nanosystems for the generation and detection of hypersound waves

Abstract

The metallic nanoantennas allow us, thanks to their plasmonic properties, access efficiently at nanometer scales and phenomena occurring in the sub-diffraction scale. When a metallic nanoantenna is excited optically by an ultrafast pulse, a part of the energy quickly decays to the atomic lattice initiating coherent and localized mechanical vibrations. In turn, the mechanical vibrations in a nanoantenna can affect their plasmonic properties and thus be optically detected. These characteristics convert the metallic nanoantennas into mechanical nanoresonators in the range of GHz to THz, with the property of being able to investigate the nanoscale using hypersound waves. In this work we will study different plasmonic systems as hypersound generators and detectors, we will show how they change their mechanical modes depending on shape, size and boundary conditions, how the waves generated at the nanoscale behave and what their potential applications are. The introduction to the topic and motivations are discussed in Chapter 1.

Through all this thesis work, the one and two color pump probe technique was used to measure gold nanoantenas fabricated by e-beam lithography and wet chemistry. The measurements were always single particle, thus being able to individualize their properties and avoiding inhomogeneous broadening. The description of the devices, experimental techniques and designs of the experiments is discussed in Chapter 2.

Chapter 3 presents the measurements of the mechanical oscillations of chemically fabricated nanorod and deposited on a quartz substrate, characterizing their frequencies, as well as the effects caused by laser irradiation, which are basically the heating of the nanoantenna and the environment and reshaping by superficial atomic diffusion. In addition, it is demonstrated how the value of the oscillation frequency of the individual nanorod is sensitive to the mechanical properties of the environment in the GHz range, which is a range generally not reached by the standard mechanical tests. This technique opens a wide range of possibilities for the study of the thermal and mechanical properties of polymers in these spatial and temporal scales.

Looking for new ways of tuning the mechanical modes in nanoantennas, in chapter 4, gold nanorods on quartz substrate fabricated by e-beam lithography were studied, on which silica patches were inserted in three localized configurations. The three configurations could be correctly measured and compared with the nanorod without silica, finding differences in mechanical frequency, signal amplitude and oscillation decay. The experimental frequencies were compared with simulated values with which excellent agreement was observed. The simulations were carried out by collaborators of the Imperial College of London, using the finite element method (FEM) in the frequency domain. It was found that the patches at the ends of the nanorod have a low effect on the mechanical frequency, but they decrease the amplitude of the signal and affect the plasmonic response. If the patch is placed in the center of the

nanorod, the plasmonic resonance is not affected, but the mechanical frequency increases and its amplitude does not decrease. Finally, if the nanorod is completely covered with silica, we obtain a greater increase in the mechanical frequency than the previous case, a large decrease in the measured signal and a significant shift in the plasmonic response.

In Chapter 5, experiments were designed to understand the interaction of the e-beam lithography nanoresonators with the substrate where they are attached and to study the propagation of the hypersound in those substrates. To carry out these measurements, a new dalayed measurement technique was developed, which consisted in exciting a e-beam lithography gold nanoantenna on a quartz substrate and detecting the hypersound wave generated and transmitted through the substrate with another nanoantenna located at a distance ten times greater than its sizes. Then, using different distances between nanoantennas, it was possible to measure the propagation speed of these mechanical waves, concluding that they are surface acoustic waves (SAW) of the Rayleigh type. This is the first time that the coupling of SAWs with plasmonic resonances produced in unique metal nanoantennas has been demonstrated. The measurements were made for nine combinations of different pairs of nanoantennas formed by horizontal or vertical nanorods and nanodiscs, in which a signal was detected, concluding that in the nine cases there is coupling through the substrate. This technique has a great potential to be able to study how the substrate affects the nanoresonators and which of its variables influences the most. It also opens the door to investigate different methods to produce directionals SAWs.

Keywords: pump-probe, plasmonic nanoantenna, nanoresonator, hipersound, phonons, surface acoustic waves (SAW), nanorod, nanodisk, Rayleigh waves.

Agradecimientos

Quiero agradecer especialmente a mi directora Andrea Bragas por su guía y paciencia a través de estos años, por todo el tiempo que dedico en que el trabajo llegue a buen puerto y no me pierda en el camino, y por sobre todo al gran apoyo en todo aspecto.

También quiero agradecer a Juan por toda la ayuda en montones de cosas e infinita paciencia, a Martin que también me ayudo y acompaño con todo. Innumerables ayudas de Maxi, Edu, Hernán, Agus (265, 144, 150), a Hilario este último tiempo y a casi todos en el labo que enloquecí a mas no poder con preguntas y despistes.

A todos mis compañeros del Lec, Manu, Laura, Bruno, Fede, Mari, Lesli, a todos los chicos que fueron pasando por el labo, a todos gracias por la compañía, alegrarme los días y la paciencia también. También un agradecimiento a los que me dieron una mano grande al principio: Martin, Gustavo y Julián. A Lia que me aconsejo y guio con el doctorado. A todos los de la facu que estuvieron ahí, día a día compartiendo.

Un agradecimiento infinito a Mama, Papa, Lei y Leo por el apoyo incondicional, sin ellos no habría llegado, a Su, siempre a mi lado haciéndome compañía y empujando y bancándome todos los despistes.

A mis amigos que me ayudaron y siempre estuvieron, en especial a Luis que me dio un empujón enorme cuando lo necesitaba, me enseño y me enseña muchísimo, siempre guiándome.

Gracias!!!!

Índice general

1 Introducción y teoría de nanoresonadores 11

1.1 Introducción y motivaciones 11

1.2 Hipersonido en nanoantenas plasmónicas 15

1.2.1 Resonancia plasmónica 15

1.2.2 Modos acústicos 17

1.2.3 Mecanismo de excitación 19

1.2.4 Mecanismo de detección 21

1.2.5 Simulaciones numéricas mecánicas 22

2 Métodos experimentales y técnica *pump-probe* 25

2.1 Experimento *Pump-Probe* 25

2.2 Dispositivo *Pump-Probe* a un color (degenerado) 27

2.2.1 Filtrado angular 28

2.2.2 Filtrado por doble modulación 29

2.3 Dispositivo *Pump-Probe* a dos colores (no degenerado) 29

2.3.1 Generación de segunda armónica 30

2.3.2 Retardo extendido 32

2.3.3 Colección y detección 33

2.3.4 Medición diferida, telescopio y posicionamiento 34

2.4 Métodos utilizados en el análisis de señales 35

3 *Nanorods* químicos: caracterización de alteraciones mecánicas por calentamiento y aplicación para el estudio mecánico de un polímero . 39

3.1 Muestra de *nanorods* químicos y sus oscilaciones mecánicas 39

3.2 Alteraciones mecánicas de *nanorods* químicos debido al calentamiento 41

3.2.1 Introducción 41

3.2.2 Resultados experimentales y modelado 42

3.2.3 Conclusiones 48

3.3 Aplicación para el estudio mecánico de un polímero 48

3.3.1 Introducción 48

3.3.2 Muestra con *PMMA* 49

3.3.3 Resultados experimentales y análisis 50

3.3.4 Conclusiones 54

4 Sintonización de hipersonido utilizando nanobarras plasmónicas litografiadas con vínculos mecánicos 55

4.1 Introducción 55

4.2 Muestra de nanobarras litografiadas con vínculos mecánicos 56

4.3 Técnica de *pump-probe* a uno y dos colores. 59

4.4 Generación y detección de hipersonido a un color (degenerado) 60

4.5 Generación y detección de hipersonido a dos colores (no-degenerado) 61

4.5.1 Análisis de las mediciones en nanobarras *naked* 64

4.5.2 Análisis de las simulaciones en nanobarras *naked* 65

4.5.3 Resultados finales para todos los tipos de nanobarras.....67

4.6 Conclusiones 69

5 Transmisión de hipersonido entre nanoresonadores 71

5.1 Introducción 71

5.2 Método y dispositivo experimental. 73

5.3 Muestra para mediciones diferidas.....75

5.4 Estudio de tiempo de arribo en función de la distancia.....77

5.5 Simulaciones para sistema diferido.....78

5.6 Tipo de onda mecánica y decaimiento 80

5.7 Diferentes configuraciones diferidas y composición espectral 81

5.8 Conclusiones y perspectivas.....85

Conclusiones y perspectivas 87

Bibliografía 89

1 Introducción y teoría de nanoresonadores

1.1 Introducción y motivaciones

El avance de la industria y la tecnología hacia la miniaturización, velocidad y búsqueda de nuevas funcionalidades generó un gran impulso en el desarrollo de las nanociencias y la nanotecnología. Estos avances fueron posibles gracias a novedosas propiedades físicas y químicas descubiertas en nano-objetos y nanomateriales (Lue 2007). Estos difieren fuertemente respecto de sus pares macroscópicos en propiedades electrónicas (Alivisatos 1996), ópticas (Kreibig and Vollmer 1995), mecánicas (Guo, Xie, and Luo 2014), térmicas (Savage and Rao 2004; Malhotra, Kothari, and Maldovan 2018), catalíticas (Chaturvedi, Dave, and Shah 2012), etc.

La energía en forma de ondas electromagnéticas y elásticas, luz y sonido, que interactúan con la materia (por ejemplo, en un experimento de dispersión) dan una idea de la estructura interna de los materiales, por lo tanto, juega un papel fundamental para el sensado de las magnitudes físicas y también para su control. Cuando pensamos en sonido para indagar en las propiedades elásticas en la nanoescala surge el hipersonido, es decir, a frecuencias del orden de GHz a THz y longitudes de onda por debajo del micrón. La generación de ondas hipersónicas en una variedad de materiales, geometrías y dispositivos ha llevado a permitir desde el estudio fundamental de propiedades mecánicas en la nanoescala como elasticidad (Hettich et al. 2011), impedancias acústicas (Babilotte et al. 2010) y detección de defectos (Edel, Bialas, and Weis 1986) entre otras, hasta aplicaciones en diferentes áreas como la electrónica de alta frecuencia (Young et al. 2012; Moss et al. 2011; Poyser et al. 2015), la ciencia biomédica (Gadalla, Dehoux, and Audoin 2014; Dehoux and Audoin 2012), la detección de masa ultrasensible (Fong, Poot, and Tang 2015; Jensen, Kim, and Zettl 2008) y las imágenes fotoacústicas (Chen et al. 2011; Dehoux et al. 2015). La generación de hipersonido sobre un material es lograda por ejemplo en forma eléctrica mediante transductores interdigitales (*IDT*) que utilizan litografía y materiales piezoeléctricos (De Lima et al. 2012; De Lima and Santos 2005; Fu et al. 2017) o usando un láser ultrarrápido directamente sobre materiales. Los fonones hipersónicos coherentes inducidos por láser en sólidos han sido objeto de numerosos estudios desde finales de los años ochenta gracias al desarrollo de fuentes de láser ultrarrápidos de femtosegundos (Dietel, Fontaine, and Diels 1983). La mayoría de los experimentos se realizaron de acuerdo con el esquema totalmente óptico de *pump-probe* (Ruello and Gusev 2015) en el que un pulso de femtosegundo (*pump*) excita un sólido y conduce, a través de diferentes mecanismos de acoplamiento electrón-fonón y fotón-fonón, a la emisión de fonones acústicos coherentes en el rango del hipersonido. El haz láser de testeo (*probe*), retardado en el tiempo, permite detectarlos con una resolución de tiempo de cientos de femtosegundos. Se han llevado a cabo experimentos pioneros con semiconductores y metales (Thomsen et al. 1984, 1986; Eesley, Clemens, and Paddock 1987). La acústica ultrarrápida (*pump-probe*) es una técnica en el dominio del tiempo y es complementaria a los métodos tradicionales de caracterización de propiedades físicas como el transporte electrónico (conductividad eléctrica, conductividad térmica) o espectroscopias ópticas elásticas e inelásticas (dispersión de Brillouin y Raman, conductividad óptica). Se han podido generar fonones coherentes en semiconductores desnudos (Young et al. 2012; Babilotte et al. 2010; O.

B. Wright et al. 2001), sobre films metálicos (Sugawara, Wright, and Matsuda 2003; Oliver B. Wright, Matsuda, and Sugawara 2005; Abbas et al. 2014), nanopartículas metálicas (Major et al. 2014; Pelton et al. 2011; Tchebotareva et al. 2010), moléculas (Jeong et al. 2016), grafeno (Kim et al. 2012), cristales transparentes (Lejman et al. 2016), superredes semiconductoras (Bartels et al. 1999; Huynh et al. 2008) y hasta en pozos cuánticos (Matsuda et al. 2005).

Un caso interesante es la generación de ondas acústicas propagantes mediante la técnica *pump-probe* en distintos materiales, como por ejemplo ondas superficiales (*SAW*) sobre films metálicos (Sugawara, Wright, and Matsuda 2003; Oliver B. Wright, Matsuda, and Sugawara 2005; Abbas et al. 2014), sobre superficies nanoestructuradas (Brookes et al. 2016; Bjornsson et al. 2015; Claudio Giannetti et al. 2009; Maznev and Wright 2009; Maznev and Every 2009), u ondas volumétricas sobre cristales (Lejman et al. 2016), sobre multicapa (Auguié et al. 2014), cavidades basadas en dos grupos de multicapa (Legrand et al. 2013; Lanzillotti-Kimura et al. 2011), cristales nanoestructurados (Brookes et al. 2016; Bjornsson et al. 2015; Claudio Giannetti et al. 2009; Maznev and Wright 2009; Maznev and Every 2009), generados por arreglos periódicos de nanoantenas plasmónicas (Graczykowski et al. 2012; C. Giannetti et al. 2007), etc. Donde se llega incluso a la aplicación donde usan estas ondas acústicas para capturar imágenes de una célula (Dehoux et al. 2015; Dehoux and Audoin 2012; Danworaphong et al. 2015) de la misma forma que en una ecografía.

El foco de este trabajo está puesto en la generación de fonones coherentes sobre nanopartículas metálicas, que son llamadas nanoantenas plasmónicas ya que gracias a su reducido tamaño los electrones libres de conducción son capaces de resonar colectivamente con campos electromagnéticos externos (Maier 2007) y poseen frecuencias características que dependen del metal, tamaño, forma y medio circundante (Myroshnychenko et al. 2008; Kelly et al. 2003; Crut et al. 2014). Estas resonancias plasmónicas permiten a la nanopartícula metálica incrementar significativamente su sección eficaz óptica para la longitud de onda de resonancia (Bharadwaj, Deutsch, and Novotny 2009; Maier 2007), volviéndolas altamente eficientes para interactuar con esa longitud de onda y permitir concentrar energía electromagnética en dimensiones por debajo de la longitud de onda (Bharadwaj, Deutsch, and Novotny 2009; Maier 2007). Cuando se incide con un pulso laser ultrarrápido sobre una nanoantena metálica, hay una transferencia de calor a la red atómica que cambia su estado de equilibrio y dispara oscilaciones mecánicas coherentes y localizadas. Estas oscilaciones afectan la forma de la nanoantena que, a su vez, afectan la resonancia plasmónica, permitiendo que sean detectadas ópticamente. Estas características (Crut et al. 2015; Tchebotareva et al. 2010; Hartland 2011) vuelven a las nanoantenas metálicas en nanoresonadores mecánicos en el rango de GHz a THz que sumados a los avances en la fabricación tanto química como por litografía de electrones permiten controlar forma, tamaño, composición y entorno, a los cuales los fonones coherentes son muy sensibles, permitiendo obtener variedad de espectros acústicos discretos y sintonizados en un amplio rango. Como ejemplo tenemos casos de fabricación química en liquido o sobre sustratos: nanoesferas (Ruijgrok et al. 2012), nanocilindros (*nanorods*) (Hu et al. 2003), *nanorods* core-shell (Wang et al. 2011; Cardinal et al. 2012), cubos (Staleva and Hartland 2008), bipirámides (Kirschner et al. 2016), etc. Y para fabricación por litografía de electrones sobre sustratos tenemos nanodiscos (Chang et al. 2015), nanobarras (Soavi et al. 2016; Fabricio Della Picca et al. 2016), nanopilares (Yang et al. 2015), nanoanillos (Marty et al. 2011), nanohilos (Jean et al. 2014), cruces (O'Brien et al. 2014) etc. En ambos casos hay trabajos tanto en ensambles como en mediciones de nanoantena única. Hay trabajos

con control del espectro óptico utilizado (Soavi et al. 2016) y también de la polarización (O'Brien et al. 2014) e inclusive la utilización de excitación múltiple mediante dos pulsos para aumentar o disminuir un fonón dado (O'Brien et al. 2014).

Durante todo el trabajo de Tesis se utilizó la técnica *pump-probe* a uno y dos colores para medir sobre nanoantenas de oro fabricadas mediante litografía de electrones y mediante química húmeda. Las mediciones fueron siempre de partícula única, pudiendo así individualizar sus propiedades y evitando el ensanchamiento inhomogéneo.

En el capítulo 3 se realizaron mediciones de las oscilaciones mecánicas de nanocilindros fabricados químicamente y depositados sobre un sustrato de cuarzo, caracterizando sus frecuencias, así como los efectos provocados por irradiación con láser, que son básicamente el calentamiento de la nanoantena y el entorno y el *reshaping* por difusión atómica superficial. Además, se demuestra cómo el valor de la frecuencia de oscilación de los nanocilindros individuales es sensible a las propiedades mecánicas del entorno en el rango de GHz.

Buscando nuevas formas de sintonizar los modos mecánicos en nanoantenas, en el capítulo 4 se estudiaron nanobarras de oro sobre sustrato de cuarzo fabricadas por litografía de electrones, sobre las cuales se insertaron parches de sílice de forma localizada en tres configuraciones distintas. Se pudieron medir correctamente las tres configuraciones y compararlas con las nanobarras sin sílice, encontrando diferencias de frecuencia mecánica, amplitud de señal y decaimiento de las oscilaciones. Las frecuencias experimentales fueron comparadas con valores simulados con los cuales se observó excelente coincidencia.

En el capítulo 5 se diseñaron experimentos para comprender la interacción de los nanoresonadores litografiados con el sustrato donde están adheridos y estudiar la propagación del hipersonido en esos sustratos. Para llevar adelante estas mediciones se desarrolló una novedosa técnica de medición diferida que consistió en excitar una nanoantena de oro litografiada en un sustrato de cuarzo y detectar la onda de hipersonido generada y transmitida a través del sustrato con otra nanonatena ubicada a una distancia diez veces mayor que sus tamaños. Luego, utilizando diferentes distancias entre nanoantenas se logró medir la velocidad de propagación de estas ondas mecánicas, concluyendo que se trata de ondas mecánicas superficiales *SAW (surface acoustic waves)* del tipo Rayleigh. Esta es la primera vez que se demuestra el acoplamiento de *SAW*s con resonancias plasmónicas producidas en nanoantenas metálicas únicas.

1.2 Hipersonido en nanoantenas plasmónicas

La razón del uso de nanoantenas plasmónicas en aplicaciones relacionadas con la acústica de picosegundos está asociada al hecho de que las nanoantenas interactúan muy eficientemente con la luz, concentrando la energía lumínica propagante en volúmenes nanométricos, y a su vez pueden vibrar mecánicamente a frecuencias bien definidas, determinadas por su tamaño forma y entorno, e interactuando con vibraciones mecánicas del medio en forma localizada e individual. Estas dos propiedades, óptica y mecánica, la convierten en un transductor óptico-mecánico (Crut et al. 2015; Tchebotareva et al. 2010) prometedor ya que funcionan sin contacto directo, en rangos espaciales y temporales de difícil acceso y en forma eficiente gracias a que trabaja en forma resonante. A continuación, se ira describiendo como es el proceso que lleva desde la absorción de luz por parte de la nanoantena, para luego convertir esa energía en vibraciones mecánicas y luego el camino inverso, en el que las vibraciones mecánicas se convierten en modulación óptica para finalmente ser detectadas (Crut et al. 2015; Tchebotareva et al. 2010). Se comenzará analizando las propiedades ópticas y mecánicas de las nanoantenas en forma separada, para luego comprender el proceso que las conecta en una dirección como en la opuesta. La descripción se centra en nanoantenas de oro, con forma alargada como nanobastones o nanobarras (*nanorods y nanobars*) ya que son de ese tipo o similar las que se usan en esta tesis.

1.2.1 Resonancia plasmónica

Cuando se reduce el tamaño de un material por debajo del micrón, es decir, a escalas nanométricas, aparecen novedosas propiedades; esto es particularmente interesante en el caso de los metales ya que poseen electrones libres que son capaces de oscilar colectivamente debido a campos electromagnéticos externos. Estas oscilaciones colectivas de electrones libres se las llama plasmones (Maier 2007) y poseen frecuencias características que dependen del metal que se elija, y marcan un límite para la frecuencia en la que el metal reacciona casi instantáneamente a una radiación electromagnética. Cuando se reduce el tamaño hasta obtener una nanopartícula metálica, los plasmones confinados en la nanopartícula pueden adquirir resonancias para frecuencias del espectro visible de la luz, que dependerán del tamaño, la forma y el medio circundante de la nanopartícula (Myroshnychenko et al. 2008; Kelly et al. 2003; Crut et al. 2014). Estas resonancias plasmónicas son de gran importancia ya que permiten a la nanopartícula metálica incrementar su sección eficaz óptica cientos de veces respecto a su sección geométrica (Bharadwaj, Deutsch, and Novotny 2009; Maier 2007), para la longitud de onda de resonancia, volviéndolas altamente eficientes para absorber o dispersar luz a esa longitud de onda y a la vez permitir concentrar energía electromagnética en dimensiones por debajo de la longitud de onda (Bharadwaj, Deutsch, and Novotny 2009; Maier 2007), que de otra forma no sería posible. Por otro lado, tienen el inconveniente de tener grandes pérdidas internas (Coronado, Encina, and Stefani 2011) debido a la resistencia al movimiento de los electrones, reduciendo el factor de calidad de estas resonancias. Aquí expondremos una somera descripción de las resonancias plasmónicas para las nanopartículas más simples y similares a las que utilizamos para esta tesis, que son nanocilindros (*nanorods*) de oro fabricados por métodos químicos y nanobarras de oro fabricadas por litografía de electrones, es decir nanoantenas con formas alargadas.

La respuesta de los electrones en un metal para objetos mayores a unos pocos nanómetros (Genzel, Martin, and Kreibig 1975) puede modelarse a través de la constante dieléctrica en la aproximación de electrones libres de Drude más un término interbanda (Pinchuk, Kreibig, and Hilger 2004):

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon_b(\omega) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{1.1}$$

Donde $\varepsilon_b$está asociado a la transición interbanda del metal, ω_p es la frecuencia del plasma y γ es un término de pérdidas de los electrones en movimiento. El caso más simple de sección eficaz de extinción ($\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{scat}$) de una nanopartícula es el de una nanoesfera mucho menor a la longitud de onda (límite electrostático), cuya solución tiene una expresión simple (Maier 2007) proveniente de la teoría de Mie:

$$\sigma_{ext}(\omega) = \frac{9V\omega\varepsilon_m^{2/3}}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \tag{1.2}$$

Donde ε_m es la constante dieléctrica del medio circundante, V es el volumen, c la velocidad de la luz. La resonancia plasmónica se da cuando la sección eficaz es máxima y sucede cuando la longitud de onda es tal, que se minimiza el denominador $\varepsilon_1(\omega_{res}) + 2\varepsilon_m = 0$ y tiene forma cuasi lorentziana.

Cuando la forma de la nanopartícula es elipsoidal en vez de esférica, la expresión (1.2) se puede extender haciendo el reemplazo $\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m \rightarrow \varepsilon_1(\omega) + \frac{1-L_i}{L_i}\varepsilon_m$, donde L_i es un factor de forma geométrico que depende de las tres dimensiones del elipsoide y de la polarización de la luz respecto de este (Bohren and Huffman 1998). En el caso de un elipsoide con dos ejes menores iguales y un eje mayor, al cual se lo ilumina con polarización paralela al eje menor (Crut et al. 2014; Myroshnychenko et al. 2008) el factor de forma L_i solo dependerá de la relación de aspecto del elipsoide. La resonancia plasmónica dependerá solo de la relación de aspecto y se correrá al rojo a medida que esta aumente, es decir, a medida que la nanopartícula sea más alargada.

En la Figura 1.1 (a) podemos observar cómo se comporta la extinción óptica calculada numéricamente por (Prescott and Mulvaney 2006) al variar la relación de aspecto (R) para el caso del elipsoide mencionado (*prolate spheroid*) y también para cilindros con semiesferas en sus extremos. El caso del cilindro con semiesferas se lo realiza para 4 radios (r) diferentes ya que, a diferencia del elipsoide, la relación de aspecto no es suficiente para definir su espectro óptico, y también debe hacerse explícito su radio, que como puede verse en Figura 1.1 (a) a mayor radio, mayor corrimiento al rojo para una misma relación de aspecto. En la Figura 1.1 (b) se grafica el máximo del espectro en base a la relación de aspecto donde lo comentado se ve con mayor claridad, pero a la vez puede observarse que el máximo de la resonancia plasmónica depende muy fuertemente de la relación de aspecto, y el radio representa una variación menor cuanto más pequeña sea la nanoantena.

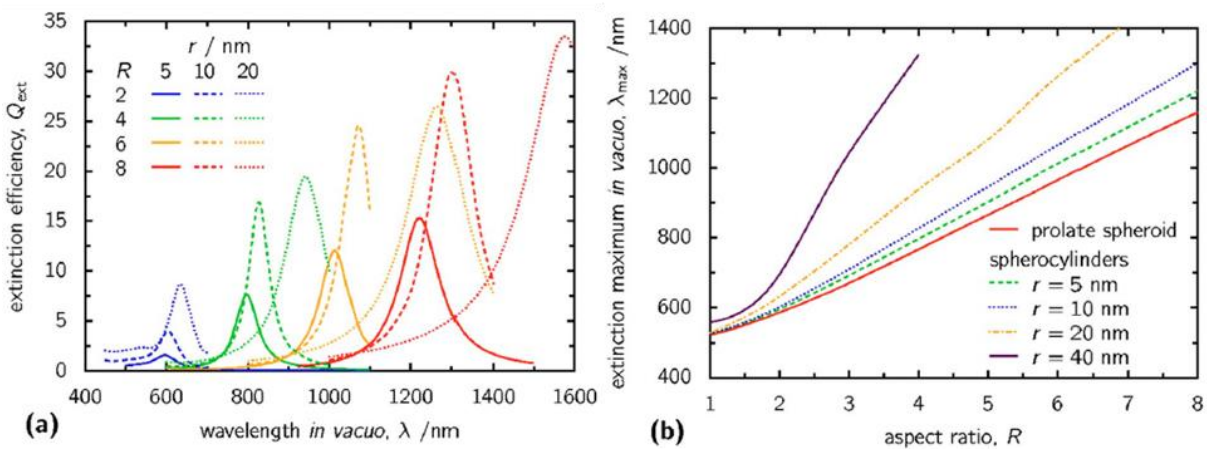

Figura 1.1: (a) Espectros de extinción óptica para distintos valores de la relación de aspecto (R) y radios (r). (b) Longitud de onda de máxima extinción óptica en función de la relación de aspecto para el caso de un elipsoide de ejes menores iguales por un lado y por otro de cilindros con semiesferas en los extremos, este último para 4 valores de radio (r). Figuras extraídas de la referencia (Prescott and Mulvaney 2006).

Esta conclusión es muy abarcativa para distintos tipos de nanopartículas alargadas y resulta una relación muy útil como primera predicción aproximada sobre cómo se afectará el espectro óptico ante pequeñas variaciones de forma de la nanoantena.

En la mayor parte de los casos los espectros se obtienen mediante simulaciones numéricas. En nuestro caso los espectros fueron simulados por colaboradores del grupo del Prof. Stefan Maier del Imperial College de Londres. Ellos utilizaron tanto el método de la aproximación de dipolos discretos (*DDA*) como simulaciones basadas en diferencias finitas en el dominio temporal (*FDTD*), en este último caso mediante el programa comercial *Lumerical*. Para cada caso se genera el modelo geométrico correspondiente con la nanopartícula, el medio circundante y el sustrato y se completa eligiendo la forma en que se irradia el sistema (dirección, polarización, frente de onda, etc).

1.2.2 Modos acústicos

La mecánica de medios continuos puede utilizarse en nano-objetos (Juvé et al. 2010) y a partir de las propiedades del material y su entorno, y las condiciones de contorno adecuadas, pueden hallarse las frecuencias y modos de vibración característicos del sistema. Si suponemos un material isótropo y homogéneo la relación entre deformación y tensión tiene una expresión mucho más simple que la expresión general, con solo dos constantes, λ y μ que se llaman constantes de Lamé y la ecuación de Navier para resolver la dinámica (Landau et al. 1960) es:

$$\rho \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial t^2} = (\lambda + 2\mu)\bar{\nabla}(\bar{\nabla}.\bar{u}) - \mu\bar{\nabla} \times (\bar{\nabla} \times \bar{u}) \qquad (1.3)$$

Donde $\bar{u}(\bar{r}, t)$ es el campo de desplazamiento y ρ la densidad. La equivalencia entre las constantes de Lamé y otros pares utilizados son: $E = \mu(3\lambda + 2\mu)/(\lambda + \mu)$ para el módulo de Young y $\nu = \lambda/(2(\lambda + \mu))$ para el coeficiente de Poisson; y si se agrega la densidad también se reobtiene: $c_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho}$ para la velocidad del sonido longitudinal y $c_T = \sqrt{\mu/\rho}$ para la velocidad transversal. Los modos normales de la ecuación serán de la forma:

$$\bar{u}(\bar{r},t) = \bar{u}(\bar{r}).exp(i\tilde{\omega}t) + c.c. \qquad (1.4)$$

Donde $\tilde{\omega}$ es una frecuencia compleja y $\bar{u}(\bar{r})$ es el campo de desplazamiento del modo normal, es decir, contiene la deformación mecánica del sistema respecto del equilibrio.

Generalmente las frecuencias y formas de los modos se encuentran numéricamente como comentaremos en la subsección 1.2.5, pero veamos aproximadamente qué sucede con un caso de interés para este trabajo, que es el de un *nanorod* (nanocilindro). Este caso es bien estudiado en (Hu et al. 2003; Crut et al. 2015) y, en el caso de tener una relación de aspecto mucho mayor a uno, presenta principalmente dos tipos de modos normales fundamentales como se ven en la Figura 1.2. El llamado modo extensional corresponde a una variación importante en la dirección del largo del *nanorod* acompañado por un cambio en su perfil radial, y un segundo modo llamado *breathing* que es puramente radial e implica una variación uniforme de su radio.

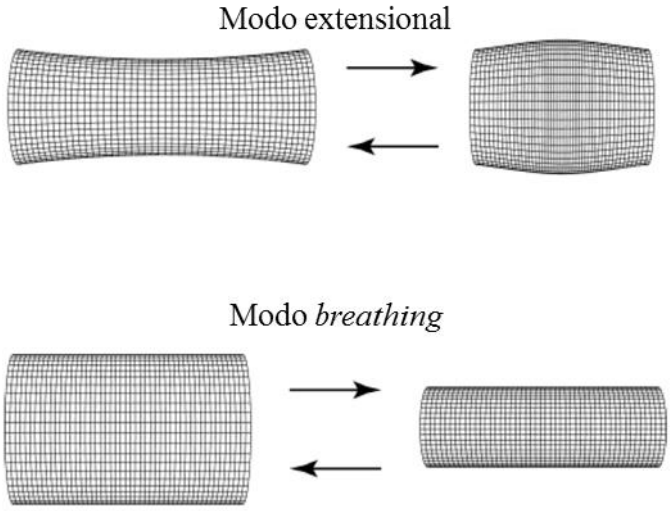

Figura 1.2: Imagen simulada de los principales modos normales fundamentales de un *nanorod* de alta relación de aspecto. El modo extensional consta principalmente de la variación de su largo y el *breathing* varía el radio. Extraído de la referencia (Hu et al. 2003).

Para encontrar la frecuencia del modo extensional en forma aproximada, hay un método simple cuando el *nanorod* cumple la hipótesis de tener una relación de aspecto mucho mayor que uno, ya que el movimiento se vuelve mayormente longitudinal (en la dirección de su eje mayor) y puede ser modelado en una sola dimensión espacial. Suponiendo entonces una función de desplazamiento unidimensional $u(x,t)$ en función de la posición longitudinal del *nanorod* x y del tiempo, y una tensión también unidimensional $\sigma(x,t)$ que es proporcional a la función deformación $\varepsilon(x,t)$ podemos expresar la ecuación (1.3) de Navier en forma unidimensional para este caso como (Shabana 1997) :

$$\rho A \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x}\left(EA\frac{\partial u}{\partial x}\right) \qquad (1.5)$$

Donde A es la sección eficaz del *nanorod*, E el módulo de Young y ρ la densidad. Asumiendo A y E constante obtenemos:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad (1.6)$$

Donde $c = \sqrt{E/\rho}$ y la solución, usando separación de variables, tiene la forma $u(x,t) = \theta(x) \cdot U(t)$. Para un *nanorod* con extremos libres las condiciones de contorno quedan: $\sigma(0,t) = \sigma(L,t) = E\varepsilon = E\frac{\partial u}{\partial x}(L,t) = E\frac{\partial u}{\partial x}(0,t) = 0$ donde L es el largo del *nanorod* y obtenemos una solución general unidimensional:

$$u_f(x,t) = \sum_{j=1}^{\infty} A_j \, cos\left(\omega_j^{ext} t + \psi_{0j}\right) cos\left(\frac{j\pi}{L} x\right) \tag{1.7}$$

Donde A_j y ψ_{0j} son determinadas por las condiciones iniciales y las frecuencias naturales de oscilación son:

$$\omega_j^{ext} = j\frac{\pi}{L}\sqrt{\frac{E}{\rho}} \qquad j = 1, 2, 3 \ldots \tag{1.8}$$

Para el modo *breathing* una forma aproximada también de encontrar la solución para el caso del *nanorod* con relación de aspecto mucho mayor a uno (Hu et al. 2003; Crut et al. 2015) es resolver la ecuación (1.3) en coordenadas cilíndricas, y proponiendo una solución puramente radial:

$$\bar{u}(r,\theta,z,t) = u_{br}(r)\widehat{e_r}.\, exp(i\omega^{br} t) \tag{1.9}$$

Con lo cual se obtienen las siguientes frecuencias (Hu et al. 2003; Crut et al. 2015):

$$\omega_j^{br} \approx \frac{(j + 3/4)\pi}{d/2} c_L \tag{1.10}$$

Donde L y d son el largo y diámetro del *nanorod*, *j* es el número de sub-modo, y C_L es la velocidad del sonido longitudinal que generalmente se expresa en función del módulo de Young (E), la densidad (ρ) y el coeficiente de Poisson (ν) : $c_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho} = \sqrt{\frac{E(1-\nu)}{\rho(1+\nu)(1-2\nu)}}$.

Hasta ahora se supuso que el material era isótropo, es decir, materiales policristalinos, pero si no lo es, como el caso de *nanorod* fabricado por métodos químicos, puede seguir usándose este modelo de cilindros de alta relación de aspecto, pero utilizando un módulo de Young efectivo en la dirección longitudinal/radial para el modo extensional/*breathing* (Petrova et al. 2006).

1.2.3 Mecanismo de excitación

En un experimento resuelto en el tiempo, la excitación óptica de nanoantenas metálicas se logra mediante la iluminación con un pulso laser ultrarrápido de duración en el orden de los 100 fs, sintonizado de manera de excitar una resonancia plasmónica de la nanoantena o una transición interbanda del metal (Knoesel, Hotzel, and Wolf 1998; Del Fatti et al. 2000). Las diferencias en la distribución electrónica entre la excitación por resonancia plasmónica y por excitación interbanda son de muy corta duración provocando un estado similar de nube electrónica, que finalmente por difusión electrón-electrón se homogeniza en toda la nanoantena en decimas de picosegundos (Voisin et al. 2000, 2004) por lo que no queda información sobre el proceso de excitación óptica. La nube de electrones excitados decae y transfiere su energía a la red de núcleos atómicos del solido en el lapso del orden de 1 ps. Esta transferencia eleva la temperatura de la red atómica en forma uniforme en la nanoantena y provoca una rápida

expansión (Hartland 2006) que dispara la excitación de fonones acústicos coherentes en la nanoantena (Dufey and Fischer 2007; Hartland 2011).

Como el proceso de enfriamiento suele ser más lento (del orden de ns dependiendo la conducción térmica con el entorno) que las vibraciones mecánicas de la nanoantena, se puede pensar el proceso como un corrimiento brusco del punto de equilibrio mecánico. Como consecuencia la nanoantena comenzara a oscilar mecánicamente alrededor de este nuevo punto de equilibrio que es la nanoantena expandida. Este tipo de excitación se llama displaciva y es la que domina en nuestro caso (Hartland 2006) pero existe otro mecanismo compitiendo que se debe a la acción directa de presión de los electrones sobre la red atómica (Perner et al. 2000; Dufey and Fischer 2007), llamada presión de Fermi, que provoca su movimiento sin cambiar el punto de equilibrio, este tipo de excitación se llama impulsiva y en un sistema general puede producirse una situación mixta. En la Figura 1.3 puede observarse un esquema que muestra conceptualmente ambos casos.

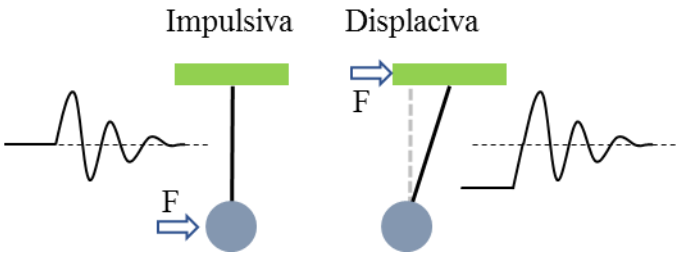

Figura 1.3: Distintos tipos de excitación del sistema. Impulsivo si la fuerza es aplicada sobre el objeto provocando su desplazamiento alrededor del punto de equilibrio original. Displacivo si la fuerza es aplicada al sistema de forma tal que corre la posición de equilibrio y el objeto debe reacomodarse a él.

En nuestro caso debido al tamaño de la nanoantena la presión dura muy poco tiempo respecto a los modos mecánicos fundamentales (Crut et al. 2015; Arbouet, Del Fatti, and Vallee 2006) provocando un efecto despreciable respecto al anterior y finalmente la excitación resultante es principalmente displaciva (Crut et al. 2015).

Luego de la excitación descripta, la nanoantena tendrá un campo de desplazamiento diferente del equilibrio que puede describirse como en la expresión (1.11) compuesta por la suma de los distintos modos de oscilación mecánicos más un término con decaimiento puro sin oscilación que es el término de la expansión homogénea térmica que decae acompañando a la temperatura del sistema.

$$\bar{u}(\bar{r},t) = A_T.exp(-\gamma_T t).\overline{u_T}(\bar{r}) + \sum_j A_j.exp(-\gamma_j t).cos(\omega_j t + \varphi).\bar{u}_j(\bar{r}) \qquad (1.11)$$

En la expresión (1.11) tenemos el perfil de desplazamiento $\bar{u}_j(\bar{r})$, la frecuencia ω_j, el factor de decaimiento γ_j y la amplitud A_j de cada modo de oscilación. Los términos de desplazamiento, frecuencia y decaimiento se obtienen al resolver la ecuación (1.3) y encontrar una base de soluciones, pero para las amplitudes hace falta agregar las condiciones de contorno que salen del proceso de excitación descripto y son tanto temporales como espaciales. Sin entrar en detalles, las condiciones de contorno espaciales vienen de suponer que el campo de desplazamiento en el inicio es cero, es decir, la suma de los desplazamientos de los modos de oscilación tiene que ser igual, pero de signo contrario al desplazamiento térmico $A_T.\overline{u_T}(\bar{r})$ en

tiempo cero (Crut et al. 2015; Hartland 2011). Esta es la condición espacial que se impondrá sobre los modos para saber cuáles son excitados y cuáles no.

1.2.4 Mecanismo de detección

Como se explicó en la sección anterior, una nanoantena excitada con un pulso de luz ultrarrápido, sufre una modificación en su forma y volumen que variarán con el tiempo según el perfil de deformaciones de la expresión (1.11) con dependencias temporales armónicas y exponenciales. Por ende, habrá variaciones también en su constante dieléctrica. Por estas razones su sección eficaz de extinción óptica (σ_{ext}), que vimos en la subsección 1.2.1 se verá modificada (Crut et al. 2015):

$$\Delta\sigma_{ext}(\omega,t) = \Delta\sigma_{ext}^{F}(\omega,t)|_{\varepsilon} + \left.\frac{\partial\sigma_{ext}}{\partial\varepsilon}\right|_{F} \Delta\varepsilon(\omega,t) \tag{1.12}$$

Donde el primer término representa la variación de σ_{ext} debido al cambio en la forma (F) de la nanoantena con la constante dieléctrica (ε) constante, y el segundo término es la variación de σ_{ext} para forma (F) constante debido a la variación de ε. La variación de la constante dieléctrica tiene principalmente dos causas que son la variación de la densidad electrónica y el cambio del potencial de deformación de la red atómica, ambos afectados por el cambio de volumen.

Los cambios en σ_{ext}que dependen de la longitud de onda con que se ilumine (ω) y del tiempo (t) ya que como vimos, los cambios de forma en la nanoantena dependerán del tiempo transcurrido después de la excitación como se vio en la expresión (1.11), de forma que (1.12) se puede reescribir como:

$$\Delta\sigma_{ext}(\omega,t) = \sum_{j} \Delta\sigma_{ext}^{j}(\omega) A_j . exp(-\gamma_j t) . cos(\omega_j t + \varphi) \tag{1.13}$$

Donde para cada modo de oscilación (se incluye el decaimiento térmico), $\Delta\sigma_{ext}^{j}(\omega)$ representa la variación que ese modo provoca a σ_{ext} debido al cambio de forma. Esto marca que no todo modo de oscilación provocara un cambio en la respuesta óptica. Encontrar estos factores no es tarea fácil y tampoco calcular la cantidad debido al cambio de ε y debido al cambio de forma. Estos cálculos quedan fuera del alcance de esta tesis, en la referencia (Ahmed, Pelton, and Guest 2017) pueden encontrarse estos análisis para una variedad de nanoantenas. Sin embargo, para el caso de nanoantenas alargadas iluminadas con polarización paralela a su eje mayor, el efecto debido al cambio de forma para su modo de oscilación extensional es muy importante, volviéndolo el más significativo si se utiliza la longitud de onda correcta.

En la Figura 1.4 se puede observar un esquema para entender cómo funciona la detección del modo extensional para un *nanorod* como el que se analizó en la sección 1.2.2, y el razonamiento es que el modo extensional modifica la relación de aspecto de la nanoantena, y como vimos en la sección 1.2.1 esta afecta directamente al plasmon desplazándolo en longitud de onda, de forma tal que si estamos iluminando con un láser en una zona de alta pendiente del espectro óptico, y observamos por ejemplo la transmisión de éste, podremos observar una variación significativa que nos permitirá medir el modo de oscilación en forma óptica.

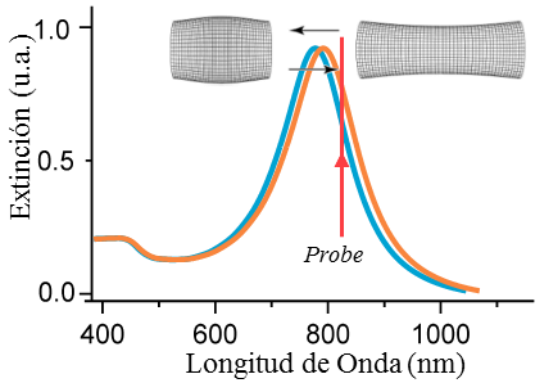

Figura 1.4: Esquema que muestra la resonancia plasmónica de un *nanorod* desplazándose debido a oscilaciones mecánicas de su modo extensional y por ende afecta a un haz laser (llamado *probe* en el resto del trabajo) con longitud de onda adecuada para tener máxima variación. El espectro mostrado no es real, simplemente se desea mostrar el concepto.

Como conclusión, la resonancia plasmónica de las nanoantenas tienen una gran dependencia con su forma y tamaño. Por esta razón, si se producen oscilaciones mecánicas en la nanoantena, estas producirán variaciones de la forma y tamaño y por ende variaciones en la resonancia plasmónica. Si un haz de luz suficientemente monocromático atraviesa la nanoantena, su amplitud variara también y reflejara la frecuencia de esas oscilaciones mecánicas. No toda oscilación mecánica modificara la resonancia plasmónica, por ello el haz de luz solo podrá medir aquellos modos que afecten al plasmon.

1.2.5 Simulaciones numéricas mecánicas

Para encontrar los modos mecánicos de algunas de las nanoantenas que son relevantes para este trabajo (capítulos 4 y 1) se realizaron simulaciones numéricas en el dominio de las frecuencias con el método de elementos finitos (*FEM*) usando la interfase para mecánica de solidos del programa comercial COMSOL Multiphysics™. Estas simulaciones fueros llevadas a cabo por Rodrigo Berte perteneciente al laboratorio del profesor Stefan Maier del Imperial College de Londres.

Cada sistema fue modelado geométricamente con sus distintos materiales: oro y cuarzo o vidrio con condiciones de contorno adecuadas que podían ser totalmente libres, condiciones absorbentes para simular materiales infinitos (sustrato), esta última se llama *PML (perfect match layer)* y permite evitar reflejo de ondas, que es como si el material continuase indefinidamente. Se utilizaron las propiedades mecánicas de la Tabla 1.1.

Propiedades	Au	Cr	Cuarzo	Sílice
Módulo de Young (E)	$78x10^9$ [Pa]	$279x10^9$[Pa]	$71.7\ x10^9$[Pa]	$73.1x10^9$[Pa]
Coeficiente de Poisson (ν)	0.44	0.21	0.16	0.17
Densidad (ρ)	19300 [kg/m^3]	7150[kg/m^3]	2196[kg/m^3]	2203[kg/m^3]
Coeficiente de expansión térmica (α)	$14.2x\ 10^{-6}$ [1/K]	-	-	-

Tabla 1.1: Propiedades para las simulaciones numéricas de los materiales utilizados para modelar el sistema (Haynes, Lide, and Bruno, n.d.; Wu, Heidelberg, and Boland 2005).

Como se vio en la sección 1.2.3, para encontrar los modos mecánicos relevantes hay que tener en cuenta las condiciones de contorno del problema, que en este caso salen de la forma en que es excitado el sistema. El programa COMSOL permite reproducir las condiciones de excitación mediante un calentamiento uniforme de la nanoantena con su consecuente campo de tensión tendiente a la expansión. En el dominio de la frecuencia el programa permite aplicar una tensión de excitación $\varepsilon_{th}(\omega) = \alpha(T(\omega) - T_{ref})$ isotrópico que depende de la frecuencia y la temperatura, en todo el dominio de la nanoantena de oro, en la que α es el coeficiente de oro de la expansión térmica y T_{ref}la temperatura de referencia (establecida en 295,15 K), el valor de la temperatura inducida T que fue elegido para ser 393,15 K, de acuerdo con los valores estimados por otros autores para pulsos de excitación de *pump* del orden de decenas de fs para experimentos similares (Chang et al. 2015). El campo de desplazamiento resultante ($\overline{\mathbf{u}}$) se calculó luego a través de un modelo elástico lineal que implementa la ecuación de Navier para las condiciones de contorno geométricas y ambientales definidas:

$$\rho \frac{\delta^2 \overline{\boldsymbol{u}}}{\delta t^2} = \frac{E}{2(1+\nu)} [\nabla^2 \overline{\boldsymbol{u}} + \frac{1}{(1-2\nu)} \nabla(\nabla \cdot \overline{\boldsymbol{u}})] \qquad (1.14)$$

Se empleo un factor de pérdida isotrópico η=0,1 sobre el oro para tener en cuenta las perdidas (Ruijgrok et al. 2012).

El método de dominio de frecuencias consiste en aplicar una perturbación como la descripta con una frecuencia definida y calcular soluciones sucesivas mediante la ecuación (1.14) hasta llegar a un modo estacionario, y repetir este procedimiento para cada frecuencia en un rango preestablecido. Una vez terminado el procedimiento, que puede ser muy costoso computacionalmente, dependiendo del sistema y las mallas elegidas para modelarlo, se extrae un valor escalar de cada modo encontrado y se construye un espectro mecánico del sistema. Para elegir en forma exacta el valor extraído de cada modo normal habría que encontrar el factor $\Delta\sigma_{ext}^{j}(\omega)$ de la expresión (1.13) lo cual implica hacer una simulación óptica con cada modo obtenido, lo cual implica un esfuerzo computacional muy grande y no es abordado en este trabajo. En los trabajos de la referencia (Ahmed, Pelton, and Guest 2017; Mrabti et al. 2016) este procedimiento exacto o similar es realizado pudiendo encontrar amplitudes que pueden ser comparadas directamente con las mediciones obtenidas mediante la técnica experimental *pump-probe* (descripta en el próximo capítulo). En nuestro caso se extrajo un valor mucho más simple de los modos encontrados que fue el desplazamiento ($\mathbf{u_x}$) en la dirección paralela con la polarización del haz laser de medición. Para nanoantenas alargadas este valor era indicativo de lo que sucedía con la relación de aspecto y por ende era razonable de usar como se demuestra en un caso muy similar al nuestro en la literatura (Soavi et al. 2016). El indicador usado fue razonable pero no ideal implicando que la relación de amplitudes simuladas no siempre debía coincidir con lo medido e inclusive algún modo simulado podía no ser observado por la medición, aunque servía razonablemente bien para el modo extensional. En un futuro se buscarán mejores indicadores para mejorar la comparación con el experimento.

2 Métodos experimentales y técnica *pump-probe*

2.1 Experimento *Pump-Probe*

Para poder alcanzar la escala de tiempo del hipersonido utilizamos la técnica *pump-probe*, que nos permite utilizar láseres generadores de pulsos ultrarrápidos para medir procesos que ocurren en tiempos comparables a la duración de los pulsos.

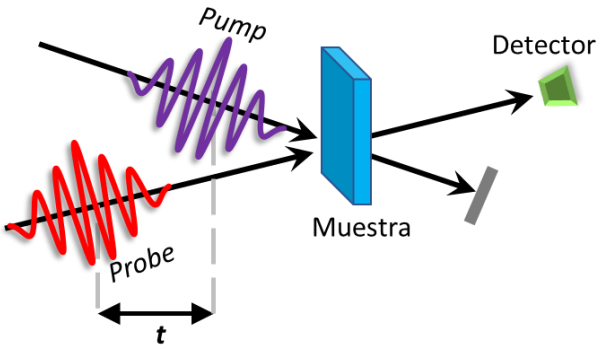

Figura 2.1: Esquema de la técnica *Pump-Probe*, que consiste en dos pulsos de laser ultracortos, donde el primero (*pump*) llega para excitar la muestra y el segundo (*probe*) llega con un retardo (*t*) preseleccionado a testear la muestra. Este último se colecta con un detector.

La técnica consiste en dividir en dos un haz de laser pulsado, utilizar uno de ellos (*pump*) para excitar el sistema que queremos analizar, y luego de aplicar un retardo en el segundo (*probe*), y utilizarlo para testear la muestra un momento posterior, como se observa en la figura 2.1. Se barre en el retardo óptico aplicado y de esta forma se obtiene la respuesta del sistema en un cierto rango temporal.

Para este trabajo de tesis se construyó el dispositivo *Pump-Probe* que puede observarse en la Figura 2.2. Sus elementos principales son un láser de pulsos ultrarrápidos, una plataforma de retardo óptica y un microscopio que permita llevar los pulsos a la muestra.

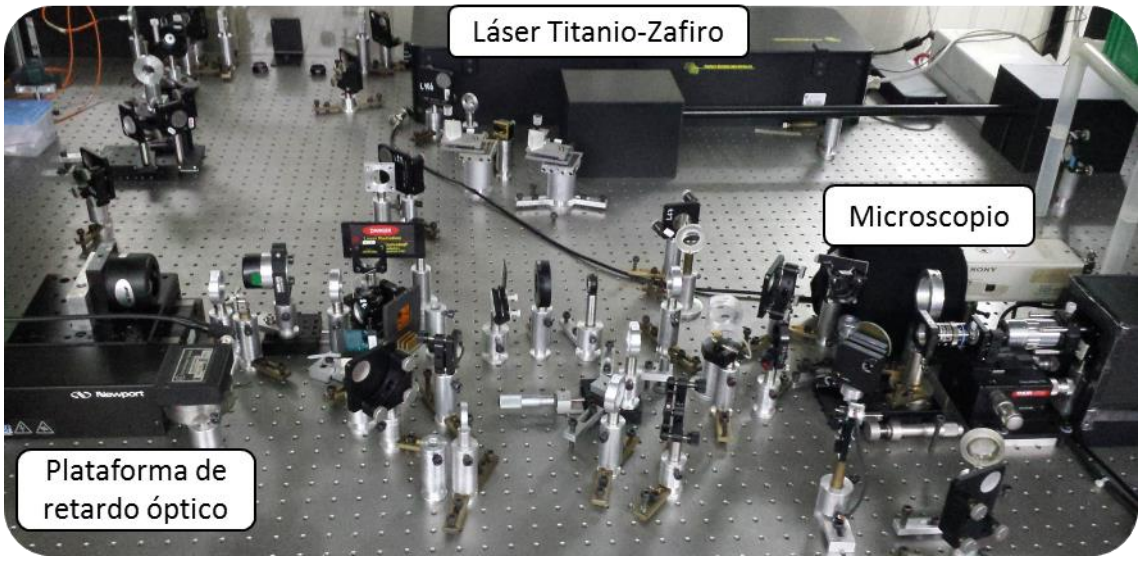

Figura 2.2: Imagen del dispositivo experimental *pump-probe* utilizado en este trabajo de tesis donde se observa el láser Ti:Zafiro, la plataforma de retardo óptico y el microscopio *home-made* para enfocar sobre la muestra.

Como fuente de los pulsos se utilizó un láser de Ti:Zafiro marca KMLabs bombeado por un láser 532 nm continuo de 5W Millennia eV de Spectra-Physics. Se obtiene una potencia de hasta 500 mW con pulsos de 100 fs de ancho temporal en un rango de longitudes de onda entre 750 nm y 830 nm. Su frecuencia de repetición es de 95 MHz. Para una de las configuraciones del experimento se utiliza un cristal no lineal para conseguir un haz de ~400nm obtenido a partir del doblado del haz de ~800 nm principal. El ancho temporal de los pulsos determina el límite inferior de la resolución temporal de la técnica. Los pulsos de femtosegundos son muy sensibles a la dispersión de segundo orden de los materiales que atraviesa, incluido el vidrio óptico, provocando ensanchamiento temporal de los pulsos. Para compensar estos efectos y mantener el ancho temporal de los pulsos se puede utilizar un sistema de compensación conformado por dos prismas (Fork, Martinez, and Gordon 1984). En nuestro caso, los elementos ópticos utilizados ensanchan los pulsos llevándolos a 1ps aproximadamente, pero no fue necesario implementar una compensación ya que los nanoresonadores de oro que utilizamos a lo largo de este trabajo tuvieron frecuencias máximas 10 veces menores a las que podrían medirse con la resolución de 1ps. Evitar los prismas compensadores tuvo la ventaja que simplifica el sistema haciendo más simple la alineación y permitió llegar con más potencia al microscopio ya que los prismas traían pérdidas importantes de potencia de los haces laser, principalmente en el haz doblado (400 nm).

La plataforma de retardo óptico está conformada por una base con desplazamiento lineal motorizada que puede realizar movimientos de hasta 50 mm de distancia y con una resolución de 5μm aproximadamente. Sobre la plataforma se ubica un retroreflector que funciona devolviendo un haz laser perfectamente paralelo al haz de incidencia, pero desplazado lateralmente. Este espejo especial permite conseguir con facilidad que un haz laser realice un camino de ida y vuelta a la plataforma de desplazamiento y cuya distancia recorrida dependerá de la posición ajustada en la plataforma. Utilizando un camino de un solo pasaje por el retroreflector en la plataforma se consigue un retardo total igual a dos veces la cantidad de distancia que la plataforma puede realizar, que en este caso sería de 330 ps aproximadamente.

Para enfocar los haces *pump* y *probe* sobre la zona u objeto que se desea se construyó un microscopio *home-made* que consta de un objetivo de microscopio de 0.6 NA Olympus que enfoca los haces sobre una muestra que está sujeta a un posicionador X-Y-Z NanoMax capaz de realizar movimientos manuales por debajo de 1 μm de resolución permitiendo encontrar el foco y luego ubicar un objeto. La luz dispersada por la muestra que es capturada por el objetivo se dirige a una cámara luego de pasar por un *beamsplitter* y una *tube-lens*, haciendo imagen de los objetos en la muestra junto con los haces *pump* y *probe*, permitiendo la alineación entre ellos. Para poder observar las estructuras de la muestra en la cámara, se realiza una iluminación de campo oscuro, es decir, iluminando desde un ángulo mayor a la apertura numérica del objetivo. Esto se realizó incidiendo lateralmente sobre la muestra por fuera del objetivo, con el mismo láser que se utiliza para el resto del experimento. En la Figura 2.3 puede observarse una imagen capturada con el microscopio perteneciente a una muestra de nanobarras de oro de 140 nm x 60 nm x 35 nm. En el centro de la cruz de referencia podemos observar el haz *probe* enfocado, que luego de mover la muestra con el posicionador, quedará ubicado en el objeto que se desee medir.

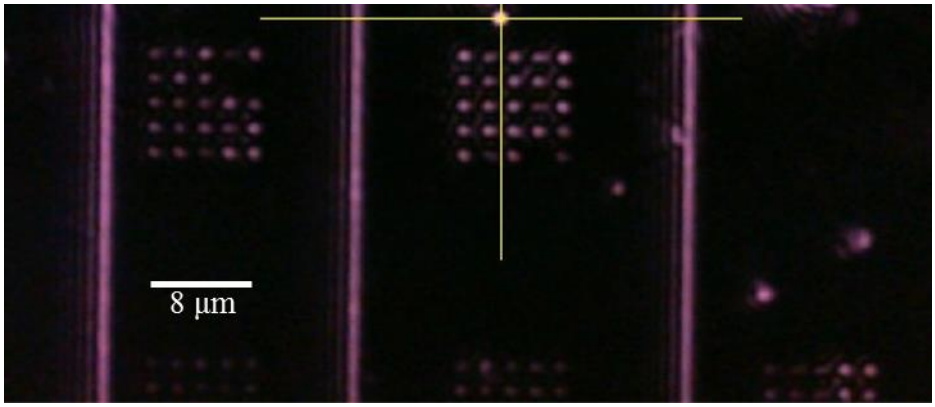

Figura 2.3: Imagen capturada con el microscopio *home-made* de una muestra de nanobarras de oro de 140 nm x 60 nm x 35 nm agrupadas en arreglos de 5x5, fabricadas mediante litografía electrónica. Se utiliza iluminación de campo oscuro, resonante, mediante laser Ti:Zafiro. En el centro de la cruz de referencia puede observarse el foco del haz *probe*.

La ventaja de usar el mismo láser para iluminar es que, como las estructuras medidas se las fabrica para que tengan una resonancia a la longitud de onda del láser, se las está iluminando en resonancia, logrando así que puedan ser observadas, aunque tengan tamaños de unos pocos cientos de nanómetros.

Las variaciones de intensidad que se quieren medir en el *probe*, debido a la excitación que se produjo en la muestra por la excitación del *pump*, son en general mucho menores que la intensidad total del haz, por lo cual se utiliza una técnica *lockin* para su detección. Es fundamental para este método que el haz *pump* sea totalmente bloqueado del detector, ya que de otra forma la inmensa mayoría de la señal será la del propio *pump* que está modulado a la frecuencia del filtro, y que generalmente es mucho más potente que el *probe.* Para esta tarea hay distintos métodos, dos de los cuales son utilizados en este trabajo y se detallan a continuación.

2.2 Dispositivo *Pump-Probe* a un color (degenerado)

En la primera etapa del trabajo de tesis, se utilizó la técnica *pump-probe* degenerada, es decir, utilizando una única longitud de onda tanto para *pump* como para *probe*. En la Figura 2.4 se puede observar el esquema del dispositivo experimental utilizado en este caso. Puede observarse el láser de Ti:Zafiro que atraviesa un telescopio para ajustar el diámetro del haz a 2 mm, luego se divide en *pump* y *probe* al atravesar un *beamsplitter*. El *probe* recorre la plataforma de retardo óptico y luego ambos haces pasan por moduladores acusto-ópticos independientes. Cada haz atraviesa una lámina de ½ onda para ajustar su polarización según lo necesite el experimento. Con otro telescopio se ajusta el tamaño del *probe* a 4mm para reducir su tamaño de haz en el foco. Luego se juntan ambos haces y se dirigen a la muestra enfocando con un objetivo de microscopio de 0.6 NA. Para la colección se utiliza un objetivo de mayor distancia de trabajo para no estorbar al portamuestras, aunque tiene menor apertura numérica lo cual disminuye la cantidad de luz colectada en el fotodiodo.

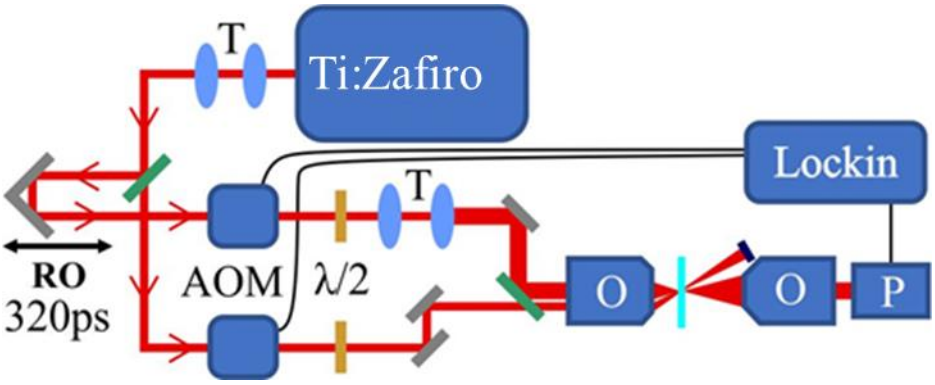

Figura 2.4: Esquema de dispositivo experimental *pump-probe* a un color (degenerado). Elementos: Laser Ti:Zafiro, *beamsplitters* para separar y juntar haces, telescopios (T), plataforma de retardo óptico (RO), moduladores acusto-ópticos (AOM), láminas de media onda (λ/2), objetivos de microscopio de 0.6NA en la entrada y 0.2NA en la salida (O), fotodiodo (P) y filtro Lockin.

En esta técnica, el bloqueo del *pump* en la detección se realiza mediante dos métodos simultáneos. Uno de los métodos es angular, esto quiere decir que los haces *pump* y *probe* llegan con distinto ángulo a la muestra permitiendo que luego de atravesarla, se separen y pueda colocarse una barrera física que solo bloque el *pump*. El segundo método es mediante una doble modulación, es decir, se modulan tanto *pump* como el *probe* y se filtra con el lockin a la frecuencia resta, dejando pasar solo señales que son consecuencia de la interacción de ambos haces.

2.2.1 Filtrado angular

Como se utiliza un objetivo de microscopio corregido a infinito para enfocar los dos haces simultáneamente, lo que sucede con un haz es igual que lo que sucede en una lente simple. Si un rayo llega con un determinado vector de onda (dirección) a una determinada posición del plano focal trasero del objetivo (*back focal plane*) se generará su imagen conjugada en el plano focal, es decir, posición se convierte en dirección y dirección se convierte en posición. En el caso de nuestro haz, significa que el ángulo con el que se entre al objetivo determinará en qué posición de la muestra se enfoque, y la posición sobre la pupila de entrada por la que se introduzca el haz determinará el ángulo con el que se llega a la muestra.

Lo que se busca es que *pump* y *probe* se enfoquen sobre el objeto a medir pero que después de llegar al foco, mientras divergen, lo hagan con ángulos distintos para poder separarlos. Esta no es una tarea fácil si a la vez se quiere posicionar el foco con el movimiento de un espejo cambia el ángulo de salida. La metodología usada consistió en incidir con el haz de *pump* que es desviado 90 grados por un espejo que puede desplazarse en la misma dirección de incidencia y luego entra al objetivo de microscopio como se observa en la Figura 2.5. De esta forma al desplazar el espejo con una plataforma micrométrica cambia la posición de entrada al objetivo sin cambiar la dirección, logrando que cambie el ángulo de salida de la muestra sin cambiar la posición de foco, y lograr un alineado simple y rápido. El desacople entre posición y ángulo no es perfecto, pero alcanza para buscar el ángulo óptimo de separación angular sin tener que realizar una gran corrección en posición.

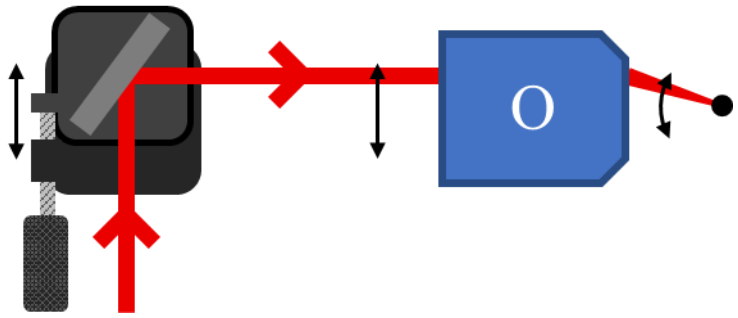

Figura 2.5: Posicionador de haz *pump* para traslaciones paralelas antes del objetivo y angular luego del objetivo. Se utiliza una plataforma de desplazamiento micrométrica.

Una vez elegido el ángulo de salida de *pump* se coloca una barrera sobre el objetivo de colección y observando la señal a la salida del *lockin* se realiza el ajuste fino del ángulo buscando minimizarla sin perder excesiva potencia de incidencia en la muestra. Cuanto más cerca del ángulo máximo, mayor es la cantidad de aberraciones del objetivo y menor el tamaño de enfoque.

Como los haces tienen un diámetro al llegar al objetivo, cuanto más grande (chico) sea, menor (mayor) será el tamaño del foco que logre ya que utilizara mayor (menor) apertura numérica pero menor (mayor) será el rango de ángulos de salida que podrán obtenerse. Un caso extremo es cuando el tamaño del haz es tal que ocupa toda la pupila de entrada del objetivo (en realidad debería ser inclusive mayor si se trata de haz gaussiano (Novotny and Hecht 2006; Melles Griot n.d.) y se logra el menor diámetro de enfoque alcanzando el límite de difracción para la apertura numérica del objetivo utilizado. A la vez luego de hacer foco el haz, divergirá en todo el cono de la apertura numérica sin que sea posible alguna elección angular. Por esta razón se dejó un tamaño de haz de *pump* de 0.9 mm de radio ($1/e^2$) para que tuviese gran rango de ajuste angular y un tamaño de *probe* de 4 mm ya que no necesitaría ajuste angular y de esta forma tuviese un *spot* pequeño de foco y así lograr mejor interacción con la muestra. Los tamaños obtenidos de *pump* (*probe*) son de 1.2 μm (0.6 μm) de radio ($1/e^2$) y las potencias típicas usadas fueron de 3 mW (0.1 mW).

2.2.2 Filtrado por doble modulación

Mediante dos moduladores acusto-ópticos se moduló con señales cuadradas al *pump* con una frecuencia de 120 KHz y al *probe* a 100 KHz. Como la señal *pump-probe* es lineal con cada uno de los haces, el resultado es proporcional a la multiplicación de ambos y si cada uno esta modulado a una cierta frecuencia, la multiplicación contiene a la frecuencia suma y a la frecuencia resta. Mediante una placa restadora conectada a los generadores utilizados para modular los haces se obtiene una señal de referencia con frecuencia igual a la resta de las anteriores, con resultado de 20 KHz. Esta frecuencia se introduce como señal de referencia en el amplificador *lockin* permitiendo detectar solo la señal que es de nuestro interés y terminando de eliminar el remanente de haz *pump* que pudiera quedar.

2.3 Dispositivo *Pump-Probe* a dos colores (no degenerado)

En una segunda etapa del trabajo de tesis, más avanzada, se cambió de técnica a lo que se llama *pump-probe* no degenerado, que consiste en utilizar dos longitudes de onda distintas

para *pump* (~400 nm) y para *probe* (~800 nm), permitiendo un filtrado casi total del *pump* antes del detector mediante un filtro de longitud de onda que bloquea los 400 nm. En conjunto también se realizaron mejoras en el detector que permitieron mejorar la relación señal/ruido y cambios en la plataforma de retardo óptico que permitieron capturar mayor rango de señal. En la Figura 2.6 puede observarse el esquema del dispositivo experimental.

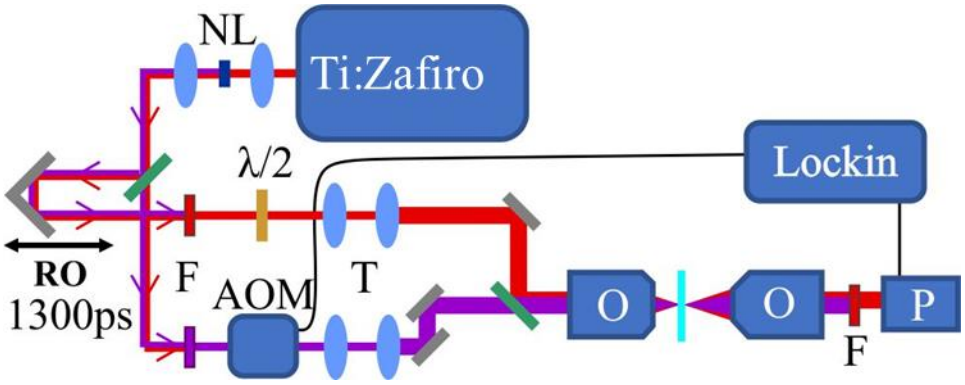

Figura 2.6: Esquema de dispositivo experimental *pump-probe* a dos colores (no degenerado). Elementos: Laser Ti:Zafiro, cristal no lineal (NL) *beamsplitters* para separar y juntar haces, plataforma de retardo óptico (RO), filtros de longitud de onda para bloquear 800 nm o 400 nm (F), modulador acusto-óptico (AOM), lámina de media onda (λ/2), telescopios para incrementar tamaño de ambos haces (T), objetivos de microscopio de 0.6NA en la entrada y 0.2NA en la salida (O), fotodiodo (P) y filtro Lockin.

Esta configuración permite que *pump* y *probe* pasen por el centro (eje) del objetivo, reduciendo la cantidad de aberraciones y esto permite llegar cerca del límite de difracción en el tamaño de focos de ambos haces, también resulta en que el alineado sea mucho más simple y robusto que en la técnica anterior.

Mediante dos telescopios se agrandan los haces *pump* y *probe* para lograr el menor tamaños en el foco. Los tamaños obtenidos de *pump/probe* son de 0.3/0.6 μm de radio ($1/e^2$) y las potencias típicas usadas fueron de 30 μW/10 μW. Estas potencias fueron lo más bajas posible para afectar lo menos posible la muestra.

Como los haces usados fueron de longitudes de onda muy diferentes, aunque el objetivo de microscopio es semi-apocromatico, no alcanza, y los focos no coinciden. Para solucionarlo se realizó un pequeño desenfoque en el telescopio del *pump* para que, después del objetivo, coincida su foco con el *probe*. Esto se controló ubicando un espejo a la salida del objetivo, en la distancia de foco del *probe*, de esta forma si el *pump* hacia foco en el mismo lugar volvería sobre sí mismo en idéntica forma. Como el *pump* entraba colimado al telescopio expansor, lo que se controlo es que el haz que se reflejaba en el espejo del foco y volvía por objetivo hasta el telescopio, salga por la entrada del telescopio en forma colimada como cuando entraba, de esta forma sabemos que se hizo foco en el espejo y en la misma posición que el *probe*.

2.3.1 Generación de segunda armónica

Para obtener el segundo color se utilizó un cristal doblador no lineal para obtener la segunda armónica del láser Ti:Zafiro. La longitud onda del láser utilizada usualmente fue de ~800 nm y su segunda armónica fue ~400 nm. En este trabajo se utilizaron nanoantenas plasmónicas de oro, y la idea fue seguir usando los 800 nm como *probe* para detectar las variaciones de la resonancia plasmónica, pero cambiar el mecanismo de excitación, es decir,

en vez de seguir excitando en la resonancia plasmónica, pasar a la absorción interbanda del oro a ~400 nm (Del Fatti et al. 2000; Ashcroft and Mermin 1976).

Cuando se utiliza un cristal no lineal hay que tener en cuenta al menos tres aspectos para que la eficiencia de conversión no sea despreciable. Primero elegir un cristal con un coeficiente no lineal de segundo orden que sea suficientemente alto para la longitud de onda que vamos a utilizar. Segundo, que la eficiencia de conversión depende cuadráticamente con la intensidad del haz primario con que se incide. Y tercero, que debido a la dispersión cromática que existe generalmente en los materiales, a medida que el haz avanza en el cristal ocurren desfasajes entre la parte convertida y la que no, provocando una conversión inversa y finalmente una eficiencia muy baja. Hay distintos métodos para evitar este problema de fase, buscando lo que se llama *phase matching*, en nuestro caso elegimos el *phase matching* angular mediante un cristal birrefringente, que permite, incidiendo con el ángulo correcto, compensar estos desfasajes (Boyd 2008). Para encontrar el tipo de cristal y el espesor adecuado buscando eficiencia, a la vez que el ensanchamiento del pulso no sea mayor a 200 fs y que no haya un excesivo *walk off* espacial (separación de los haces debido a la birrefringencia), se simuló el proceso de conversión mediante el programa SNLO (Smith 2015). Se encontraron las características buscadas: utilizar un cristal BBO de 1 mm de espesor incidiendo con un haz de 60 μm de diámetro. Utilizando potencias del orden de los 200 mW se obtienen eficiencias del orden del 5%.

En la Figura 2.7 se puede observar una imagen del cristal no lineal en el dispositivo experimental. El cristal no lineal fue montado en un posicionador en el cual puede ajustarse el ángulo y la inclinación horizontal y vertical, que permiten alcanzar el *phase matching* angular con precisión.

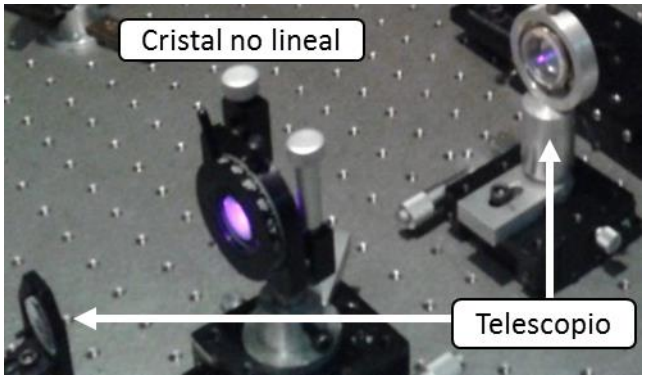

Figura 2.7: Imagen del cristal no lineal en el centro del telescopio, generando el haz de 400nm como segunda armónica de 800 nm que es el haz principal del láser Ti:Zafiro. El cristal está montado en un posicionador que permite la rotación y la inclinación tanto horizontal como vertical.

El cristal montado fue ubicado mediante plataforma micrométrica en el foco de una lente de 75 mm de distancia focal para obtener el tamaño de foco adecuado. Luego del cristal se ubicó una lente de 150 mm de distancia focal para volver a colimar el haz y completar el telescopio para obtener un diámetro de haz final de 0.9 mm de radio ($1/e^2$) para los 800 nm. El telescopio fue ubicado a la salida del láser para que llegue la mayor potencia al cristal y así obtener la mayor eficiencia posible ya que hay muchas perdidas en el camino, principalmente debido al modulador acusto-óptico. Con una potencia de laser de 200 mW se obtienen

aproximadamente 10 mW de 400 nm, de los cuales llegan 400 μW aproximadamente a la muestra.

Como consecuencia no deseada, una pequeña porción del haz de 800 nm cambia su polarización y se desplaza levemente debido a la birrefringencia del cristal, generando un pequeño foco fantasma en la muestra. Esto se bloquea colocando un polarizador en la rama del *probe*, antes de llegar a la lámina de λ/2 que determina la polarización del *probe* con que se incidirá en la muestra. Finalmente, en el *probe* se utiliza un polarizador para eliminar el fantasma, luego una lámina de λ/2 y otro polarizador para determinar polarización y potencia. En el *pump* la potencia es regulada por el modulador acusto-óptico (AOM).

2.3.2 Retardo extendido

Para lograr un mayor rango temporal en las señales medidas se buscó extender el rango de la plataforma de retardo óptico. Esto se logró manteniendo la misma plataforma de desplazamiento, pero aumentando la cantidad de pasajes por la plataforma como puede observarse en la Figura 2.8 (b). Un retroreflector permite reflejar un haz que lo incide devolviendo un haz perfectamente paralelo al que incide, pero por una posición opuesta a la de incidencia respecto al centro del reflector. Por ejemplo, si se incide por el extremo derecho inferior del retroreflector la salida del haz será paralelo al haz incidente, pero por la esquina izquierda superior. Se utilizaron dos retroreflectores, uno en la plataforma de desplazamiento (RR1) y otro fijo a la mesa (RR2). El haz llega a la esquina superior izquierda de RR1, sale reflejado por la esquina inferior derecha y luego pasa por la parte inferior de RR2, nuevamente se refleja y vuelve a RR1, desplazado hacia arriba. El haz proveniente de RR2, al entrar en la esquina derecha superior de RR1 se refleja y sale por la esquina inferior izquierda donde se encuentra con un espejo (E) en incidencia normal, permitiendo que el haz vuelva exactamente sobre sus pasos.

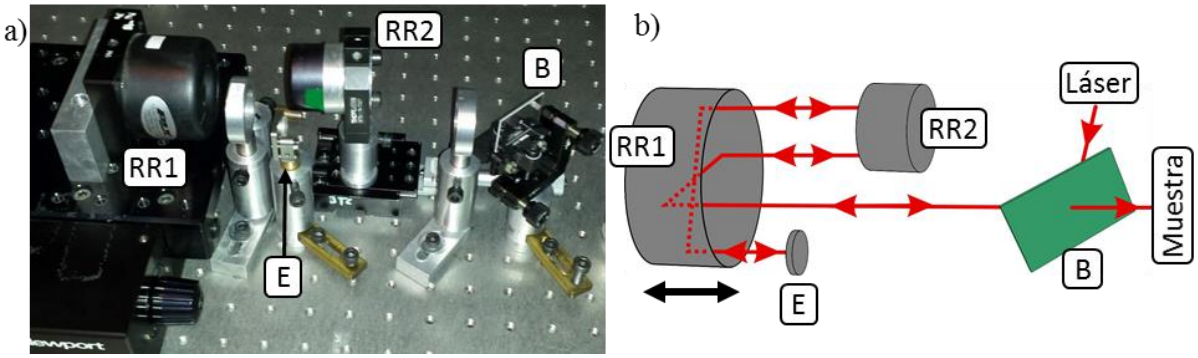

Figura 2.8: Retardo óptico extendido. (a) Imagen del dispositivo. (b) diagrama de rayos. B: *beamsplitter*, RR1: retroreflector 1 sobre plataforma motorizada, RR2: retroreflector 2 fijo, E: espejo normal al haz.

Antes de llegar al retardo el haz se reflejó en un *beamsplitter* (B) que separa al *pump* y al *probe*, y al volver del retardo pasa nuevamente por ese *beamsplitter* (B) siendo transmitido y saliendo del circuito, donde se dirige hacia la muestra. Todo este arreglo permite multiplicar por cuatro el retardo que se tenía originalmente logrando un valor final de 1300 ps. El dispositivo completo de retardo puede observarse en la Figura 2.8 (a).

Debido a la gran cantidad de pasajes del haz en el retardo, la alineación de la dirección de desplazamiento de la plataforma con la dirección del haz incidente debe ser muy precisa

para que no cambie la dirección del haz cuando cambia la posición de la plataforma motorizada. Para lograr esta delicada alineación se utilizó un fotodiodo de cuatro cuadrantes que permite detectar con alta sensibilidad la posición del haz. El método consistió en enviar la primera reflexión sobre RR1 al fotodiodo detector de posición, luego poner la plataforma motorizada en constante movimiento, y finalmente ajustar la dirección con la que ingresa el haz a RR1 hasta que no haya fluctuaciones de posición del haz saliente.

2.3.3 Colección y detección

Luego de atravesar la muestra, *pump* y *probe* son colectados parcialmente por un objetivo de microscopio de distancia de trabajo larga para no estorbar con el portamuestras. Los haces salen aproximadamente colimados del objetivo y llegan a un filtro pasa alto coloreado coloidal SCHOTT RG650 que elimina completamente el *pump* (~400nm) y permite pasar más del 80% de *probe*. Un inconveniente que tienen estos tipos de filtros es que al iluminarlos con longitudes de onda bajas presentan fluorescencia en forma de dispersión omnidireccional desde la zona donde se incidió con el haz. Para solucionar este problema se colocó una lente de distancia focal larga (40 cm) pegada al filtro para enfocar el *probe* sobre el fotodiodo, de esta forma solo llega al fotodiodo los frentes de onda colimados que llegan a la lente, y como la fluorescencia se emite puntualmente muy próxima a la lente, llega una cantidad despreciable al fotodiodo que se encuentra a 40 cm, consiguiendo un filtrado total según la sensibilidad de nuestro sistema.

Para entender la señal que obtenemos, partimos de pensar en un haz de *probe* con potencia P_i que incide sobre la muestra, la cual dispersa una parte (P_{scat}) y absorbe otra (P_{abs}). La suma de estas dos contribuciones es la extinción (P_{ext}). La potencia detectada (P_d) dependerá de la configuración de colección utilizada que puede dividirse en dos tipos: de transmisión y de reflexión. También depende del ángulo sólido que se captura en el sistema óptico, es decir, de la apertura numérica del objetivo de colección. En el caso de una colección por reflexión, el objetivo de enfoque es utilizado a la vez como colección, y suele utilizarse en muestras con sustrato reflectivo. En este trabajo de tesis se realizaron pruebas en reflexión, pero la mayor parte de las mediciones y la totalidad de los resultados de esta tesis fueron realizados en transmisión, que es más adecuado para muestras sobre sustratos transparentes.

$$P_d = P_i^{in} - P_{abs} - P_{scat}^{out} + P_{scat}^{in} \qquad (2.1)$$

En la ecuación (2.1) tenemos la expresión de la potencia colectada por el detector (Crut et al. 2014) en transmisión donde *in* se refiere a la porción que es atrapada por el objetivo de colección, y *out* es todo lo que no llega a estar en su apertura de colección. Si suponemos que la mayor parte de P_{scat} no llega al detector y que todo el haz incidente es colectado nos queda la expresión (2.2) (Crut et al. 2014).

$$P_d \sim P_i - P_{abs} - P_{scat} = P_i - P_{ext} \qquad (2.2)$$

Si reemplazamos por la sección eficaz de extinción de la nanoantena (σ_{ext}) que estamos midiendo obtenemos (2.3)

$$P_d \sim P_i - \sigma_{ext}(\lambda_{pr}) I_i = P_i - \frac{\sigma_{ext}(\lambda_{pr})}{A_{pr}} P_i \qquad (2.3)$$

$$T \sim T_i - \frac{\sigma_{ext}(\lambda_{pr})}{A_{pr}} T_i$$

donde λ_{pr}y A_{pr} son la longitud de onda y el área del foco del *probe* respectivamente. La función $\sigma_{ext}(\lambda)$ es la resonancia plasmónica de la nanoantena. Introducimos la notación T para referirnos ya, a la señal obtenida por el detector en presencia de P_d, y T_i es la señal obtenida si el haz no atravesara a la nanoantena.

Al filtrar la señal T con el lockin (Fischer et al. 2016; Lo et al. 2013) a la frecuencia con la que fue modulado el *pump* (100 KHz), obtendremos una señal ΔT, que refleja solo las variaciones de T provocadas por el *pump* y como vemos en (2.4) (Crut et al. 2015, 2014) dependerá del retardo óptico entre *pump* y *probe* (t) y de la longitud de onda del *probe* (λ_{pr}). Estas variaciones son entre 4 y 6 órdenes de magnitud menores que T, siendo el lockin imprescindible para poder medirlas. Una vez realizado el filtrado podemos suponer que T y T_i son aproximadamente iguales.

$$\Delta T(\lambda_{pr}, t) \sim -\frac{\Delta\sigma_{ext}(\lambda_{pr}, t) T_i}{A_{pr}}$$

$$\frac{\Delta T}{T}(\lambda_{pr}, t) \sim -\frac{\Delta\sigma_{ext}(\lambda_{pr}, t)}{A_{pr}} \qquad (2.4)$$

Finalmente, al medir $\frac{\Delta T}{T}$ estaremos detectando la oscilación mecánica del sistema ya que como se muestra en el capítulo anterior, $\Delta\sigma_{ext}(\lambda_{pr}, t)$ está compuesto por la suma de oscilaciones armónicas amortiguadas que provienen de los modos mecánicos de las nanoantenas más una señal decreciente que puede modelarse aproximadamente por una exponencial y que proviene del enfriamiento del sistema.

Al ser muy pequeñas las señales detectadas, hay que tener extremo cuidado sobre el ruido en la medición. Este puede dividirse en tres (Fischer et al. 2016; Lo et al. 2013), el ruido eléctrico, el *shot* y el del láser. Para el primero se utiliza un detector de bajo ruido que consiste en un fotodiodo de área pequeña con un amplificador de bajo ruido, todo dentro de una carcasa aislada. Para que el ruido *shot* no sea el limitante, la potencia del *probe* no debe ser menor a un determinado valor, ya que va como la raíz de la potencia, y, por ende, a mayor potencia menor relación señal ruido. El ruido del láser es el más difícil de evitar y significa elevar la frecuencia a la cual se detecta con el *lockin* lo más alto posible, que en nuestro caso fue 100 KHz. En las mediciones que mostramos en esta tesis, debido a que se buscaron bajas potencias de *probe* para no deformar la muestra, los tres tipos de ruido tuvieron magnitudes similares. Si la potencia del *probe* no era un limitante, el ruido del láser es el mayoritario.

2.3.4 Medición diferida, telescopio y posicionamiento

Como se verá en el capítulo 5, un tipo de medición importante en este trabajo, con el dispositivo a dos colores, consistió en posicionar el *pump* en una nanoantena y el *probe* en otra distinta pero cercana, permitiendo medir vibraciones que son generadas por una nanoantena y son detectadas por otra. Estas mediciones las llamaremos “diferidas”. Se observo que para realizar sistemáticamente este tipo de mediciones era importante poder mover los focos de *pump y probe* en forma independiente, simple y rápida. Hasta el momento como era engorroso

ya que debían moverse 2 espejos por cada haz, para controlar el ángulo y la posición del haz a la entrada del objetivo de microscopio, y estas dos variables no estaban desacopladas con cada espejo, haciendo necesarios movimientos acoplados ("caminar los espejos"). La solución fue modificar el experimento para que puedan ubicarse los focos usando solo un espejo por haz, volviéndolo simple y rápido. Para ello se modificaron los telescopios de cada haz para desacoplar los movimientos. En la Figura 2.9 puede observarse el esquema del dispositivo experimental usado.

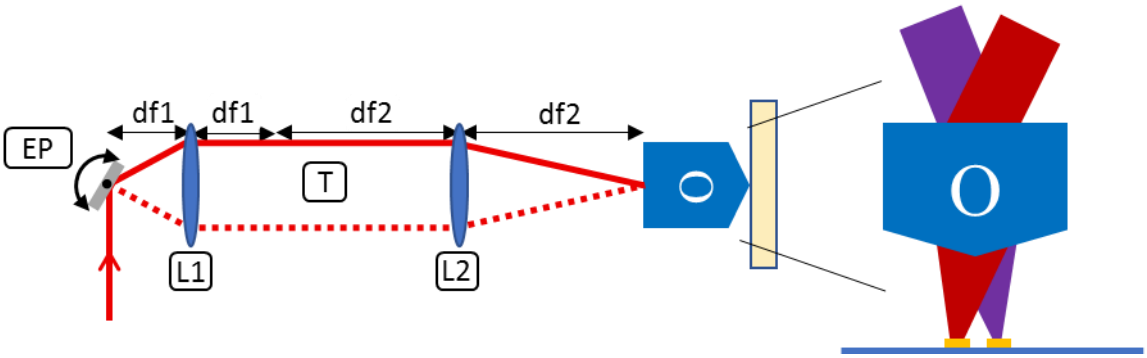

Figura 2.9: Telescopios modificados para mediciones diferidas, con posicionamiento de foco desacoplado. EP: espejo pivote, T: telescopio conformado por las lentes L1 y L2 con distancias focales df1 y df2 respectivamente, O: objetivo de microscopio.

La idea utilizada para modificar cada telescopio fue la siguiente: como lo que determina la posición del haz en el foco del objetivo es el ángulo de entrada sobre el objetivo, y la otra variable a desacoplar es la posición de entrada sobre el objetivo, la idea es que, si se logra que un espejo cambie el ángulo de entrada del haz, pero no la posición, los espejos quedaran desacoplados. Esto se logró ubicando un espejo ("espejo pivote") en el foco fuente del telescopio y la entrada del objetivo resulte en el foco imagen. Finalmente, los telescopios cumplen la función de agrandar cada haz y facilitar el posicionamiento.

2.4 Métodos utilizados en el análisis de señales

El tipo de señales que se buscó analizar consistían básicamente en señales temporales compuestas por una o más oscilaciones armónicas con decaimiento exponencial de su amplitud sumado a una o más exponenciales puras. Los parámetros más relevantes para extraer fueron las frecuencias, aunque eventualmente también era necesario conocer las amplitudes, tiempos de decaimiento y fases. La extensión temporal de la señal, que iba de 3 a 11 oscilaciones aproximadamente hacía que el uso solo del método FFT fuese insuficientemente preciso para extraer la frecuencia. Por esta razón se acudió a métodos paramétricos de alta resolución en el análisis de frecuencia que funcionan en base a hipótesis sobre la forma funcional de la señal a analizar y permiten encontrar valores con alta precisión inclusive en señales con alto nivel de ruido. A continuación, describimos muy brevemente los dos más utilizados.

Linear Prediction (*LP*)

LP (John Makhoul 1975; Barkhuijsen et al. 1985; Bragas et al. 2004) es un método autorregresivo (*AR*), es decir, supone que la señal en un punto puede ser calculado como combinación lineal de los N puntos anteriores, propiedad que las funciones armónicas con decaimiento exponencial cumplen.

La señal es modelada como una suma de sinusoides amortiguadas que comienzan después de que el *pump* llegue a la muestra:

$$y_n = \sum_{q=1}^{M} A_q e^{-D_q n} cos(\Omega_q n + \phi_q)\,, n = 1, \dots, N \tag{2.5}$$

Donde $\Omega_q = 2\pi f_q / F_s$ es la frecuencia normalizada y $D_q = \gamma_q / F_s$ es el tiempo característico de decaimiento normalizado.

Para la extracción de los coeficientes de frecuencia y de amortiguamiento, se aplicó una solución basada en SVD del problema *LP* utilizando el método *matrix pencil* (Hua 1990; Zieliński and Duda 2011). En un segundo paso, se realizó la estimación mediante cuadrados mínimos de la amplitud y fase para cada uno de los componentes de la señal. Considerando el conjunto de parámetros Ω_q y Ω_q como fijos (según lo obtenido por el método anterior) y definiendo la matriz

$$\boldsymbol{E}_q = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ e^{j(\Omega_q + D_q)} & e^{-j(\Omega_q - D_q)} \\ \vdots & \vdots \\ e^{j(\Omega_q + D_q)N} & e^{-j(\Omega_q - D_q)N} \end{bmatrix} \tag{2.6}$$

para cada uno de los componentes M de la señal. La solución de cuadrados mínimos se puede ser expresado como

$$\widehat{\boldsymbol{B}}_{\boldsymbol{q}} = \begin{bmatrix} b_q \\ b_q^* \end{bmatrix} = \left(\boldsymbol{E}_q^H \boldsymbol{E}_q\right)^{-1} \boldsymbol{E}_q^H y_n \tag{2.7}$$

siendo

$$\hat{A}_q = 2\left|\boldsymbol{B}_{\boldsymbol{q}}\right| \;\; y \;\; \hat{\phi}_q = arg(b_q) \tag{2.8}$$

Este método fue el más utilizado en este trabajo, ya que tiene alta resolución, rápido de aplicar y entrega todos los parámetros necesarios para una reconstrucción completa de la señal.

<u>*MUltiple SIgnal Classification* (*MUSIC*)</u>

MUSIC (Schmidt 1986; Ahmad, Schlindwein, and Ng 2010) es un método de alta resolución para la estimación de frecuencias en señales con una baja relación señal/ruido, desarrollado para aplicaciones de antenas y radar. El método se basa en la descomposición en subespacios de autovalores de la matriz de autocorrelación generada a partir de la señal. Como el método supone que la señal está compuesta por un número p de exponenciales complejas, lo p mayores autovalores encontrados de la matriz de autocorrelación formaran el subespacio de la señal, y el resto formara el subespacio del ruido, ambos ortogonales. Finalmente, el espectro de la señal se encuentra en donde el subespacio del ruido se anula.

Este algoritmo fue utilizado mediante la implementación que provee el MATLAB bajo la función PMUSIC. Fue utilizado como método complementario al *LP*.

Todos los métodos paramétricos tienen la desventaja que deben elegirse uno o más parámetros (suposiciones) para realizar el análisis, generalmente está relacionado a la dimensión del espacio de soluciones.

También se suma el conocido método de cuadrados mínimos con la forma funcional ya descripta de señales armónicas amortiguadas. Este método es el menos usado de los paramétricos ya que es el más engorroso de llevar a cabo, pero sí se lo ha utilizado para refinar valores de amplitud, fase y decaimiento encontrados con *LP*.

Cuanto menor el ruido y mayor la longitud de la señal, todos los métodos coinciden, pero a medida que empeora las condiciones, el panorama más completo lo da un análisis multimétodo, ya sea para afirmar un resultado o para concluir que es poco confiable un valor encontrado. De esta forma hay cierta complementariedad de todos los métodos, incluidos la FFT y ajuste con cuadrados mínimos, es decir, cada uno tiene un aporte en los casos difíciles.

3 *Nanorods* químicos: caracterización de alteraciones mecánicas por calentamiento y aplicación para el estudio mecánico de un polímero

En este capítulo se presentan las mediciones de las oscilaciones mecánicas de nanocilindros (*nanorods*) fabricados químicamente y depositados sobre un sustrato de cuarzo, caracterizando sus frecuencias, así como los efectos provocados por irradiación con láser, que son básicamente el calentamiento de la nanoantena y el entorno y el *reshaping* por difusión atómica superficial. Además, se demuestra cómo el valor de la frecuencia de oscilación de los *nanorods* individuales es sensible a las propiedades mecánicas del entorno en el rango de GHz, que es un rango generalmente no alcanzado por los ensayos mecánicos estándar. Esta técnica abre un amplio rango de posibilidades para el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de polímeros en estas escalas espaciales y temporales.

La muestra de *nanorods* utilizada en este capítulo fue fabricada por Marina Gutiérrez, y todas las simulaciones numéricas fueron realizadas por Alberto Scarpettini, ambos pertenecientes a UTN regional Campana. El subcapítulo 3.2, que trata sobre alteraciones en los *nanorods* debido al calentamiento está basado en el trabajo (F Della Picca, Gutiérrez, Bragas, et al. 2018) que se encuentra en estado de revisión. El subcapítulo 3.3, que trata sobre el estudio mecánico de un polímero mediante las frecuencias de oscilación de los *nanorods*, está basado en el trabajo (F Della Picca, Gutiérrez, Scarpettini, et al. 2018) que se encuentra en estado de revisión.

3.1 Muestra de *nanorods* químicos y sus oscilaciones mecánicas

Los *nanorods* de oro (*GNR*) se sintetizaron con dispersión de tamaño muy bajo en un crecimiento mediado por semillas, utilizando una mezcla de surfactante binario (Ye et al. 2013) y luego se purificaron tres veces. Se cubrieron portaobjetos de microscopio de vidrio con una monocapa de (3-aminopropil) -trimetoxisilano (*APTMS*) y poli (4-estirenosulfonato de sodio) (*PSS*) para enlazar nanopartículas rodeadas por un surfactante catiónico. Los *GNR* se inmovilizaron en estos portaobjetos modificados químicamente a través de un proceso de inmersión en la solución coloidal. De esta manera, las muestras se prepararon con una distribución homogénea de *GNR* y, mediante el tiempo de inmersión, se controló que tengan baja densidad, de forma que queden aislados sobre el vidrio, para garantizar que solo uno se encuentre dentro del haz enfocado. Los procedimientos detallados de síntesis e inmovilización de *GNR* se pueden obtener de la Ref. (Gutiérrez, Paredes, and Scarpettini 2015).

Para caracterizar el tamaño de los *GNR*, se los depositó sobre un sustrato de grafito y se tomaron imágenes SEM como la de la Figura 3.1 (a). De las imágenes se extrajeron los histogramas de longitud y diámetro de la Figura 3.1(c-d) donde los promedios obtenidos fueron de (123.5 ± 8.0) nm para la longitud y de (27.7 ± 2.3) nm para el diámetro, con sus respectivas desviaciones estándar. En la Figura 3.1 (b) puede observarse el espectro de extinción óptico de los *GNR* en solución coloidal y en sustrato de vidrio. La disminución de la permitividad media efectiva de los *GNR* en el sustrato de vidrio y rodeados por aire, con respecto al agua, provoca un desplazamiento azul del pico de resonancia plasmónica de alrededor de 900 nm a 800 nm,

que se ubica cerca de la longitud de onda del láser Ti: zafiro. Cabe aclarar que para la medición de espectro y para tomar las imágenes SEM se utilizaron muestras mucho más densas en *GNR* que las utilizadas en el experimento *pump-probe*.

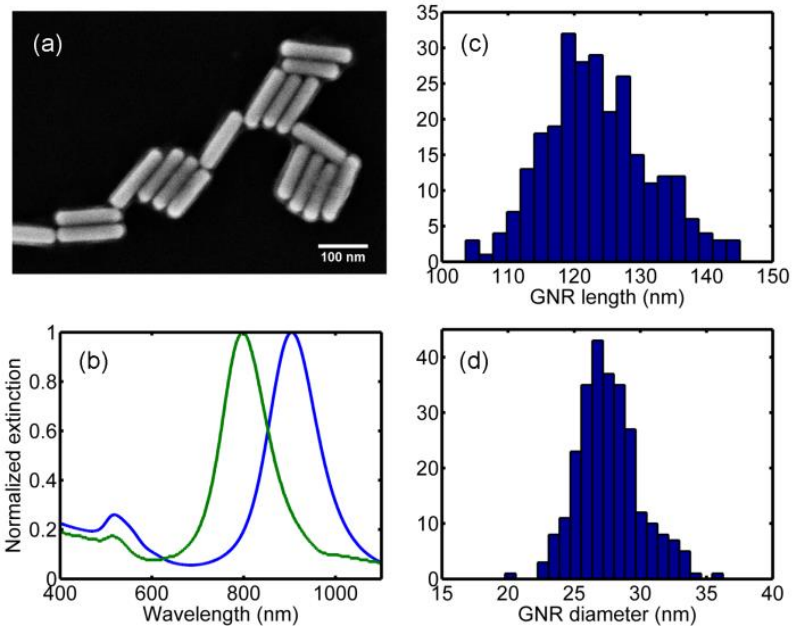

Figura 3.1: (a) Imagen SEM de las *GNR* sintetizadas dispuestas en superficie de grafito. (b) Espectros de extinción de la solución acuosa coloidal (azul) y *GNR* en portaobjetos de vidrio rodeados por aire (verde). El corrimiento al azul del *LSPR* longitudinal se debe a un índice de refracción efectivo más bajo con respecto al agua. (c-d) Histogramas de longitud L y diámetro d de *GNR* medidos a partir de imágenes SEM. Los valores promedio con desviación estándar son (123.5 ± 8.0) nm y (27.7 ± 2.3) nm, respectivamente.

Se utiliza la técnica *pump-probe* a dos colores (no degenerada) detallada en el subcapítulo 2.3, donde se excita el sistema con un haz de 400 nm de longitud de onda como *pump* y se detecta en 800 nm como *probe*. Los haces llegan a la muestra a través de un microscopio con un objetivo de 0.6 NA con el que se enfocan en *GNR* individuales. Los tamaños de foco usados para *pump/probe* son de 0.3/0.6 μm de radio ($1/e^2$). Las potencias típicas de *pump* usadas fueron de entre 60 μW y 300 μW (0,4 mW/μm^2 y 2 mW/μm^2).

Para encontrar *GNR* individuales se ilumina en campo oscuro con el láser en 800 nm y buscando los puntos que brillen para una cierta polarización y dejen de hacerlo al rotarla 90º. Se buscan preferentemente zonas de baja densidad de *GNR* para que haya menos posibilidades de encontrar puntos brillantes con más de un *GNR*.

Para relacionar largo de *GNR* con frecuencia mecánica extensional utilizamos la expresión (1.8) para el modo fundamental j=1:

$$\omega = \frac{\pi}{L}\sqrt{\frac{E}{\rho}} \qquad (3.1)$$

3.2 Alteraciones mecánicas de *nanorods* químicos debido al calentamiento

La absorción de luz en las nanopartículas de oro conduce al calentamiento del metal que induce *reshaping* fototérmico debido a la difusión atómica superficial a temperaturas muy por debajo del punto de fusión del oro. En este trabajo, realizamos experimentos *pump-probe* para medir las frecuencias del modo mecánico extensional en *nanorods* de oro individuales, como un monitor de los cambios en su relación de aspecto producidos por este *reshaping* fotoinducido. Mostramos que el *reshaping* fototérmico siempre está presente en experimentos *pump-probe* típicos llevados a cabo en aire, incluso a bajas potencias de luz de excitación y usualmente largos tiempos de medición.

3.2.1 Introducción

En los últimos años, se formuló una descripción teórica bien establecida sobre la termodinámica de las nanopartículas metálicas inmersas en un medio disipativo e iluminadas por un láser continuo o un láser de pulsos ultracortos (Baffou and Rigneault 2011; Richardson et al. 2009; Zijlstra et al. 2008; Yu et al. 2013). En un régimen de absorción continua, el perfil de temperatura en estado estacionario se alcanza después de una evolución transitoria con dos escalas de tiempo características, asociadas con la difusión de calor en oro y en el entorno, respectivamente. La termalización dentro de la nanopartícula ocurre mucho más rápido que en el medio circundante. Por lo tanto, el establecimiento del perfil de temperatura del sistema global se rige por la difusividad del medio. Por otro lado, en el caso de láser pulsado de femtosegundos, la energía incidente es absorbida por el gas de electrones libres que se termaliza muy rápido comparado con la escala de tiempo del pulso. Posteriormente, este gas electrónico caliente se enfría a través de la interacción electrón-fonón en el orden de los picosegundos (para nanopartículas no demasiado pequeñas) mientras la nanopartícula está en equilibrio interno a una temperatura uniforme, pero no con el medio circundante que todavía está a la temperatura ambiente inicial. La difusión final de energía al entorno ocurre en una escala de tiempo característica más alta (nanosegundos), generalmente más pequeña o comparable con la tasa de repetición de los pulsos, lo que conduce a un enfriamiento de la nanopartícula y un calentamiento del medio circundante. Baffou *et al* presentaron un enfoque analítico y numérico de la liberación de calor de nanoesferas de oro sumergidas en agua e iluminadas por un láser de pulsos de femtosegundos en su resonancia plasmónica (Baffou and Rigneault 2011).

Además, la excitación láser ultrarrápida de las nanopartículas metálicas conduce a la excitación coherente de sus modos de vibración mecánicos que se encuentran en el rango de frecuencia de GHz a THz (Hartland 2006; Jais et al. 2011; Yu et al. 2013; Crut et al. 2015). Las frecuencias mecánicas medidas brindan un camino para determinar las propiedades materiales de los objetos de tamaño nanométrico, así como las propiedades viscoelásticas del medio circundante (Pelton et al. 2011; Ruijgrok et al. 2012; Chang et al. 2015). Los modos vibracionales dependen de la forma, el tamaño, la estructura del cristal y el entorno local de la nanopartícula (Hu et al. 2003; Zijlstra et al. 2008; Yu et al. 2013; Wang et al. 2014). Como cualquier fluctuación en el tamaño y/o la relación de aspecto del *nanorod* de oro (*GNR*) necesariamente impactará en el valor de la frecuencia mecánica, es posible utilizar esta medición como un monitoreo sensible de los cambios que el calentamiento podría causar en los *GNR* individuales. De hecho, muchos autores muestran cambios morfológicos en los *GNR*

debido a la difusión de los átomos de la superficie producidos por el calentamiento fototérmico, a través de la observación de los cambios en sus picos de resonancia plasmónicas y decrementos de las relaciones de aspecto *GNR* observadas en las imágenes de microscopía electrónica (Mohamed et al. 1998; Link et al. 2000; Takahashi et al. 2006; Horiguchi et al. 2008; Liu, Mills, and Composto 2009; Ng and Cheng 2012; Gordel et al. 2014; González-Rubio et al. 2017; Harris-Birtill et al. 2017). Algunos autores también informaron cambios en la frecuencia extensional de *GNR* bajo irradiación pulsada por encima de un umbral de potencia dado (Zijlstra et al. 2008; Ruijgrok et al. 2012; Yu et al. 2013). Taylor et al mostraron un comportamiento de *reshaping* fototérmica de los *GNR* irradiados con pulsos de láser de femtosegundos y propusieron que la estabilidad disminuye bruscamente al aumentar su relación de aspecto (Taylor, Siddiquee, and Chon 2014). Ha pasado mucho tiempo desde que Mullins y sus colaboradores predijeron la esferoidización de las nanopartículas metálicas debido a la difusión atómica superficial inducida por la curvatura a temperatura ambiente o con un calentamiento inducido por láser de muy baja potencia, más que debido a un umbral de fusión (Nichols and Mullins 1965; Mullins 1995).

En este trabajo estudiamos el proceso de *reshaping* fototérmico de *GNR* individuales a través del seguimiento de la frecuencia del modo mecánico extensional, bajo excitación de luz pulsada ultracorta. Mostramos una descripción numérica del incremento de temperatura instantáneo inicial, las escalas de tiempo que gobiernan la liberación de calor en el entorno, la extensión espacial de la distribución de temperatura en el medio circundante, el perfil geométrico del proceso de *reshaping* y de la relación de aspecto disminuyendo durante el período de repetición del láser y en tiempos de irradiación más largos.

3.2.2 Resultados experimentales y modelado

La muestra utilizada y la técnica experimental son los descriptas al inicio de este capítulo.

La relación de aspecto de los *GNR*, que fue la propiedad principal de este análisis, se calculó a partir de las frecuencias mecánicas medidas, mediante la ecuación (3.1), suponiendo que el volumen del *GNR* se mantiene constante. Para ello, se tomó como volumen, un cilindro de radio R=d/2 y largo igual a L-2R donde en cada extremo tiene una semiesfera de radio R, de forma tal de reobtener como largo total el valor experimental L.

El módulo de Young E utilizado en la ecuación (3.1) solo considera la fuerza restitutiva ejercida por un *GNR* elástico puro. Un modelo más preciso debe considerar la fricción interna de oro (Ruijgrok et al. 2012), el entorno viscoelástico externo y la sujeción al sustrato (Shabana 1997; Wang et al. 2014). Teniendo en cuenta que la fricción interna permitiría definir un factor de calidad finito, Q, para el oscilador, pero no afecta significativamente el valor de la frecuencia a lo que respecta en este trabajo y, por lo tanto, no lo tendremos en cuenta. Sin embargo, el anclaje al sustrato juega un papel en la determinación de la frecuencia de la oscilación extensional, ya que agrega una fuerza de restauración adicional al sistema. De hecho, esta fuerza de restauración adicional puede inferirse de las frecuencias medidas e incluirse en un módulo de Young efectivo E_{eff}. Usando la ecuación (3.1) y correlacionando el histograma de las longitudes de *GNR* en la Figura 3.1 (c) con el histograma de las frecuencias extensionales medidas en un inicio (*GNR* en aire sobre un sustrato de vidrio), se debe agregar un módulo elástico equivalente de 12 GPa a E. Luego, se utilizó E_{eff} = 54 GPa para todos los cálculos en este trabajo.

Se midió la evolución temporal de las frecuencias extensionales de *GNR* individuales durante cientos de segundos, con irradiancias entre 0,1 y 2,3 mW/μm^2 en el centro del foco. En la Figura 3.2 (a) puede observarse una evolución típica de las mencionadas, de un solo *GNR*, donde la frecuencia crece monótonamente, lo que sugiere un acortamiento del *GNR*. Además, después de 200 segundos, la potencia de *pump* se redujo de 2.3 mW/μm^2 a 1.15 mW/μm^2, lo que llevó a un cambio evidente de pendiente en la evolución temporal de la relación de aspecto del *GNR*, calculada a partir de la frecuencia, que se muestra en la Figura 3.2 (b). Como una irradiación más alta implica una temperatura más alta, los gráficos que se muestran en la Figura 3.2 sugieren que esos cambios se producen por *reshaping* fototérmico, como se confirmará en las siguientes secciones.

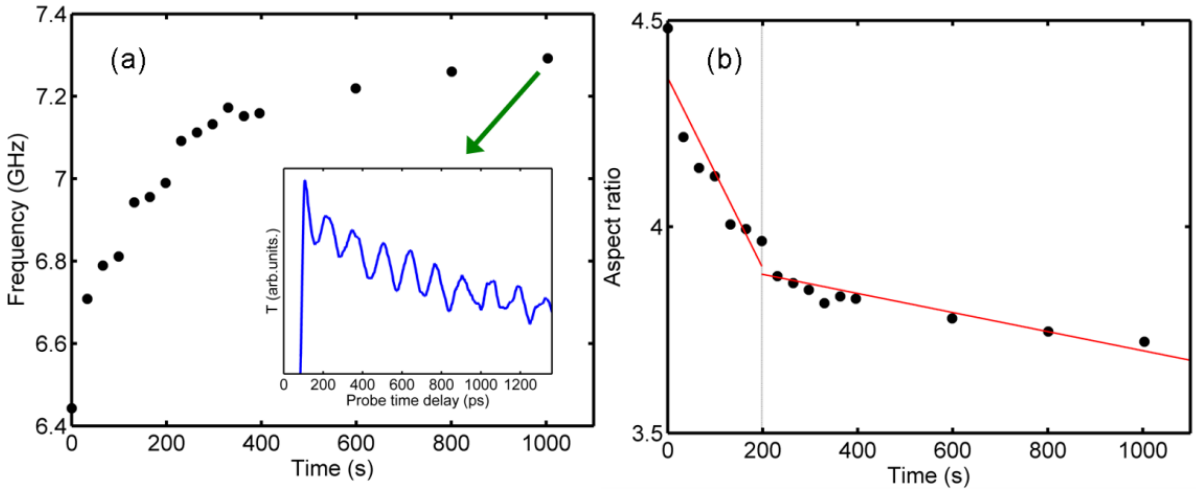

Figura 3.2: Evolución temporal de la frecuencia mecánica extensional de un solo *GNR* sobre vidrio, rodeado de aire y excitado en 400 nm con un pulso láser de cientos de femtosegundos. El error de frecuencia es del 2%. Muchos de los *GNR* medidos mostraron un comportamiento similar. El recuadro muestra una traza temporal medida, correspondiente al último punto de frecuencia. (b) Evolución de la relación de aspecto (*AR*), calculada a partir de las mediciones de frecuencia extensional y la ecuación (3.1) del mismo *GNR* en (a), con una irradiancia de 2.3 mW/μm^2 antes de la línea de puntos vertical y 1.15 mW/μm^2 después de esta. Se puede observar la variación en la tasa de cambio de *AR* (las líneas rojas son guías visuales).

3.2.2.1 Simulación térmica debido a un único pulso láser ultrarrápido

Antes de estudiar la difusión superficial en *GNR*, debemos estimar la temperatura alcanzada debido a la absorción de luz, en función del tiempo y de la potencia irradiada. Consideramos un sistema que consiste en un *nanorod* de oro de longitud L y diámetro d situado en el centro de un dominio cúbico 3D de 300 nm de lado, que está conformado por dos medios, vidrio en la parte inferior y aire en la superior. El *GNR* se considera como un cilindro de longitud L-d y diámetro d con dos semiesferas de radio d/2 en sus extremos. El *GNR* se ilumina uniformemente a una longitud de onda de 400 nm. Consideramos que la superficie de oro está en contacto con el 18% del vidrio y el 82% del aire, como se informa en la Ref.(Qin et al. 2016). Se utiliza la ecuación de difusión del calor por cada dominio con las correspondientes condiciones de contorno (Baffou and Rigneault 2011), y la sección eficaz de absorción óptica de la Ref. (Bohren and Huffman 1998) para calcular el calor absorbido por unidad de tiempo y volumen durante la duración del pulso ultrarrápido. Se encuentra la solución en forma numérica mediante un esquema de diferencias finitas con discretización espaciotemporal uniforme. No

se consideró la convección del aire ni la resistividad térmica adicional que podría agregarse debido a la cobertura de moléculas sobre el *GNR*.

En la Figura 3.3 podemos observar la evolución temporal de temperatura en el *GNR* después de un único pulso laser ultracorto de 1.6 mW/μm^2. Se obtuvo un aumento de temperatura inicial de 224 °C y un tiempo de disipación característico cercano a 2,9 ns. En la misma figura, se muestran los mapas de temperatura para los tiempos 0,005, 0,1, 1 y 4 ns después de la absorción del pulso. La temperatura máxima solo depende de la energía del pulso y del *GNR*, mientras que el tiempo característico de enfriamiento depende del flujo de calor debido al aire y al vidrio.

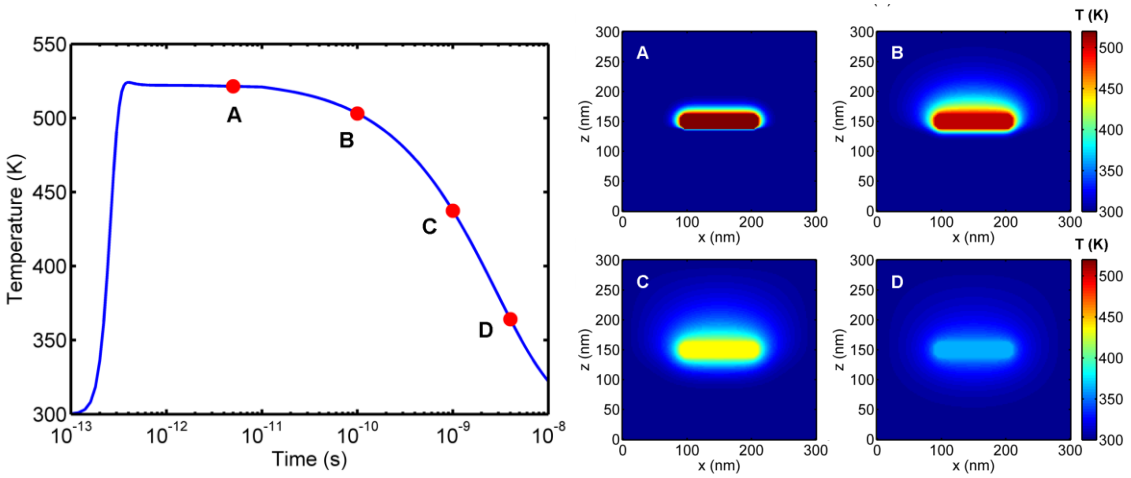

Figura 3.3: Evolución de la temperatura de un *GNR* en vidrio, rodeado por aire, durante y después de la absorción de un pulso de luz de 1.6 mW/μm^2 a 400 nm, y mapas de temperatura en un plano paralelo al eje principal del *GNR* y perpendicular a la superficie del vidrio. en los tiempos (A) 0,005, (B) 0,1, (C) 1 y (D) 4 ns después de la llegada del pulso, correspondientes a los puntos rojos en la curva.

Si el tiempo de disipación es comparable al tiempo de repetición del láser y, en consecuencia, el *GNR* no se enfría completamente a temperatura ambiente antes de que llegue el siguiente pulso, habrá un incremento de temperatura integrado adicional (durante varios períodos de pulso) que corresponde al valor estacionario alcanzado en un régimen *CW*. Este aumento de temperatura, no considerado en la Figura 3.3, resultaría, para nuestro caso particular, pequeño comparado con el incremento de temperatura alcanzado después de absorber un pulso, siempre y cuando el tiempo característico de disipación sea menor al tiempo entre pulsos.

3.2.2.2 Simulación de *reshaping* debido a un único pulso ultrarrápido

Las temperaturas alcanzadas en los *GNR* con las energías de pulso utilizadas en nuestros experimentos están muy por debajo del punto de fusión del oro, incluso para partículas de tamaño nanométrico. Por lo tanto, si hay algún tipo de remodelación en los *GNR* que produzca cambios en la relación de aspecto y en las frecuencias de vibración mecánica, debe basarse en la difusión de masa a bajas temperaturas. Mullins y sus colegas propusieron una teoría de difusión superficial inducida por capilaridad, para explicar el redondeo observado de las puntas de emisión de campo utilizadas en los microscopios electrónicos y la sinterización de esferas (Nichols and Mullins 1965; Mullins 1995). Este proceso es compatible con una reducción de la relación de aspecto de los *GNR* y por ende compatible con una reducción de la frecuencia

extensional observada en la Figura 3.2. El concepto principal de esta teoría es que la difusión atómica superficial minimiza la energía de la superficie de un objeto.

El flujo superficial $\boldsymbol{J}_s$ de los átomos a lo largo de una superficie arbitraria bajo el supuesto de isotropía de la tensión superficial y la auto-difusión superficial se puede escribir como

$$\boldsymbol{J}_s = -\frac{D_s \gamma \Omega v}{kT} \nabla_s K \qquad (3.2)$$

Donde D_s es el coeficiente de auto-difusión de la superficie, γ es la tensión superficial, Ω es el volumen atómico, v es el número de átomos por unidad de área, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y $\nabla_s K$ es el gradiente bidimensional sobre la superficie de la curvatura de la superficie K. Este flujo de superficie debe satisfacer la ecuación de continuidad, $\partial n/\partial t + \nabla \cdot \boldsymbol{J}_s = 0$, donde $\partial n/\partial t$ representa la velocidad de un elemento de superficie en su dirección normal externa. En el caso de un cuerpo de revolución, obtenemos la ecuación diferencial

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{B}{y}\frac{\partial}{\partial s}\left(y\frac{\partial K}{\partial s}\right) \qquad (3.3)$$

Donde s es un elemento de arco de la curva que genera la superficie de revolución, y es la distancia al eje de revolución, y $B = D_s \gamma \Omega^{4/3}/kT$. La ecuación (3.3) describe los cambios morfológicos de un cuerpo arbitrario de revolución debido a difusión superficial impulsada por curvatura a cualquier temperatura. El coeficiente de auto-difusión de la superficie D_s depende de la temperatura como

$$D_s(T) = D_0 exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \qquad (3.4)$$

Donde D_0 es una constante (independiente del tamaño y la temperatura) y E_a es una energía de activación. En el caso de *GNR* de longitud L, D_0 = 4 m^2/s y la energía de activación E_a depende de su relación de aspecto (*AR*) como $E_a = CL/(\mathrm{AR}^2 + 1)$, con C = 2.6x10^8 eV/m, siguiendo los valores fenomenológicos dados por (Taylor, Siddiquee, and Chon 2014).

Se resolvió la ecuación (3.3) con el método de diferencias finitas, dividiendo el perfil de un cuerpo de revolución en incrementos de arco de igual tamaño y asumiendo intervalos de tiempo finitos. Después de cada paso de tiempo, las distancias normales recorridas por cada elemento de arco definen un nuevo perfil de curva, que se obtiene mediante ecuaciones de parametrización.

Si utilizamos como entrada una curva de perfil de un *GNR* con forma de elipsoide (Taylor, Siddiquee, and Chon 2014) con una longitud de 123.5 nm y un diámetro de 27.7 nm, junto con la evolución de la temperatura durante un período de repetición de pulso mostrado en la Figura 3.3, con una irradiación de 1,6 mW/um^2, los cálculos muestran una remodelación fototérmica insignificante después de un período único, pero una difusión superficial apreciable después de un número muy grande de períodos. Para ver un cambio mayor en un solo período de pulso, la energía de activación debe reducirse, por ejemplo, reduciendo el tamaño del *GNR*. En la Figura 3.4 mostramos los resultados numéricos del *reshaping* fototérmica de un *GNR* con la mitad de la longitud y del diámetro. Las figuras muestran la variación de la relación de aspecto superpuesta a la evolución de la temperatura del *GNR* y, por otro lado, el perfil geométrico inicial y final.

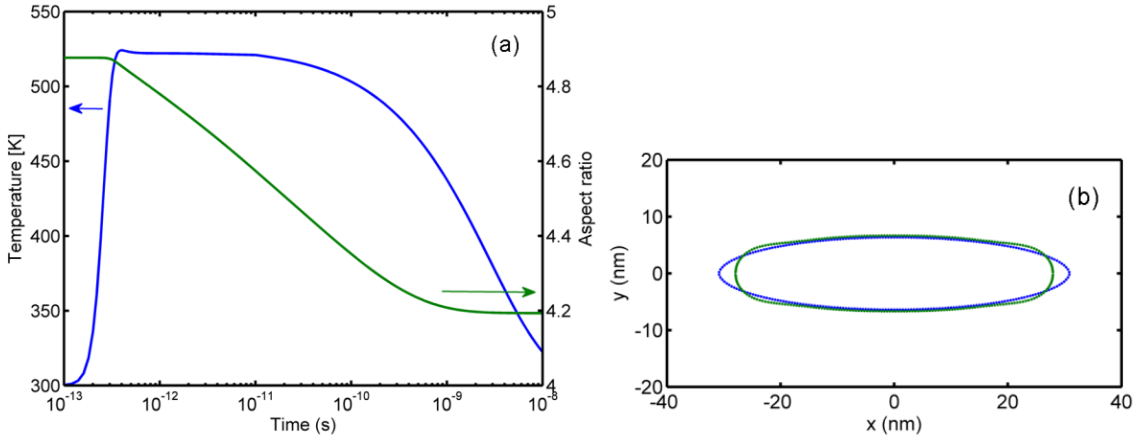

Figura 3.4: (a) Evolución de la temperatura (curva azul) de un *GNR* sintetizado promedio, sobre vidrio y rodeado por aire, irradiado en 400 nm por un láser pulsado ultrarrápido con una irradiancia de 1,6 mW/um^2, y la variación de la relación de aspecto (*AR)* (verde, superpuesta), debido al *reshaping*, de un *GNR* con la mitad del largo y del diámetro que los *GNR* sintetizados, pero con el mismo perfil de temperatura, para mostrar un *reshaping* y cambio en *AR* significativo en un solo período de pulso, debido a su menor energía de activación. Un *GNR* de tamaño promedio presenta un *reshaping* despreciable durante la misma duración del pulso (no se muestra aquí). (b) Perfil geométrico inicial y final del tamaño medio *GNR*.

Para obtener resultados numéricos en tiempos largos (cientos de segundos) como en la Figura 3.2, con los tamaños de *GNR* utilizados, es necesario repetir la simulación de *reshaping* para un número enorme de pulsos (100 millones de pulsos por segundo aprox.) por lo que no es razonable para los tiempos de simulación utilizados. Para saltear este inconveniente se pudo comprobar que, si se toma el valor promedio de D_s para un período de una repetición de pulso y de él se extrae una temperatura efectiva, es posible simular el reshape con temperatura constante efectiva y pasos temporales más largos de forma tal de poder correr la simulación para tiempos en la escala de los cientos de segundos. Esta equivalencia fue comprobada en tiempos del orden de los milisegundos. En la Figura 3.5 se pueden ver las curvas de cambio de forma (evolución de la relación de aspecto) obtenidas en tiempos largos para un *GNR* irradiado con diferentes intensidades promedio, junto con valores experimentales obtenidos mediante las mediciones de frecuencia extensional para un solo *GNR* irradiado con una intensidad promedio de 1.4 mW/um^2. Existe una muy buena concordancia entre la simulación y los resultados experimentales, lo que sugiere que efectivamente el cambio en la frecuencia extensional se debe a la difusión atómica superficial inducida por el calentamiento fototérmico.

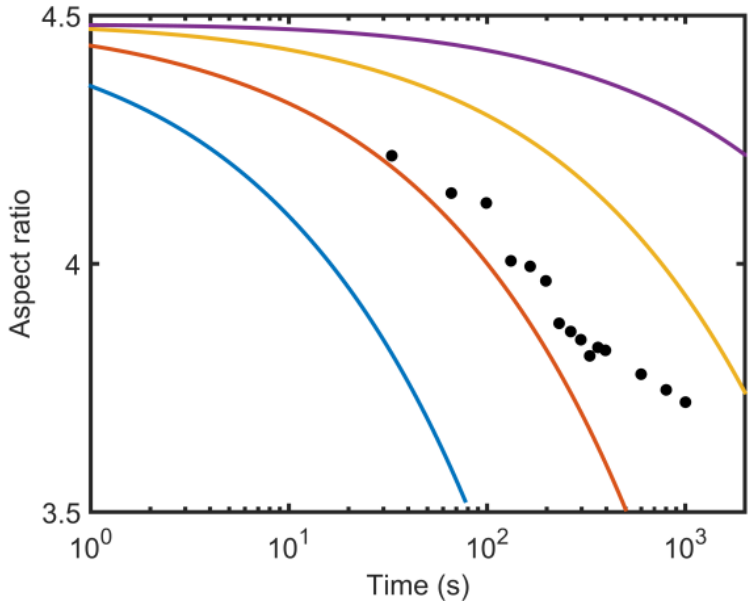

Figura 3.5: Valores simulados de la relación de aspecto debido al *reshaping* fototérmico en función del tiempo, de un *GNR* sobre vidrio rodeado por aire e irradiado por un láser pulsado de 400 nm con diferentes irradiancias: 1.6 (curva azul), 1.4 (naranja), 1.2 (amarillo) y 1.0 (violeta) mW/μm^2, comparado con valores experimentales de frecuencia extensional obtenidos a partir de mediciones de 1.4 mW/um^2 en un solo *GNR*.

Esta correlación entre las mediciones de frecuencia extensional y las relaciones de aspecto calculadas debido a la difusión atómica superficial es evidente en muchos de los *GNR* medidos. Sin embargo, en algunos casos, las variaciones de frecuencia fueron mayores que las esperadas, lo que sugiere que debería haber otras causas posibles que generen incrementos de temperatura. Además del calentamiento *GNR* debido a la absorción de pulsos de energía, sería posible un calentamiento global adicional de la muestra debido a una pobre transferencia de calor en la macroescala. También deben considerarse las fluctuaciones de tamaño de los *GNR* (diferentes relaciones de aspecto iniciales corresponden a diferentes energías de activación de *reshaping*), la presencia de una temperatura mayor luego del primer pulso, la contribución de calentamiento adicional debido al pulso del *probe* o la posición del *GNR* dentro del haz de luz. La fuerza de anclaje del *GNR* a la superficie, el área de contacto y la capa molecular entre el *GNR* y el sustrato son fuentes importantes de fluctuaciones en el experimento.

Cada *GNR* puede tener un acoplamiento térmico diferente al sustrato, que incremente o disminuzca la difusión del calor al medio ambiente. Todos estos factores mencionados, que no se consideraron en el tratamiento teórico aquí, influyen menos en las variaciones de las frecuencias mecánicas, pero deben tenerse en cuenta en cierta medida, según el caso experimental en particular. El mensaje general de nuestros resultados debería ser que en cualquier experimento de *pump-probe* con nanoantenas metálicas, las nanopartículas sufren un *reshaping* incluso para calentamiento muy por debajo de la temperatura de fusión, si se espera suficiente tiempo. Estos tipos de experimentos suelen ser muy largos, debido a la baja relación señal/ruido, por lo que los plazos que presentamos aquí son los típicos. Para reducir el *reshaping* haría falta aumentar la conductividad térmica del *GNR* hacia el medio y un posible método sería cubriéndolo con algún tipo de polímero.

3.2.3 Conclusiones

Hemos presentado en este trabajo la generación y detección de modos mecánicos de oscilación en nanopartículas plasmónicas y los hemos utilizado para monitorear el *reshaping* fototérmico que se produce en los *nanorods* de oro (*GNR*), durante tiempos de medición largos y diversas potencias de irradiación. El experimento *pump-probe* a dos colores y las simulaciones numéricas en *GNR* individuales concuerdan de manera excelente para mostrar que en el caso de los *nanorods* rodeados por aire, hay un incremento de la frecuencia del modo extensional debido al *reshaping* fototérmico producido por la difusión de átomos en la superficie.

Como conclusión final, debemos decir que incluso con baja potencia de irradiación y para tiempos de medición habituales, el efecto de *reshaping* debe considerarse importante y mantenerse controlado en cualquier experimento con nanoantenas plasmónicas. Se propone para reducir el *reshaping* utilizar un cubrimiento con algún tipo de polímero para aumentar la conductividad térmica y así bajar la temperatura.

3.3 Aplicación para el estudio mecánico de un polímero

Los *nanorods* de oro son generadores locales y eficientes de hipersonido y prometen aplicaciones en la exploración de las propiedades mecánicas de los materiales en el rango del hipersonido. En este experimento, demostramos cómo el valor de la frecuencia de oscilación de *nanorods* individuales es sensible a las propiedades mecánicas del entorno, en este caso *PMMA*, en el rango de GHz, que es un rango que no suele alcanzar los ensayos mecánicos estándar. Para *nanorods* recubiertos con *PMMA*, se analizó el tiempo de enfriamiento luego de ser calentado por un pulso óptico ultrarrápido. Esta técnica abre una amplia gama de posibilidades para el estudio de las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros en estas escalas espaciales y temporales.

3.3.1 Introducción

Ciertamente es necesario mejorar nuestra comprensión de las propiedades mecánicas de los innumerables nuevos materiales que aparecen en el horizonte tecnológico. Su implementación exitosa en aplicaciones del mundo real requiere un conocimiento detallado, además de una cuidadosa optimización, de una amplia gama de propiedades mecánicas adaptadas a usos específicos. En muchos casos, esos materiales son películas delgadas con estructuras complejas y cuyas características mecánicas aún deben explorarse en profundidad (Tan and Cheetham 2011). La nanoindentación (Gouldstone et al. 2007) es el método actualmente preferido para obtener los módulos mecánicos de las películas delgadas, especialmente el módulo de Young y la dureza. Sin embargo, este método tiende a sobreestimar estos valores debido a varias razones, tales como la rigidez del sustrato, el efecto de la punta y la naturaleza viscoelástica del material (Mogilnikov and Baklanov 2002) cuyo efecto se sabe que es muy importante en las películas poliméricas. Además, debido a que la técnica es intrínsecamente lenta, no es posible obtener propiedades dinámicas a las velocidades operativas de muchos dispositivos actuales. Existen otros métodos basados en elipsometría (Cédric Boissiere et al. 2005) que son de implementación simple, pero con poca posibilidad de estudiar los efectos locales en la escala de parámetros de orden de las películas delgadas amorfas, y

métodos electroacústicos basados en la propagación de ondas acústicas de superficie (*SAW*) con falta de localidad también (Tetelin et al. 2010).

La capacidad y la eficiencia de las nanoantenas plasmónicas para la generación de fonones acústicos coherentes después de la llegada de un pulso de luz ultrarrápido han sido ampliamente demostradas (Crut et al. 2015; Hartland 2006; Yu et al. 2013; Jais et al. 2011). Esto está promoviendo un interés creciente en la construcción de nanoresonadores plasmónicos individuales adaptados como fuentes y detectores de hipersonido (Fabricio Della Picca et al. 2016; O'Brien et al. 2014; Chang et al. 2015). En la técnica más convencional para la generación de hipersonidos, una lámina nanométrica de metal depositado en la parte superior de la muestra se excita con un pulso laser ultrarrápido que genera una onda de tensión, que se propaga hacia la muestra (Thomsen et al. 1986). La técnica es un gran paso hacia la generación de nanoimagen por hipersonido y la nanotomografía, con el objetivo de caracterizar defectos e interfaces enterrados.

El uso de nanoantenas plasmónicas como fuentes de hipersonido puede tener ventajas en comparación con su contraparte de transductor de lámina metálica. Estos nano-objetos se pueden incrustar y enterrar en los materiales, cultivar o depositar en sitios específicos sobre superficies y/o sintetizarse con modificadores moleculares de superficie para un contacto mecánico óptimo. Además, pueden actuar como fuentes o también como detectores. Después de la excitación con una luz pulsada en la longitud de onda apropiada, se produce un plasma caliente en el metal seguido de un calentamiento repentino de la red que termina en la excitación simultánea de todos los modos normales de oscilación compatibles con un perfil de tensión simétrica sobre la nanoantena. Para *nanorods* de oro (*GNR*) del orden de decenas a cientos de nanómetros de longitud, el modo vibracional extensional (principal) se encuentra en el rango de GHz.

En este trabajo, estudiamos en detalle el modo de vibración extensional generado en varios *GNR* individuales y para un gran número de mediciones, con el objetivo de obtener la respuesta mecánica dinámica del material polimérico (*PMMA*) circundante en el rango de GHz mediante una configuración experimental de *pump-probe.* También analizamos el uso de *PMMA* para mejorar la disipación térmica del *GNR* y ver si puede prevenirse cambios mecánicos debido a la irradiación laser, como se propuso en el subcapítulo anterior.

3.3.2 Muestra con *PMMA*

A la muestra descripta al comienzo de este capítulo se le sumo otra igual sobre la cual se depositó una película de *PMMA* (Mw~950k, MicroChem). Para el recubrimiento se utilizó la técnica de *spin-coating* a 3000 rpm durante 2 minutos y luego se calentó a 160 °C durante 3 minutos. Para medir el espectro óptico se utilizaron dos muestras iguales a las descriptas, pero con mayor densidad de *GNR* para que la señal sea apreciable en el espectrofotómetro utilizado (Mecasys Optizen Pop). En la Figura 3.6 podemos observar el espectro de extinción óptico de la muestra cubierta con *PMMA* comparada con la de aire, junto con los valores de resonancia plasmónicas calculados para cada caso utilizando la Ref. (Encina and Coronado 2007).

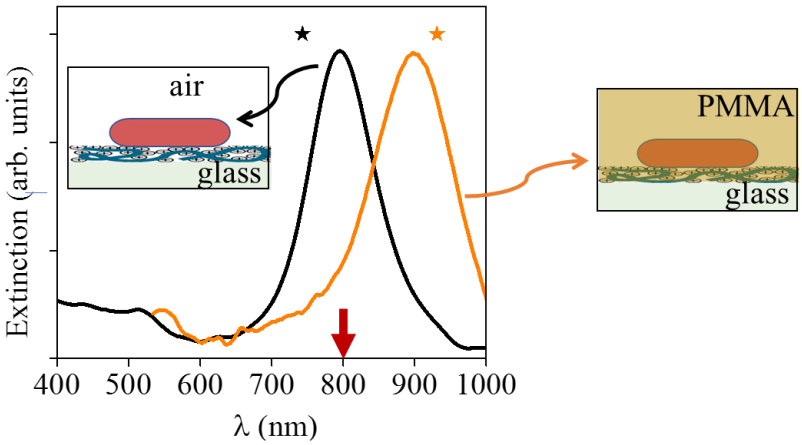

Figura 3.6: Extinción óptica medida para el *GNR* en la parte superior de un portaobjetos de vidrio con modificación de superficie y rodeado de aire (negro) o *PMMA* (naranja). Las estrellas muestran la posición de las resonancias plasmónicas calculadas en base a la Ref. (Encina and Coronado 2007). Para el cálculo, hemos tomado una combinación lineal de las constantes dieléctricas del aire (o *PMMA*) y el vidrio en una proporción 82%/18% siguiendo los valores sugeridos en la Ref. (Qin et al. 2016). La flecha indica la longitud de onda de detección (*probe*).

3.3.3 Resultados experimentales y análisis

Los detalles experimentales *pump-probe* utilizados están descriptos al inicio de este capítulo.

Se han explorado muchos *GNR* individuales, en los que se han tomado medidas cortas y largas en el tiempo, a diferentes potencias de incidencia para ver la estabilidad y posibles efectos de la temperatura. En la Figura 3.7 (a) se muestran dos señales temporales típicas de la medición *pump-probe* para un *GNR* rodeado por aire y otro rodeado por *PMMA*. A partir de esas señales se obtienen los parámetros del nano-oscilador, como la frecuencia, la amplitud, la fase y el tiempo de decaimiento mecánico (o, de manera equivalente, el factor de calidad Q), así como la respuesta exponencial lenta (líneas de trazos) que contiene la información del enfriamiento de la nanopartícula debido a la difusión de calor en el ambiente (Juvé et al. 2009) y llamaremos decaimiento térmico (τ_d). Todos esos valores se extraen utilizando el método de predicción lineal (*LP*) (Subcapítulo 2.4). En la parte inferior de la Figura 3.7 (a) se restan los decaimientos térmicos y permiten una mejor vista del modo de oscilación principal (extensional), cuya *FFT* se muestra en la Figura 3.7 (c) junto con el valor extraído mediante *LP* de la misma señal. En este trabajo solo se analiza el modo extensional, aunque puede haber otros modos presentes, como el modo de *breathing*, con una amplitud mucho menor.

Las mediciones en la muestra con *PMMA* tienen menor amplitud debido al corrimiento en la resonancia plasmónica por el cambio de índice de refracción. Esto dificulta la medición disminuyendo la relación señal/ruido y aumentando las incertezas de las magnitudes analizadas, principalmente del tiempo de decaimiento térmico (τ_d) por ser el más sensible al ruido.

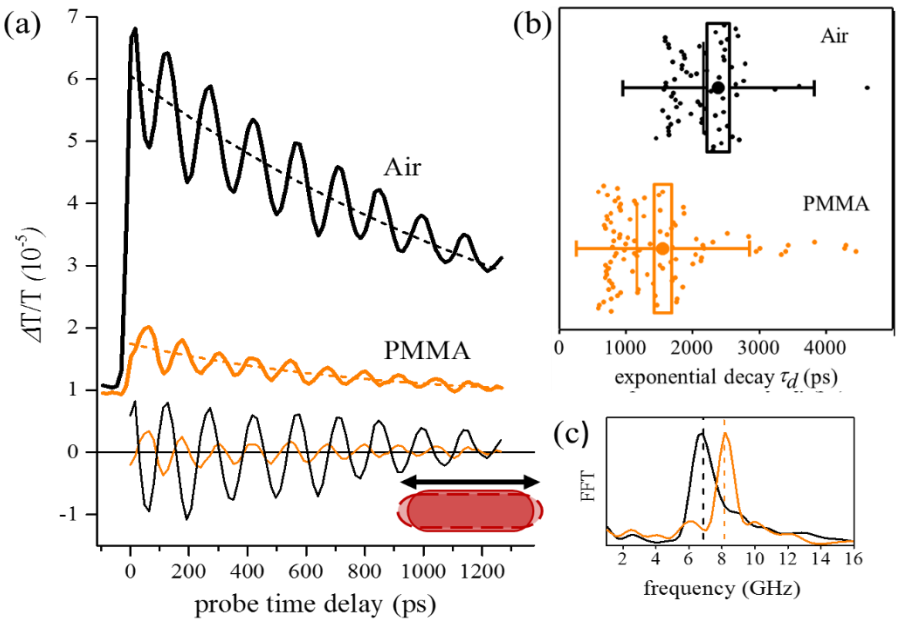

Figura 3.7: (a) Señal promedio *pump-probe* detectada en un *GNR* rodeado por aire (negro) y otro rodeado de *PMMA* (naranja). Debajo, las señales luego de restarles las exponenciales de decaimiento térmico (líneas de trazos) para visualizar mejor las oscilaciones mecánicas extensionales (debajo esquema del modo) (c) *FFT* de las oscilaciones extensionales junto a los valores extraídos con método *LP* (líneas de trazos verticales) sobre las mismas señales (b) Estadísticas de los tiempos característicos de disipación térmica (τ_d) extraídos con *LP* para muchos *GNR* individuales. Se muestra el promedio (punto grande), mediana (línea vertical), error del promedio (caja) y desviación estándar (barra horizontal).

Como se sugiere en el subcapítulo 3.2, el *PMMA* podría aumentar la disipación térmica del *nanorod* hacia el entorno con el objetivo de mejorar la estabilidad mecánica durante la medición. Para analizar esta hipótesis compararemos los tiempos de decaimientos térmicos (τ_d) con entornos de aire o de *PMMA*, que han sido extraídos de las mediciones *pump-probe*. La Figura 3.7 (b) muestra la estadística sobre muchas mediciones del decaimiento térmico en *GNR* individuales, donde se puede ver el promedio, la mediana, la desviación estándar y el error del promedio, para los casos de *GNR* en vidrio rodeado de aire y *PMMA*. Cabe aclarar que los valores graficados en la Figura 3.7 (b) provienen, para cada caso, de la medición de aproximadamente 10 *GNR* distintos, donde se han repetido mediciones en cada uno, en forma sucesiva y con distintas potencias en algunos casos. Los promedios resultantes fueron de τ_d = 2400 ps para aire y de 1600 ps para *PMMA* donde, efectivamente, se observa un aumento en la conducción térmica debido al *PMMA*. Utilizando simulaciones realizadas en el marco del subcapítulo anterior (3.2) donde se obtienen numéricamente los tiempos de decaimiento térmico para un período intra-pulso de láser podemos comparar con los valores experimentales obtenidos aquí. Las simulaciones fueron para un *GNR* sobre vidrio para los casos donde está rodeado de aire y rodeado de *PMMA* con una irradiancia de 2 mW/μm^2, que es mucho mayor a la utilizada en las mediciones, pero no cambia los tiempos de decaimiento (τ_d). En la Figura 3.8 se pueden observar las simulaciones y los valores obtenidos son de τ_d = 2800 ps para el aire y τ_d = 530 ps para el *PMMA*.

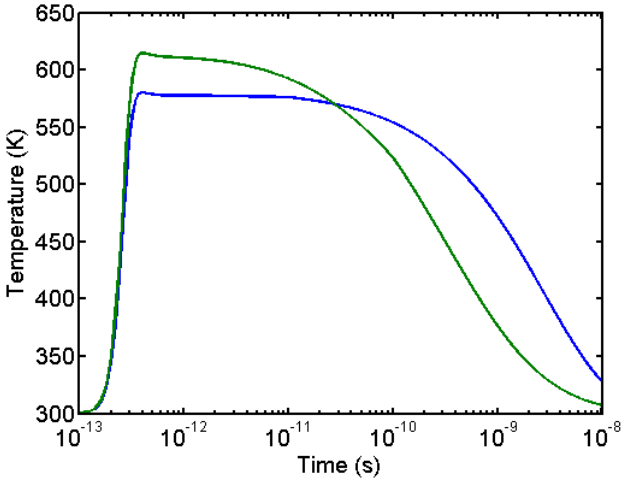

Figura 3.8: Evolución de la temperatura de un *GNR* con tamaño promedio en sustrato de vidrio rodeado por aire (curva azul) y *PMMA* (curva verde) durante un período de repetición de pulso, con una irradiancia de 2 mW/μm^2 a una longitud de onda de 400 nm.

El valor medido y simulado son muy cercanos para el aire, pero no lo son para el *PMMA*, aunque la diferencia es en el sentido correcto. El valor medido para el *PMMA* es aproximadamente 3 veces mayor al simulado. Esto puede deberse a interfases de moléculas entre el *GNR* y el *PMMA* con baja conducción térmica que disminuyan el flujo de calor, aunque también es cierto que las estadísticas obtenidas presentan una alta dispersión debido a la variabilidad del sistema y a incertezas importantes en τ_d debido al ruido en la señal.

Mas allá de las discrepancias entre valor simulado y medido para τ_d se observa que éste disminuye como era esperado y por consiguiente el sistema se supone más estable mecánicamente, a diferencia de lo visto en el subcapítulo anterior (3.2). Pero al realizar múltiples mediciones de frecuencia mecánica sobre distintos *GNR* variando las potencias y realizando mediciones sucesivas de corta y larga duración para ver si aparecen cambios, obtuvimos la Figura 3.9, donde se observa cómo cambia la frecuencia de 9 *GNR* distintos. En esta figura se puede observar que, en su mayoría, la frecuencia extensional de los *GNR* disminuye a medida que se repiten las mediciones, indicando que el *PMMA* no evita los cambios mecánicos como se esperaba. Este cambio en frecuencia es en el sentido opuesto que en el subcapítulo anterior (3.2) y por lo tanto no puede deberse a *reshaping*. Una posibilidad es que se produzcan cambios en el *PMMA* debido al calentamiento, como por ejemplo cambios químicos o desplazamientos respecto al *GNR*.

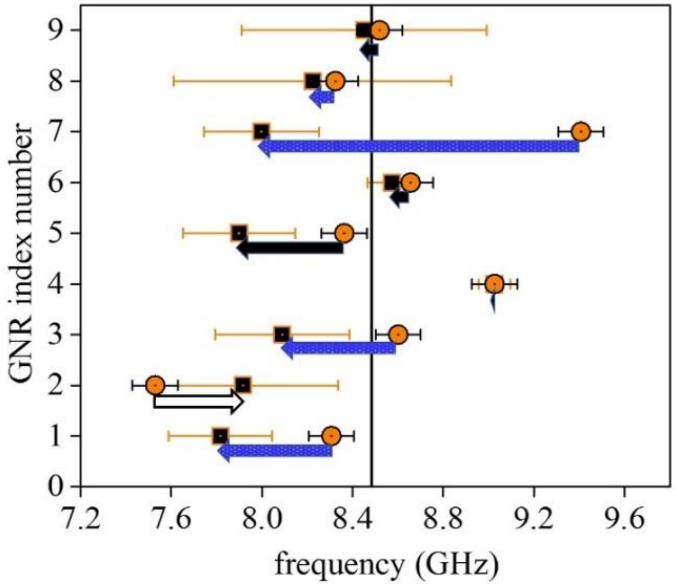

Figura 3.9: Frecuencias de modo extensional generados por *GNR* rodeados por *PMMA* y medidas para nueve *GNR* individuales diferentes. Las frecuencias detectadas al principio están marcadas como círculos, mientras que los cuadrados muestran el promedio de todas las mediciones tomadas durante todos los experimentos. La línea vertical negra es la frecuencia inicial promedio. Las mediciones marcadas con flecha azul duraron más de 20 minutos, mientras que las indicadas con flecha negra duraron solo unos pocos minutos. Los experimentos largos muestran grandes cambios a frecuencias más bajas a medida que transcurre el tiempo.

Desde el punto de vista de la caracterización mecánica del *PMMA* usando como instrumento de testeo a los *GNR*, se muestran en la Figura 3.10 la estadística de los valores experimentales de frecuencia extensional para los *GNR* en aire y en *PMMA*.

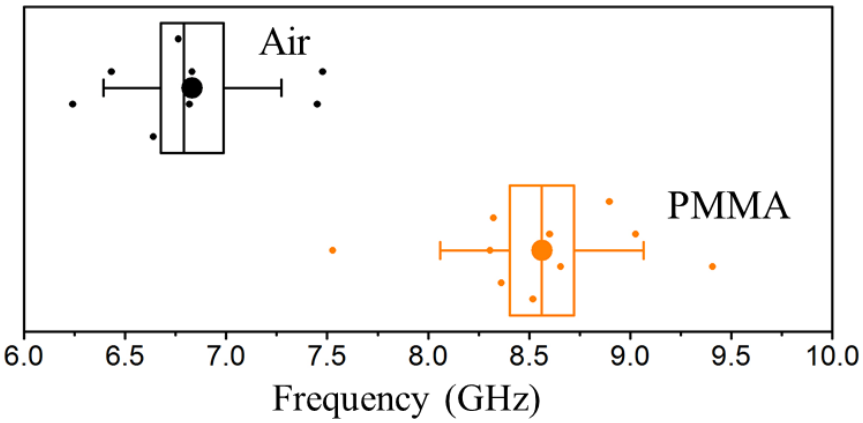

Figura 3.10: Estadística de los valores de frecuencia extensional experimentales para un *GNR* rodeado de aire y de *PMMA*. Donde se muestran datos, promedio (punto grande), mediana (línea vertical), error del promedio (caja) y desviación estándar (barra horizontal).

Debido a las variaciones de frecuencia observadas se extrajeron para este análisis solo las mediciones iniciales sobre cada *GNR*, que en general fueron tomadas con baja potencia de *pump* y bajo tiempo de medición para reducir cambios debido a la propia medición. Los valores promedio y desviación estándar obtenidos son de 6.8±0.4 GHz para el aire y 8.6±0.5 GHz para el *PMMA*, por lo que se evidencia el cambio de entorno en la variación de frecuencia extensional. Podemos ir un paso más y calcular el módulo de corte (*shear modulus*). En la referencia (Wang et al. 2014) extienden el modelo mecánico unidimensional de la ecuación

(1.5) utilizado para *GNR* de alta relación de aspecto, y le agregan interacción mecánica con un medio viscoelástico circundante. De éste nuevo modelo se extrae la expresión (3.5) (Wang et al. 2014) para la frecuencia extensional.

$$\omega = \sqrt{{\omega_0}^2 + \frac{G_s(2.75\rho - \pi\rho_s)}{\rho^2 A}} \qquad (3.5)$$

Donde ω_0 es la frecuencia extensional del *GNR* libre de la expresión (3.1), $\rho = 19300\ kg/m^3$ y $\rho_s = 1180\ kg/m^3$ son las densidades del oro y del *PMMA* respectivamente, A es la sección efectiva del *GNR* extraída de las mediciones SEM, y finalmente G_s es el *shear modulus* del *PMMA*. En vez de utilizar para ω_0 la expresión (1.8) del *GNR* libre donde no se tiene en cuenta el vínculo mecánico con el sustrato, utilizamos directamente el valor experimental $\omega_0 = 2\pi\ 6.8\ GHz$, esto es equivalente a lo realizado en el subcapítulo anterior de tomar un módulo de Young efectivo producto del contacto mecánico con el sustrato. Se obtiene *shear modulus* para el *PMMA* de $G_s = 5\ GPa$. Se informa que el *shear modulus* del *PMMA bulk* en estado vítreo es alrededor de 1.7 GPa, a 25 ° C y 10 Hz (Hiorns 2000, W. Wunderlich). Sin embargo, se ha demostrado que el valor del *shear modulus* de *PMMA* aumenta con la frecuencia (Capodagli and Lakes 2008) alcanzando valores tan altos como 2.5 GPa a 200 kHz para el *bulk*, aunque se reduce a 1 GPa para una película de 12 μm de grosor a 9 MHz (Morray et al. 2002). También se han informado valores de 3.2 GPa a 4.2K y 0.1 Hz (Sinnott 1960) y 5 GPa a 77K y 500 Hz (Hoff, Robinson, and Willbourn 1955). Por lo que sabemos, solo hay un trabajo en el rango de sub-GHz que informa un valor de 1.9 GPa a 0.5 GHz para una película multicapa (Saini et al. 2007). Además de esta distribución en los valores encontrados en la literatura para diferentes frecuencias de excitación, métodos experimentales, espesor de película y la temperatura, la existencia de diferentes variedades de *PMMA* comercial, hace que sus propiedades mecánicas informadas también sean muy variadas. Igualmente se logró detectar un cambio mecánico en el entorno y se obtuvo un valor de *shear modulus* del orden de magnitud correcto, mostrando que la técnica es prometedora para indagar sobre propiedades mecánicas en escalas nanométricas y frecuencias de GHz que no son fácilmente alcanzadas por otros métodos.

3.3.4 Conclusiones

Como conclusión, hemos demostrado que al medir las frecuencias de *GNR* individuales podemos obtener las propiedades mecánicas de los polímeros en el rango de GHz. En particular, estudiamos la frecuencia del modo extensional de los *GNR*, que están bien modeladas, y permiten extraer el *shear modulus* del *PMMA* para cada medición. También hemos abordado el problema de la temperatura local alcanzada por el polímero, obteniendo que hay una disminución del tiempo de difusión hacia el entorno gracias al *PMMA* pero que no es suficiente para evitar cambios mecánicos en el sistema durante la medición. Por esta razón, concluimos que los *GNR* fabricados químicamente son muy sensibles al aumento de temperatura resultante al ser irradiados por láser (al menos en las configuraciones utilizadas en este trabajo) y, en experimentos largos, se debe tener especial cuidado para controlar que las magnitudes medidas no cambien.

4 Sintonización de hipersonido utilizando nanobarras plasmónicas litografiadas con vínculos mecánicos

Buscando nuevas formas de sintonizar los modos mecánicos en nanoantenas, se estudiaron nanobarras de oro sobre sustrato de cuarzo fabricadas por litografía electrónica, sobre las cuales se insertaron parches de sílice de forma localizada en tres configuraciones distintas. Se pudieron medir correctamente las tres configuraciones y compararlas con las nanobarras sin sílice, encontrando diferencias de frecuencia mecánica, amplitud de señal y decaimiento de las oscilaciones. Las frecuencias experimentales fueron comparadas con valores simulados con los cuales se observó excelente coincidencia. Se encontró que los parches en los extremos de la nanobarra tienen bajo efecto en la frecuencia mecánica, pero disminuyen la amplitud de la señal y afectan la respuesta plasmónica. Si el parche se coloca en el centro de la nanobarra, la resonancia plasmónica no se ve afectada, pero la frecuencia mecánica aumenta y no disminuye su amplitud. Finalmente, si se cubre por completo la nanobarra con sílice obtenemos mayor aumento de la frecuencia mecánica que el caso anterior, pero también gran disminución de la señal medida, debido al corrimiento significativo de la respuesta plasmónica.

Este trabajo se realizó en colaboración con el laboratorio del profesor Stefan Maier, del Imperial College de Londres. La muestra fue diseñada en conjunto y fabricada por Mohsen Rhamani. Las simulaciones mecánicas las realizo Rodrigo Berte utilizando COMSOL como se explica en la subsección 1.2.5. Ambos pertenecientes al momento de realizar el trabajo al laboratorio del profesor Maier.

4.1 Introducción

El control nanométrico de la forma, el tamaño, la composición y la interacción de las nanoantenas plasmónicas se ha convertido en una valiosa herramienta para la creación de respuestas optoelectrónicas sintonizadas. Estos parámetros también determinan el espectro de sus vibraciones mecánicas individuales y colectivas, que tienen una importancia fundamental para la comprensión de los procesos de relajación electrónicos hacia la red cristalina y la consiguiente propagación del sonido y el calor en la nanoescala. De hecho, la generación de ondas hipersónicas en una variedad de materiales, geometrías y dispositivos ha llevado a aplicaciones en diferentes áreas como la electrónica de alta frecuencia (Young et al. 2012; Moss et al. 2011; Poyser et al. 2015), la ciencia biomédica (Gadalla, Dehoux, and Audoin 2014; Dehoux and Audoin 2012), la detección de masa ultrasensible (Fong, Poot, and Tang 2015; Jensen, Kim, and Zettl 2008) y las imágenes fotoacústicas (Chen et al. 2011; Dehoux et al. 2015). Mientras que la generación de vibraciones coherentes en nanopartículas metálicas individuales (Hartland and Hu 2002; Hartland 2006; Tchebotareva et al. 2010; Major et al. 2014), o a pequeños grupos de ellas (Tchebotareva et al. 2009; Jais et al. 2011) ha sido objeto de investigación activa durante la última década, sus aplicaciones como nanoresonadores locales y sintonizables aún se encuentran en sus inicios (Chen et al. 2011). Además de estas aplicaciones, los experimentos de generación de fonones coherentes con pulsos láser ultracortos también revelan información detallada sobre los procesos dinámicos fundamentales que se producen en los sólidos.

La relajación plasmónica en nanoantenas metálicas conduce a la excitación simultánea de todas las oscilaciones de los modos normales compatibles con un perfil de tensión simétrico, sin la posibilidad de una generación selectiva de un modo determinado. Sin embargo, la excitación selectiva requiere, de hecho, una manipulación controlada de la forma y simetría de la nanoestructura. Sin embargo, la selectividad en la detección de un subconjunto de modos es posible hasta cierto punto al realizar mediciones en las que se ajusta espectro (Jais et al. 2011) y/o polarización del haz *probe* (O'Brien et al. 2014). Utilizando la detección selectiva de la sonda de polarización, O'Brien et al (O'Brien et al. 2014) midieron recientemente los modos simétrico y antisimétrico en una nanoantena de oro con forma de cruz, y realizaron un control temporal coherente utilizando dos pulsos de *pump* retardados para mejorar o suprimir un modo de fonón dado. Además, Chang et al (Chang et al. 2015) estudiaron la influencia del grosor de la capa de adhesión en el valor de frecuencia acústica de nanodiscos de oro individuales, obteniendo así una amplia sintonización del modo *breathing-like* en el plano.

En este trabajo presentamos cuatro diseños diferentes de nanoantenas de oro con restricciones mecánicas de sílice bajo un concepto similar al caso de nanopartículas de oro fabricadas químicamente con diferentes *core-shell* de sílice (Wang et al. 2011; Cardinal et al. 2012) pero con la diferencia de ser nanobarras de oro fabricadas por un proceso de litografía electrónica de dos pasos con parches de sílice en lugares específicos, donde mostramos la generación de fonones coherentes en cada uno de estos nanoresonadores individuales en el rango de decenas de GHz.

4.2 Muestra de nanobarras litografiadas con vínculos mecánicos

El proceso de fabricación de las muestras utilizadas en este capítulo consistió en una doble litografía electrónica. Si bien la fabricación corrió por parte de nuestros colaboradores, nos parece importante hacer una descripción somera pero completa del tipo de muestras que medimos, ya que, por un lado, hemos participado activamente en el proceso de diseño y por otro lado es necesaria la descripción para más adelante encarar la discusión sobre los resultados obtenidos sobre estas muestras. En una primera etapa se fabricaron las nanobarras de oro sobre un sustrato de cuarzo. Para una mejor adherencia, antes de depositar el oro, se depositó una capa de Cromo de 2nm. Luego se realizó la segunda litografía, con la cual se depositaron parches de HSQ (Silisesquioxano de Hidrógeno) que, al curarse con el haz de electrones, obtiene propiedades ópticas y químicas similares a la sílice.

En la Figura 4.1 (a) puede observarse el mapa general de la muestra, donde los números y las letras identifican zonas idénticas. Esta repetición es importante en este tipo de fabricaciones por defectos que puedan producirse en diferentes zonas, y por la propia dispersión del método.

En cada zona de la muestra hay una estructura interna que se detalla en la Figura 4.1 (b), pueden verse arreglos de 5x5 nanobarras idénticas separadas 2 μm entre sí. Como se muestra en la Figura 4.1 (c), hay 4 filas de arreglos, donde cada fila es un tipo diferente de nanobarra, siendo desde arriba hacia abajo: nanobarra sola, con sílice cubriendo la totalidad, parche de sílice solo en el centro y 2 parches de sílice, uno en cada extremo.

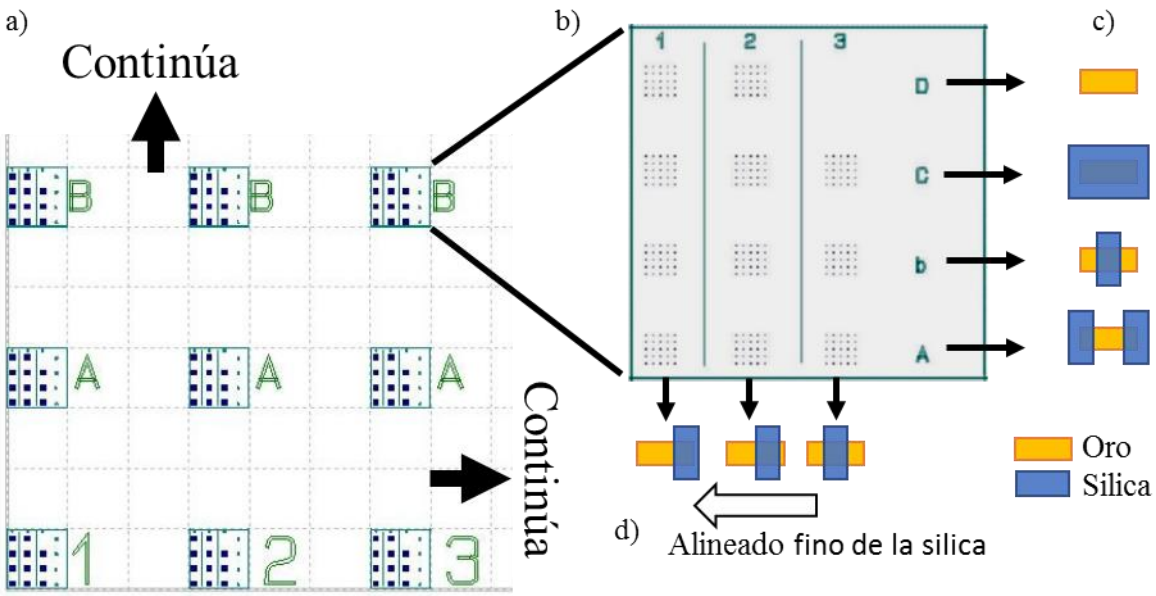

Figura 4.1: Mapa de la muestra con las distintas configuraciones de nanobarras de oro. Se presenta una forma novedosa de sintonizar nanoresonadores mecánicos excitados ópticamente fabricados por litografía de dos pasos. (a) mapa global, (b) submapa aumentado de uno de los sectores idénticos en la muestra, (c) los cuatro tipos de nanobarras distribuidas verticalmente en el submapa, (d) tres alineaciones levemente distintas entre sílice y nanobarra distribuidos horizontalmente para seleccionar el mejor alineado.

Aunque los parches de sílice pueden fabricarse con una precisión en la ubicación menor a 10 nm, alinearlos con las nanobarras no es tarea fácil. Para evitar errores de alineación se fabricaron 3 repeticiones de nanobarras con pequeños corrimientos en el parche de sílice respecto de la nanobarra, de forma tal, que siempre, una de las 3 repeticiones consiga una correcta alineación del parche de sílice y la nanobarra de oro. En la Figura 4.1 (d) se muestran esquemáticamente las 3 columnas, donde cada una de ellas se diferencia en el corrimiento del parche que comentamos.

El tamaño de las nanobarras es de 140 nm de largo, 60 nm de ancho y 35 nm de altura. Estas dimensiones fueron elegidas fundamentalmente para que tengan una resonancia plasmónica alrededor de 800 nm, que es la frecuencia central del láser que se utilizó para su medición. Pero también se eligieron estos tamaños para que fuesen suficientemente grandes de manera de ser fabricados con alta calidad por el método de litografía.

Luego de fabricar la muestra se aplicaron diferentes técnicas de caracterización. En la Figura 4.2 (a) pueden observarse imágenes SEM de cada tipo de nanobarra y en Figura 4.2 (b) se muestran los modelos 3D utilizados en el programa de simulación COMSOL. De ahora en más llamaremos a las nanobarras que no tienen sílice, las que tienen el parche en el centro, las que tienen un parche en cada extremo y las que están completamente cubiertas de sílice como *naked*, *center-silica*, *ends-silica*, *all-silica*, respectivamente.

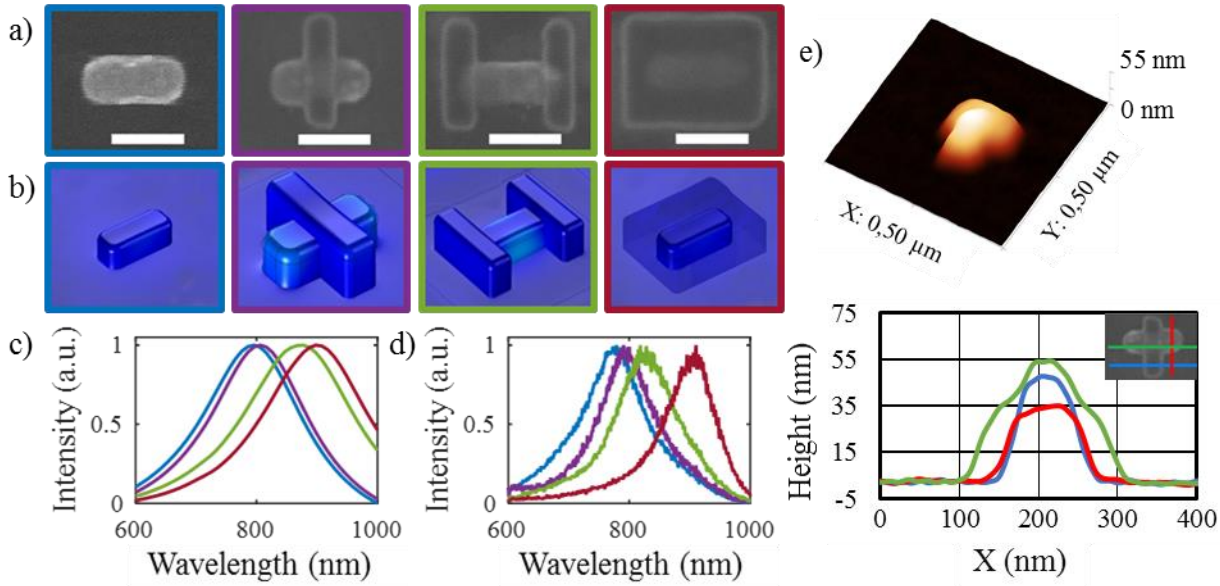

Figura 4.2: Caracterización de la muestra. (a) imágenes SEM de las nanobarras *naked*, *center-silica*, *ends-silica* y *all-silica*, en ese orden de izquierda a derecha. (b) Imágenes de los modelos 3D utilizados en el programa de simulación COMSOL. (c) Espectros ópticos simulados a izquierda y medidos a derecha. (e) Medición AFM sobre una de las nanobarras *center-silica*, arriba el mapa de alturas, y debajo, 3 perfiles en diferentes zonas de la nanobarra.

En la Figura 4.1 (c) tenemos los espectros ópticos de cada tipo de nanobarra, simulada a la izquierda y medida a la derecha; la medida se realizó individualmente en alguna nanobarra representativa. En los espectros ópticos podemos observar que la *naked* es la de menor longitud de onda de resonancia, luego le sigue de cerca la *center-silica*, lo cual se explica debido a que la sílice está en una zona de poca intensidad de campo. En el caso del *ends-silica*, el efecto es mucho mayor debido a que los parches están en la zona de mayor campo electromagnético de la antena. Por último, la *all-silica* es la que posee mayor corrimiento porque cubre totalmente la nanobarra, cambiando completamente su entorno dieléctrico.

En la Figura 4.1 (e) se muestra la caracterización mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) para medir con precisión la altura en la nanobarra. La medición se realizó en un grupo de nanobarras que tenían el parche desplazado, para no afectar a las que estaban en mejor estado para ser medidas. Se puede observar el mapa en altura y debajo 3 trazas de altura en distintas líneas representativas. Con esta medición se confirma una altura de 35 nm del oro, y de entre 50 nm y 55 nm para los parches de sílice.

Para contrastar el experimento se realizaron simulaciones FEM del sistema mecánico en el programa COMSOL *Multiphysics*. Los modelos geométricos utilizados pueden verse en la Figura 4.1 (b). Se utilizo el módulo de dominio de frecuencias para la búsqueda de soluciones. Para cada solución se extrajo el desplazamiento de la nanobarra en su dirección longitudinal. Las ecuaciones que utiliza, condiciones de contorno y método de excitación de describen en la subsección 1.2.5.

4.3 Técnica de *pump-probe* a uno y dos colores.

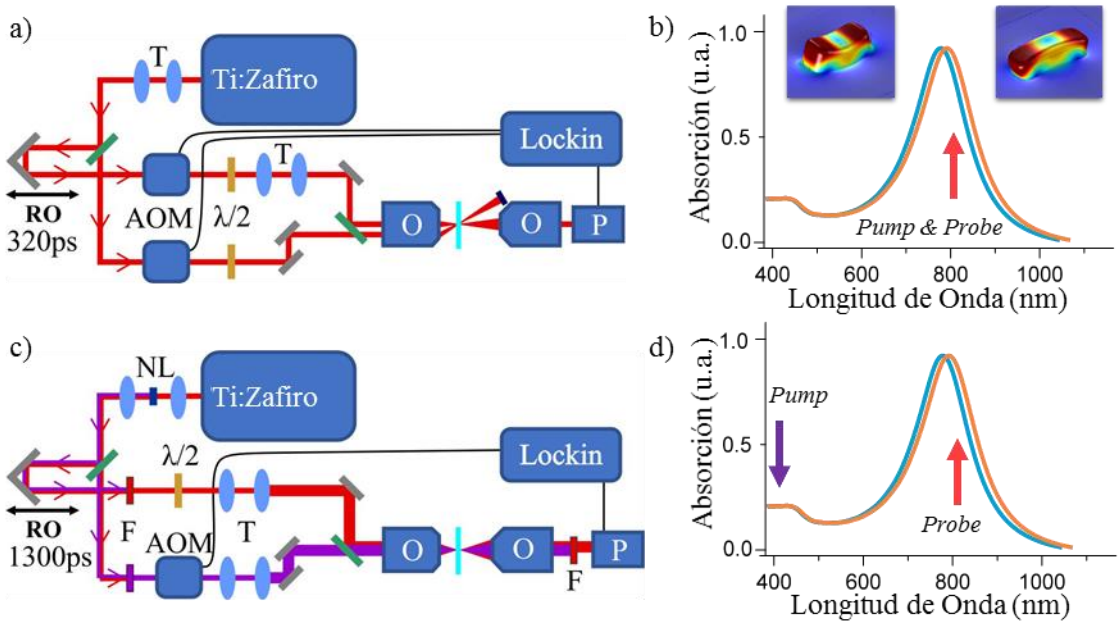

Figura 4.3:Dispositivos experimentales utilizados para técnica *pump-probe*. (a) Primera versión, con retardo óptico de ≈330 ps y técnica degenerada, que se explica en (b), donde *pump* y *probe* y resonancia plasmónica coinciden. (c) Segundo dispositivo experimental, con retardo de ≈1300 ps y técnica no-degenerada, que se muestra en (d), donde coinciden el haz de *probe* y la resonancia plasmónica en 800 nm, pero el haz de *pump* está en 400 nm. Sobre los espectros (b) y (d) se muestra dos extremos de la oscilación mecánica de la nanobarra, y los trazos de distinto color representan las variaciones en el espectro debido a la oscilación.

En este trabajo se utilizaron 2 dispositivos experimentales, se comenzó con un dispositivo de *pump-probe* degenerado, es decir que usa una única longitud de onda y luego hubo una segunda etapa donde se incorporaron múltiples mejoras y se pasó a la técnica *pump-probe* no degenerado, utilizando 2 longitudes de onda. Para medir individualmente las nanobarras, se construyó un microscopio casero con un objetivo de microscopio de 0.6 NA, una platina micrométrica de desplazamiento en X-Y-Z y una cámara que permite tomar imágenes de la muestra.

En la Figura 4.3 (a) se puede observar el primer dispositivo experimental, que utilizo un láser de Ti:Zafiro con longitud de onda en el rango de 760 nm a 830 nm y ancho de pulso de 100 fs, con una repetición de 95 MHz. Se implementó *pump-probe* degenerado, utilizando múltiples técnicas para separar el *pump* de la detección, como ser la separación angular del haz y la doble modulación en *pump* y *probe* (la detección lockin se hace a la frecuencia diferencia). Se utilizó un retardo óptico con rango máximo de 330ps. En esta técnica la excitación y la detección se realizaron en 800nm de longitud de onda, que como se observa en la Figura 4.3 (b), deben estar cerca de la resonancia plasmónica de la nanoantena. Sobre la muestra se utilizó un spot de *pump/probe* de aproximadamente 1.2 μm/0.6 μm de radio ($1/e^2$) y potencias de 3 mW/0.1 mW.

En la Figura 4.3 (c) se observa el segundo dispositivo experimental usado, cuya principal diferencia es la de usar un cristal doblador óptico para obtener 400nm de longitud de onda y así utilizarlo como *pump* para excitar las muestras de oro en las transiciones interbanda en lugar

de en la resonancia plasmónica. De esta forma la separación del *pump* para la medición es mucho más simple y se hace mediante un filtro óptico, permitiendo así mejorar en forma significativa la relación señal/ruido. En este caso sólo se modula el *pump*, y el lockin detecta a esa misma frecuencia. Otro punto importante es el incremento en el retardo óptico, alcanzando aproximadamente 1300ps, que es 4 veces más retardo que en el caso anterior. Sobre la muestra se utilizó un spot de *pump/probe* de aproximadamente 0.3/0.6 μm de radio ($1/e^2$) y potencias de 20 μW/ 10 μW.

Ambos dispositivos experimentales están explicados en detalle en el capítulo 2.

4.4 Generación y detección de hipersonido a un color (degenerado)

Utilizando el primer dispositivo experimental se midió una nanobarra del tipo *naked*. En la Figura 4.4 (a) se observa la traza temporal promedio obtenida luego de medir múltiples veces sobre una misma nanobarra, junto con su ajuste armónico. La señal medida tiene restada el decaimiento exponencial. En la parte inferior de la Figura 4.4 (a) puede observarse la descomposición armónica del ajuste realizado. Debido al reducido rango temporal de medición, solo pueden observarse 2 períodos de oscilación aproximadamente, haciendo inviable realizar una FFT. En cambio, se aplicó el método paramétrico *Linear Prediction* (Subsección 2.4), de alta sensibilidad y resolución, descripto en el capítulo 3. Luego se utiliza de base para un ajuste de cuadrados mínimos de senos amortiguados para confirmar el resultado y obtener los rangos de incertezas. En el análisis aparece un modo dominante de baja frecuencia, acompañado de 3 modos de mayor frecuencia. Estos últimos tienen muy baja amplitud haciendo muy dificultoso su observación y análisis.

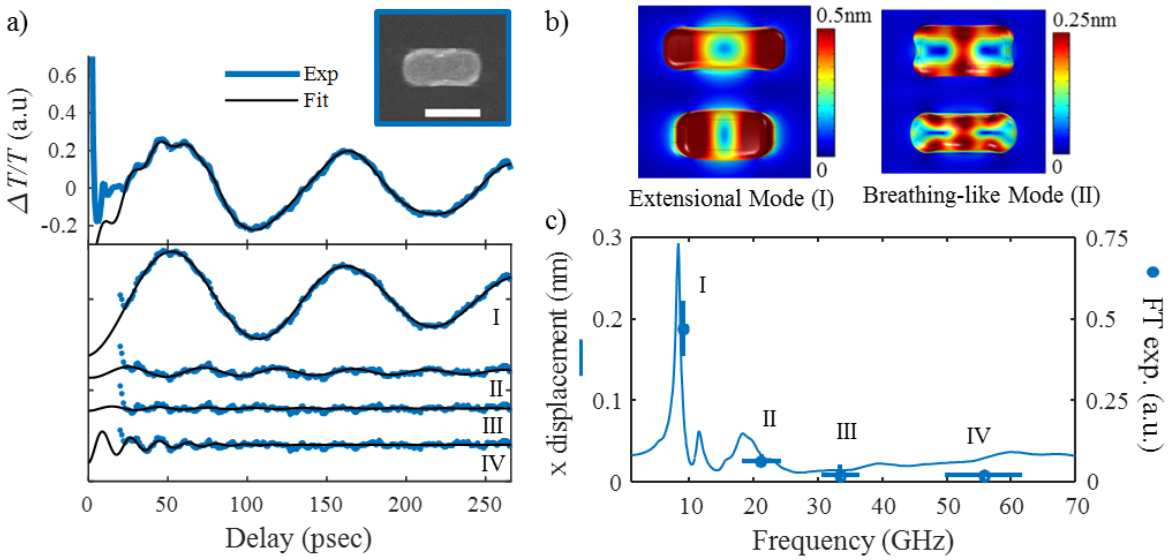

Figura 4.4: Medición de nanobarra *naked* realizada con el primer dispositivo experimental. (a) Traza temporal experimental junto a su ajuste armónico, debajo la descomposición en 4 armónicos amortiguados. (b) Imágenes simuladas del modo principal de oscilación, extensional y del siguiente modo hallado en la medición, *breathing-like*. (c) Espectro simulado junto a valores experimentales, donde se observa coincidencia de los 2 primeros modos. Las amplitudes no son comparables. La amplitud de la simulación es el desplazamiento neto en la dirección longitudinal.

En la Figura 4.4 (c) se superponen los valores ajustados junto con el espectro simulado de la nanobarra, las escalas de amplitud no son comparables. Hay acuerdo del primer y segundo modos entre simulación y experimento. En la Figura 4.4 (b) se visualizan los dos modos de oscilación simulados que coinciden con el análisis de la medición, el primero es el modo más importante, llamado extensional y el segundo *breathing-like* por su similitud al modo *breathing* (respiración) de *nanorods*.

Por la menor relación señal/ruido de este primer dispositivo experimental, en pocas nanobarras podía extraerse una oscilación estable y que fuese posible analizar. Por esta razón fue muy engorroso realizar múltiples mediciones razonables de cada tipo de nanobarra, así que se eligió una señal de cada tipo de nanobarra para realizar el análisis para luego pasar a otro dispositivo experimental en busca de mejores resultados.

En la Figura 4.5 se presentan los valores de frecuencia del modo extensional para los 4 tipos de nanobarra, simulados y experimentales. También se muestra los promedios de las trazas temporales experimentales en cada caso.

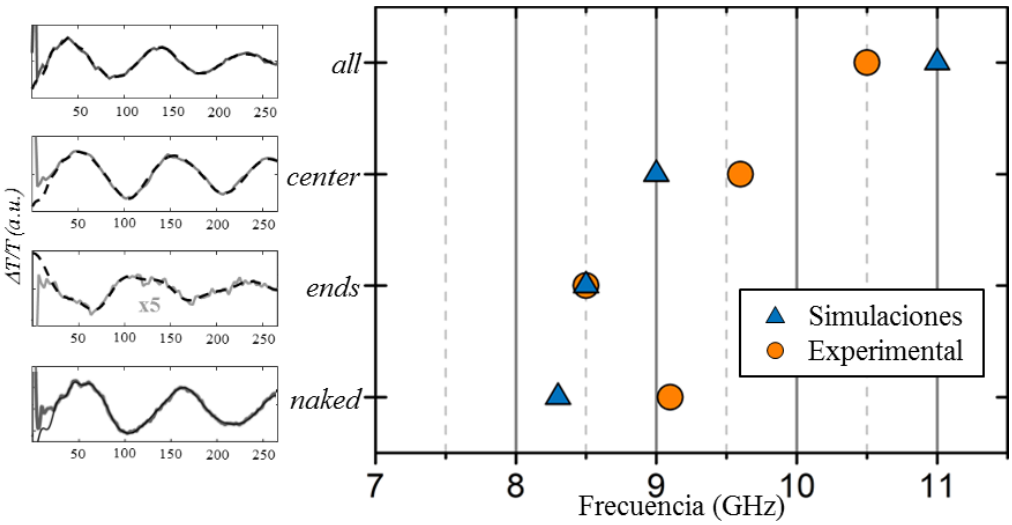

Figura 4.5: Valores experimentales y simulados de frecuencias del modo extensional, de los cuatro tipos de nanobarras para el dispositivo experimental a un color. A la derecha se muestran las trazas experimentales obtenidas junto a su ajuste armónico.

Como puede observarse, los valores experimentales y simulados son cercanos, pero presentan diferencias del mismo orden que las diferencias que hay entre distinto tipo de nanobarra. Estas diferencias pueden deberse a alteraciones provocadas por irradiación al medir y a la falta de estadística.

4.5 Generación y detección de hipersonido a dos colores (no-degenerado)

Los cambios y mejoras introducidas en esta segunda etapa permitieron incrementar la relación señal ruido en las mediciones y aumentar más de 4 veces el retardo óptico permitiendo así observar lo que sucede con las oscilaciones mecánicas por más tiempo.

Debido al aumento de sensibilidad se pudo disminuir la potencia incidente sobre las muestras y reducir así efectos no deseados producidos por calentamiento. Se pasó de utilizar entre 100 y 400 uW a no más de 30 uW (sumados *pump* y *probe*).

Para ilustrar los efectos del calentamiento en las mediciones a potencias altas, en la Figura 4.6 se muestran mediciones sobre dos nanobarras *naked* diferentes y a tiempos de medición largos, donde se evidencia una variación en la amplitud de oscilación (cambia la sensibilidad del sistema a la oscilación mecánica, debido al corrimiento en la resonancia plasmónica) y en la frecuencia con el tiempo.

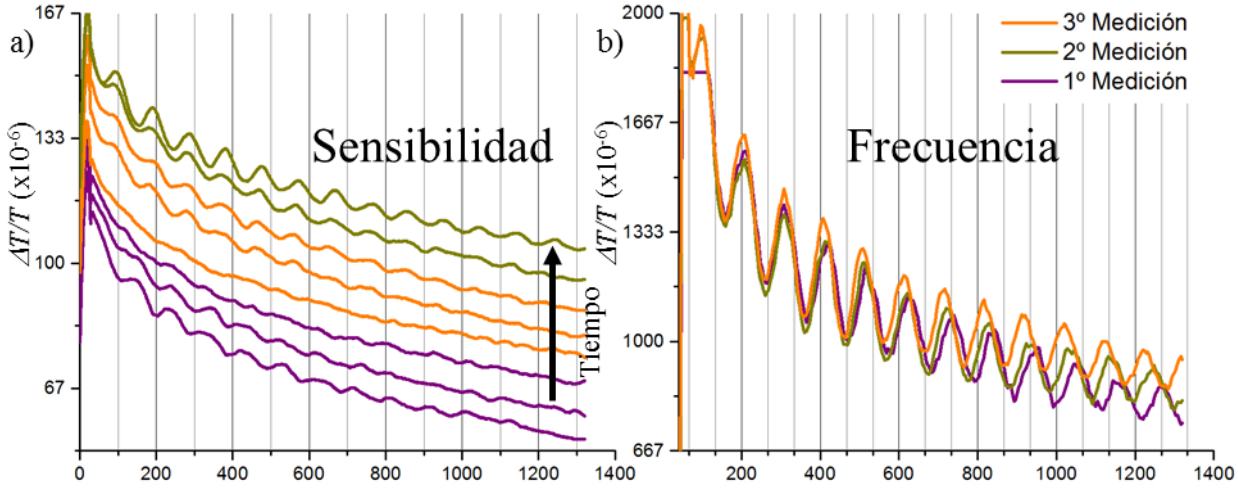

Figura 4.6: Variación en *señal de* nanobarras *naked* debido a la irradiación prolongada y/o de alta potencia (ver texto). (a) mediciones consecutivas sobre una nanobarra donde se observan variaciones en la amplitud de las oscilaciones mecánicas. (b) mediciones consecutivas sobre una nanobarra distinta a la anterior donde se observa un pequeño aumento de la frecuencia de oscilación.

En la Figura 4.6 (a) se presentan una serie de mediciones consecutivas sobre una misma nanobarra con una potencia aproximada de 30μW y duración total del experimento de 3600 segundos, donde se observa que la amplitud de la oscilación mecánica decrece hasta anularse y luego vuelve a crecer. Además, la primera medición está en contrafase a la última medición lo cual es una indicación, según lo que se explicó en el capítulo 1, de que existe un corrimiento de la resonancia plasmónica con el tiempo, posiblemente provocada por un cambio de forma o en el entorno debido al calentamiento sostenido en el tiempo producido al irradiar con el láser.

En la Figura 4.6 (b) se muestra una medición similar a la anterior, pero en una nanobarra *naked* diferente e irradiada con una potencia 10 veces mayor, de 300 μW, durante 400 segundos. Aquí también aparecieron cambios en la amplitud (en mediciones anteriores a las mostradas), pero el efecto más notable es el cambio en la frecuencia de oscilación que puede notarse a simple vista gracias al gran número de oscilaciones detectables con este dispositivo experimental. Los cambios en la frecuencia no pueden deberse a modificaciones en la resonancia plasmónica, sino a cambios en las propiedades mecánicas, ya sea en la forma, la adhesión al sustrato (Chang et al. 2015) o en las propiedades mecánicas del medio circundante.

Cabe destacar que el fenómeno de Figura 4.6 (a) ocurre antes y más frecuentemente que el de la Figura 4.6 (b), y ambos son más frecuentes y de mayor magnitud a medida que se aumenta la potencia y el tiempo de medición. Los valores de potencia y tiempo no fueron elegidos intencionalmente para mostrar estos efectos y por ende no es conveniente pensar en una relación estricta entre tiempo, potencia y cambios observados para estos casos particulares.

La aleatoriedad con la que se producen estos cambios entre diferentes nanobarras de un mismo tipo puede deberse a la variabilidad en la adhesión y el contacto mecánico de las nanobarras con el sustrato y en consecuencia su capacidad de disipación térmica que define la cantidad de tiempo que se mantiene caliente la nanobarra y si el tiempo de decaimiento térmico llegase a ser igual al tiempo entre pulsos, también aumentara la temperatura máxima alcanzada. También cierta dispersión en sus dimensiones dadas en el proceso de fabricación podría influir en que algunas nanobarras sean más propensas que otras a deformarse.

Luego de medir con distintas potencias y tiempos y ver los resultados de los análisis, se pudo establecer un rango de potencias y tiempos que mantienen una estabilidad razonable y aseguran el correcto análisis del modo extensional de oscilación, no así del resto de los modos. Esto sucede porque al bajar potencia y el tiempo, disminuye la relación señal/ruido y es muy difícil detectar modos de oscilación de baja amplitud.

Utilizando el rango de potencias y tiempos seleccionado, se realizaron numerosas mediciones de las nanobarras *naked*. Pudo observarse gran variabilidad de la amplitud de la oscilación entre distintas nanoantenas, que probablemente se deba a la dispersión en la respuesta plasmónica como consecuencia de variaciones del ancho de la nanobarra en el proceso de fabricación. Estas variaciones en la amplitud dificultan, pero no evitan que pueda extraerse una frecuencia extensional de casi toda nanobarra medida.

La metodología correcta para contrastar valores experimentales con las simulaciones es realizando estadística sobre diferentes nanobarras individuales de un mismo tipo, de forma tal que representen a las dimensiones del diseño y no a una nanobarra en particular de la cual no se cuenta con sus dimensiones exactas individualizadas.

Cabe destacar que, aunque tengan que medirse una cierta cantidad de nanobarras para extraer sus características, esto no es lo mismo que medir en un área mayor muchas nanobarras a la vez ya que se pierde información relevante (ensanchamiento inhomogéneo) que no permite encontrar los decaimientos reales y las frecuencias individuales precisas, dificultando la comprensión del sistema. Por eso es importante destacar que el dispositivo experimental permite medir nanobarras individualmente y analizarlas con gran precisión.

En la Figura 4.7 puede observarse cuatro señales representativas de las 4 tipo de nanobarras que se construyeron. Como puede observarse por su amplitud y ruido, las nanobarras e*nd-silica* y *all-silica* son las que presentan más dificultades para ser medidas y analizadas.

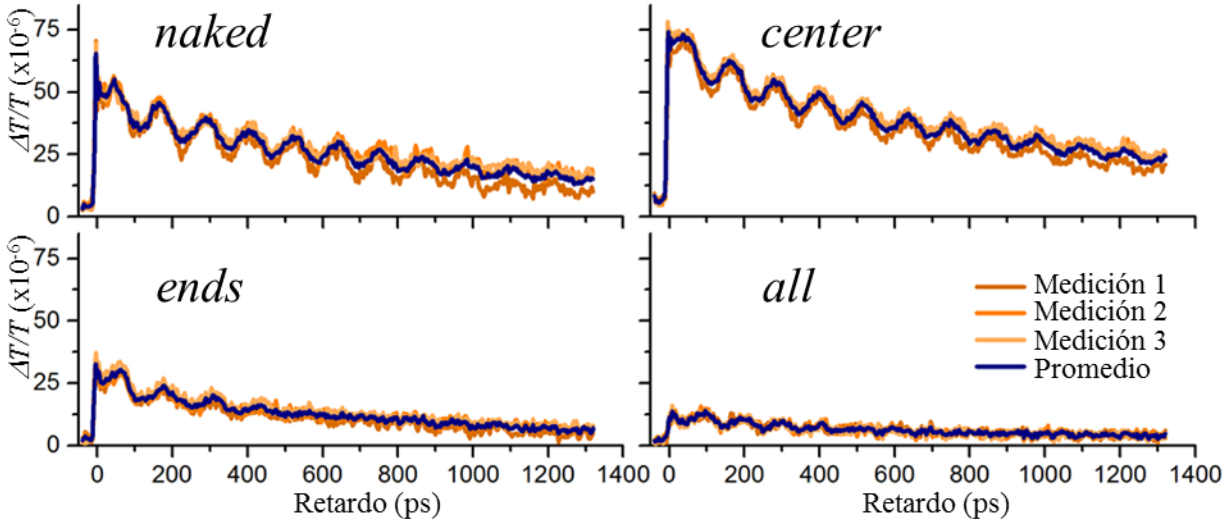

Figura 4.7: Ejemplo de mediciones representativas de los 4 tipos de nanobarras. En cada una se pueden observar 3 mediciones consecutivas junto con la señal promedio (línea azul)

Una observación muy clara respecto a diferencias entre las distintas mediciones de los 4 tipos de nanobarras es el decaimiento de la oscilación en el tipo *all-silica*, marcadamente mayor al resto. Eso podría explicarse por la transmisión de energía mecánica de la nanobarra al parche de sílice. En los *naked* la nanobarra está rodeada principalmente de aire, sobre el cual, por diferencias enormes de impedancia acústica, no pueden transmitirse las vibraciones, en cambio en el *all-silica* está rodeado de sílice y tiene mayor coincidencia de impedancia acústica, permitido la transmisión de vibraciones.

4.5.1 Análisis de las mediciones en nanobarras *naked*

Se midieron 15 nanobarras *naked* de las cuales se extrajo la frecuencia extensional y en los casos que era posible, la frecuencia del modo *breathing-like*. En la Figura 4.8 se muestran los histogramas para esos valores.

En la Figura 4.8 (a) se observa que pudo medirse el modo extensional con una buena estadística, pudiendo encontrar un valor medio de 8.24GHz con una incerteza de 0.14GHz y una desviación estándar de 0.55 GHz. Cabe destacar que el valor de la frecuencia simulada es de 8.3 GHz para el modo extensional, lo que constituye un excelente acuerdo entre medición y simulación sin diferencias significativas.

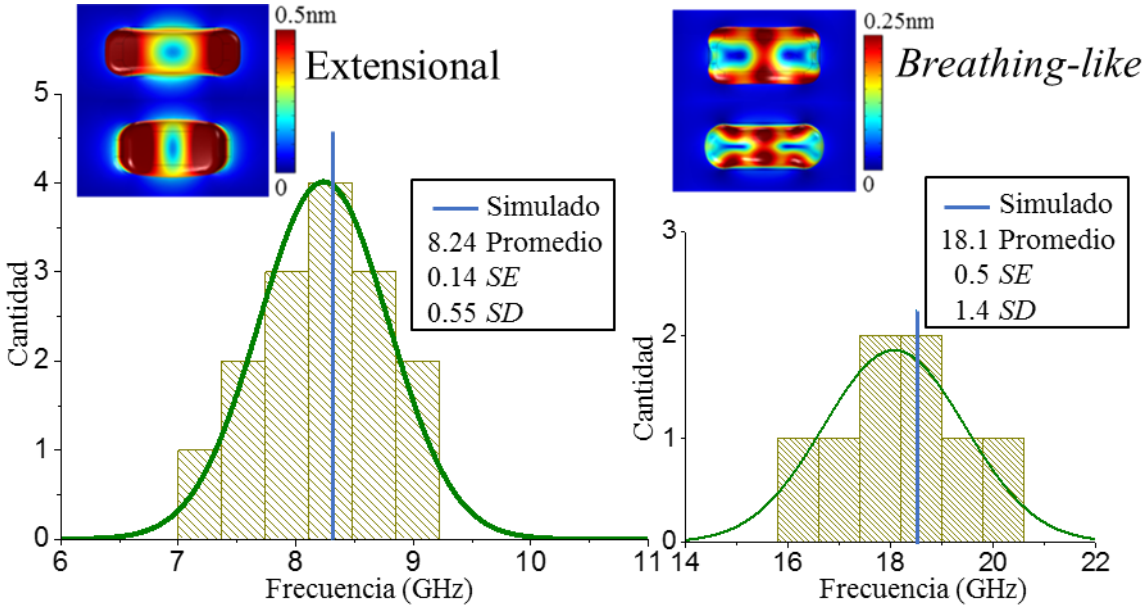

Figura 4.8: Valores experimentales de las frecuencias de oscilación mecánica de nanobarras *naked*. Izquierda: histograma de frecuencias del modo extensional comparado al valor simulado. Derecha: histograma de frecuencias del modo *breathing-like* comparado al valor simulado. En ambos casos se agregaron las figuras simuladas, propias de cada modo para dos tiempos.

Para el modo *breathing*, que no siempre es detectado debido a su menor amplitud, se obtiene un valor medio de 18.1 GHz que es compatible con el valor simulado de 18.5 GHz aproximadamente. El valor exacto de la simulación es difícil de extraer ya que en esa región del espectro simulado hay más de un pico y de mayor ancho, a diferencia del extensional que está bien definido.

4.5.2 Análisis de las simulaciones en nanobarras *naked*

El gran acuerdo entre los valores experimentales y los simulados hizo que se ganara confianza en este tipo de simulación como modelo de nuestro sistema. Veamos algunas observaciones importantes que podemos extraer de ellas.

Recordemos que los espectros simulados están hechos en base a un indicador simple, que es el desplazamiento total en la dirección extensional, esto implica que hay modos de resonancia que podrían no observarse en las mediciones.

La primera observación importante es acerca de la fijación de la nanobarra al sustrato debido a que, como se explicó, se agregó en la interfase un depósito de cromo de 2nm para mejorar la adherencia entre oro y sílice.

En la Figura 4.9 (a) podemos observar que los distintos vínculos usados para describir la fijación de la antena al sustrato dan como resultado diferencias en el espectro de vibración de la antena. Allí se muestran los casos de nanobarra libre (*free*), nanobarra completamente fija en su base inferior (*fixed*) y finalmente, nanobarra adherida a una capa de cromo en su base, que a su vez esta adherida al sustrato. Puede verse que, al aumentar la fijación, el modo extensional cae en amplitud y aumenta en frecuencia.

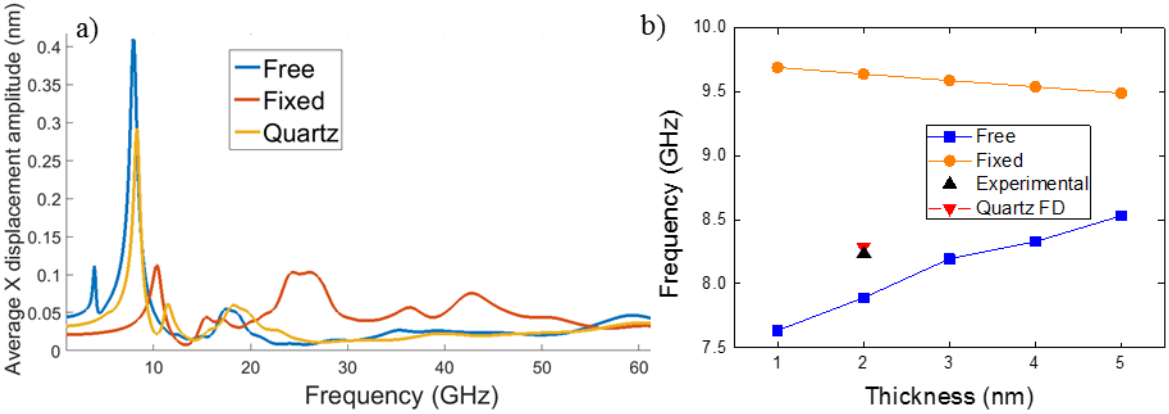

Figura 4.9: Simulaciones de nanobarra *naked* al variar condiciones de contorno. (a) Espectro simulado de la nanobarra libre, con base fija y adherida a 2nm de cromo que a su vez esta adherido al sustrato. (b) Frecuencia del modo extensional de la nanobarra con capa de cromo en su inferior, donde esta última esta libre, fija o adherida al sustrato de cuarzo para distintos espesores de la capa de cromo.

En la Figura 4.9 (b) se grafican los valores de frecuencia del modo extensional para distintos espesores de cromo, tanto libre como fijo en su base. Se agrega en la Figura el valor experimental promedio. Se puede observar que el cambio de fijación puede provocar un cambio en la frecuencia mayor a 1.5 GHz. Este dato permite tener a la adhesión como una de las posibles causas en el desvío de los valores de frecuencia medidos respecto de los simulados, inclusive de la variación de frecuencia entre nanobarras de un mismo tipo (Chang et al. 2015). Esta última hipótesis presupone fluctuaciones en la adherencia debido al proceso de fabricación.

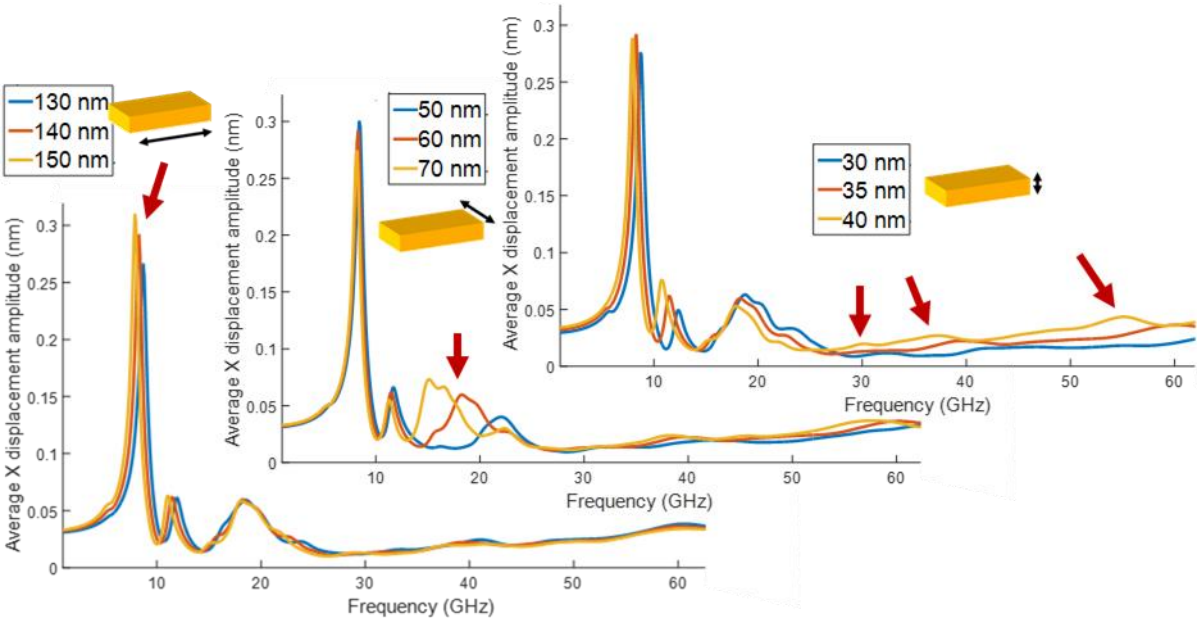

Figura 4.10: Simulaciones de nanobarra *naked* al variar independientemente su largo, ancho y alto. Las flechas rojas indican zonas con alta variación en el espectro. Esto permite relacionar las zonas del espectro con el tipo de desplazamiento que generan. El largo y ancho están muy desacoplados, no así el alto que afecta todo el espectro.

En la Figura 4.10 podemos observar el espectro simulado para la nanobarra con 2nm de cromo crecido en la interfase entre el oro y el sustrato de sílice, donde se le hacen pequeñas variaciones en cada una de las tres longitudes características de la nanobarra para observar los efectos sobre el espectro mecánico. Con flechas rojas se indican zonas de alta variación en el espectro, que podemos relacionar entonces con modos de vibración que se ven afectados por variaciones en la longitud característica estudiada.

La primera conclusión es que el modo extensional está relacionado con el largo de la barra, al igual que pasa con los nanocilindros o *nanorods*, y el que llamamos *breathing-like* (banda entre 16 y 21Ghz), está relacionado con el ancho. Por último, la variación de altura afecta todo el espectro de la nanobarra, mostrando acople entre todos los modos.

Aunque esta mirada del espectro no es estricta, ayuda a interpretarlo y a usarlo como guía.

4.5.3 Resultados finales para todos los tipos de nanobarras

Luego de realizar múltiples mediciones de cada tipo de nanobarra individual, se calcula su estadística y se la compara con las simulaciones, como puede verse en la Figura 4.11

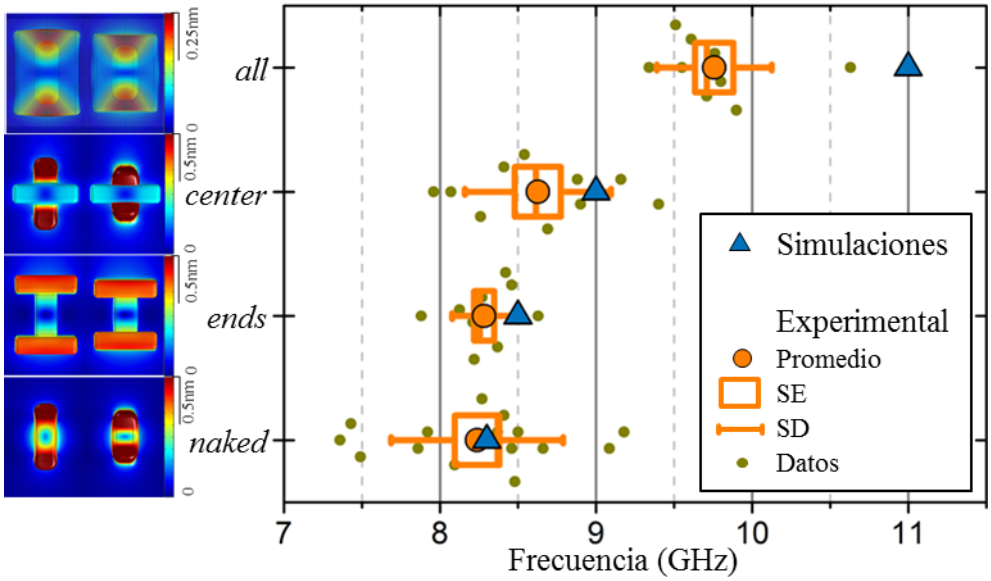

Figura 4.11: Estadística de múltiples mediciones de frecuencia para cada tipo de nanobarra individual (puntos verdes), comparado con los valores simulados (triángulo azul). En la estadística experimental puede observarse el promedio (círculo naranja), mediana (raya vertical naranja), error del promedio (caja naranja) y desviación estándar (barra horizontal naranja). A la izquierda se tienen las imágenes de las simulaciones del modo extensional en dos instantes de tiempo para cada tipo de nanobarra (Boggiano, Della Picca, and Bragas 2018).

En esta figura donde tenemos múltiples mediciones de cada tipo de antena, podemos observar que sus promedios, excepto en el caso de *all-Silica*, presentan excelente acuerdo con los valores simulados, no hay diferencias significativas si se tiene en cuenta el error del promedio.

Una observación que puede hacerse es que las variaciones provocadas por la sílice son mayormente pequeñas respecto de la frecuencia del modo extensional, tanto en simulaciones como en mediciones, pero, aun así, las mediciones tienen las mismas tendencias en la variación

entre los distintos tipos de nanobarras que las simulaciones, dando una gran confianza sobre el modelado y el método de medición. Esto no se hubiese podido observar sin la estadística correspondiente por la dispersión en el proceso de fabricación.

En las nanobarras con parches de sílice se observa que las frecuencias medidas son menores a las simuladas y esta diferencia aumenta cuanto más significativa es la influencia de la sílice en la frecuencia. Este hecho es consistente con las dificultades de adherencia directa entre sílice y oro.

Puede realizarse una interpretación simple para explicar el efecto de cada parche, observando las imágenes simuladas de cada nanobarra en la Figura 4.11 y utilizando la simplificación a un oscilador armónico, en el que su frecuencia de oscilación depende de la masa (M) y de la constante restitutiva (K), donde la frecuencia disminuye con la primera y aumenta con la segunda.

En el caso *center-silica*, el parche se encuentra en el centro de la nanobarra, donde hay más tensión que desplazamiento, y el efecto del parche podría simplificarse a un aumento en el K, resultando en un aumento de la frecuencia. También puede pensarse como una reducción del largo efectivo de la nanobarra, que implicaría también un aumento de la frecuencia.

En el caso *ends-silica*, los parches se encuentran en los extremos de la nanobarra, donde hay más desplazamiento, y el efecto del parche podría simplificarse a un aumento en el M y también del K. Esto se debe a que se agrega una fuerza restitutiva extra por la sujeción del parche, pero al comenzar el movimiento, este también representa una masa extra como se ve efectivamente en la Figura 4.11. El resultado final ya no es simple de estimar, pero tiene como resultado posible la anulación de los dos efectos, y que no altere la frecuencia.

Por último, en el caso *all-silica*, el parche cubre toda la nanobarra. En un principio podría suponerse la suma de los dos efectos descriptos, y por ende un resultado similar al *center-silica*, pero esto no es así y se debe a que ahora los parches de los extremos están unidos con el del centro, evitando su movimiento y aumentando su efecto restitutivo, dando como resultado un aumento mucho mayor del K que en el resto de los casos. Y como se ve en la Figura 4.11, el desplazamiento del parche es menor que en el caso del *ends-silica*. El resultado final es un incremento mayor al de los casos anteriores, de frecuencia.

En la Figura 4.12 se muestra el espectro mecánico simulado de la nanobarra *ends-silica* para 4 alturas diferentes de parches. Se encontró una alta sintonizabilidad del modo extensional, mayor a 4 GHz. Para la altura mayor aparece un desdoblamiento del modo. Esta perspectiva podría ser prometedora como técnica de sintonización.

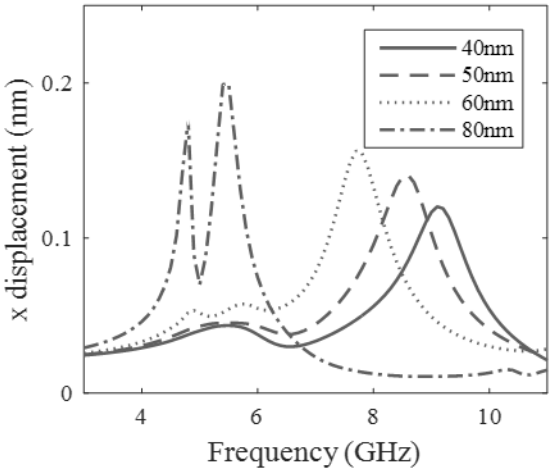

Figura 4.12: Simulaciones de la nanobarra *ends-silica* para distintas alturas de los parches de sílice. Se observa alta sintonizabilidad del modo más bajo. En la altura de 80nm de sílice aparece un desdoblamiento del modo.

4.6 Conclusiones

Se logro construir, medir y simular con excelente coincidencia, 4 tipos de nanobarras de oro mostrando una forma novedosa de sintonización de las frecuencias de oscilación mecánica en nanosistemas plasmónicos.

El rango de variación de frecuencias logrado en este trabajo resulto pequeño, pero gran acuerdo obtenido entre mediciones y simulación confirma una excelente herramienta para el diseño y predicción de este tipo de nanoresonadores, permitiendo en un futuro probar con distintos materiales e interfases más efectivas.

Las nanobarras *center-silica* resultaron interesantes ya que tienen una frecuencia extensional similar a la *naked* y un espectro óptico muy cercano, pero con una mayor capacidad para disipar calor debido a la sílice. En las mediciones se pudo observar mayor resistencia a cambios, aunque no se realizaron mediciones sistemáticas para mostrarlo. Puede agregarse que las simulaciones muestran que este tipo de antena excita más eficientemente el modo extensional que la *naked*, en las mediciones se observó generalmente una amplitud ligeramente superior, que no se explica por diferencias en la resonancia plasmónica.

Las nanobarras *ends-silica* tienen gran dependencia de su frecuencia con la altura del parche, haciéndola muy interesante para lograr mayor sintonizabilidad.

5 Transmisión de hipersonido entre nanoresonadores

Se diseñaron experimentos para comprender la interacción de los nanoresonadores litografiados con el sustrato donde están adheridos y estudiar la propagación del hipersonido en esos sustratos. Para llevar adelante estas mediciones se desarrolló una novedosa técnica de medición diferida que consistió en excitar una nanoantena de oro litografiada en un sustrato de cuarzo y detectar la onda de hipersonido generada y transmitida a través del sustrato con otra nanonatena ubicada a una distancia diez veces mayor que sus tamaños. Luego, utilizando diferentes distancias entre nanoantenas se logró medir la velocidad de propagación de estas ondas mecánicas, concluyendo que se trata de ondas mecánicas superficiales *SAW (surface acoustic waves)* del tipo Rayleigh. Esta es la primera vez que se demuestra el acoplamiento de *SAW*s con resonancias plasmónicas producidas en nanoantenas metálicas únicas. Las mediciones fueron realizadas para nueve combinaciones de distintos pares de nanoantenas conformados por nanobarras horizontales o verticales y nanodiscos, en las cuales se detectó señal, concluyendo que en los nueve casos hay acoplamiento a través del sustrato. Esta técnica tiene un gran potencial para poder estudiar cómo afecta el sustrato a los nanoresonadores y a cuáles de sus variables influye más. También abre la puerta a investigar diferentes métodos para direccionar las ondas superficiales *SAW*.

Este trabajo se realizó en colaboración con el laboratorio del profesor Stefan Maier, del Imperial College de Londres. La muestra fue diseñada en conjunto y fabricada por Yi Li. Las simulaciones mecánicas (utilizando COMSOL como se explica en la subsección 1.2.5) y ópticas las llevo a cabo Rodrigo Berte. Ambos pertenecientes al laboratorio del profesor Maier. Parte del contenido de este capítulo proviene de la publicación en estado de revisión (Berte et al. 2018).

5.1 Introducción

El manejo de las ondas acústicas de hipersonido en la nanoescala es una herramienta importante para el estudio y comprensión de las propiedades mecánicas de los sistemas, y para abrir puertas hacia nuevas aplicaciones. Como vimos en el capítulo anterior, las nanoantenas plasmónicas permiten generar y detectar hipersonido en forma localizada y sintonizable. El elemento que falta para aprovechar el potencial de estos nanoresonadores es entender y manipular como los fonones coherentes generados en los nanoresonadores pueden excitar ondas acústicas que viajen a través del medio circundante y el sustrato. La generación de hipersonido sobre un material es lograda en otros sistemas como por ejemplo usando un láser ultrarrápido directamente sobre cristales (Lejman et al. 2016), cristales nanoestructurados (Brookes et al. 2016; Bjornsson et al. 2015; Claudio Giannetti et al. 2009; Maznev and Wright 2009; Maznev and Every 2009), cavidades cristalinas basadas en dos grupos de multicapa (Legrand et al. 2013; Lanzillotti-Kimura et al. 2011), sobre films metálicos (Sugawara, Wright, and Matsuda 2003; Oliver B. Wright, Matsuda, and Sugawara 2005; Abbas et al. 2014), estructuras periódicas de nanoantenas plasmónicas (Graczykowski et al. 2012; C. Giannetti et al. 2007) o en forma eléctrica mediante transductores interdigitales (*IDT*) que utilizan litografía y materiales piezoeléctricos (De Lima et al. 2012; De Lima and Santos 2005; Fu et al. 2017). La información proveniente de la interacción acústica de nanoantenas con el sustrato nos permitiría resolver incógnitas como las que se plantearon en el capítulo anterior donde no era

posible discernir entre las distintas variables que afectan al nanoresonador, en este caso, la adherencia al sustrato, y como ésta afecta las frecuencias mecánicas (Yi et al. 2017; Chang et al. 2015) y cuanta participación tiene como mecanismo de pérdida (Yi et al. 2018; Chang et al. 2015).

Por este motivo en el presente capítulo desarrollamos una técnica para estudiar la transmisión de hipersonido a través de un sustrato de cuarzo, sobre el cual se depositan las nanoantenas.

La idea principal de la técnica desarrollada puede observarse en la Figura 5.1 (a), en donde se muestra esquemáticamente cómo se excita un nanoresonador con un pulso de *pump*, y se mide no sobre este mismo nanoresonador sino sobre otro cercano, utilizando un pulso de *probe* en una longitud de onda diferente. De esta forma se indagará si los fonones generados en un nanoresonador se transmiten al sustrato como hipersonido que viaja por éste hasta el segundo nanoresonador con el que se acopla y genera una señal detectable ópticamente por el *probe*.

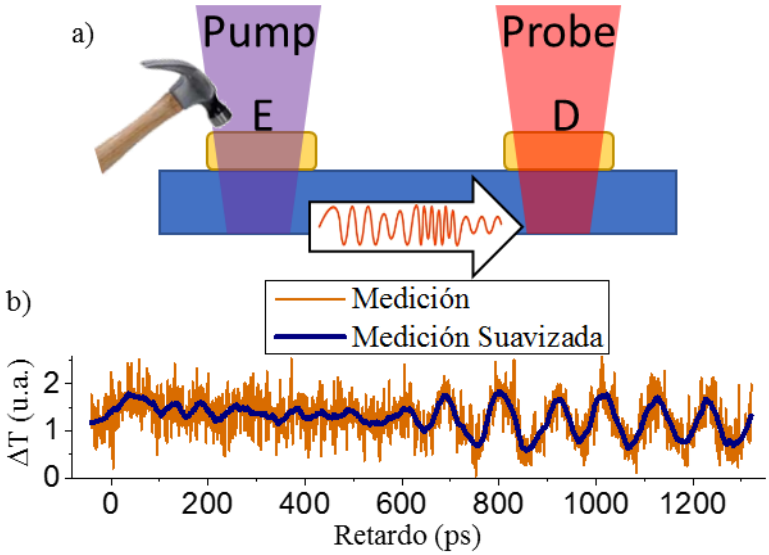

Figura 5.1: Experimento diferido, (a) esquema de la medición diferida en la cual las ondas mecánicas viajan a través del sustrato desde el nanoresonador emisor al nanoresonador detector, están iluminados con los haces *pump y probe* respectivamente. (b) Señal temporal observada en el nanoresonador detector (marrón) y luego de aplicar un suavizado (azul) para la reducción de ruido, que es posible debido a la alta densidad de puntos medios.

Esta idea fue puesta a prueba en la misma muestra litografiada que se utilizó en el capítulo anterior, y se lo llamará **experimento diferido**. Este tipo de mediciones donde *pump* y *probe* no están superpuestos ya fue realizado por ejemplo en nanohilos (Jean et al. 2014), sobre films metálicos (Sugawara, Wright, and Matsuda 2003; Oliver B. Wright, Matsuda, and Sugawara 2005; Abbas et al. 2014) o inclusive sobre caras opuestas de una muestra (Jean et al. 2016; Amziane et al. 2011) pero no sobre nanoresonadores separados. Las mediciones como las del capítulo anterior las mencionaremos como mediciones directas. Se eligieron dos nanobarras *naked* vecinas, es decir separadas por 2 μm y se posicionó el haz *pump* en una y el haz *probe* en la otra, se los llamara emisor y detector respectivamente. Luego de ajustar las variables para obtener la mejor relación señal ruido, entre las que se encuentran excitar con alta potencia el nanoresonador emisor y medir con alta resolución temporal para mejorar el límite de detección

local (simplemente mayor cantidad de mediciones para tener mejor estadística) y medir en varios pares de nanoresonadores, el experimento fue exitoso y pudo discernirse una señal. En la Figura 5.1 (b) puede observarse una de las señales encontradas. La amplitud de la señal está al mismo nivel que el ruido, lo que nos dice que se trata de un experimento desafiante. Se observa claramente una oscilación y que aparece con un cierto retardo respecto del cero, compatible con la idea que es una señal que debe recorrer una distancia antes de ser detectada.

Un problema importante a tener en cuenta en las mediciones *pump-probe* es respecto a limitar la potencia de excitación de *pump* para no ocasionar cambios ópticos en las nanoantenas que deterioren la amplitud de las señales que medimos, como se muestra en el capítulo anterior. Por esta razón es muy interesante el hecho que, en las mediciones diferidas se utilizan potencias (250 μW) de excitación de *pump* muy superiores a las del capítulo anterior (20 μW) y sin embargo no aparece el deterioro de las señales antes descripto. Esto se debe a que lo más fuertemente afectado en la nanoantena debido a la irradiación de *pump* era su capacidad de detección, pero en las mediciones diferidas la función de emisión y detección están separadas en dos nanoantenas distintas, y la que cumple la función de detectar no resulta irradiada por el *pump*. Esto vuelve al sistema estable para medir por periodos largos, que son los que se necesita para alcanzar la sensibilidad necesaria. En la nanoantena emisora, aunque se degrade su capacidad de detección, seguirá funcionando correctamente como generadora de hipersonido, con la salvedad del desvío en su frecuencia mecánica, pero que no ocurre siempre, y no suele ser mayor al 10%, es decir, es un efecto mucho menor al deterioro en detección.

5.2 Método y dispositivo experimental.

Para este trabajo se utilizó el dispositivo experimental *pump-probe* no degenerado de la Figura 5.2, que fue el mismo del capítulo anterior. Utiliza un láser Ti:Zafiro con longitud de onda de 800 nm y mediante un cristal no lineal se obtienen 400 nm. El retardo óptico es de 1300 ps máximo. Mediante un objetivo de microscopio de 0.6 NA se obtuvieron sobre la muestra spots *pump/probe* de aproximadamente 0.3/0.6 μm de radio ($1/e^2$) y potencias de 250 μW/ 20 μW.

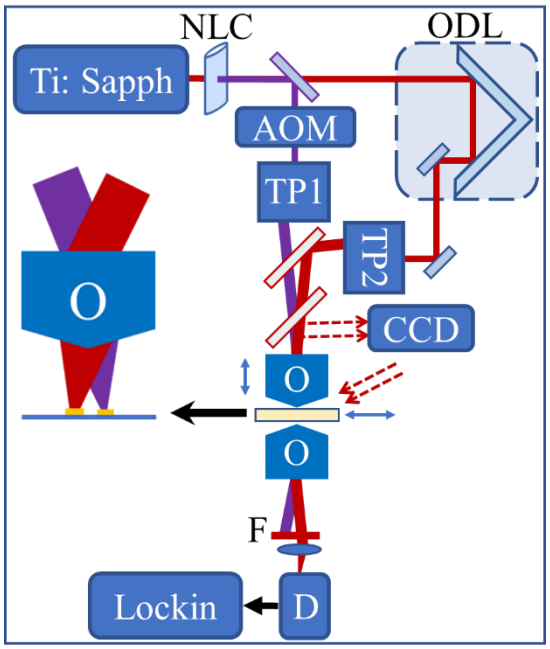

Figura 5.2: Esquema de dispositivo experimental *pump-probe* no degenerado para mediciones diferidas. NLC: cristal no lineal, ODL: línea de retardo óptico, AOM: modulador acusto-óptico, O: objetivo de microscopio, D: fotodetector, TP: Telescopios para ajustar tamaño y Posición de los focos, CCD: lente tubo y cámara, F: Filtro para eliminar *pump*.

Al ser las mediciones diferidas de muy baja amplitud, al mismo nivel del ruido, las mediciones se realizaron con alta resolución temporal para tener gran densidad de datos y así poder aplicar un suavizado agresivo que permita detectar variaciones locales muy pequeñas. Como consecuencias las mediciones se vuelven largas en el tiempo llegando a los 15 minutos por cada traza temporal.

Las mediciones diferidas presentan una alta variabilidad de amplitud entre diferentes pares de nanoresonadores iguales, esto se debe probablemente a la variación de la adherencia de los nanoresonadores, que en las mediciones diferidas aparece por partida doble, y se le agrega la variabilidad en la sensibilidad óptica del receptor y a diferencias de alineación. Por estas razones suponemos que la amplitud de la señal siempre es menor o igual a un valor óptimo.

Un asunto que aparece en las mediciones diferidas es la aparición residual de señal directa, es decir, debido a excitación y detección en una misma antena. Este tipo de señales son fácilmente detectables cuando aparecen, ya que inician en tiempo cero y se distinguen de las que tienen retardo. Estas señales en su mayoría son pequeñas, pero como las señales diferidas también lo son, pueden perjudicar la medición. Luego de realizar distintas pruebas se encontró que, en su mayoría, la señal residual detectada se debía al spot del *probe*, que alcanzaba a al nanoresonador emisor muy débilmente. Como resultado lo que se observaba era la señal directa del nanoresonador emisor. Esta señal residual desaparece a medida que los nanoresonadores se alejan, y es usual que haciendo ajustes ínfimos en la posición del *probe*, la señal residual desaparezca o se vuelva despreciable.

Un método interesante que puede aplicarse en algunos casos para eliminar la señal residual directa es usar la polarización del *probe*, y consiste usar una polarización de *probe*

alineada con la resonancia plasmónica de la nanoantena receptora, pero que a su vez sea perpendicular a la resonancia plasmónica de la nanoantena emisora. De esta forma no se obtendrá ninguna señal proveniente del emisor.

En el experimento diferido era necesario ubicar los focos de *pump* y *probe* en forma independiente, simple y rápida. Para ello se modificaron los telescopios de *pump* y *probe* de forma tal de desacoplar movimientos y lograr que con un solo espejo se posicione el foco en la muestra sin desalinear el haz de la entrada del objetivo. Esto se logró ubicando un espejo en el foco fuente del sistema óptico y la entrada del objetivo resulte en el foco imagen. Finalmente, los telescopios de la Figura 5.2 (TP) cumplen la doble función de agrandar el haz y de posicionarlo.

5.3 Muestra para mediciones diferidas

Para estudiar la transmisión de hipersonido mediante las mediciones diferidas, se fabricó una muestra específica para este fin, con distintas nanoantenas plasmónicas de oro, usadas como nanoresonadores, sobre un sustrato de cuarzo. El método de fabricación fue el mismo que el usado en el capítulo anterior, pero con un solo paso de litografía.

Como se observa en la Figura 5.3 la muestra se diseñó en base a cuatro parámetros que se pensaron relevantes. El primero es la distancia entre nanoresonadores emisor y detector. Se utilizaron cinco distancias entre nanoresonadores: 1 μm, 1.5 μm, 2 μm, 2.5 μm y 3 μm. El segundo parámetro es el tipo de nanoresonador, se eligieron dos: nanobarras y nanodiscos. Luego, como las nanobarras pueden tener diferentes orientaciones, se eligieron nueve combinaciones de pares de nanoresonadores para analizar los acoples de las ondas mecánicas en los distintos pares. En la Figura 5.3 (c) pueden observarse las configuraciones con las nanobarras en orientación horizontal o vertical, y como emisor o detector, combinado con los nanodiscos. Por último, el ultimo parámetro fue el del tamaño de los nanoresonadores, se eligieron 3 grupos de tamaños distintos: 100 nm, 120 nm y 140 nm; en este trabajo solo se utilizó el grupo de 120 nm (para los nanodiscos, esta dimensión es el diámetro, y para las nanobarras, es el largo). El ancho de las nanobarras fue elegido para que como nanoantenas plasmónicas sus resonancias estén alrededor de 800 nm que es la longitud de onda del láser de *probe*. Los anchos fueron 40 nm, 50 nm y 60 nm respectivamente. La altura en todos los casos es 35 nm. Cabe destacar que la nanobarra de 140 nm de largo es igual a la utilizada en el capítulo anterior.

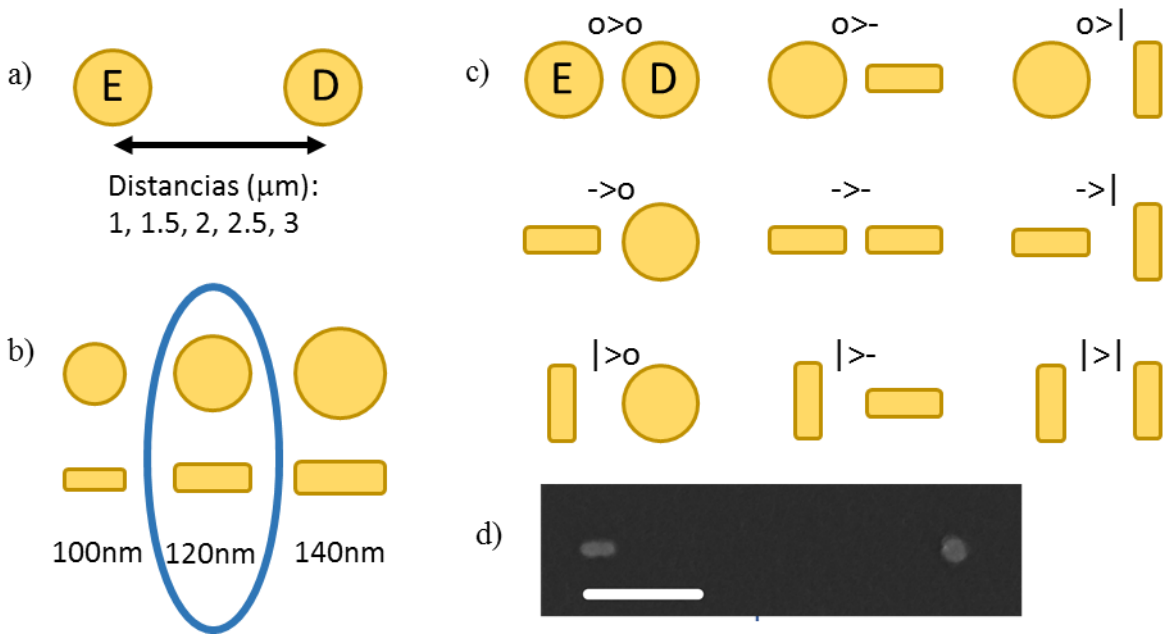

Figura 5.3: Esquema de la muestra para mediciones diferidas, (a) 5 distancias de separación distintas entre nanoresonadores: 1 µm, 1.5 µm, 2 µm, 2.5 µm y 3 µm; (b) 3 grupos de tamaños de nanoresonadores: 100 nm, 120 nm, 140 nm, (en este trabajo se utilizó solo el de 120 nm); (c) 9 configuraciones de nanoresonadores emisor y fuente, sobre cada configuración se escribe la nomenclatura usada; (d) imagen SEM de una de las configuraciones, la barra de escala es de 500nm.

Dentro de lo posible se utilizó una sola vez cada par emisor receptor ya que como se comentó antes, la medición provoca una lenta degradación del emisor.

Antes de realizar las mediciones diferidas se realizaron una serie de mediciones directas sobre las nanobarras y nanodiscos de los tamaños 120 nm y 140 nm. En la Tabla 5.1 se compararon los valores de frecuencia experimentales con los simulados y se encontró que los valores experimentales son del orden de 10% mayores a los simulados.

Desviación >10%	**Barra 140nm**	**Disco 140nm**	**Barra 120nm**	**Disco 120nm**
Simulado (GHz)	8.3	10.5	9.5	12
Experimental (GHz)	9.2	12.1	10.4	13.5
Desviación	11%	15%	9%	13%

Tabla 5.1: Tabla comparativa entre frecuencias experimentales y simuladas de nanodiscos y nanobarras individuales, en los tamaños 120 nm y 140 nm. En la última fila se calcula la desviación, observando que los valores experimentales presentan una frecuencia mayor a la simulada del orden del 10%. Las incertezas en los valores experimentales son del 3% aprox.

En el capítulo anterior se realizó esta comparación para barras de 140 nm y no apareció esta discrepancia. Suponemos que hubo algún desvío en la fabricación de la muestra, pero no se llegó a confirmar de que tipo fue. En base a algunas observaciones del modo *breathing-like* de las nanobarras de 140 nm, que no presentan desvíos en la frecuencia, pero si una mayor amplitud relativa al modo extensional, se tiene la hipótesis que la muestra pueda tener una

altura de oro menor a la esperada, o tal vez alguna desviación de la capa de cromo usada para lograr la adherencia al sustrato. Esta hipótesis todavía no pudo ser confirmada. Sin embargo, esta muestra no presenta mayores inconvenientes. A continuación, cuando se comparen valores de frecuencia experimentales con los simulados se tendrá en cuenta la desviación del 10% aproximadamente.

5.4 Estudio de tiempo de arribo en función de la distancia

Se realizaron medidas diferidas para los nanoresonadores de 120 nm de tamaño, alejados 1 µm, 1.5 µm, 2 µm y 3 µm. Las configuraciones de nanoresonadores usados para estas mediciones fueron varias, pero para la distancia menor (1 µm) la señal residual era muy grande volviéndolas poco útiles. Ya que el estudio en distancia requiere de la mayor diferencia de ella para un mejor estudio del tema se utilizó solo las configuraciones que pudiesen medirse sin señal residual incluso a 1 µm. Para lograrlo se usó la idea de desacople de nanoantenas por polarización del haz que fue mencionado en la descripción del dispositivo experimental en este capítulo. Esta idea podía aplicarse a las configuraciones (->|), (|>-), (->o) y (|>o), es decir, que el emisor tenga una polarización de resonancia plasmónica perpendicular a la del detector.

En la Figura 5.4 (a) y (b) se presentan las mediciones de (->|) y (->o), que en esta ocasión se obtuvieron con mejor señal. Se observa como para cada distancia puede distinguirse un tiempo de arribo de la señal que se retrasa a medida que aumenta la distancia entre nanoresonadores. Esta información es de gran importancia ya que confirma la suposición de que hay transmisión de hipersonido a través del sustrato y con un tiempo de arribo que depende de la distancia a recorrer.

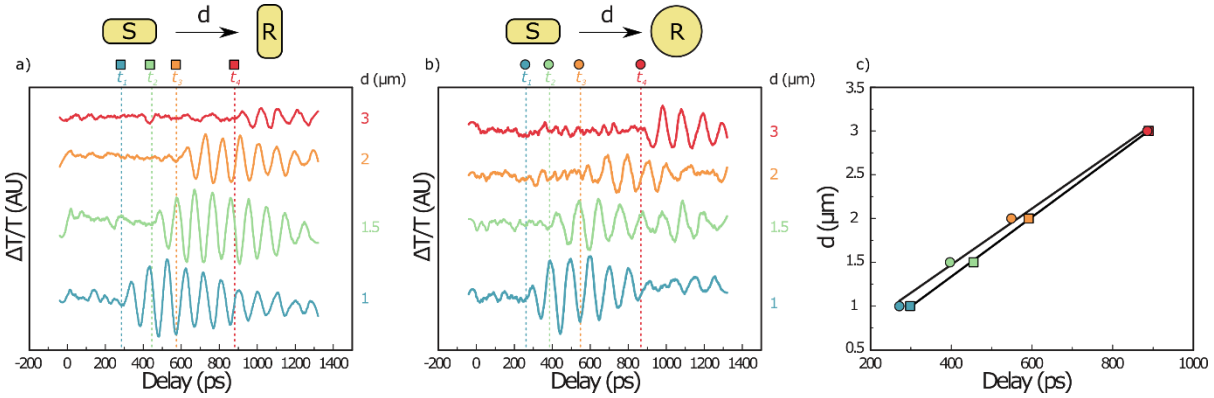

Figura 5.4: Señales temporales experimentales de las configuraciones (a) (->|) y (b) (->o) para los nanoresonadores de 120 nm de tamaño, y distancias de 1 µm, 1.5 µm, 2 µm y 3 µm; En línea de trazos están marcados los tiempos de arribo de cada una. (c) grafico de distancia recorrida en función del tiempo de arribo para las 4 distancias y las 2 configuraciones con los correspondientes ajustes lineales.

Se extrajeron los tiempos de arribo de ambas configuraciones y se los graficó en la Figura 5.4 (c). Se realizo un ajuste lineal de los datos observando una excelente linealidad con pendientes de 3400±5 m/s y 3210±14 m/s para (->|) y (->o) respectivamente, siendo estos valores la velocidad del hipersonido en el sustrato. Como las distancias fueron tomadas de centro a centro de los nanoresonadores, las diferencias de velocidad pueden deberse a las pequeñas diferencias de distancias debido a las diferentes configuraciones, e incluso a diferencias en como cada nanoresonador se acopla con la onda mecánica. Para analizar la

velocidad, teniendo en cuenta estas observaciones, se utilizó el promedio con la desviación estándar entre ambas como incerteza: 3300±130m/s.

Cuarzo			
Onda Volumétrica		Onda Superficial	Experimental
Longitudinal (c_L)	Transversal (c_T)	Rayleigh/Love (c_S)	
5900 m/s	3764 m/s	3411 m/s	3300 ±130 m/s

Tabla 5.2: Tabla comparativa de velocidades de propagación de tres tipos de onda en cuarzo y el valor experimental encontrado en el experimento diferido. Los valores c_L y c_T fueron extraídos de (Haynes 2014), y c_S fue calculado con la formula $c_S/c_T = (0.87 + 1.12\nu)/(1 + \nu)$ (Viktorov 1967) con $\nu = 0.17$. No se tiene en cuenta la variación con la frecuencia.

En la Tabla 5.2 se compara el valor medido con las velocidades de las distintas ondas mecánicas que pueden propagarse en cuarzo. La primera conclusión que se extrajo es que no se trata de ondas mecánicas longitudinales ya que difieren en casi un factor 2. También puede discernirse que se trata de ondas acústicas superficiales, es decir, estamos en presencia de *SAW*s (por su denominación en inglés: *surface acoustic waves*). Las *SAW*s , a diferencia de las ondas volumétricas decaen menos con la distancia, específicamente de la forma $\propto \frac{1}{\sqrt{d}}$ donde d es la distancia, esto es en el caso de ondas circulares. Este comportamiento permite entender por qué fue posible detectar la señal inclusive a 3 μm de distancia siendo las señales diferidas de muy baja amplitud, comparables con el ruido. Inclusive se puede observar en la Figura 5.4 (b), la amplitud de la señal de 3 μm es comparable al resto.

5.5 Simulaciones para sistema diferido

Las simulaciones mecánicas se realizaron mediante elementos finitos usando COMSOL (subsección 1.2.5). Para poder simular los sistemas diferidos se debe incluir una porción suficientemente grande de sustrato que incluya al nanoresonador emisor y detector. También el tamaño debe ser tal que los bordes estén suficientemente lejos. Como las simulaciones contienen ondas, la malla no puede tener grandes variaciones de tamaño, ni diferencias con el paso temporal (deben ser refinadas conjuntamente). Todas estas necesidades hacen de la simulación del sistema diferido extremadamente pesado y dificultoso de realizarse completo, debiendo abordarse diferentes estrategias para obtener alguna información. Las estrategias incluyen simular solo el emisor y una parte del sustrato, incorporar bordes cercanos, pero con condiciones de contorno absorbentes, aprovechar simetrías para reducir el sistema, utilizar el dominio de las frecuencias y cuando se puede usar simulaciones 2D. A medida que se prueban sistemas con convergencia más dificultosa es bueno tener algún resultado para comparar y controlar.

En este caso se comenzó como control un sistema 2D, y el único caso que era compatible era el de un nanoresonador tipo disco usado como emisor, ya que por simetría de revolución se lo puede representar en un plano, facilitando la convergencia por el tamaño reducido del sistema. En la Figura 5.5 (a) puede observarse la simulación 2D del disco con una porción de

sustrato de 1 μm en forma de esfera y realizado en el dominio del tiempo. En esta simulación se ven indicios de ondas superficiales. En la Figura 5.5 (b) se observa una simulación nuevamente 2D, pero en el dominio de las frecuencias, para un valor de frecuencia igual a al modo principal del disco. Aquí se observa con mayor claridad que en el caso anterior la existencia de las ondas superficiales. Estos resultados están en acuerdo con los observados en la sección anterior.

Las simulaciones en el dominio de frecuencias son más livianas ya que solo convergen a modos estacionarios, como contrapartida no se obtiene la respuesta temporal, y puede no representar todo lo que ocurre en la medición ya que ésta es en el dominio temporal.

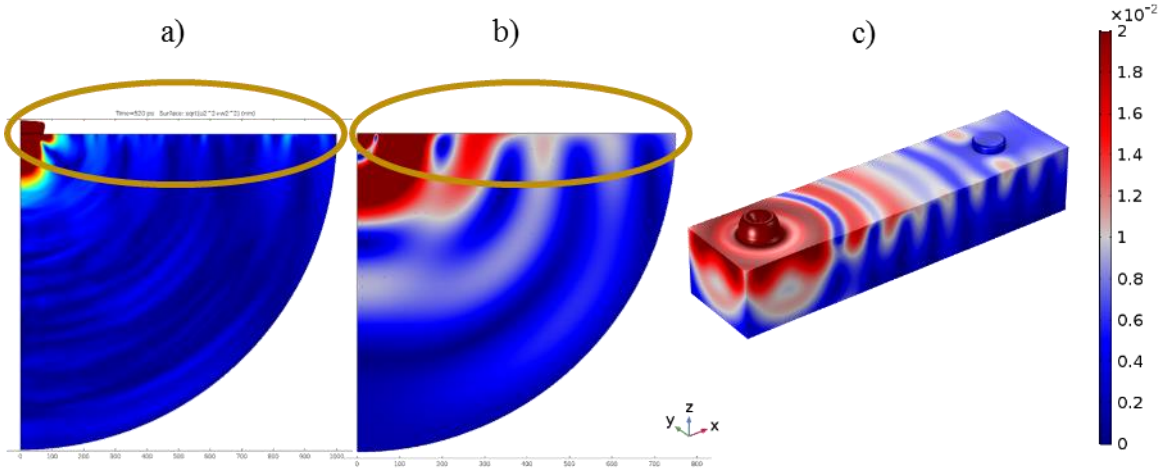

Figura 5.5: Distintos tipos de simulaciones del sistema diferido. (a) Simulación 2D en dominio temporal de un disco utilizando simetría de revolución, con un sustrato tipo media esfera de 1 μm de radio, se señalas las *SAW*s. (b) Simulación 2D en dominio de frecuencias, de un disco (se quitó de la imagen) utilizando simetría de revolución, con un sustrato tipo media esfera de 0.8 μm de radio, se señalas las *SAW*s. (c) Simulación 3D en dominio de frecuencias, con emisor y detector, sustrato reducido inferior y lateralmente con condiciones absorbentes. En los casos (b) y (c) la frecuencia visualizada es la principal del emisor.

Para poder simular el sistema diferido completo, o el caso de las barras, es necesario realizar las simulaciones 3D. En base a lo observado en las simulaciones anteriores y los resultados experimentales es razonable pensar que las ondas que determinaran las mediciones del sistema diferido son superficiales (*SAW*s) y por ende podría quitarse una gran porción inferior del sustrato y reemplazarlo por condiciones absorbentes. Como todavía sigue siendo demasiado grande el sustrato para lograr una buena convergencia se hizo un recorte más agresivo al sustrato, dejando solo la sección de superficie en la dirección entre el emisor y el detector. Esta simulación más acotada puede observarse en la Figura 5.5 (c) para el caso (o>o), en el dominio de las frecuencias y pueden observarse con claridad las ondas mecánicas.

A estos 3 tipos de simulaciones también se le sumaron simulaciones 3D con solo emisor y en 1/8 de esfera, pero para que converja se usó una dimensión muy acotada de radio. Todas estas simulaciones fueron verificadas respecto a la más confiable, que es la 2D comparando en algunos casos la energía recibida en los contornos del sustrato a nivel superficial en función de la frecuencia o en otros, comparando el desplazamiento mecánico en el sustrato para algún corte.

5.6 Tipo de onda mecánica y decaimiento

En la Figura 5.6 (a) se muestran simulaciones 3D en el dominio de la frecuencia, solo con emisor y dominio reducido de sustrato, para el caso de un disco y una barra. En ambos se muestra un corte lateral, en donde el color indica cantidad neta de desplazamiento y las flechas indican amplitud y dirección de desplazamiento. En estas imágenes puede observarse un movimiento circular de los elementos materiales del sustrato confirmando que se tratan de ondas de Rayleigh, tanto para el disco como para la barra. Esta se puede describir como una oscilación en la dirección perpendicular a la superficie, acompañado por un vaivén en la dirección de desplazamiento, haciendo que no sean ni totalmente transversales ni longitudinales. En el caso de la barra podría haber también algún otro tipo de onda superficial pero no llegó a estudiarse.

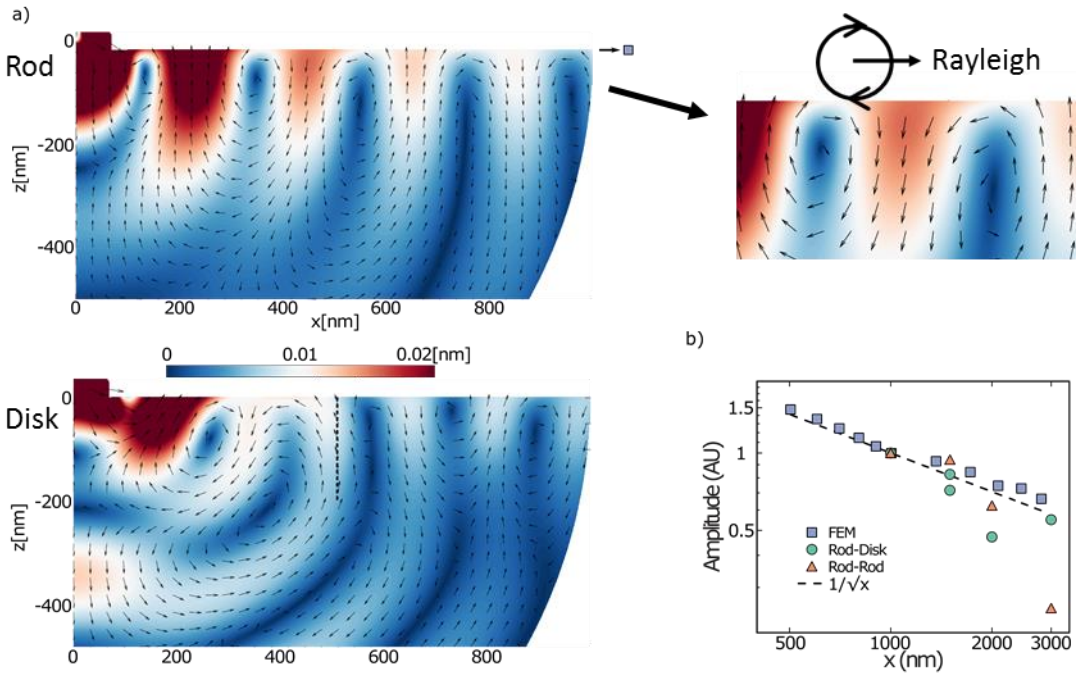

Figura 5.6: Tipo de onda mecánica. (a) Corte lateral de simulaciones 3D en el dominio de la frecuencia, solo con emisor y dominio reducido de sustrato, para un disco y una barra. El color indica cantidad neta de desplazamiento y las flechas indican amplitud y dirección de desplazamiento. Pueden reconocerse ondas de Rayleigh. (b) Grafico de la amplitud en función de la distancia (en escala logarítmica) para valores simulados y experimentales junto a la función $\frac{1}{\sqrt{d}}$.

Para analizar el decaimiento de la amplitud de la onda, se extrajo la amplitud superficial en la simulación, para diferentes distancias, y se las graficó en la Figura 5.6 (b) junto a los valores pico a pico de las mediciones de la Figura 5.4 (a y b), normalizados en la distancia de 1 μm. Junto con los valores de amplitud simulados y experimentales se graficó la función $\frac{1}{\sqrt{d}}$, y puede observarse que hay un muy buen acuerdo, como era de esperar para ondas superficiales. Las amplitudes experimentales presentan una gran variabilidad como se explicó en la sección del dispositivo experimental, pero aun así se puede observar que es compatible con el decaimiento esperado.

5.7 Diferentes configuraciones diferidas y composición espectral

Se realizaron mediciones diferidas de las nueve configuraciones distintas que se diseñaron en la muestra donde se combinan nanodiscos y nanobarras, en sus dos orientaciones, como emisor o detector. En la Figura 5.7 puede observarse un ejemplo de señal temporal para cada una de las nueve configuraciones. Se obtuvieron señales en todas las configuraciones, pudiendo asegurar que hubo acople distinto de cero en todos los casos, a través de *SAW* en sustrato, y que al menos una parte de las vibraciones que llegaron al detector tuvieron acople con su plasmón óptico en forma que pudo ser detectada por el dispositivo.

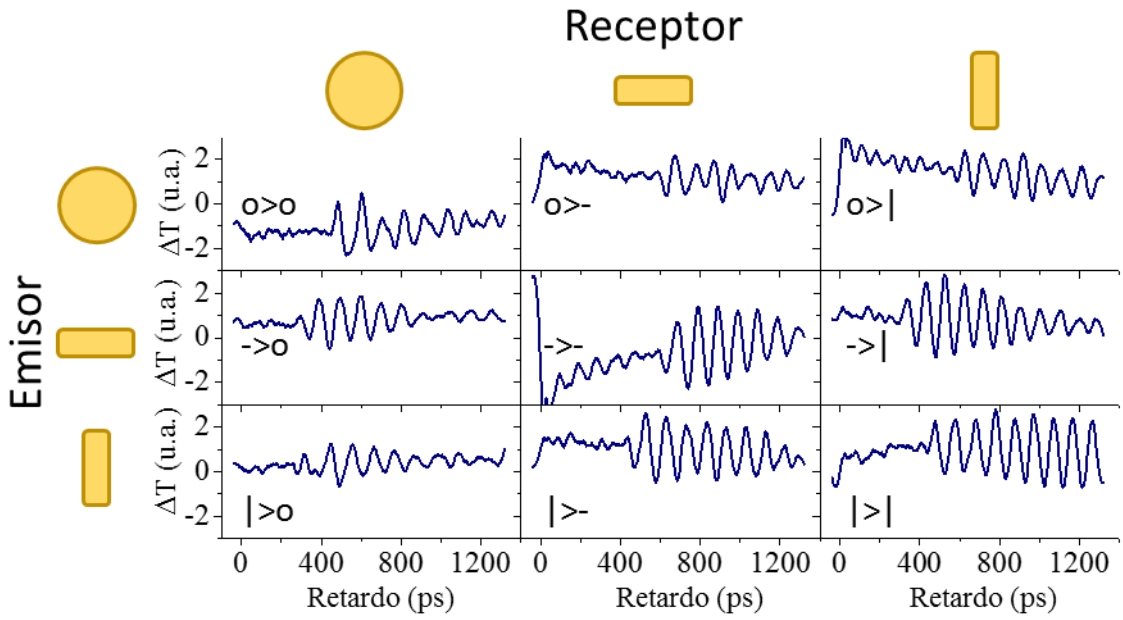

Figura 5.7: Ejemplo de señales temporales diferidas que fueron medidas en cada una de las nueve configuraciones de emisores y receptores de la muestra. En cada caso se incluye la nomenclatura elegida para distinguir cada configuración. Las señales presentadas fueron seleccionadas según su amplitud de entre mediciones de diferentes distancias e inclusive entre algunas configuraciones idénticas repetidas en la muestra. A todas las señales se les aplicó un suavizado.

Las amplitudes parecen ser mayores en las configuraciones con solo nanobarras, pero no pueden hacerse mayores aseveraciones ya que, como se comentó antes, hay gran variabilidad en la amplitud entre pares de nanoresonadores iguales. En la Figura 5.7 se seleccionaron las señales de mayor amplitud de entre arreglos con distintas distancias e inclusive arreglos idénticos que poseía la muestra, pero aun así no era en número suficiente como para obtener una estadística razonable en amplitud.

A diferencia de la amplitud, la frecuencia si fue posible caracterizarla. Para ello se utilizaron como herramientas de análisis el método *Linear Prediction* y espectrogramas basados en el método *MUSIC*, ambos son métodos paramétricos (subsección 2.4). Los valores de frecuencia extraídos de cada señal se realizaron con el *Linear Prediction* utilizando como tiempo de origen en tiempo de arribo observado y se confirmaban con el espectrograma para obtener mayor confianza ya que no se conocía la naturaleza de la señal, es decir, cuantas frecuencias contenía y cuál era el tiempo de llegada de cada una, ya que las *SAW* son dispersivas en el sustrato. El método se explica en el capítulo de la técnica experimental.

Para cada arreglo se extrajeron hasta tres frecuencias distintas. Se promediaron los valores obtenidos de diferentes configuraciones idénticas (arreglos repetidos y diferentes distancias), separando en grupo de hasta tres frecuencias bien diferenciadas. En la Figura 5.8 se presentan los resultados de frecuencias obtenidos donde en el eje horizontal están las diferentes configuraciones y el color en escala de grises de cada punto con su incerteza corresponde a su amplitud relativa respecto de las otras frecuencias de una misma señal (finalmente también promediado). En la figura también se agrega en forma de líneas horizontales los valores experimentales promedio de frecuencia obtenidos de las mediciones directas en nanobarras y nanodiscos, siempre de 120 nm de tamaño.

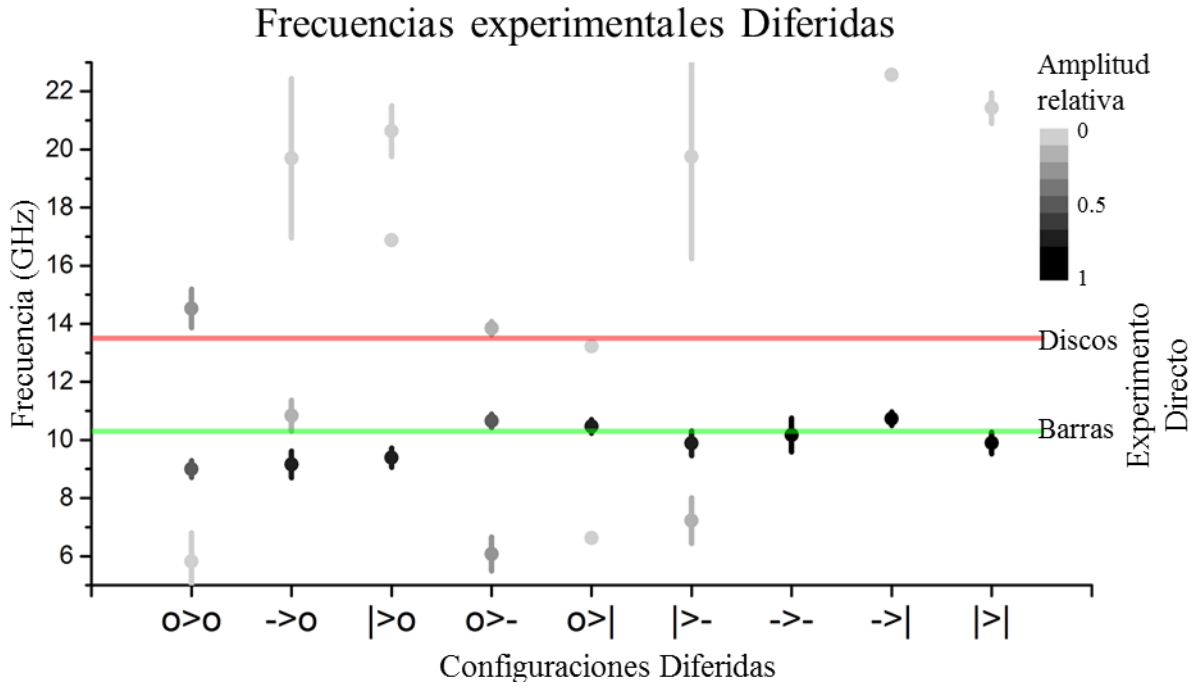

Figura 5.8: Frecuencias experimentales de mediciones diferidas para las nueve configuraciones distintas de pares de nanoresonadores. Para cada configuración se graficó el promedio de hasta tres grupos de frecuencias bien diferenciadas, con su promedio y desviación estándar. En escala de grises se visualizan las amplitudes relativas de cada frecuencia respecto de una misma señal. Como elemento de referencia la frecuencia promedio en la medición directa para nanobarras y nanodiscos se visualiza como líneas horizontales.

Para las frecuencias de menor amplitud los resultados son menos confiables pudiendo ocurrir que alguna frecuencia presente no sea detectada correctamente por el análisis. En algunos casos existe la ambivalencia en el análisis sobre situaciones de señales de corta duración que pueden surgir en el análisis como una única frecuencia con mucho decaimiento o como dos frecuencias muy cercanas con menor decaimiento que interfieren. Para distinguir estas situaciones se necesitaría mayor dominio temporal de la señal.

La primera conclusión importante que se extrajo de la Figura 5.8 es que las configuraciones que poseen un disco como receptor tienen una frecuencia diferida predominante distinta que la frecuencia directa propia del disco, inclusive en la configuración formada solo por dos discos. En las cuatro configuraciones formadas solo por nanobarras la frecuencia predominante efectivamente es la propia de la nanobarra en directa, algo que era esperable como razonamiento más simplificado ya que emisor y receptor tienen esa misma frecuencia natural.

Los tres casos con nanodiscos como receptores, donde la frecuencia predominante es lejana a la propia del nanodisco, y a la vez, es suficientemente menor a la de las nanobarras como para poder discernirlas permite pensar en un modo vibracional "silencioso" en el nanodisco que no es excitado ópticamente por la expansión térmica que es simétrica, pero si lo es por el arribo una *SAW* que le llega desde una única dirección que difícilmente sea una excitación simétrica. Esto sucedió inclusive en el caso más extremo donde los nanodiscos se excitaron con nanobarras y se esperaría una fuerte presencia de la frecuencia propia de nanobarra, pero se obtiene la misma frecuencia predominante que en el caso (o>o), confirmando que podría ser un modo del disco. Solo en el caso (->o) se observó la frecuencia propia de la nanobarra, pero como un modo de menor amplitud.

En los casos (o>-) y (o>|) donde se emitía con nanodisco y se recibía con nanobarra se observaron las dos frecuencias propias, pero la dominante es la de nanobarra dando ya como regla que la dominante está relacionada con el nanoresonador receptor.

Observando frecuencias de menor amplitud pudo verse que en los casos donde hubo un nanodisco como emisor apareció una baja frecuencia, del orden de 6 GHz que como veremos, también es propia del nanodisco en directa. También en esas configuraciones apareció la frecuencia propia del nanodisco, aunque en el caso (o>o) es levemente superior. Para los casos donde se emitió con nanobarra pudo observarse que, excepto en un caso, apareció siempre un modo de alta frecuencia, de entre 17 GHz y 22 GHz que es propio de la nanobarra en medición directa.

Todas estas observaciones pueden resumirse en que las mediciones diferidas tienen una frecuencia predominante que es propia del receptor, y luego tienen frecuencias de menor amplitud relacionadas con las frecuencias propias del emisor. Estas conclusiones permiten pensar en un modelo simplificado donde se tiene un oscilador armónico a la frecuencia del receptor y es forzado por un paquete de frecuencias provenientes del emisor. Este paquete de frecuencias inclusive podría contener algo similar a un escalón o delta dado que se mide en el transitorio y siempre aparece como frecuencia dominante la propia del receptor, aunque esto sea probablemente una sobre simplificación. Hay que recordar que las *SAW* en el sustrato son dispersivas complicando la interpretación.

Para la configuración (o>o) se contó con la simulación diferida. Esta fue en el dominio de las frecuencias, en 3D sobre un sustrato mínimo que contuviese emisor y detector, con bordes absorbentes. En la Figura 5.9 (b) puede observarse los resultados de la simulación diferida, en ella se observan tres curvas y representan el desplazamiento total del receptor en las direcciones Y, X y Z, siendo Z la dirección perpendicular del sustrato, X la dirección que une emisor y detector e Y la dirección perpendicular a esta. Estas magnitudes son indicadores que pueden extraerse de la simulación, no siendo los ideales, pero si los más confiables por el momento. Esto quiere decir que un pico se observe en la simulación no necesariamente será encontrado en las mediciones ni tampoco tienen por qué respetarse las relaciones de amplitud (como se comentó en el capítulo anterior y en el capítulo de introducción). En la figura se agregaron los valores de frecuencia experimental para esta configuración, extraídos de la figura anterior, donde tenemos tres frecuencias promedio, con sus desviaciones estándar y la amplitud en escala de grises, en este caso los valores están en el eje horizontal a diferencia de la figura anterior, y se agregaron líneas horizontales para una mejor visualización.

Para las frecuencias más bajas en el desplazamiento X y Z, de entre 4 GHz y 6 GHz están relacionados a desplazamientos mayoritariamente rígidos del nanodisco de amplitud muy superior al resto de los desplazamientos, pero que no implican variaciones de igual magnitud en la respuesta óptica ya que como se explicó, la variación del plasmón se da cuando hay cambios en la forma del nanoresonador y no es de esperar que ocurran con movimientos rígidos.

En la Figura 5.9 (b) se puede observar que las tres frecuencias experimentales tienen una alta correlación con tres picos simulados, y si se tiene en cuenta una corrección a la baja en las frecuencias experimentales del orden del 10% debido a la fabricación en particular de la muestra usada (como se comentó anteriormente) se observa una buena coincidencia de las tres frecuencias mayoritarias y por ende se gana gran confianza en el sistema y su modelado.

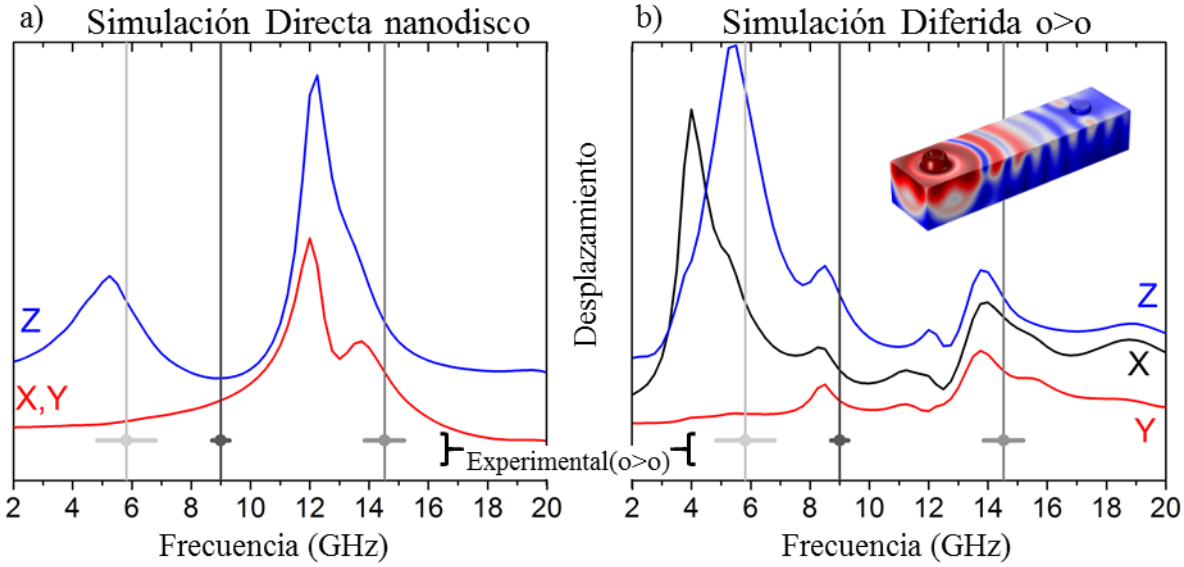

Figura 5.9: Simulaciones de nanodiscos: (b) diferida de la configuración con ambos nanodiscos (o>o), y (a) simulación directa de un nanodisco. En ambas figuras se agrega las frecuencias experimentales diferidas de (o>o) con su incerteza, una amplitud en escala de grises de la figura anterior y líneas horizontales para su mejor visualización. La simulación diferida (b) fue en el dominio de las frecuencias, en 3D sobre un sustrato mínimo que contuviese emisor y detector, con bordes absorbentes, como puede observarse en la sub-figura. Las curvas representan el desplazamiento total del nanodisco receptor en las direcciones Y, X y Z, siendo Z la dirección perpendicular del sustrato, X la dirección que une emisor y detector e Y la dirección perpendicular a esta. En la simulación directa X e Y son simétricas.

En la Figura 5.9 (a) se presenta una comparación con la simulación, pero a diferencia de lo anterior, para el caso directo, es decir, el espectro propio simulado para una nanobarra. Se puede observar que hay correlación entre la frecuencia más baja y la más alta respecto a los valores experimentales diferidos, aunque para el valor más alto es más difícil por la dificultad de tener una doble resonancia muy cercana, muy difícil de diferenciar en los experimentos. El punto importante es que, en la zona de la frecuencia experimental predominante, no hay picos en el espectro simulado, reforzando la idea de un modo de oscilación "silencioso" para el nanodisco excitado ópticamente pero que se muestra para la simulación diferida.

En este caso se logró excitar de forma novedosa los fonones coherentes de nanoresonadores localizados usando *SAW*s y permitió encontrar modos de oscilación que antes no eran observados por la excitación óptica. Estas *SAW*s fueron generadas por nanoresonadores

plasmónicos, que, a su vez, al haber distintos tipos, permiten obtener una variedad de *SAW*s ya sea en frecuencia, o en el futuro también espacialmente.

5.8 Conclusiones y perspectivas

Se lograron detectar ondas de hipersonido que viajan entre nanoresonadores cercanos, a distancias mayores a un orden de magnitud de la dimensión del nanoresonador, confirmando que hay transferencia mecánica desde los fonones coherentes en un nanoresonador hacia ondas de hipersonido en el sustrato. Se encontró que estas ondas de hipersonido eran *SAW*, es decir, ondas acústicas que viajan por la superficie del sustrato, encontrando su velocidad de propagación y al menos uno de los tipos de onda que la componen, que es de Rayleigh. Se analizó su composición espectral obteniendo las primeras conclusiones al respecto y constatando que las simulaciones del sistema diferido son una herramienta válida para su análisis. Finalmente se logró una forma novedosa de excitar fonones en nanoresonadores localizados utilizando *SAW*s a su vez generados por otro nanoresonador plasmónico, abriendo la puerta a la generación selectiva tanto en frecuencia como en espacialidad.

Estos resultados son un avance importante en la comprensión y futura utilización de la transmisión de hipersonido en la nanoescala como instrumento de detección y caracterización de características mecánicas.

Como perspectivas de la utilización de esta técnica se presentan 2 experimentos. En la Figura 5.10 (a) se observa un esquema de la utilización de experimentos diferidos para caracterizar la adhesión de algún nanoresonador a estudiar, permitiendo medir como esta se relaciona con las otras variables obtenidas del nanoresonador y así comprender mejor, por ejemplo, los mecanismos de decaimiento que son de difícil discernimiento. Otro sistema interesante, como se esquematiza en la Figura 5.10 (b) es lograr direccionalidad en la generación de *SAW*s, ya sea por agrupaciones de nanoresonadores emisores o por obtener estructuración del sustrato.

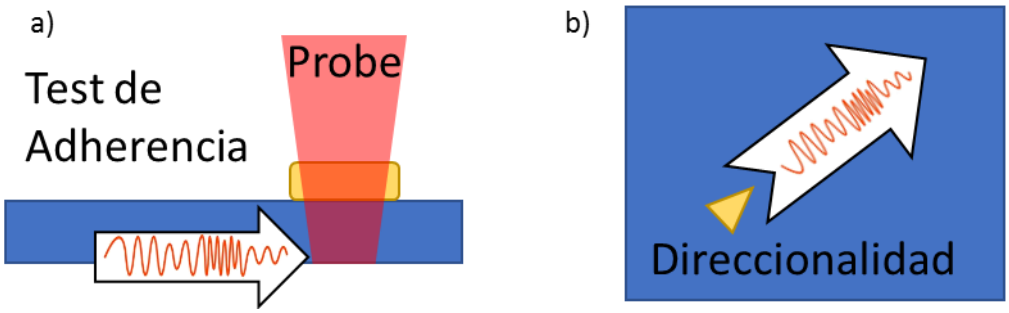

Figura 5.10: Esquemas de posibles trabajos que podrían realizarse en base al experimento diferido. (a) Utilización de *SAW* para testear adherencia de un nanoresonador. (b) Lograr *SAW*s direccionales a partir de conjunto de nanoresonadores o de sustratos estructurados.

El próximo paso será repetir mediciones en otra muestra con las dimensiones más confiables para lograr una mejor comparación con las simulaciones y luego realizar el experimento diferido entre nanoresonadores de distintas frecuencias para discernir con más profundidad entre la composición espectral del emisor y el del receptor.

Conclusiones y perspectivas

En esta tesis se logró investigar mediante la técnica *pump-probe* distintos aspectos de la generación y detección de hipersonido utilizando nanoantenas plasmónicas tanto de fabricación mediante química húmeda como por litografía de electrones. Entre estos aspectos se encuentran el estudio de alteraciones en *nanorods* debido al calentamiento producido por pulsos laser, el uso de *nanorods* para medir propiedades mecánicas en polímeros, la sintonización de nanobarras utilizando parches de sílice de diversa forma y posición y finalmente la detección de transmisión de hipersonido producido por nanoantenas plasmónicas a través de un sustrato utilizando una novedosa técnica resuelta en el tiempo.

En el caso de los *nanorods* de oro (*GNR*) fabricados químicamente se demostró que pueden ser utilizados para el monitoreo del *reshaping* fototérmico producido por irradiación laser, mediante la medición de su frecuencia de oscilación extensional. El experimento *pump-probe* a dos colores y las simulaciones numéricas en *GNR* individuales concuerdan de manera excelente para mostrar que en el caso de los *nanorods* rodeados por aire, hay un incremento de la frecuencia del modo extensional debido al *reshaping* fototérmico producido por la difusión de átomos en la superficie. Como este fenómeno sucede incluso con baja potencia de irradiación y para tiempos de medición habituales, el efecto de *reshaping* debe considerarse importante y mantenerse controlado en cualquier experimento con nanoantenas plasmónicas. También hemos realizado experimentos con *GNRs* cubiertos con PMMA, obteniendo una reducción en el tiempo de difusión térmica hacia el entorno, pero que resultó ser insuficiente para evitar cambios mecánicos en el sistema durante la medición. Finalmente hemos demostrado que al medir las frecuencias de *GNR* individuales podemos obtener propiedades mecánicas de los polímeros que los cubren en el rango de GHz. En particular, estudiamos la frecuencia del modo extensional de los *GNR* que permiten extraer el *shear modulus* del *PMMA* para cada medición. Se tiene como perspectiva estudiar los efectos de otro tipo de coberturas sobre los *GNR* utilizando óxidos transparentes que poseen temperaturas de fusión altos y existen en una amplia variedad de dureza mecánica.

Para el caso de nanoantenas construidas mediante litografía de electrones se logró construir, medir y simular con excelente coincidencia, 4 tipos de nanobarras de oro con parches de sílice localizados, mostrando una forma novedosa de sintonización de las frecuencias de oscilación mecánica en nanosistemas plasmónicos. El rango de variación de frecuencias logrado en este trabajo resulto pequeño, pero el gran acuerdo obtenido entre mediciones y simulación confirma una excelente herramienta para el diseño y predicción de este tipo de nanoresonadores, permitiendo en un futuro probar con distintos materiales e interfases más efectivas. Dentro de las diferentes configuraciones de parches con sílice, se mostró que si se ubican en los extremos de la nanobarra obtenemos pocos cambios en la frecuencia extensional pero gran cambio en el espectro óptico, en cambio con el parche en el centro el espectro óptico casi no varía, pero su frecuencia mecánica aumenta y también es excitada más eficientemente. Para lograr mayor aumento en frecuencia resultó más adecuado una cobertura total de la nanobarra con sílice, aunque se consigue la menor señal de medición.

Utilizando las antenas litografiadas se lograron detectar ondas de hipersonido que viajan entre nanoresonadores cercanos, a distancias mayores a un orden de magnitud de la dimensión del nanoresonador, confirmando que estas ondas viajan por la superficie del sustrato (*SAW*) y

se obtuvo su velocidad de propagación y al menos uno de los tipos de onda que la componen, que es de Rayleigh. Se analizó su composición espectral obteniendo las primeras conclusiones al respecto y constatando que las simulaciones del sistema diferido son una herramienta válida para su análisis. Se propone realizar este tipo de mediciones, pero entre nanoantenas de tamaños distintos entre sí para conocer más sobre la composición espectral de la transmisión y de la detección. Esta técnica es una forma novedosa de excitar fonones en nanoresonadores localizados utilizando *SAW*s a su vez generados por otro nanoresonador plasmónico, abriendo la puerta a la generación selectiva tanto en frecuencia como en espacialidad. Estos resultados son un avance importante en la comprensión y futura utilización de la transmisión de hipersonido en la nanoescala como instrumento de detección y caracterización de magnitudes mecánicas, como por ejemplo la adhesión de algún nanoresonador. Otra perspectiva interesante con esta técnica sería lograr direccionalidad en la generación de *SAW*s, ya sea por agrupaciones de nanoresonadores emisores o por obtener estructuración del sustrato.

Bibliografía

Abbas, A., Y. Guillet, J.-M. Rampnoux, P. Rigail, E. Mottay, B. Audoin, and S. Dilhaire. 2014. "Picosecond Time Resolved Opto-Acoustic Imaging with 48 MHz Frequency Resolution." *Optics Express* 22 (7): 7831. https://doi.org/10.1364/OE.22.007831.

Ahmad, Anita, Fernando Soares Schlindwein, and Ghulam André Ng. 2010. "Comparison of Computation Time for Estimation of Dominant Frequency of Atrial Electrograms: Fast Fourier Transform, Blackman Tukey, Autoregressive and Multiple Signal Classification." *Journal of Biomedical Science and Engineering* 03 (09): 843–47. https://doi.org/10.4236/jbise.2010.39114.

Ahmed, Aftab, Matthew Pelton, and Jeffrey R. Guest. 2017. "Understanding How Acoustic Vibrations Modulate the Optical Response of Plasmonic Metal Nanoparticles." *ACS Nano* 11 (9): 9360–69. https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04789.

Alivisatos, A. P. 1996. "Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots." *Science* 271 (5251): 933–37. https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933.

Amziane, A., L. Belliard, F. Decremps, and B. Perrin. 2011. "Ultrafast Acoustic Resonance Spectroscopy of Gold Nanostructures: Towards a Generation of Tunable Transverse Waves." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 83 (1): 1–7. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.014102.

Arbouet, A., N. Del Fatti, and F. Vallee. 2006. "Optical Control of the Coherent Acoustic Vibration of Metal Nanoparticles." *Journal of Chemical Physics* 124 (14). https://doi.org/10.1063/1.2185631.

Ashcroft, Neil W., and N. David. Mermin. 1976. *Solid State Physics*. Philadelphia Pa.: Holt, Rinehart and Winston. https://www.worldcat.org/title/solid-state-physics/oclc/472084776.

Auguié, Baptiste, María Cecilia Fuertes, Paula C. Angelomé, Nicolás López Abdala, Galo J.A.A. Soler Illia, and Alejandro Fainstein. 2014. "Tamm Plasmon Resonance in Mesoporous Multilayers: Toward a Sensing Application." *ACS Photonics* 1 (9): 775–80. https://doi.org/10.1021/ph5001549.

Babilotte, P., P. Ruello, D. Mounier, T. Pezeril, G. Vaudel, M. Edely, J. M. Breteau, V. Gusev, and K. Blary. 2010. "Femtosecond Laser Generation and Detection of High-Frequency Acoustic Phonons in GaAs Semiconductors." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 81 (24): 1–14. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.245207.

Baffou, Guillaume, and Hervé Rigneault. 2011. "Femtosecond-Pulsed Optical Heating of Gold Nanoparticles." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 84 (3): 1–13. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.035415.

Barkhuijsen, H., R. De Beer, W. M. M. J. Bovee, and D. van Ormondt. 1985. "Application of Linear Prediction and Singular Value Decomposition." *Journal of Magnetic Resonance* 89: 86–89.

Bartels, Albrecht, Thomas Dekorsy, Heinrich Kurz, and Klaus Köhler. 1999. "Coherent Zone-Folded Longitudinal Acoustic Phonons in Semiconductor Superlattices: Excitation and Detection." *Physical Review Letters* 82 (5): 1044–47. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.1044.

Berte, Rodrigo, Fabricio Della Picca, Martin Poblet, Yi Li, Emiliano Cortés, Richard V Craster, Stefan A Maier, and Andrea V Bragas. 2018. "Acoustic Far-Field Hypersonic Surface Wave Detection with Single Plasmonic Nanoantennas." *Phys. Rev. Lett.*, En proceso de revisión.

Bharadwaj, Palash, Bradley Deutsch, and Lukas Novotny. 2009. "Optical Antennas." *Advances in Optics and Photonics* 1 (3): 438. https://doi.org/10.1364/AOP.1.000438.

Bjornsson, M. M., A. B. Connolly, S. Mahat, B. E. Rachmilowitz, B. C. Daly, G. A. Antonelli, A. Myers, K. J. Singh, H. J. Yoo, and S. W. King. 2015. "Picosecond Ultrasonic Study of Surface

Acoustic Waves on Titanium Nitride Nanostructures." *Journal of Applied Physics* 117 (9): 095305. https://doi.org/10.1063/1.4914048.

Boggiano, H, F Della Picca, and A V Bragas. 2018. "Estabilidad de La Frecuencia de Hipersonido Generado Con Nanoresonadores." In *103a Reunión de La Asociación Física Argentina, 17 Al 21 Septiembre, Buenos Aires*.

Bohren, Craig F., and Donald R. Huffman. 1998. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Edited by Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *New York: Wiley, 1983*. Weinheim, Germany. https://doi.org/10.1002/9783527618156.

Boyd, Robert W. 2008. *Nonlinear Optics*. Academic Press.

Bragas, A. V., C. Aku-Leh, S. Costantino, Alka Ingale, J. Zhao, and R. Merlin. 2004. "Ultrafast Optical Generation of Coherent Phonons in CdTe1-XSexquantum Dots." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 69 (20): 1–11. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.205306.

Brookes, Jennifer, Rory Bufacchi, Jun Kondoh, Dorothy M. Duffy, and Rachel A. McKendry. 2016. "Determining Biosensing Modes in SH-SAW Device Using 3D Finite Element Analysis." *Sensors and Actuators B: Chemical* 234 (October): 412–19. https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.03.103.

Capodagli, Julie, and Roderic Lakes. 2008. "Isothermal Viscoelastic Properties of PMMA and LDPE over 11 Decades of Frequency and Time: A Test of Time-Temperature Superposition." *Rheologica Acta* 47 (7): 777–86. https://doi.org/10.1007/s00397-008-0287-y.

Cardinal, M Fernanda, Denis Mongin, Paolo Maioli, Benito Rodr, Luis M Liz-Marzan, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallee. 2012. "Acoustic Vibrations in Bimetallic Au @ Pd Core − Shell Nanorods." *The Journal of Physical Chemistry Letters*. https://doi.org/10.1021/jz3000992.

Cédric Boissiere, †, † David Grosso, † Sophie Lepoutre, † Lionel Nicole, ‡ and Aline Brunet Bruneau, and † Clément Sanchez*. 2005. "Porosity and Mechanical Properties of Mesoporous Thin Films Assessed by Environmental Ellipsometric Porosimetry." https://doi.org/10.1021/LA050981Z.

Chang, Wei Shun, Fangfang Wen, Debadi Chakraborty, Man Nung Su, Yue Zhang, Bo Shuang, Peter Nordlander, John E. Sader, Naomi J. Halas, and Stephan Link. 2015. "Tuning the Acoustic Frequency of a Gold Nanodisk through Its Adhesion Layer." *Nature Communications* 6 (1): 7022. https://doi.org/10.1038/ncomms8022.

Chaturvedi, Shalini, Pragnesh N. Dave, and N.K. Shah. 2012. "Applications of Nano-Catalyst in New Era." *Journal of Saudi Chemical Society* 16 (3): 307–25. https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2011.01.015.

Chen, Yun Sheng, Wolfgang Frey, Seungsoo Kim, Pieter Kruizinga, Kimberly Homan, and Stanislav Emelianov. 2011. "Silica-Coated Gold Nanorods as Photoacoustic Signal Nanoamplifiers." *Nano Letters* 11 (2): 348–54. https://doi.org/10.1021/nl1042006.

Coronado, Eduardo A., Ezequiel R. Encina, and Fernando D. Stefani. 2011. "Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Manipulating Light, Heat and Forces at the Nanoscale." *Nanoscale* 3 (10): 4042–59. https://doi.org/10.1039/c1nr10788g.

Crut, Aurélien, Paolo Maioli, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. 2014. "Optical Absorption and Scattering Spectroscopies of Single Nano-Objects." *Chemical Society Reviews* 43 (11): 3921. https://doi.org/10.1039/c3cs60367a.

———. 2015. "Acoustic Vibrations of Metal Nano-Objects: Time-Domain Investigations." *Physics Reports* 549 (January): 1–43. https://doi.org/10.1016/j.physrep.2014.09.004.

Danworaphong, Sorasak, Motonobu Tomoda, Yuki Matsumoto, Osamu Matsuda, Toshiro Ohashi, Hiromu Watanabe, Masafumi Nagayama, Kazutoshi Gohara, Paul H. Otsuka, and Oliver B. Wright. 2015. "Three-Dimensional Imaging of Biological Cells with Picosecond Ultrasonics." *Applied Physics Letters* 106 (16): 163701. https://doi.org/10.1063/1.4918275.

Dehoux, T., and B. Audoin. 2012. "Non-Invasive Optoacoustic Probing of the Density and Stiffness of

Single Biological Cells." *Journal of Applied Physics* 112 (12). https://doi.org/10.1063/1.4769294.

Dehoux, T., M. Abi Ghanem, O. F. Zouani, J. M. Rampnoux, Y. Guillet, S. Dilhaire, M. C. Durrieu, and B. Audoin. 2015. "All-Optical Broadband Ultrasonography of Single Cells." *Scientific Reports* 5: 1–5. https://doi.org/10.1038/srep08650.

Dietel, W., J. J. Fontaine, and J.-C. Diels. 1983. "Intracavity Pulse Compression with Glass: A New Method of Generating Pulses Shorter than 60 Fsec." *Optics Letters* 8 (1): 4. https://doi.org/10.1364/OL.8.000004.

Dufey, Florian, and Sighart F. Fischer. 2007. "Short Time Vibrational Dynamics of Excited Metal Nanoparticles." *Journal of Physical Chemistry C* 111 (10): 3868–72. https://doi.org/10.1021/jp0703105.

Edel, H, H Bialas, and O Weis. 1986. "Sound-Beam Topography of Crystal Defects" 445: 437–45.

Eesley, Gary L., Bruce M. Clemens, and Carolyn A. Paddock. 1987. "Generation and Detection of Picosecond Acoustic Pulses in Thin Metal Films." *Applied Physics Letters* 50 (12): 717–19. https://doi.org/10.1063/1.98077.

Encina, Ezequiel R., and Eduardo A. Coronado. 2007. "Resonance Conditions for Multipole Plasmon Excitations in Noble Metal Nanorods." *Journal of Physical Chemistry C* 111 (45): 16796–801. https://doi.org/10.1021/jp075880j.

Fatti, N. Del, C. Voisin, M. Achermann, S. Tzortzakis, D. Christofilos, and F. Vallée. 2000. "Nonequilibrium Electron Dynamics in Noble Metals." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 61 (24): 16956–66. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.16956.

Fischer, Martin C., Jesse W. Wilson, Francisco E. Robles, and Warren S. Warren. 2016. "Invited Review Article: Pump-Probe Microscopy." *Review of Scientific Instruments* 87 (3). https://doi.org/10.1063/1.4943211.

Fong, King Yan, Menno Poot, and Hong X. Tang. 2015. "Nano-Optomechanical Resonators in Microfluidics." *Nano Letters* 15 (9): 6116–20. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02388.

Fork, R. L., O. E. Martinez, and J. P. Gordon. 1984. "Negative Dispersion Using Pairs of Prisms." *Optics Letters* 9 (5): 150. https://doi.org/10.1364/OL.9.000150.

Fu, Y.Q., J.K. Luo, N.T. Nguyen, A.J. Walton, A.J. Flewitt, X.T Zu, Y. Li, et al. 2017. "Advances in Piezoelectric Thin Films for Acoustic Biosensors, Acoustofluidics and Lab-on-Chip Applications." *Progress in Materials Science* 89 (August): 31–91. https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2017.04.006.

Gadalla, Atef, Thomas Dehoux, and Bertrand Audoin. 2014. "Transverse Mechanical Properties of Cell Walls of Single Living Plant Cells Probed by Laser-Generated Acoustic Waves." *Planta* 239 (5): 1129–37. https://doi.org/10.1007/s00425-014-2045-y.

Genzel, L., T. P. Martin, and U. Kreibig. 1975. "Dielectric Function and Plasma Resonances of Small Metal Particles." *Zeitschrift Für Physik B Condensed Matter* 21 (4): 339–46.

Giannetti, C., B. Revaz, F. Banfi, M. Montagnese, G. Ferrini, F. Cilento, S. Maccalli, et al. 2007. "Thermomechanical Behavior of Surface Acoustic Waves in Ordered Arrays of Nanodisks Studied by Near-Infrared Pump-Probe Diffraction Experiments." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 76 (12): 1–13. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.125413.

Giannetti, Claudio, Francesco Banfi, Damiano Nardi, Gabriele Ferrini, and Fulvio Parmigiani. 2009. "Ultrafast Laser Pulses to Detect and Generate Fast Thermomechanical Transients in Matter." *IEEE Photonics Journal* 1 (1): 21–32. https://doi.org/10.1109/JPHOT.2009.2025050.

González-Rubio, Guillermo, Pablo Díaz-Núñez, Antonio Rivera, Alejandro Prada, Gloria Tardajos, Jesús González-Izquierdo, Luis Bañares, et al. 2017. "Femtosecond Laser Reshaping Yields Gold Nanorods with Ultranarrow Surface Plasmon Resonances." *Science* 358 (6363): 640–44. https://doi.org/10.1126/science.aan8478.

Gordel, Marta, Joanna Olesiak-Banska, Katarzyna Matczyszyn, Claude Nogues, Malcolm Buckle, and Marek Samoc. 2014. “Post-Synthesis Reshaping of Gold Nanorods Using a Femtosecond Laser.” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (1): 71–78. https://doi.org/10.1039/C3CP53457J.

Gouldstone, Andrew, Nuwong Chollacoop, Ming Dao, Ju Li, Andrew M. Minor, and Yu Lin Shen. 2007. “Indentation across Size Scales and Disciplines: Recent Developments in Experimentation and Modeling.” *Acta Materialia* 55 (12): 4015–39. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.08.044.

Graczykowski, B., S. Mielcarek, A. Trzaskowska, J. Sarkar, P. Hakonen, and B. Mroz. 2012. “Tuning of a Hypersonic Surface Phononic Band Gap Using a Nanoscale Two-Dimensional Lattice of Pillars.” *PHYSICAL REVIEW B* 86 (8): 085426. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.085426.

Guo, Dan, Guoxin Xie, and Jianbin Luo. 2014. “Mechanical Properties of Nanoparticles: Basics and Applications.” *Journal of Physics D: Applied Physics* 47 (1). https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/1/013001.

Gutiérrez, Marina Verónica, María Yanela Paredes, and Alberto Franco Scarpettini. 2015. “Recubrimiento Controlado de Sustratos de Vidrio Con Nanobastones Metálicos.” *Revista Materia* 20 (3): 731–38. https://doi.org/10.1590/S1517-707620150003.0077.

Harris-Birtill, David, Mohan Singh, Yu Zhou, Anant Shah, Pakatip Ruenraroengsak, Maria Elena Gallina, George B. Hanna, et al. 2017. “Gold Nanorod Reshaping in Vitro and in Vivo Using a Continuous Wave Laser.” *PLoS ONE* 12 (10): 1–21. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0185990.

Hartland, Gregory V. 2006. “Coherent Excitation of Vibrational Modes in Metallic Nanoparticles.” *Annual Review of Physical Chemistry* 57 (1): 403–30. https://doi.org/10.1146/annurev.physchem.57.032905.104533.

———. 2011. “Optical Studies of Dynamics in Noble Metal Nanostructures.” *Chemical Reviews* 111 (6): 3858–87. https://doi.org/10.1021/cr1002547.

Hartland, Gregory V., and Min Hu. 2002. “Photophysics of Metal Nanoparticles: Heat Dissipation and Coherent Excitation of Phonon Modes.” In , edited by Jin Z. Zhang and Zhong L. Wang, 4807:166. International Society for Optics and Photonics. https://doi.org/10.1117/12.452427.

Haynes, William M. 2014. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition.* CRC Press. https://doi.org/10.1201/b17118.

Haynes, William M., David R. Lide, and Thomas J. Bruno. n.d. *CRC Handbook of Chemistry and Physics : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data.*

Hettich, M., A. Bruchhausen, S. Riedel, T. Geldhauser, S. Verleger, D. Issenmann, O. Ristow, et al. 2011. “Modification of Vibrational Damping Times in Thin Gold Films by Self-Assembled Molecular Layers.” *Applied Physics Letters* 98 (26): 1–4. https://doi.org/10.1063/1.3604790.

Hiorns, R. 2000. *Polymer Handbook, 4th Edn, Edited by J Brandup, EH Immergut and EA Grulke, Associate Editors A Abe and DR Bloch, John Wiley and Sons, New York 0-471-16628-6. Polymer International*. Wiley-Blackwell. https://doi.org/10.1002/1097-0126(200007)49:7<807::AID-PI436>3.0.CO;2-1.

Hoff, E. A. W., D. W. Robinson, and A. H. Willbourn. 1955. “Relation between the Structure of Polymers and Their Dynamic Mechanical and Electrical Properties. Part II. Glassy State Mechanical Dispersions in Acrylic Polymers.” *Journal of Polymer Science* 18 (88): 161–76. https://doi.org/10.1002/pol.1955.120188801.

Horiguchi, Yukichi, Kanako Honda, Yuichi Kato, Naotoshi Nakashima, and Yasuro Niidome. 2008. “Photothermal Reshaping of Gold Nanorods Depends on the Passivating Layers of the Nanorod Surfaces.” *Langmuir* 24 (20): 12026–31. https://doi.org/10.1021/la800811j.

Hu, Min, Xuan Wang, Gregory V. Hartland, Paul Mulvaney, Jorge Perez Juste, and John E. Sader. 2003. “Vibrational Response of Nanorods to Ultrafast Laser Induced Heating: Theoretical and Experimental Analysis.” *Journal of the American Chemical Society* 125 (48): 14925–33.

https://doi.org/10.1021/ja037443y.

Hua, Yingbo. 1990. “Matrix Pencil Method for Estimating Parameters.” *IEEE Transactions on Acoustics Speech and Signal Processing* 38 (May): 814–24.

Huynh, A., B. Perrin, N. D. Lanzillotti-Kimura, B. Jusserand, A. Fainstein, and A. Lemaître. 2008. “Subterahertz Monochromatic Acoustic Wave Propagation Using Semiconductor Superlattices as Transducers.” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 78 (23): 2–5. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.78.233302.

Jais, Pablo M., Daniel B. Murray, Roberto Merlin, and Andrea V. Bragas. 2011. “Metal Nanoparticle Ensembles: Tunable Laser Pulses Distinguish Monomer from Dimer Vibrations.” *Nano Letters* 11 (9): 3685–89. https://doi.org/10.1021/nl201648e.

Jean, Cyril, Laurent Belliard, Thomas W. Cornelius, Olivier Thomas, Yan Pennec, Marco Cassinelli, Maria Eugenia Toimil-Molares, and Bernard Perrin. 2016. “Spatiotemporal Imaging of the Acoustic Field Emitted by a Single Copper Nanowire.” *Nano Letters* 16 (10): 6592–98. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b03260.

Jean, Cyril, Laurent Belliard, Thomas W. Cornelius, Olivier Thomas, Maria Eugenia Toimil-Molares, Marco Cassinelli, Loïc Becerra, and Bernard Perrin. 2014. “Direct Observation of Gigahertz Coherent Guided Acoustic Phonons in Free-Standing Single Copper Nanowires.” *Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (23): 4100–4104. https://doi.org/10.1021/jz502170j.

Jensen, K., Kwanpyo Kim, and A. Zettl. 2008. “An Atomic-Resolution Nanomechanical Mass Sensor.” *Nature Nanotechnology* 3 (9): 533–37. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.200.

Jeong, Tae Young, Byung Moon Jin, Sonny H. Rhim, Lamjed Debbichi, Jaesung Park, Yu Dong Jang, Hyang Rok Lee, et al. 2016. “Coherent Lattice Vibrations in Mono- and Few-Layer WSe2.” *ACS Nano* 10 (5): 5560–66. https://doi.org/10.1021/acsnano.6b02253.

John Makhoul. 1975. “Linear Prediction:” *Proceedings of the Ieee* 63 (4): 561–80. https://doi.org/10.1109/PROC.1975.9792.

Juvé, Vincent, Aurélien Crut, Paolo Maioli, Michel Pellarin, Michel Broyer, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. 2010. “Probing Elasticity at the Nanoscale: Terahertz Acoustic Vibration of Small Metal Nanoparticles.” *Nano Letters* 10 (5): 1853–58. https://doi.org/10.1021/nl100604r.

Juvé, Vincent, Mattia Scardamaglia, Paolo Maioli, Aurélien Crut, Samy Merabia, Laurent Joly, Natalia Del Fatti, and Fabrice Vallée. 2009. “Cooling Dynamics and Thermal Interface Resistance of Glass-Embedded Metal Nanoparticles.” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 80 (19): 1–6. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.195406.

Kelly, K. Lance, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz. 2003. “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment.” *Journal of Physical Chemistry B* 107 (3): 668–77. https://doi.org/10.1021/jp026731y.

Kim, J, a R T Nugraha, L G Booshehri, E H H, and K Sato. 2012. “Coherent P Honon s in Carbon Nanotubes and Graphene.” https://doi.org/10.1063/1.3671690.

Kirschner, Matthew S., Clotilde M. Lethiec, Xiao Min Lin, George C. Schatz, Lin X. Chen, and Richard D. Schaller. 2016. “Size-Dependent Coherent-Phonon Plasmon Modulation and Deformation Characterization in Gold Bipyramids and Nanojavelins.” *ACS Photonics* 3 (5): 758–63. https://doi.org/10.1021/acsphotonics.6b00136.

Knoesel, E., A. Hotzel, and M. Wolf. 1998. “Ultrafast Dynamics of Hot Electrons and Holes in Copper: Excitation, Energy Relaxation, and Transport Effects.” *Physical Review B* 57 (20): 12812–24. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.12812.

Kreibig, Uwe, and Michael Vollmer. 1995. *Optical Properties of Metal Clusters*. Vol. 25. Springer Series in Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-09109-8.

Landau, Lev D, E M Lifshitz, J B Sykes, W H Reid, and Ellis H Dill. 1960. *Theory of Elasticity*. *Physics Today*. Vol. 13. Butterworth-Heinemann. https://doi.org/10.1063/1.3057037.

Lanzillotti-Kimura, N. D., A. Fainstein, B. Jusserand, B. Perrin, and A. Lemaître. 2011. "Coherent Generation of Acoustic Phonons in Optical Microcavities." *Chinese Journal of Physics* 49 (1): 127–33. https://doi.org/10.1088/1742-6596/92/1/012016.

Legrand, R., A. Huynh, B. Perrin, N. D. Lanzillotti-Kimura, and A. Lemaître. 2013. "Photoelastic Terahertz Phonon Detection by a Semiconductor Superlattice Embedded in an Optical Microcavity." *International Journal of Thermophysics* 34 (8–9): 1727–34. https://doi.org/10.1007/s10765-013-1505-0.

Lejman, Mariusz, Gwenaelle Vaudel, Ingrid C. Infante, Ievgeniia Chaban, Thomas Pezeril, Mathieu Edely, Guillaume F. Nataf, et al. 2016. "Ultrafast Acousto-Optic Mode Conversion in Optically Birefringent Ferroelectrics." *Nature Communications* 7: 1–10. https://doi.org/10.1038/ncomms12345.

Lima, M. M. De, P. V. Santos, Yu A. Kosevich, and A. Cantarero. 2012. "Tunable Coupled Surface Acoustic Cavities." *Applied Physics Letters* 100 (26). https://doi.org/10.1063/1.4730398.

Lima, M.M. De, and P. V. Santos. 2005. "Modulation of Photonic Structures by Surface Acoustic Waves." *Reports on Progress in Physics* 68 (7): 1639–1701. https://doi.org/10.1088/0034-4885/68/7/R02.

Link, S., C. Burda, B. Nikoobakht, and M. a. El-Sayed. 2000. "Laser-Induced Shape Changes of Colloidal Gold Nanorods Using Femtosecond and Nanosecond Laser Pulses." *Journal of Physical Chemistry B* 104 (26): 6152–63. https://doi.org/10.1021/jp000679t.

Liu, Yu, Eric N. Mills, and Russell J. Composto. 2009. "Tuning Optical Properties of Gold Nanorods in Polymer Films through Thermal Reshaping." *Journal of Materials Chemistry* 19 (18): 2704–9. https://doi.org/10.1039/b901782h.

Lo, Shun Shang, Mary Sajini Devadas, Todd A. Major, and Gregory V. Hartland. 2013. "Optical Detection of Single Nano-Objects by Transient Absorption Microscopy." *The Analyst* 138 (1): 25–31. https://doi.org/10.1039/C2AN36097G.

Lue, Juh Tzeng. 2007. *Physical Properties of Composite Materials.Pdf*.

Maier, Stefan A. 2007. *Plasmonics, Fundamentals and Applications*. *Journal of Experimental Psychology: General*. Vol. 136.

Major, Todd A., Shun Shang Lo, Kuai Yu, and Gregory V. Hartland. 2014. "Time-Resolved Studies of the Acoustic Vibrational Modes of Metal and Semiconductor Nano-Objects." *Journal of Physical Chemistry Letters* 5 (5): 866–74. https://doi.org/10.1021/jz4027248.

Malhotra, Abhinav, Kartik Kothari, and Martin Maldovan. 2018. "Enhancing Thermal Transport in Layered Nanomaterials." *Scientific Reports* 8 (1): 1880. https://doi.org/10.1038/s41598-018-20183-w.

Marty, Renaud, Arnaud Arbouet, Christian Girard, Adnen Mlayah, Vincent Paillard, Vivian Kaixin Lin, Siew Lang Teo, and Sudhiranjan Tripathy. 2011. "Damping of the Acoustic Vibrations of Individual Gold Nanoparticles." *Nano Letters* 11 (8): 3301–6. https://doi.org/10.1021/nl201668t.

Matsuda, O, T Tachizaki, T Fukui, J J Baumberg, and O B Wright. 2005. "Acoustic Phonon Generation and Detection in {GaAs/Al}_{0.3}{Ga}_{0.7}{As} Quantum Wells with Picosecond Laser Pulses." *Phys. Rev. B* 71 (11): 115313–30. https://doi.org/10.1103/physrevb.71.115330.

Maznev, A. A., and A. G. Every. 2009. "Surface Acoustic Waves in a Periodically Patterned Layered Structure." *Journal of Applied Physics* 106 (11): 113531. https://doi.org/10.1063/1.3267290.

Maznev, A. A., and O. B. Wright. 2009. "Optical Generation of Long-Lived Surface Vibrations in a Periodic Microstructure." *Journal of Applied Physics* 105 (12): 0–6. https://doi.org/10.1063/1.3153956.

Melles Griot, Cvi. n.d. “Gaussian Beam Optics - CVI Melles Griot 2009 Technical Guide, Vol 2, Issue 1.” Accessed October 31, 2018. www.cvimellesgriot.com.

Mogilnikov, K. P., and M. R. Baklanov. 2002. “Determination of Young’s Modulus of Porous Low-k Films by Ellipsometric Porosimetry.” *Electrochemical and Solid-State Letters* 5 (12): F29. https://doi.org/10.1149/1.1517771.

Mohamed, Mona B., Kamal Z. Ismail, Stephan Link, and Mostafa A. El-Sayed. 1998. “Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micelles.” *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (47): 9370–74. https://doi.org/10.1021/jp9831482.

Morray, B., J. Hossenlopp, F. Josse, S. Li, and R. Cernosek. 2002. “IEEE International Frequency Control Symposium and PDA Exhibition.” In , 294. PROCEEDINGS OF THE IEEE INTERNATIONAL FREQUENCY CONTROL SYMPOSIUM. IEEE. https://www.tib.eu/en/search/id/BLCP%3ACN045570277/PMMA-Polymer-Film-Characterization-Using-Thickness/.

Moss, D. M., A. V. Akimov, B. A. Glavin, M. Henini, and A. J. Kent. 2011. “Ultrafast Strain-Induced Current in a GaAs Schottky Diode.” *Physical Review Letters* 106 (6): 1–4. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.066602.

Mrabti, Abdelali, Gaëtan Lévêque, Abdellatif Akjouj, Yan Pennec, Bahram Djafari-Rouhani, Rana Nicolas, Thomas Maurer, and Pierre Michel Adam. 2016. “Elastoplasmonic Interaction in Metal-Insulator-Metal Localized Surface Plasmon Systems.” *Physical Review B* 94 (7): 1–10. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.94.075405.

Mullins, W. W. 1995. “Mass Transport at Interfaces in Single Component Systems.” *Metallurgical and Materials Transactions A* 26 (8): 1917–29. https://doi.org/10.1007/BF02670663.

Myroshnychenko, Viktor, Jessica Rodríguez-Fernández, Isabel Pastoriza-Santos, Alison M. Funston, Carolina Novo, Paul Mulvaney, Luis M. Liz-Marzán, and F. Javier García De Abajo. 2008. “Modelling the Optical Response of Gold Nanoparticles.” *Chemical Society Reviews* 37 (9): 1792–1805. https://doi.org/10.1039/b711486a.

Ng, Khee Chaw, and Wenlong Cheng. 2012. “Fine-Tuning Longitudinal Plasmon Resonances of Nanorods by Thermal Reshaping in Aqueous Media.” *Nanotechnology* 23 (10). https://doi.org/10.1088/0957-4484/23/10/105602.

Nichols, F. A., and W. W. Mullins. 1965. “Morphological Changes of a Surface of Revolution Due to Capillarity-Induced Surface Diffusion.” *Journal of Applied Physics* 36 (6): 1826–35. https://doi.org/10.1063/1.1714360.

Novotny, Lukas., and Bert Hecht. 2006. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press.

O’Brien, Kevin, N. D. Lanzillotti-Kimura, Junsuk Rho, Haim Suchowski, Xiaobo Yin, Xiang Zhang, Kevin O’Brien, et al. 2014. “Ultrafast Acousto-Plasmonic Control and Sensing in Complex Nanostructures.” *Nature Communications* 5 (May): 1–6. https://doi.org/10.1038/ncomms5042.

Pelton, Matthew, Yiliang Wang, David Gosztola, and John E. Sader. 2011. “Mechanical Damping of Longitudinal Acoustic Oscillations of Metal Nanoparticles in Solution.” *Journal of Physical Chemistry C* 115 (48): 23732–40. https://doi.org/10.1021/jp207971t.

Perner, M., S. Gresillon, J. März, G. Von Plessen, J. Feldmann, J. Porstendorfer, K. J. Berg, and G. Berg. 2000. “Observation of Hot-Electron Pressure in the Vibration Dynamics of Metal Nanoparticles.” *Physical Review Letters* 85 (4): 792–95. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.792.

Petrova, Hristina, Jorge Perez-Juste, Zhenyuan Zhang, Jing Zhang, Tom Kosel, and Gregory V. Hartland. 2006. “Crystal Structure Dependence of the Elastic Constants of Gold Nanorods.” *Journal of Materials Chemistry* 16 (40): 3957–63. https://doi.org/10.1039/b607364f.

Picca, F Della, M V Gutiérrez, A V Bragas, and A F Scarpettini. 2018. “Monitoring the Photothermal Reshaping of Individual Plasmonic Nanorods with Coherent Mechanical Oscillations.” *ACS*

Nano, Enviado.

Picca, F Della, M V Gutiérrez, A F Scarpettini, and A V Bragas. 2018. "Plasmonic Nanoresonator Detects Local Mechanical Properties of PMMA in the GHz Range." *Phys. Rev. B.*, En proceso de revisión.

Picca, Fabricio Della, Rodrigo Berte, Mohsen Rahmani, Pablo Albella, Juan M. Bujjamer, Martín Poblet, Emiliano Cortés, Stefan A. Maier, and Andrea V. Bragas. 2016. "Tailored Hypersound Generation in Single Plasmonic Nanoantennas." *Nano Letters* 16 (2): 1428–34. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b04991.

Pinchuk, A., U. Kreibig, and A. Hilger. 2004. "Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Influence of Interface Effects and Interband Transitions." *Surface Science* 557 (1–3): 269–80. https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.03.056.

Poyser, Caroline L., Andrey V. Akimov, Richard P. Campion, and Anthony J. Kent. 2015. "Coherent Phonon Optics in a Chip with an Electrically Controlled Active Device." *Scientific Reports* 5: 1–6. https://doi.org/10.1038/srep08279.

Prescott, Stuart W., and Paul Mulvaney. 2006. "Gold Nanorod Extinction Spectra." *Journal of Applied Physics* 99 (12). https://doi.org/10.1063/1.2203212.

Qin, Feng, Ximin Cui, Qifeng Ruan, Yunhe Lai, Jianfang Wang, Hongge Ma, and Hai Qing Lin. 2016. "Role of Shape in Substrate-Induced Plasmonic Shift and Mode Uncovering on Gold Nanocrystals." *Nanoscale* 8 (40): 17645–57. https://doi.org/10.1039/c6nr06387j.

Richardson, Hugh H, Michael T Carlson, Peter J Tandler, Pedro Hernandez, and Alexander O Govorov. 2009. "Experimental and Theoretical Studies of Light-to-Heat Conversion and Collective Heating Effects in Metal Nanoparticle Solution." *Nano Lett.* 9 (3): 1139–46. https://doi.org/10.1021/nl8036905.Experimental.

Ruello, Pascal, and Vitalyi E. Gusev. 2015. "Physical Mechanisms of Coherent Acoustic Phonons Generation by Ultrafast Laser Action." *Ultrasonics* 56 (February): 21–35. https://doi.org/10.1016/J.ULTRAS.2014.06.004.

Ruijgrok, Paul V., Peter Zijlstra, Anna L. Tchebotareva, and Michel Orrit. 2012. "Damping of Acoustic Vibrations of Single Gold Nanoparticles Optically Trapped in Water." *Nano Letters* 12 (2): 1063–69. https://doi.org/10.1021/nl204311q.

Saini, G., T. Pezeril, D.H. Torchinsky, J. Yoon, S.E. Kooi, E.L. Thomas, and K.A. Nelson. 2007. "Pulsed Laser Characterization of Multicomponent Polymer Acoustic and Mechanical Properties in the Sub-GHz Regime." *Journal of Materials Research* 22 (03): 719–23. https://doi.org/10.1557/jmr.2007.0081.

Savage, T., and A. M. Rao. 2004. "Thermal Properties of Nanomaterials and Nanocomposites." In *Thermal Conductivity*, 261–84. Springer US. https://doi.org/10.1007/0-387-26017-X_12.

Schmidt, R. 1986. "Multiple Emitter Location and Signal Parameter Estimation." *IEEE Transactions on Antennas and Propagation* 34 (3): 276–80. https://doi.org/10.1109/TAP.1986.1143830.

Shabana, Ahmed. 1997. *Vibration of Discrete and Continuous Systems, Volume 2*. Mechanical Engineering Series. New York, NY: Springer New York. https://doi.org/10.1007/978-1-4612-4036-5.

Sinnott, K. M. 1960. "Nuclear Magnetic Resonance and Molecular Motion in Polymethyl Acrylate, Polymethyl Methacrylate, and Polyethyl Methacrylate." *Journal of Polymer Science* 42 (139): 3–13. https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204213902.

Smith, A. V. (Arlee V.). 2015. *Crystal Nonlinear Optics : With SNLO Examples*. Albuquerque: AS-Photonics. http://www.as-photonics.com/snlo.

Soavi, Giancarlo, Iacopo Tempra, Maria F. Pantano, Andrea Cattoni, Stéphane Collin, Paolo Biagioni, Nicola M. Pugno, and Giulio Cerullo. 2016. "Ultrasensitive Characterization of Mechanical

Oscillations and Plasmon Energy Shift in Gold Nanorods." *ACS Nano* 10 (2): 2251–58. https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06904.

Staleva, Hristina, and Gregory V. Hartland. 2008. "Transient Absorption Studies of Single Silver Nanocubes." *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (20): 7535–39. https://doi.org/10.1021/jp801550x.

Sugawara, Y., O. B. Wright, and O. Matsuda. 2003. "Real-Time Imaging of Surface Acoustic Waves in Thin Films and Microstructures on Opaque Substrates (Invited)." *Review of Scientific Instruments* 74 (1 II): 519–22. https://doi.org/10.1063/1.1520323.

Takahashi, Hironobu, Takuro Niidome, Ayuko Nariai, Yasuro Niidome, and Sunao Yamada. 2006. "Photothermal Reshaping of Gold Nanorods Prevents Further Cell Death." *Nanotechnology* 17 (17): 4431–35. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/17/024.

Tan, Jin Chong, and Anthony K. Cheetham. 2011. "Mechanical Properties of Hybrid Inorganic-Organic Framework Materials: Establishing Fundamental Structure-Property Relationships." *Chemical Society Reviews* 40 (2): 1059–80. https://doi.org/10.1039/c0cs00163e.

Taylor, Adam B., Arif M. Siddiquee, and James W M Chon. 2014. "Below Melting Point Photothermal Reshaping of Single Gold Nanorods Driven by Surface Diffusion." *ACS Nano* 8 (12): 12071–79. https://doi.org/10.1021/nn5055283.

Tchebotareva, Anna L., Meindert A. Van Dijk, Paul V. Ruijgrok, Vincent Fokkema, Marcel H.S. Hesselberth, Markus Lippitz, and Michel Orrit. 2009. "Acoustic and Optical Modes of Single Dumbbells of Gold Nanoparticles." *ChemPhysChem* 10 (1): 111–14. https://doi.org/10.1002/cphc.200800289.

Tchebotareva, Anna L., Paul V. Ruijgrok, Peter Zijlstra, and Michel Orrit. 2010. "Probing the Acoustic Vibrations of Single Metal Nanoparticles by Ultrashort Laser Pulses." *Laser and Photonics Reviews* 4 (5): 581–97. https://doi.org/10.1002/lpor.200910034.

Tetelin, A., G. Tortissier, L. Blanc, J. L. Lachaud, C. Dejous, D. Rebi??re, and C. Boissi??re. 2010. "Guided SH-SAW Toluene Sensors with Mesoporous Silica Sensitive Coatings: Increased Sensitivity through Mesostructuration Control." *Proceedings of IEEE Sensors*, 369–72. https://doi.org/10.1109/ICSENS.2010.5690233.

Thomsen, C., H. T. Grahn, H. J. Maris, and J. Tauc. 1986. "Surface Generation and Detection of Phonons by Picosecond Light Pulses." *Physical Review B* 34 (6): 4129–38. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.34.4129.

Thomsen, C., J. Strait, Z. Vardeny, H. J. Maris, J. Tauc, and J. J. Hauser. 1984. "Coherent Phonon Generation and Detection by Picosecond Light Pulses." *Physical Review Letters* 53 (10): 989–92. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.53.989.

Viktorov, I. A. 1967. *Rayleigh and Lamb Waves: Physical Theory and Applications*. Springer Verlag. https://www.springer.com/gp/book/9781489956835.

Voisin, C., D. Christofilos, N. Del Fatti, F. Vallée, B. Prével, E. Cottancin, J. Lermé, M. Pellarin, and M. Broyer. 2000. "Size-Dependent Electron-Electron Interactions in Metal Nanoparticles." *Physical Review Letters* 85 (10): 2200–2203. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.2200.

Voisin, C., D. Christofilos, P. A. Loukakos, N. Del Fatti, F. Vallée, J. Lermé, M. Gaudry, E. Cottancin, M. Pellarin, and M. Broyer. 2004. "Ultrafast Electron-Electron Scattering and Energy Exchanges in Noble-Metal Nanoparticles." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 69 (19): 195416. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.195416.

Wang, Li, Ayaka Kiya, Yoshifumi Okuno, Yasuro Niidome, and Naoto Tamai. 2011. "Ultrafast Spectroscopy and Coherent Acoustic Phonons of Au-Ag Core-Shell Nanorods." *Journal of Chemical Physics* 134 (5). https://doi.org/10.1063/1.3533235.

Wang, Li, Shohei Takeda, Changchun Liu, and Naoto Tamai. 2014. "Coherent Acoustic Phonon Dynamics of Gold Nanorods and Nanospheres in a Poly(Vinyl Alcohol) Matrix and Their

Temperature Dependence by Transient Absorption Spectroscopy."

Wright, O. B., O. Matsuda, B. Perrin, and V. E. Gusev. 2001. "Ultrafast Carrier Diffusion in Gallium Arsenide Probed with Picosecond Acoustic Pulses." *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 64 (8): 3–6. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.64.081202.

Wright, Oliver B., Osamu Matsuda, and Yoshihiro Sugawara. 2005. "Erratum: 'Real Time Imaging of Surface Acoustic Waves on Crystals and Microstructures' (Japanese Journal of Applied Physics (2005) 44 (4292))." *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers* 44 (10): 7733. https://doi.org/10.1143/JJAP.44.7733.

Wu, Bin, Andreas Heidelberg, and John J. Boland. 2005. "Mechanical Properties of Ultrahigh-Strength Gold Nanowires." *Nature Materials* 4 (7): 525–29. https://doi.org/10.1038/nmat1403.

Yang, Szu Chi, Tung Po Shen, Tsung Tsong Wu, Yu Ru Huang, and Chi Kuang Sun. 2015. "Investigation of Gold/GaN Nanorod Arrays for Hypersonic Detection: The Effect of Periodicity." *Applied Physics Letters* 107 (16). https://doi.org/10.1063/1.4934259.

Ye, Xingchen, Chen Zheng, Jun Chen, Yuzhi Gao, and Christopher B. Murray. 2013. "Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods." *Nano Letters* 13 (2): 765–71. https://doi.org/10.1021/nl304478h.

Yi, Chongyue, Pratiksha D. Dongare, Man-Nung Su, Wenxiao Wang, Debadi Chakraborty, Fangfang Wen, Wei-Shun Chang, et al. 2017. "Vibrational Coupling in Plasmonic Molecules." *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201712418. https://doi.org/10.1073/pnas.1712418114.

Yi, Chongyue, Man-Nung Su, Pratiksha D. Dongare, Debadi Chakraborty, Yi-Yu Cai, David M. Marolf, Rachael N. Kress, et al. 2018. "Polycrystallinity of Lithographically Fabricated Plasmonic Nanostructures Dominates Their Acoustic Vibrational Damping." *Nano Letters* 18 (6): 3494–3501. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b00559.

Young, E. S.K., A. V. Akimov, M. Henini, L. Eaves, and A. J. Kent. 2012. "Subterahertz Acoustical Pumping of Electronic Charge in a Resonant Tunneling Device." *Physical Review Letters* 108 (22): 1–5. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.226601.

Yu, Kuai, Peter Zijlstra, John E. Sader, Qing Hua Xu, and Michel Orrit. 2013. "Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Different Environments." *Nano Letters* 13 (6): 2710–16. https://doi.org/10.1021/nl400876w.

Zieliński, Tomasz Piotr, and Krzysztof Duda. 2011. "Frequency and Damping Estimation Methods - An Overview." *Metrology and Measurement Systems* 18 (4): 505–28. https://doi.org/10.2478/v10178-011-0051-y.

Zijlstra, Peter, Anna L. Tchebotareva, James W. M. Chon, Min Gu, and Michel Orrit. 2008. "Acoustic Oscillations and Elastic Moduli of Single Gold Nanorods." *Nano Letters* 8 (10): 3493–97. https://doi.org/10.1021/nl802480q.