



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE FÍSICA

**FORMACIÓN DE ARREGLOS ORDENADOS DE
NANOESTRUCTURAS DE Au POR LITOGRAFÍA CON
NANOSFERAS EN COMBINACIÓN CON LAS
TÉCNICAS DE EVAPORACIÓN TÉRMICA E
IMPLANTACIÓN DE IONES**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
FÍS. CARMEN CECILIA SALINAS FUENTES

TUTOR PRINCIPAL
DR. JUAN CARLOS CHEANG WONG
INSTITUTO DE FÍSICA

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DR. LUIS RODRÍGUEZ FERNÁNDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA
DRA. MONSERRAT BIZARRO SORDO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

CUIDAD DE UNIVERSITARIA, CD. MX., JUNIO 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Formación de arreglos ordenados de
nanoestructuras de Au por litografía con
nanoesferas en combinación con las técnicas de
evaporación térmica e implantación de iones**

Fís. Carmen Cecilia Salinas Fuentes

Ciudad Universitaria, Cd. Mx. junio de 2016

Alumna:

Salinas Fuentes Carmen Cecilia
Instituto de Física, UNAM
Física
403068359

Tutor Principal:

Dr. Juan Carlos Cheang Wong
Instituto de Física, UNAM

Comité tutor:

Dr. Luis Rodríguez Fernández
Instituto de Física, UNAM

Dra. Monserrat Bizarro Sordo
Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM

A MIS PADRES Y HERMANOS

Agradecimientos

A mis padres y hermanos por el apoyo incondicional.

Al Dr. Juan Carlos Cheang Wong, por la gran ayuda brindada para la elaboración de mi tesis. Gracias por dirigirme la tesis.

Al Instituto de Física de la UNAM, por permitir el uso de sus instalaciones para la elaboración de este proyecto.

A los técnicos del acelerador Pelletron del IFUNAM Sr. Karim Uriel López Guzmán, Ing. Francisco Javier Jaimes Beristain e Ing. Mauricio Escobar Reyes.

Al técnico del Laboratorio de Preparación de Muestras, M. en C. Juan Gabriel Morales Morales.

A los técnicos del Laboratorio Central de Microscopía del IFUNAM Dr. Carlos Magaña Zavala, M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega, Fís. Roberto Hernández Reyes y Dr. Samuel Tehuacanero Cuapa.

A la Ing. María Cristina Zorrilla Cangas, por el tiempo brindado en la microscopía Raman.

A mi comité tutorial: el Dr. Luis Rodríguez Fernández y la Dra. Monserrat Bizarro Sordo, por haberse tomado su tiempo en revisar mi trabajo de tesis.

A mis amigos y compañeros del grupo de trabajo: Octavio, gracias por enseñarme sobre el SERS y por estos 4 grandiosos años de buena convivencia. Erika y Erick, gracias por su ayuda en el laboratorio.

A mis amigos del Instituto de Física, Zulema, el profe, Antonio, Julián, el gordibueno, José Miguel, Angélica, Mayra, Malinalli, Griselda y Xareni. Gracias por los buenos momentos. A Leopoldo Alessandro Bravetti Forti, gracias por dos años fantásticos y por el cariño incondicional que me has dado.

Índice general

Resumen	vi
Objetivos	vii
1. Introducción	1
2. Conceptos básicos	3
2.1. Partículas de SiO ₂	3
2.1.1. Método de sol-gel	3
2.2. Spin coating	5
2.3. Litografía por nanoesferas	6
2.4. Implantación de iones	8
2.5. Resonancia del plasmón	10
2.5.1. Resonancia del plasmón de superficie	11
2.6. Dispersión Raman	12
2.6.1. Espectroscopía Raman	14
2.6.2. SERS	14
3. Desarrollo experimental	16
3.1. Introducción	16
3.2. Síntesis de las partículas de SiO ₂	16
3.2.1. Proceso Stöber	16
3.3. Litografía por nanoesferas	18
3.3.1. Sustratos	18
3.3.2. Spin coating	19
3.4. Nanoestructuras de Au por implantación de iones y evaporación	20
3.4.1. Implantación de iones	20
3.4.2. Evaporación	21
3.4.3. Eliminación de la máscara litográfica	22
3.4.4. Tratamiento térmico	23
3.5. Caracterización de las muestras	23
3.5.1. Microscopía electrónica de barrido	24

3.5.2. Espectrometría por extinción óptica	24
3.5.3. SERS	27
4. Resultados y análisis de datos	29
4.1. Máscaras litográficas	29
4.2. Nanoestructuras de Au	30
4.2.1. Implantación de iones	31
4.2.2. Evaporación	32
4.3. Espectrometría por extinción óptica	32
4.4. SERS	39
5. Conclusiones	45
Referencias	47

Resumen

Las nanoestructuras hoy en día juegan un papel importante en la física, química, ciencia de los materiales, ingeniería, biología y medicina entre otras. Es por esto que los métodos para la elaboración de arreglos ordenados extensos, repetibles y de bajo costo, y para la obtención de nanoestructuras, son de gran interés para todas estas disciplinas.

Algunas de las técnicas que más auge han tenido en este campo han sido las técnicas Litográficas. Por ejemplo, entre las más utilizadas están la litografía por haz de electrones (*EBL*), la litografía de ultravioleta extremo (*EUV*), la litografía por partículas cargadas, la litografía de rayos X y la litografía por haz de iones focalizados (*FIB*). El objetivo de este trabajo es fabricar nanoestructuras de Oro (Au) haciendo uso de la litografía por nanoesferas (*NSL*), que es una técnica versátil y de bajo costo, en combinación con las técnicas de implantación de iones y evaporación térmica. En este caso se sintetizan micropartículas de sílice (SiO_2) por el método químico conocido como proceso Stöber y con éstas se elaboran las monocapas sobre los sustratos (vidrio o silicio), obteniendo así las máscaras litográficas. Las máscaras litográficas nos dan un patrón específico dado por los intersticios de las partículas usadas, pudiendo escoger la forma y tamaño de las partículas para obtener el patrón deseado.

Para las nanoestructuras fabricadas en este trabajo se utilizan las técnicas de implantación de iones (con energía de 2 MeV y a diferentes afluencias en el acelerador Pelletron del Instituto de Física, UNAM) y la evaporación por cañón de electrones. Al final se obtienen nanopartículas de Au embebidas en los sustratos de vidrio (sílice fundida de alta pureza) y nanotriángulos en la superficie de los sustratos de silicio.

La caracterización de las máscaras litográficas y de los nanotriángulos se hace con microscopía electrónica de barrido (*SEM*). A las nanoestructuras de Au embebidas en los sustratos de vidrio se les analiza con la técnica de espectroscopía por extinción óptica. A los sustratos con el arreglo de los nanotriángulos se les funcionaliza para aplicarlos como sustratos para espectroscopía Raman amplificada en superficie (*SERS*).

Objetivos

El objetivo de este trabajo de tesis es la fabricación y caracterización de nanoestructuras de oro ordenadas usando las técnicas de litografía por nanoesferas, implantación de iones y evaporación.

Objetivos particulares

- a) Caracterización de las partículas de SiO_2 fabricadas por el proceso Sol-Gel por medio de la microscopía electrónica de barrido (*SEM*). Una vez depositadas las partículas en forma de monocapa, se usarán como máscara litográfica. Con las micrografías tomadas en el *SEM* se obtiene información sobre la forma y el tamaño de las partículas de SiO_2 , así como su empaquetamiento hexagonal.
- b) Fabricación de nanoestructuras de Au obtenidas al implantar un haz de iones de Au en un sustrato de vidrio (sílice fundida de alta pureza) previamente recubierto con la máscara litográfica. Esto se conoce como litografía por nanoesferas (*NSL*).
- c) Fabricación de nanoestructuras de Au obtenidas al depositar una película delgada de Au sobre un sustrato de silicio previamente recubierto con la máscara litográfica.
- d) Caracterización de las nanoestructuras de Au por la técnica óptica de espectroscopía por extinción óptica.
- e) Funcionalizar las nanoestructuras de Au con Rodamina 6G para obtener sustratos *SERS*. Evaluar el uso de las nanoestructuras de Au depositadas en superficie como posibles sustratos *SERS*.

1 Introducción

Hace casi 60 años, en diciembre de 1959, el profesor Richard Feynman dio su famosa charla llamada “There’s plenty of room at the bottom” [1], cuyo tema central era la importancia de dedicarse al desarrollo de la ciencia y de la tecnología a escalas pequeñas, a lo que ahora se le conoce como nanociencia y nanotecnología. Estas disciplinas eran consideradas por Feynman como el futuro del desarrollo tecnológico. Hoy en día ese futuro ha llegado y sabemos que la nanociencia es un área de investigación multidisciplinaria, que incluye física, ciencia de los materiales e ingeniería [2, 3].

La importancia de este tema se debe a que los materiales tienen propiedades diferentes a escalas diferentes. Las escalas a las que se dedica la nanociencia van desde 1 hasta 100 nm, por lo que es un puente natural entre la física molecular y la de los sólidos extendidos. La particular importancia de las nanoestructuras metálicas (específicamente Au y Ag) es que presentan resonancia del plasmón de superficie (*SPR*) en el visible. El *SPR* se puede usar en dispositivos donde las partículas metálicas se usan como detectores o sensores ópticos. Estos se basan en la posición del pico de la resonancia del plasmón. La frecuencia y anchura de la banda de absorción del plasmón dependen del tamaño y de la forma de las nanopartículas metálicas.

Por estas características, podemos encontrar aplicaciones en varias áreas de la tecnología, desde la fotónica, para la construcción de dispositivos ópticos [4], al almacenamiento de datos [5], desde la investigación energética, para mejorar la eficiencia de paneles solares [6], a la espectroscopía Raman amplificada en superficie (*SERS*) [7], desde las biotecnologías, para fabricar biosensores [8], a la medicina para la terapia contra el cáncer [9].

Uno de los problemas centrales es mejorar los métodos para la obtención de nanoestructuras, para que sean repetibles y de bajo costo. Una de las técnicas que ha mostrado más versatilidad en este campo es la litografía por nanoesferas (*NSL*), debido a que hace uso de las dos principales rutas conocidas para la fabricación a nanoescala, los enfoques top-down y bottom-up [10]. Esto nos permite construir estructuras complejas a partir de partículas simples y obtener arreglos con orden de largo alcance.

La litografía por nanoesferas consiste en elaborar una máscara litográfica usando partículas coloidales de sílice de tamaño micrométrico (SiO_2) para fabricar estructu-

1 Introducción

ras nanométricas ordenadas. Por lo tanto la síntesis de las micropartículas de (SiO_2) con tamaño homogéneo es un punto importante para la *NSL*, ya que esto facilita obtener un arreglo en monocapa y en empaquetado hexagonal. Los intersticios entre las micropartículas sirven como un patrón donde podemos introducir ordenadamente átomos del material deseado, obteniendo finalmente nanoestructuras metálicas ordenadas.

La implantación de iones y la evaporación por cañón de electrones son dos de las técnicas existentes para introducir el material deseado en el patrón marcado por la máscara litográfica. La implantación de iones es una técnica limpia, precisa y altamente eficiente, ya que sólo los iones seleccionados (iones con la energía escogida) serán los que se van a implantar en el sustrato. La evaporación es también muy eficiente, porque al igual que la implantación se lleva a cabo al vacío, lo cual permite que sólo el material evaporado por el cañón de electrones se deposite en los intersticios de la máscara litográfica.

El objetivo de este trabajo es fabricar las nanoestructuras de oro (Au) haciendo uso de las técnicas de litografía por nanoesferas (*NSL*), implantación de iones y evaporación. Cabe mencionar que en el grupo ya se han hecho estudios similares con nanopartículas de plata (Ag) [11, 12].

La estructura de la tesis es la siguiente. En el capítulo 2 se explican los conceptos y las técnicas analíticas usadas. En el capítulo 3 se da una explicación detallada del desarrollo experimental. En el capítulo 4 se muestran los resultados encontrados. En el capítulo 5 se exponen las conclusiones a las que llegamos en este trabajo de investigación, y se enlistan los trabajos futuros.

2 Conceptos básicos

En este capítulo se abordarán los conceptos básicos, así como la explicación del método usado para la síntesis de las micropartículas de sílice (SiO_2) y la formación de las máscaras litográficas. Se discuten las técnicas usadas para la obtención de las nanoestructuras de Au y para la caracterización de las mismas.

2.1. Partículas de SiO_2

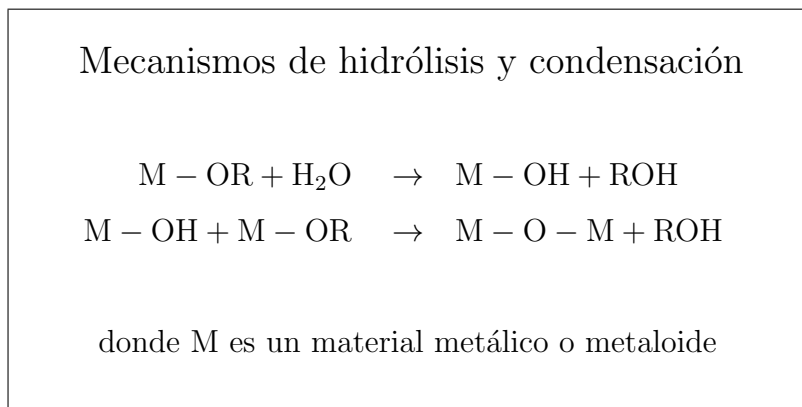
Las partículas coloidales de SiO_2 son comúnmente usadas para la fabricación de las máscaras litográficas debido a que los métodos para su fabricación son relativamente sencillos. Cambiando la proporción de los reactivos usados para la síntesis se pueden obtener partículas de diferentes tamaños manteniendo la esfericidad de éstas [13]. Son fáciles de manejar y almacenar para reutilizarse posteriormente.

2.1.1. Método de sol-gel

El proceso sol-gel, técnica de química húmeda para sintetizar óxidos de metal, utilizado ya desde la segunda mitad del siglo XIX, parece erguirse como método alternativo en aquellos campos en los que es necesario tener una gran homogeneidad y pureza para la fabricación de partículas coloidales. Con esta técnica es posible desarrollar nuevos materiales difícilmente accesibles por otras vías.

El proceso sol-gel presenta muchas variaciones pero básicamente consiste en la formación de una red sólida tridimensional, a partir de una disolución alcohólica en la que se mezclan los reactivos (alcóxidos metálicos y H_2O) a temperatura ambiente,

como se indica en el siguiente cuadro



Este proceso da inicio con la formación del sol (suspensión coloidal de partículas sólidas discretas de 1-100 nm), cuando los grupos alcóxidos se hidrolizan en presencia de agua y se condensan formando enlaces catión metálico - O - catión metálico (ver Fig. 2.1). Una vez que el sol continúa condensándose e incrementando su viscosidad, se obtiene un gel (gelación del sol) formándose una red tridimensional. Los geles pueden ser estructuras lamelares, redes poliméricas desordenadas y partículas. La denominación sol-gel se debe a los estados inicial y final del proceso [14].

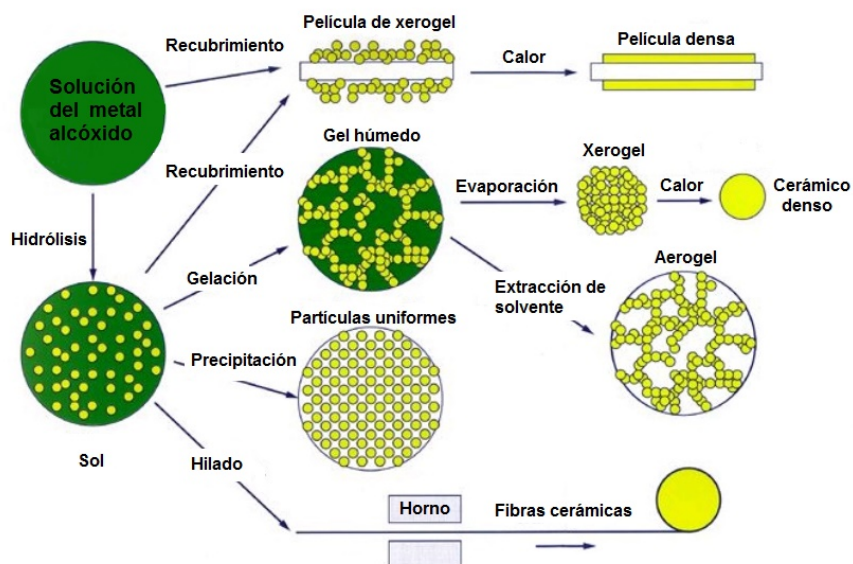


Figura 2.1: Representación del proceso sol-gel y los diferentes productos que se obtiene.

Los alcóxidos metálicos más usados son los compuestos metal-orgánicos, destacando aquellos en los que el metal o semiconductor son el silicio, aluminio o titanio. Los alcóxidos más usados son los alcoxisilanos, como el tetrametoxisilano (TMOS) y el

tetraetil ortosilicato (TEOS). Las diferentes posibilidades de procesamiento de esta técnica, en función de la composición y el posterior tratamiento de la disolución inicial, permiten tener partículas y fibras o piezas monolíticas.

2.2. Spin coating

El spin coating es un método rápido, que se ha aplicado por varias décadas, para la fabricación de películas delgadas uniformes en sustratos planos [16]. El procedimiento típico es aplicar una pequeña cantidad del material líquido en el centro del sustrato y hacerlo girar a alta velocidad. La fuerza centrífuga hará que la mayor parte del fluido coloidal se extienda y el exceso se desplace fuera del borde del sustrato, permitiendo seguir en giro para que se evapore el disolvente que se le haya aplicado al coloide. En el caso de que el coloide esté en un disolvente no volátil se utiliza un dispersante. Para el caso de disolventes volátiles, los coloides se secan durante el giro [17]. En ambos casos al final se obtiene así una película delgada del coloide en la superficie del sustrato. El proceso de spin coating se resume entonces en cuatro etapas (ver Fig. 2.2):

- a) Depósito del fluido coloidal sobre el sustrato.
- b) Aceleración. El fluido adquiere la misma velocidad que el sustrato y el exceso de flujo es expulsado hacia fuera.
- c) Rotación a velocidad constante. La película se vuelve gradualmente más delgada y domina la fuerza de viscosidad.
- d) Segunda rotación a velocidad constante. Domina la evaporación.

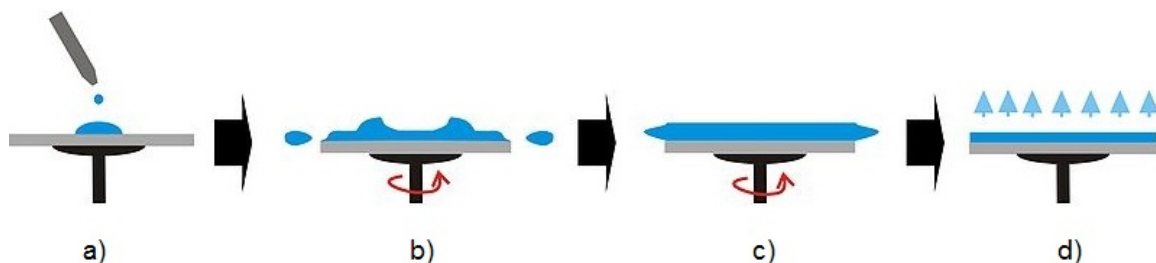


Figura 2.2: Proceso de spin coating. Etapas que sufre la solución coloidal para obtenerse la película delgada: a) se deposita la solución que cubrirá al sustrato, b) se elimina el exceso de solución, c) formación de película delgada y d) evaporación del disolvente.

El espesor de la película se puede ajustar cambiando la velocidad y el tiempo de giro, lo que hace que esta técnica sea muy versátil. También depende de la naturaleza del material líquido usado, así como su viscosidad y tensión superficial entre otras propiedades. La reproducibilidad es un factor importante, ya que pequeños cambios en los parámetros que definen un proceso de rotación pueden provocar cambios drásticos en la película final.

La descripción física del spin coating ha sido formulada por Emslie et al. [18], tomando las suposiciones siguientes: el flujo es siempre newtoniano, el proceso tiene simetría cilíndrica, sólo hay flujo en dirección radial y la fuerza centrífuga se equilibra con la viscosidad.

Los dos métodos más comunes para preparar una película delgada son por preparación estática y dinámica. La estática es cuando el plato giratorio donde se coloca el sustrato no está en giro al momento de depositar el fluido coloidal. En la dinámica, el plato giratorio está en movimiento, a baja velocidad, en el momento de depositar el fluido coloidal.

2.3. Litografía por nanoesferas

Fueron Deckman y Dunsmuir en los años 80's quienes tomaron la iniciativa de usar partículas coloidales esféricas para obtener máscaras litográficas [19]. Sin embargo fue hasta principio de los 90's que esta técnica fue nombrada litografía por nanoesferas (*NSL*, Nanosphere Lithography) por Hulteen y Van Duyne [20], quienes exploraron la versatilidad de la técnica usando diferentes tipos de metales y semiconductores como material de depósito. También usaron dos procesos para depositar las nanoesferas, por spin coating y por hand coating. Con esto la técnica mejoró en el arreglo periódico de las partículas coloidales auto-ensambladas en una monocapa, que se utiliza para obtener estructuras en dimensiones nanométricas. El propósito del proceso de *NSL* es implantar iones o depositar una capa de otro material en regiones específicas del sustrato.

La parte esencial de la *NSL* es obtener el arreglo periódico y extenso de las partículas coloidales (ver Fig. 2.3). Las partículas esféricas tienden a auto-ensamblarse en un empaquetado hexagonal cerrado (estado de menor energía). Esto puede provocar defectos en los arreglos periódicos. El uso del spin coating ofrece una mejoría para obtener dichos arreglos en regiones extensas. Es decir, podemos obtener regiones en monocapa de partículas esféricas con el empaquetado hexagonal mucho más amplias ya que la presencia de defectos (siempre hay) puede minimizarse con el uso de la técnica de spin coating.

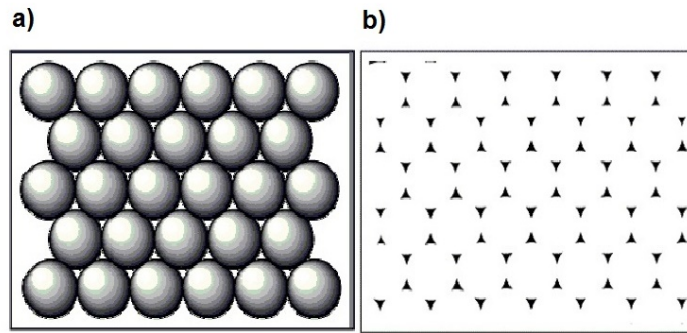


Figura 2.3: Litografía por Nanoesferas. a) La máscara vista desde arriba. b) Arreglo de los espacios entre las partículas coloidales que forman la máscara.

Los intersticios, el patrón que se usa para fabricar las nanoestructuras, que se obtienen al auto-ensamblarse las partículas son de forma triangular [21, 22].

La litografía por nanoesferas hace uso de las dos principales rutas conocidas para la fabricación a nanoescala, los enfoques top-down y bottom-up [10]. La *NSL* se puede dividir en dos etapas. La primera es la síntesis y elaboración de la máscara litográfica con las partículas esféricas. La segunda es la evaporación o implantación de iones del material deseado y la remoción de la máscara, Fig. 2.4.

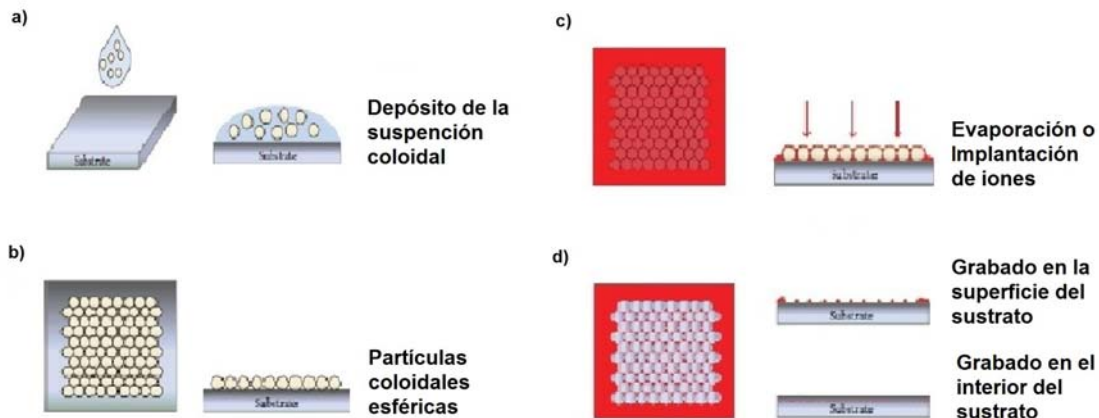


Figura 2.4: Litografía por Nanoesferas. Primera etapa: a) Síntesis y depósito del coloide. b) Se obtiene la máscara litográfica con las partículas ordenadas en monocapa. Segunda etapa: c) Se hace la evaporación o la implantación de iones. d) Se eliminan las partículas coloidales y se obtiene el patrón deseado.

En este trabajo se utilizó Au, por su interés en el estudio de la plasmónica y los sustratos *SERS*, para la fabricación de las nanoestructuras tanto superficiales, obtenidas por evaporación por cañón de electrones, como las embebidas en el sustrato,

obtenidas por la implantación de iones.

Haciendo uso de la geometría, Fig. 2.5,

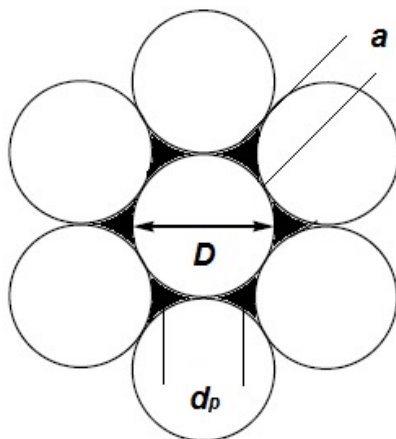


Figura 2.5: Intersticios creados por el empaquetado hexagonal en monocapa.

se pueden obtener el tamaño y el espaciado de los nanotriángulos obtenidos en la superficie del sustrato. A partir del diámetro D de la partícula coloidal es posible calcular la altura (a) máxima del nanotriángulo y la distancia (d_p) entre las partículas triangulares, que están dadas por las siguientes fórmulas [23, 24]

$$a = \frac{3}{2} \left(\sqrt{3} - 1 - \frac{1}{\sqrt{3}} \right) D \quad (2.2)$$

$$d_p = \frac{1}{\sqrt{3}} D. \quad (2.3)$$

2.4. Implantación de iones

La implantación de iones consiste en introducir iones en un material con energías de unas cuantas decenas de keV (10^3 eV) hasta MeV (10^6 eV) [25]. Los iones introducidos ocupan posiciones intersticiales o de sustitución.

La implantación se lleva a cabo mediante un acelerador de iones (ver Fig. 2.6). El acelerador funciona bajo la acción de un campo electrostático en una cámara cerrada, a 10^{-6} Torr. En uno de los extremos de ésta se encuentra la fuente de iones y al otro las líneas de experimentación que llevan a la cámara de implantación de iones,

donde se encuentra el sustrato a implantar. Es un excelente método para modificar la estructura y composición de los materiales, y que también es usado en la fabricación de circuitos integrados de silicio.

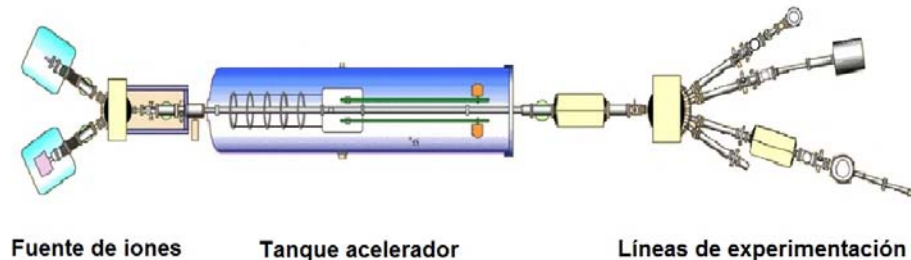


Figura 2.6: Esquema de un acelerador de iones.

La interacción de la radiación con la materia son fenómenos que ocurren a diario y las consecuencias de estas interacciones dependerán de las propiedades físicas del material usado como blanco [26]. Al hacer incidir un haz de iones contra un blanco, parte de la energía del haz de iones se le transfiere a éste, lo que provoca excitación o ionización dentro del material así como cambios en la estructura, llegando a dejar trazas por su paso en el material y provocando defectos en el blanco, Fig. 2.7.

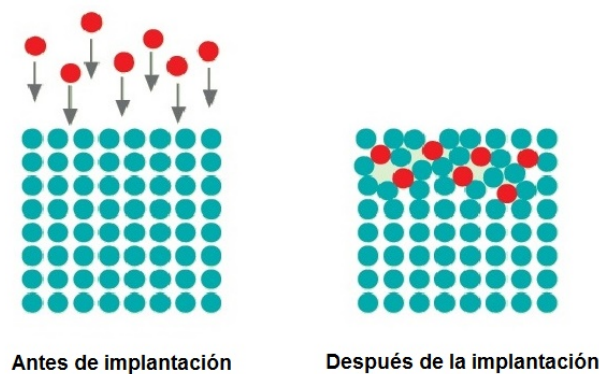


Figura 2.7: Implantación de iones. Representación esquemática de cómo los iones quedan implantados a una cierta profundidad respecto a la superficie de la muestra.

Una de las aplicaciones de la implantación de iones es introducir iones en el material del blanco como impurezas. Esto se conoce como *dopaje de los materiales*, y se produce debido a que al colisionar los iones con los átomos del material, éstos van perdiendo su energía cinética y finalmente quedan atrapados en el interior del material. El dopaje crea nuevos materiales con propiedades físicas distintas a las originales.

Esta pérdida de energía cinética se produce por el choque de los iones con los electrones y con los núcleos del material del blanco, Fig. 2.8. Los iones primeramente

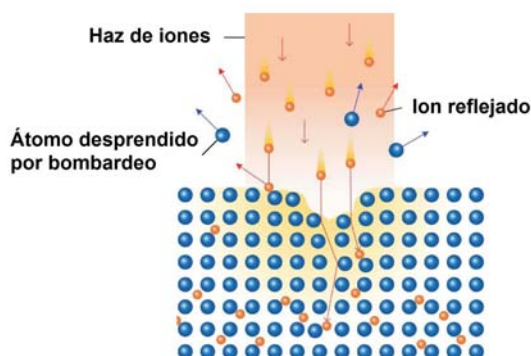


Figura 2.8: Implantación de iones. El choque de los iones con los átomos del material del blanco provoca la pérdida de energía de los iones y por lo tanto de su velocidad, quedando éstos embebidos en el blanco.

interactúan con los electrones (colisiones inelásticas) del material, ya que éstos están distribuidos por todo su volumen. Esta interacción provoca parte de la pérdida de su velocidad (frenado electrónico). Posteriormente pueden llegar a interactuar con los núcleos atómicos (colisiones elásticas), provocando que átomos completos se desplacen, lo cual produce daños estructurales. Estas colisiones a lo largo de su trayectoria hacen que vayan cediendo su energía al material, ya sea por ionización o excitación de los átomos, provocando la pérdida gradual de su velocidad hasta que finalmente los iones quedan estáticos (implantados) [27]. Las colisiones con los electrones se producen a altas energías y con los núcleos a bajas energías.

La profundidad de penetración dependerá del tipo de ion usado como dopante, de la energía con la que son acelerados y del material usado como blanco.

Algunas de las facilidades que esta técnica ofrece son: a) Que en principio cualquier ion puede ser introducido en cualquier sólido. b) La alta reproducción de los materiales modificados. c) Al realizarse a alto vacío, nos asegura que el material modificado no se contamine. d) Control preciso del material dopante, garantizando así que los iones embebidos en el sustrato serán aquellos que se han elegido. e) Cambiando los parámetros en el acelerador se puede cambiar la distribución de los iones en el sustrato.

2.5. Resonancia del plasmón

Los plasmones son oscilaciones colectivas de los electrones libres en un metal (gas de Fermi) a frecuencias ópticas. Este fenómeno es conocido desde hace más de 100

años [28]. Una forma sencilla de entender este fenómeno es usando el modelo de Drude de los metales. La teoría de Drude toma a los electrones libres de un metal como un gas homogéneo inmerso en un potencial uniforme y los átomos son considerados como puntos fijos de la red cristalina con carga positiva. Una de las predicciones de este modelo tan simple es la existencia de los plasmones.

Los plasmones son producidos cuando una gran cantidad de electrones son perturbados de sus posiciones de equilibrio por una radiación electromagnética. Al ser desplazada la nube electrónica aparece una fuerza opuesta, debido a la red cristalina, para intentar recuperar la situación de equilibrio perdida. Este sistema termina comportándose como un oscilador armónico, donde cada oscilación será un plasmón con vibración a frecuencia característica del metal dado [29]. En la mayoría de los metales la frecuencia del plasma está en el ultravioleta (10^{16} Hz), y en los metales alcalinos y de transición, como el Au, está en la región visible. Cuando la frecuencia de la radiación es menor a la del plasmón, la luz es reflejada totalmente, debido a que los electrones tienen tiempo de seguir las oscilaciones del campo eléctrico oscilante de la radiación. Cuando la frecuencia de la radiación es mayor a la del plasmón, la luz es transmitida, ya que los electrones son incapaces de seguir las oscilaciones del campo eléctrico.

2.5.1. Resonancia del plasmón de superficie

En un metal en bulto pueden presentarse dos fenómenos de oscilaciones de carga. Los *plasmones de bulto*, que ocurren dentro del volumen del sólido, y los *plasmones de superficie*. Como la penetración de una onda electromagnética en una superficie metálica no es mayor a los 50 nm, sólo los plasmones producidos por electrones superficiales son significativos [30]. Los plasmones de superficie son plasmones asociados a la superficie de los metales, Fig. 2.9. Se producen en la interfaz del dieléctrico y

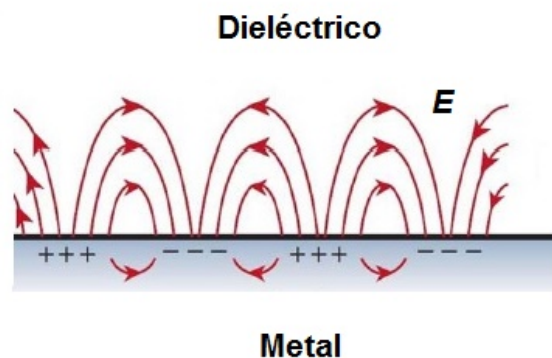


Figura 2.9: Plasmón de Superficie.

el metal. Sus frecuencias son menores a las de los plasmones de bulto. La excitación de los plasmones superficiales de nanoestructuras metálicas mediante luz es conocida como *resonancia del plasmón de superficie*.

Cuando los plasmones de superficie se restringen a un volumen finito o en una partícula metálica, se les conoce como *plasmones de superficie localizados (LPS)*, Fig. 2.10.

Esto ocurre cuando el tamaño de la partícula es mucho menor que la longitud de onda de la luz incidente, provocando que el campo eléctrico oscilante de la luz incidente induzca a un dipolo eléctrico en la partícula.

En la partícula, parte de los electrones libres son desplazados en una dirección lejos del resto de la partícula, generando una carga negativa de un lado de la partícula. Como el resto de los electrones internos no se desplazan, se genera una carga positiva. Esta separación de cargas actúa como un dipolo eléctrico.

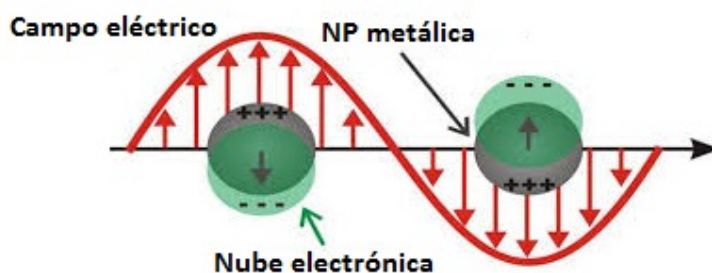


Figura 2.10: Plasmón de superficie localizado.

2.6. Dispersión Raman

La dispersión Raman o efecto Raman, son vibraciones moleculares de baja frecuencia que se producen cuando se hace incidir luz monocromática sobre la nube electrónica de los átomos que contiene una molécula [31]. Cuando el fotón interactúa con la nube electrónica, ésta sufre una polarización y se forma un dipolo, que lleva a la molécula a un estado excitado virtual. Al desexcitarse la molécula se libera un fotón, con diferente energía (o frecuencia) del fotón inicial, dando como resultado la dispersión Raman o efecto Raman. Para que una molécula presente dispersión Raman tiene que mostrar una polaridad molecular, es decir, que la deformación de la nube electrónica se desplace con respecto a la coordenada vibracional.

Este efecto fue descrito por Smekal [32] en los años 1922-1923, pero no fue hasta 1928 que el físico C. V. Raman [33] lo observó experimentalmente. De allí el nombre

con el cual se le conoce a este fenómeno físico en la actualidad.

La dispersión Raman se explica tomando a la radiación electromagnética como partícula y surge cuando un fotón interactúa con la molécula. El fotón puede ser dispersado elásticamente, *dispersión de Rayleigh*, o inelásticamente, *dispersión Raman*. La gran parte de los fotones son dispersados elásticamente, es decir, tienen la misma frecuencia óptica de los fotones incidentes. Pero una pequeña parte de esos fotones, 1 de cada 10^7 fotones, es dispersado con una frecuencia óptica diferente. La diferencia de esta energía es una energía de vibración de la molécula. La energía de vibración se disipa en calor en última instancia. Ya que la intensidad de la dispersión Raman es muy baja, la disipación de calor no causa un aumento medible de temperatura en el material.

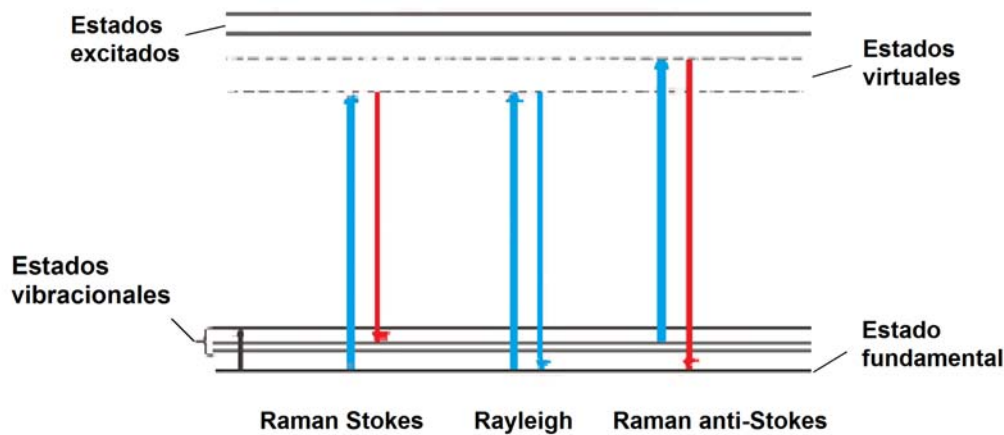


Figura 2.11: Diagrama de niveles de energía de dispersión Rayleigh y Raman.

La dispersión Raman se puede dar de dos formas. Si el fotón incidente excita a la molécula de un estado base fundamental a un estado virtual y se relaja a un estado vibracional, se genera una *dispersión Raman Stokes*. Si la molécula se encuentra en un estado base vibracional y se relaja a un estado fundamental se genera una *dispersión de Raman anti-Stokes*, Fig. 2.11.

A temperatura ambiente, la población de moléculas en estado excitado vibracional es muy baja, aunque mayor a cero, por lo que la dispersión Raman anti-Stokes tiene una intensidad menor a la Raman Stokes. Por lo que en general en la espectroscopía Raman se representa la dispersión Raman Stokes [34].

2.6.1. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica no invasiva usada para medir los modos vibracionales o rotacionales de moléculas. Se basa en la dispersión Raman de una luz monocromática. La muestra se ilumina por un láser y la luz del punto iluminado en la superficie de la muestra se recoge con una lente. La luz con frecuencia parecida a la luz láser usada es filtrada y el resto de la luz se dispersa a un detector. Esta luz restante es la que nos proporciona la información característica de la muestra.

La espectroscopía se usa para caracterizar materiales, encontrar la orientación cristalográfica de una muestra y también para observar modos de baja frecuencia como los plasmones.

2.6.2. SERS

La técnica de espectroscopía Raman amplificada en superficie (Surface-enhanced Raman spectroscopy, *SERS*) se usa para poder amplificar la débil señal Raman, hasta en un factor de 10^4 - 10^7 [7]. Se aplica en sustratos con una superficie metálica estructurada, rugosidad a nanoescala, Fig. 2.12. La dispersión Raman *SERS* surge de

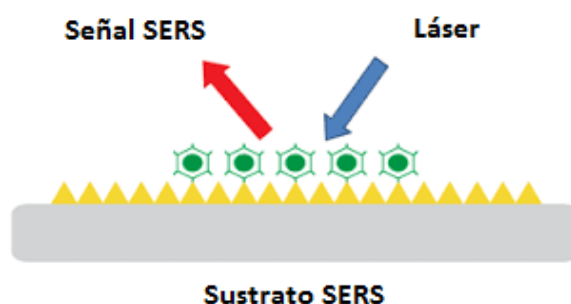


Figura 2.12: Funcionalización de un sustrato para aplicación *SERS*.

dos mecanismos. Primero, la interacción electromagnética de la luz con la superficie del metal. Cuando la longitud de onda de la luz incidente está cercana a la longitud de onda del plasmón del metal, los electrones de conducción de la superficie de éste se excitan a un estado excitado electrónico llamado *resonancia del plasmón de superficie*. Esto nos produce un campo electromagnético mejorado en la superficie del metal. El segundo mecanismo consiste en efectos químicos, agregando compuestos orgánicos que al excitar con luz permitan intensificar la señal Raman.

Normalmente se usa oro (Au) o plata (Ag) para los sustratos *SERS*, ya que estos presentan una resonancia del plasmón en el rango visible, que es el rango favorable para el *SERS*. La intensidad del *SERS* depende de muchos factores, incluyendo la

longitud de onda del láser usado y la morfología de la superficie del metal [35]. El *SERS* es de interés para el análisis de trazas en el material y para aplicaciones en las que la corriente de una medición Raman es insuficiente.

3 Desarrollo experimental

3.1. Introducción

En este capítulo se presenta una descripción detallada de la preparación de las partículas de sílice (SiO_2), del tratamiento químico que se les da a los sustratos para limpiarlos y del método usado para elaborar los arreglos en monocapa de las partículas coloidales y obtener las máscaras litográficas. Se describe también cómo se fabrican las nanoestructuras a partir de la implantación de iones (Au^{2+}) en el acelerador Pelletron, y por la evaporación térmica y su posterior tratamiento térmico para obtener las nanoestructuras de Au. Finalmente, se explican las técnicas usadas para la caracterización de las muestras y la funcionalización de los sustratos para aplicaciones en *SERS*.

3.2. Síntesis de las partículas de SiO_2

Se sintetizan partículas de SiO_2 por el proceso Stöber, técnica de química húmeda que consiste en la hidrólisis de silanos en una solución alcohólica usando hidróxido de amonio como catalizador.

3.2.1. Proceso Stöber

Para el procesado de las partículas, se emplea el método de Stöber, pionero en la formación de esferas de sílice.

El proceso Stöber, comprende una serie de reacciones químicas que permiten el crecimiento de partículas esféricas de sílice mediante la hidrólisis de tetraalquilsilicatos y una subsecuente condensación de ácido silícico en una solución alcohólica, usando como catalizador el hidróxido de amonio [15]. Las reacciones de hidrólisis y condensación dan los precursores y la saturación que se necesita la formación de las partículas.

Síntesis

Para la síntesis de las partículas coloidales de sílice utilizamos los reactivos y cantidades especificadas en la Tabla 3.1. Las sustancias químicas son de Sigma-Aldrich, con excepción del Etanol y el Agua destilada que son de J.T. Baker. El proceso de síntesis podemos dividirlo en tres etapas (ver Fig. 3.1). Primero se elabora una disolución de ortosilicato de tetraetilo (*TEOS*, Si(OC₂H₅)₄ con una pureza de 99 %, peso molecular de 208.33 g/mol, densidad de 0.93 g/cm³ y punto de ebullición de 163-167°C) y etanol (EtOH, CH₃CH₂OH, con una pureza ≥ 99.5 %, peso molecular de 46.07 g/mol, densidad de 0.79 g/cm³, punto de ebullición de 78°C) bajo agitación magnética. En la segunda etapa se hace una mezcla de hidróxido de amonio (NH₄OH, con una pureza de 28-30 % , peso molecular de 35.05 g/mol, densidad de 0.99 g/cm³) en agua destilada (peso molecular 18 g/mol). Y finalmente, por goteo se va agregando la disolución que contiene el NH₄OH en la primera disolución elaborada. Aproximadamente después de gotear 6 μL la disolución presenta opalescencia, es decir, la reacción de condensación da inicio.

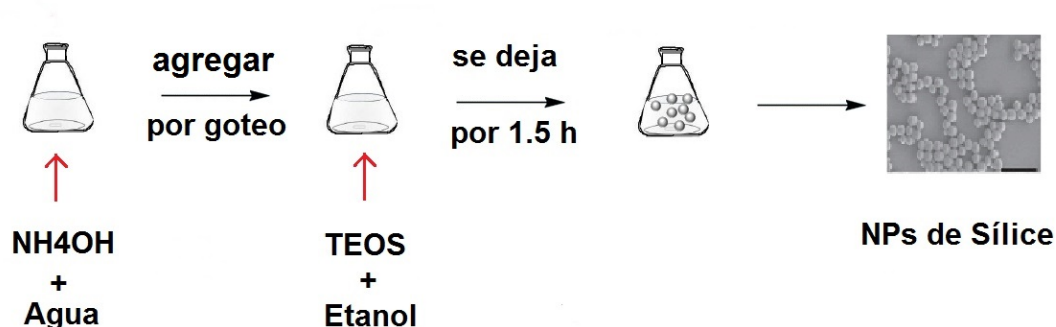
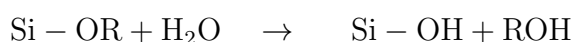


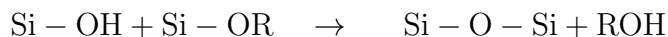
Figura 3.1: Síntesis de las partículas de SiO₂: Primero se hace una mezcla de hidróxido de amonio con agua destilada, después una de TEOS con etanol y finalmente se gotea la mezcla que contiene el amonio en la que contiene el TEOS, todo el proceso bajo agitación magnética. La disolución obtenida se deja reposar por 1.5 horas.

En la reacción de hidrólisis, un alcóxido (OR) se reemplaza por un hidroxilo (OH)



En la reacción de condensación se produce enlaces siloxanos (Si-O-Si) y como productos secundarios alcohol (ROH).

3 Desarrollo experimental



Todo el proceso se puede realizar a temperatura ambiente (17°C). Una vez mezcladas ambas disoluciones se dejan reaccionar por 1.5 horas, todo el proceso de síntesis se hace sobre una parrilla con agitación magnética, con el propósito de obtener mayor homogeneidad en el tamaño de las partículas. Las cantidades utilizadas se tomaron de datos obtenidos en experimentos anteriores que dieron el mejor resultado para la obtención de las partículas coloidales de sílice [36]. La disolución final tiene un pH alcalino de 11.72.

Reactivo	Volumen (mL)±0.05
TEOS	1.8
EtOH	20.0
NH ₄ OH	8.0
H ₂ O	5.5

Tabla 3.1: Cantidad de reactivos usados para la síntesis de las partículas coloidales de SiO₂.

3.3. Litografía por nanoesferas

Después de dejar que la disolución reaccione por 1.5 hrs. se procede a depositar las partículas en los sustratos tanto de vidrio (sílice fundida de alta pureza) como de silicio. Antes de proceder es necesario dar a los sustratos un tratamiento químico para eliminar las impurezas que pudieran tener en la superficie y obtener así una superficie más hidrofílica.

3.3.1. Sustratos

El tratamiento químico consiste en preparar una disolución de ácido sulfúrico (H₂SO₄, pureza 95-98 %, peso molecular 98.08 g/mol, densidad 1.84 g/cm³, punto de ebullición 290°C) y peróxido de hidrógeno (H₂O₂, Sigma-Aldrich, 30 %, peso molecular 34.01 g/mol) en una proporción de 3:1, conocida como *solución piraña*. Para nuestro tratamiento químico se utilizaron las cantidades de reactivos reportadas en la Tabla 3.2.

Reactivo	Volumen (mL)±0.05
H ₂ SO ₄	15.0
H ₂ O ₂	5.0

Tabla 3.2: Cantidad usada de cada reactivo para la preparación de la piraña.

La reacción se prepara dentro de una campana de extracción, para evitar los gases que se liberan al momento de mezclarse estas dos sustancias. El proceso se lleva a cabo bajo agitación magnética y a temperatura de 110°C. Usando una cortadora modelo 1000 de Isomet, los sustratos se cortan en dimensiones de 1 x 1 cm y espesor de 1 mm. Estos se introducen en la solución piraña dejándose por 30 min. Después los sustratos son extraídos de esta mezcla y se les coloca en un nuevo matraz. Posteriormente se enjuagaron con agua ultrapura Milli-Q varias veces y por último con etanol. Los sustratos se secan con una pistola de aire, teniendo así los sustratos listos para la elaboración de las máscara litográficas.

3.3.2. Spin coating

El Spin coating es una técnica que facilita la fabricación de películas delgadas. En este trabajo de tesis se utilizó un spin coater modelo G3 de Specialty Coating Systems. El proceso para obtener los arreglos de las partículas de SiO₂ es el siguiente:

En el portamuestras del spin coater se coloca el sustrato, que permanecerá anclado a éste por succión al vacío. El proceso se realiza a dos rampas de velocidades, se usan dos velocidades y dos tiempos de giro.

En la primera etapa, en el momento en que el sustrato empieza a girar se le deposita la suspensión coloidal con una micropipeta que se introduce por una abertura que tiene el spin coater en su tapa y la suspensión se dispersa por el sustrato por fuerza centrífuga. En la segunda etapa, se da un segundo giro para evaporar el disolvente, quedando así sólo las partículas de sílice sobre el sustrato. Todo esto se hace con una temperatura no mayor a 19°C y humedad de 55 %.

Los parámetros de velocidad y tiempo de giro usados fueron de 500 rpm en 20 segundos para la primera etapa y de 1000 rpm en 200 segundos para la segunda etapa. Estos valores se obtuvieron después de realizar una serie de pruebas, tomando los valores que dieron los mejores resultados para la obtención de los arreglos en monocapa de las partículas de sílice.

3.4. Nanoestructuras de Au por implantación de iones y evaporación

Cuando se tienen los sustratos con el empaquetado hexagonal de las partículas de SiO_2 en un arreglo de largo alcance, se les utiliza para la implantación. Estos sustratos son mapeados con microscopía electrónica de barrido (*SEM*) para seleccionar los sustratos con mejor arreglo, es decir, se seleccionan aquellos que tengan una mayor extensión en monocapa.

3.4.1. Implantación de iones

Los sustratos seleccionados se montan en la cámara de vacío que tiene el acelerador Pelletron para la implantación de iones de Au. La implantación de iones, como ya se explicó anteriormente, consiste en introducir átomos en la estructura de un material para modificar su propiedades físicas. Para ello se necesita un acelerador de partículas que, como su nombre lo indica, nos permite acelerar iones por una diferencia de potencial y al mismo tiempo manipular el flujo de éstos para hacerlos interactuar con el material del blanco. Para este trabajo se utilizó el acelerador Pelletron de 3 MV tipo tándem electrostático modelo 9SDH-2 de NEC del Instituto de Física de la UNAM (ver Fig. 3.2).

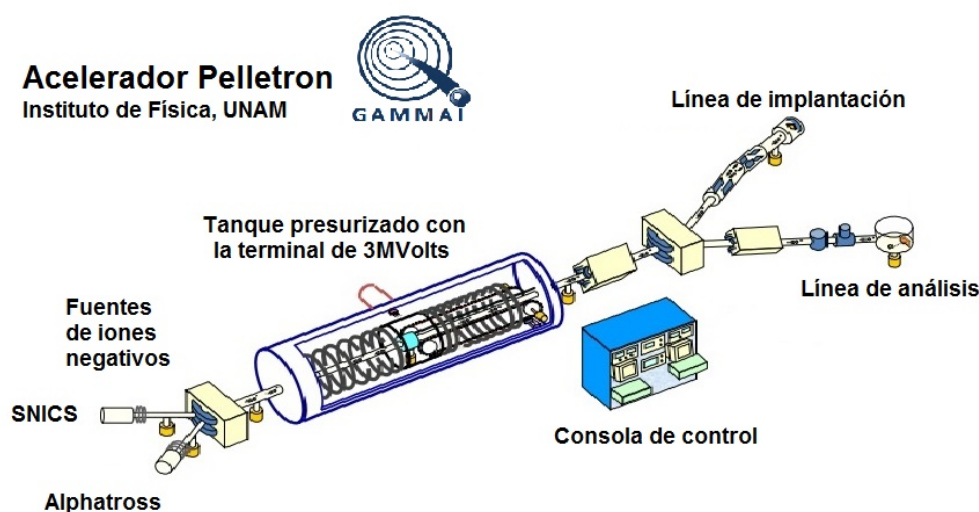


Figura 3.2: Esquema del acelerador Pelletron, IF-UNAM.

Acelerador Pelletron

El acelerador Pelletron tipo tándem funciona con un proceso de doble aceleración de iones [37]. Primeramente se tiene la fuente de iones, donde se generan las partícu-

3.4 Nanoestructuras de Au por implantación de iones y evaporación

las que serán aceleradas, que se encuentran en el exterior del acelerador. La fuente de iones conocida como *SNICS* (source of negative ions by cesium sputtering) produce iones negativos de muestras sólidas. El funcionamiento de la *SNICS* se basa en bombardear con un haz de iones de cesio la muestra sólida escogida, lo que le provoca erosión a la muestra, y los átomos expulsados interactúan con los vapores de cesio produciendo así un haz de iones negativos mediante captura electrónica. Estos iones negativos se dirigen al acelerador mediante el electroimán inyector. Estos iones negativos de 50 kV de energía sufren su primera aceleración cuando son atraídos hacia la terminal positiva de alto voltaje. En la terminal estos iones pasan por una atmósfera de gas N_2 , conocida como stripper, perdiendo electrones y quedando así cargados positivamente. Estos iones positivos sufren una segunda aceleración por la repulsión eléctrica con la terminal.

A la salida del tanque acelerador, el haz de iones es dirigido por un imán selector hacia la línea de experimentación, todo a un vacío de 10^{-6} a 10^{-8} Torr. Finalmente llegan a la cámara de irradiación, que cuenta con un sistema de placas eléctricas que generan un barrido del haz sobre el blanco para una implantación uniforme de los iones (Fig. 3.3). Este barrido se hace de forma similar al que se hace en una tv de cinescopio. Los sustratos se montan en la cámara de irradiación perpendiculares al haz de iones. Se usaron iones de Au^{2+} con energías de 2 MeV.

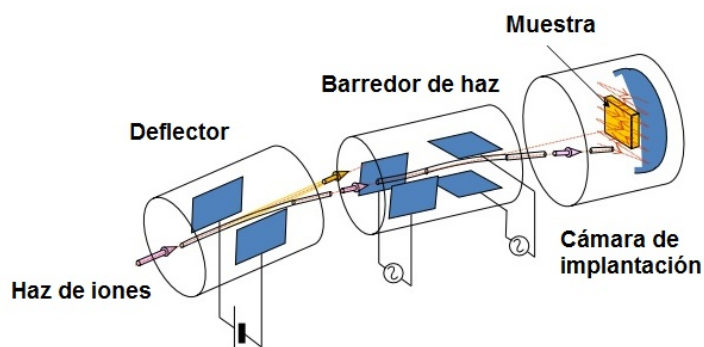


Figura 3.3: Cámara de irradiación y sistema de barrido de un haz de iones para la implantación.

3.4.2. Evaporación

El depósito de una película delgada de Au sobre los sustratos con el arreglo en monocapa de las partículas de SiO_2 se realiza por la técnica de evaporación al vacío con cañón de electrones (e-gun), Fig 3.4. Esta técnica se basa en calentar el material a depositar, por el bombardeo de un haz de electrones de alta energía, hasta eva-

3 Desarrollo experimental

porarlo. El haz de electrones es generado mediante un cañón de electrones, el cual utiliza la emisión de electrones producida por un filamento incandescente (cátodo). Los electrones son emitidos en forma de corriente eléctrica hacia el ánodo o crisol mediante una diferencia de potencial muy elevada, del orden de kV.

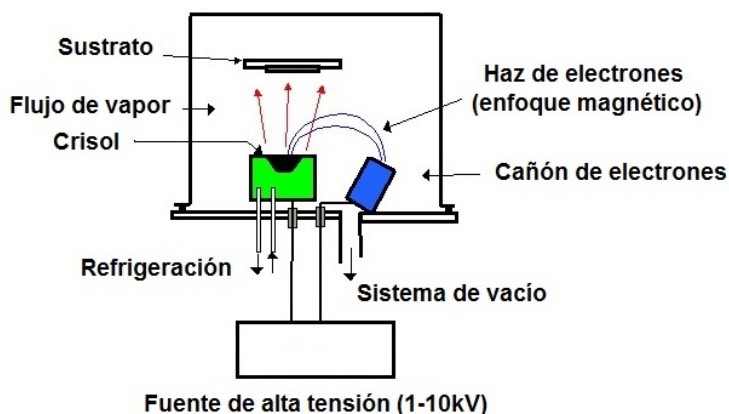


Figura 3.4: Cámara de evaporación por cañón de electrones.

El vapor del material termina condensándose como una fina lámina sobre la superficie fría del sustrato. La evaporación se hace a presiones de 10^{-6} o 10^{-5} Torr. A estas presiones tan bajas el camino medio libre de los átomos del material evaporado es del orden de las dimensiones de la cámara de vacío, por lo que estas partículas viajan en línea recta de la fuente de evaporación (crisol) al sustrato.

A menudo se incluye un campo magnético para curvar la trayectoria de los electrones, dando la posibilidad de focalizar los electrones y tener un calentamiento muy localizado sobre el material a evaporar. Esto permite un mejor control en la velocidad de evaporación.

En esta tesis, se evaporó una película delgada de 50 nm de Au (tomando como referencia los trabajos de Van Duyne) sobre los sustratos con la monocapa de partículas de sílice usando un voltaje de 4 kV, presión de 8.8×10^{-6} Torr, corriente del haz entre 10-100 mA y a una tasa de depósito de 0.7 \AA/s . Cabe mencionar que la forma de corroborar la homogeneidad de la película delgada depositada sobre los sustratos es haciendo un análisis de *RBS* (espectrometría de retrodispersión Rutherford). Estos análisis se han hecho en trabajos previos, encontrando que la técnica usada de evaporación da películas delgadas homogéneas.

3.4.3. Eliminación de la máscara litográfica

Una vez concluida con la implantación de iones o la evaporación del Au en los sustratos, se remueve la máscara litográfica que se usó para obtener el patrón de

nanoestructuras de Au. Esto para que no interfiera al momento de analizar las nanoestructuras obtenidas y para evitar que se contamine la cámara de la mufla (horno para el recocido de las muestras) cuando se realiza el tratamiento térmico. Para ello, los sustratos se colocan en un vaso de precipitado con etanol, el cual debe cubrir totalmente la muestra. El vaso se introduce en un limpiador ultrasónico modelo 8890 de Cole-Parmer por 25 min. Este es el tiempo mínimo que se experimentó para eliminar las partículas de sílice de la superficie de los sustratos. Para comprobar que se ha eliminado completamente la máscara se observan las muestras en *SEM*.

3.4.4. Tratamiento térmico

Los sustratos que fueron implantados fueron recocidos a 900°C y 1100°C dentro de una mufla a atmósfera natural (aire) con una presión positiva por una hora. El recocido permite la formación de los nanoclusters de Au.

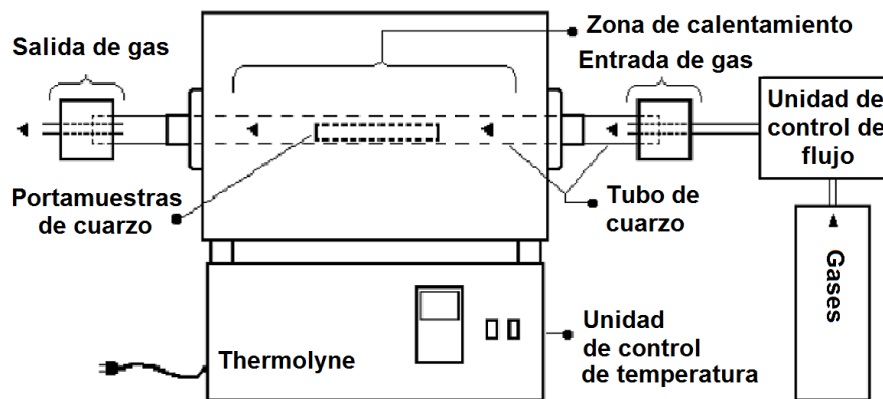


Figura 3.5: Esquema del horno usado para el tratamiento térmico.

3.5. Caracterización de las muestras

Tanto las máscaras litográficas como las nanoestructuras de Au obtenidas fueron caracterizadas con el microscopio electrónico de barrido (*SEM*). Con las micrografías tomadas se analizó la homogeneidad en la distribución de las partículas, así como el diámetro promedio de estas. Las micrografías se obtienen haciendo un mapeo de las muestras, de esta forma se seleccionan los sustratos que sirvieron como máscaras litográficas. También las nanoestructuras de Au obtenidas en la superficie del sustrato, las que se elaboran por evaporación, fueron mapeadas para caracterizar los tamaños de los nanotriángulos. Los sustratos que fueron implantados se les caracterizó por

espectrometría por extinción óptica para observar la resonancia del plasmón de superficie provocado por la presencia de las nanoestructuras de Au embebidas en el sustrato.

A continuación se da una breve descripción de los métodos de caracterización usados.

3.5.1. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (*SEM*) proporciona imágenes bidimensionales que se producen al capturar electrones dispersados por un objeto. Su funcionamiento se basa en la aceleración de electrones por un campo eléctrico, aprovechando su comportamiento ondulatorio, que se lleva a cabo en la columna del microscopio a una diferencia de potencial. Los electrones acelerados a un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles (0.1 - 1 kV), y los de alto voltaje (15 - 30 kV) son para muestras metálicas [38].

El equipo utilizado en este trabajo fue un JEOL modelo JSM 7800F, Fig. 3.6, a alto vacío. Cuenta con una resolución de 0.8 nm a 15 kV y 1.2 nm a 1 kV, que nos ofrece una gran capacidad analítica. Las micrografías obtenidas con este equipo nos brindan una gran información de la topografía de la superficie de los sustratos analizados. El equipo fue operado con una diferencia de potencial de 2 kV en modo gentle beam para las muestras dieléctricas (sustratos de vidrio) y a 15 kV para las muestras con sustrato de silicio.

El *SEM* explora la superficie de la muestra punto por punto. Un haz de electrones muy concentrado se enfoca sobre la muestra y luego se explora su superficie, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. El haz primario de alta energía se dispersa sobre la muestra y provoca la aparición de electrones secundarios de baja energía y retrodispersados de alta energía, que dependen de la composición química de la muestra. Los electrones secundarios proporcionan información de la topografía superficial y son detectados por un dispositivo electrónico y la señal es enviada a una computadora.

3.5.2. Espectrometría por extinción óptica

La técnica de espectrometría por extinción óptica consiste en incidir un haz de luz monocromática sobre un sustrato. La luz que atraviesa la muestra nos da información sobre la estructura que contiene el material del sustrato analizado. Cuando la onda electromagnética interacciona con la estructura electrónica del material, o materiales del cual está formado el sustrato analizado, puede dispersarse o absorberse. La luz que se detecta, luz que logra atravesar la muestra, tendrá una pérdida de potencia

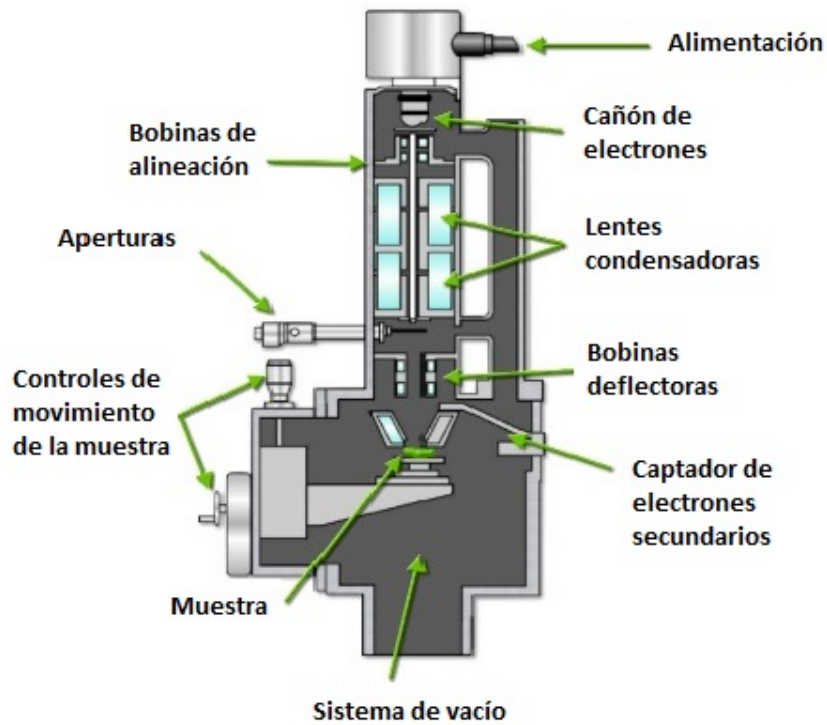


Figura 3.6: Esquema del microscopio electrónico de barrido.

debido a estos fenómenos. Al final se obtiene un espectro de extinción óptica que contiene la información del sustrato. El experimento está resumido en la Fig. 3.7.

La luz monocromática inicial, de intensidad I_{inc} , se proyecta sobre la superficie de una muestra de espesor L . Parte de la luz se pierde por las interacciones internas con el material y la radiación de salida, con intensidad I_{ext} , será distinta. Si la muestra presenta baja reflectividad, la relación entre ambas intensidades estará dada como

$$I_{ext} = I_{inc}e^{-\alpha L}, \quad (3.1)$$

donde α recibe el nombre de coeficiente de extinción óptica y L es el espesor del sustrato. Dicho coeficiente depende tanto de la longitud de onda de la radiación como de la estructura electrónica de la muestra. Por tanto, analizando el coeficiente de extinción en función de la energía del haz incidente se puede obtener información relevante sobre la estructura electrónica de la muestra. Este coeficiente se asocia a la sección eficaz de extinción de la siguiente forma

$$\alpha = C \sigma_{ext} = C (\sigma_{abs} + \sigma_{dis}), \quad (3.2)$$

donde C es una constante dependiente de la densidad de cúmulos en la muestra, σ_{ext} es la sección eficaz de extinción, σ_{abs} es la sección eficaz de absorción y σ_{dis} es la

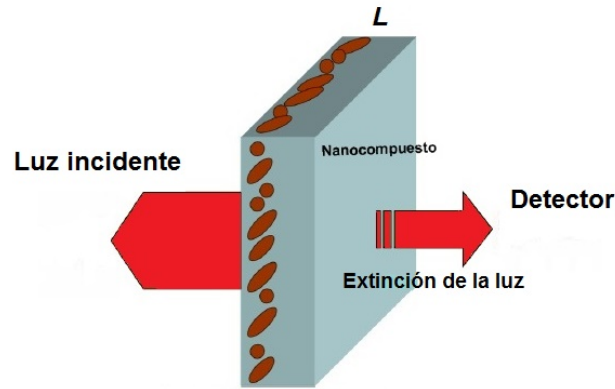


Figura 3.7: Esquema del montaje experimental para la espectrometría por extinción óptica.

sección eficaz de dispersión.

Con la espectrometría por extinción óptica, se puede medir la densidad óptica, que está dada por

$$DO = \log \left(\frac{I_{\text{inc}}}{I_{\text{ext}}} \right). \quad (3.3)$$

Como la sílice es casi transparente a la luz, la respuesta óptica que se observa proviene solamente del material metálico embebido en el sustrato. Esta señal óptica que observamos es la resonancia del plasmón de superficie. Por esta técnica podemos constatar la presencia de las nanopartículas de Au en las sustratos que fueron implantados.

En el experimento de extinción óptica se mide la densidad óptica en la zona espectral donde es importante observar la respuesta del plasmón de superficie, esto es, cuando la longitud de onda va de 300 a 800 nm. Para medir los espectros de extinción óptica se utilizó un espectrofotómetro modelo USB SD2000 de Ocean Optics.

La luz blanca que proporciona una lámpara UV-VIS-NIR DH-2000-BAL Mikro-pack, se colecta a través de una fibra óptica que llega a una lente colimadora, de aquí se obtiene un haz uniforme que atraviesa un polarizador lineal del cual sale una onda electromagnética linealmente polarizada que incide sobre la muestra y la luz que atraviesa la muestra es recolectada por una lente receptora que está acoplada con una fibra óptica que llega al detector. El detector está conectado a una computadora que procesa la información y así obtenemos el espectro de extinción. En la Fig. 3.8 se muestra un esquema del sistema óptico que se utiliza para realizar el experimento de extinción óptica.

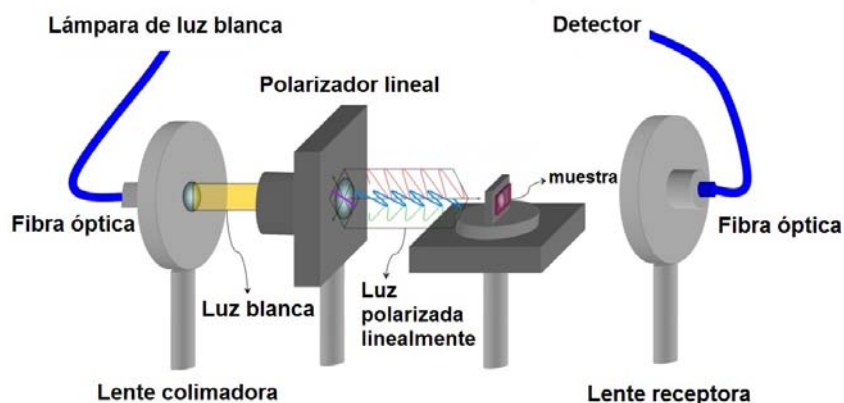


Figura 3.8: Esquema del equipo óptico usado para la espectrometría por extinción óptica.

3.5.3. SERS

Los sustratos *SERS* se utilizan para detectar la presencia de biomoléculas a bajas concentraciones [39]. La capacidad para analizar la composición de una mezcla a nanoescala hace que el uso de los sustratos *SERS* sea beneficioso tanto para el análisis del medio ambiente, como para la ciencia de los materiales, el arte, las investigaciones arqueológicas y la ciencia forense, entre otras disciplinas [40]. Por esto su fabricación es de interés.

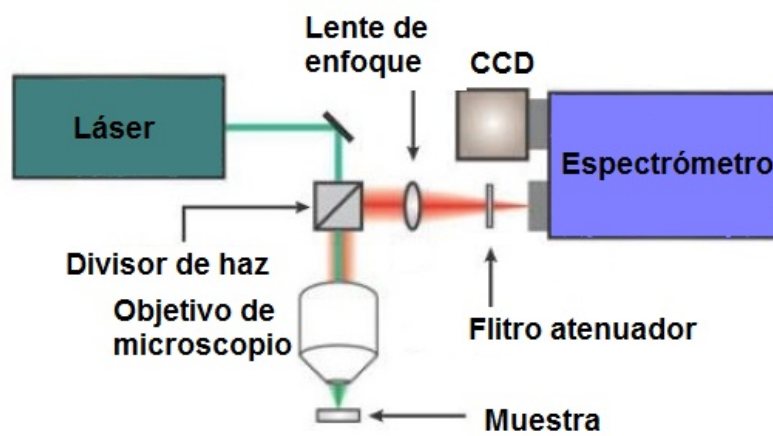


Figura 3.9: Esquema representativo de un equipo Raman.

Los sustratos *SERS* básicamente consisten en moléculas adsorbidas sobre superficies metálicas rugosas o nanoestructuradas. Los sustratos *SERS* que se estudian en esta tesis se prepararon usando una distribución de nanotriángulos de Au en la superficie de un sustrato. La molécula que se adhiere a los nanotriángulos es la Rodamina 6G ($C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$ con una pureza de 95 %). Cabe mencionar que se escogió

3 Desarrollo experimental

esta molécula para evaluar la eficiencia de los sustratos aquí fabricados, dado que es la más usada para nanopartículas de Au y Ag. Esto nos permite comparar nuestros sustratos con trabajos ya existentes [41].

La Rodamina se preparó con una concentración de 10^{-5} M en etanol y los sustratos se dejaron remojando durante 24 horas para asegurar la absorción, y se dejaron secar a temperatura ambiente. Se analizaron en un espectrofotómetro Raman DXRxi de Thermo Scientific con láseres de 520 nm y 780 nm de longitud de onda, usando una lente de 50x y potencia de 6 mW. Esta técnica no es invasiva por lo que se puede mapear toda la superficie de la muestra sin causar daño. El equipo está esquematizado en la Fig. 3.9.

4 Resultados y análisis de datos

En este capítulo se presentan y analizan los datos obtenidos en la fabricación de las máscaras litográficas, la forma y tamaño de las partículas usadas, así como el arreglo obtenido. Se estudian las nanopartículas de Au embebidas en los sustratos de vidrio (sílice fundida de alta pureza) elaboradas a partir de la implantación de iones y los nanotriángulos de Au en la superficie de silicio elaborados a partir de la evaporación. Estos últimos se analizan para su posible uso como sustratos *SERS*.

4.1. Máscaras litográficas

A partir de las partículas de SiO_2 que se sintetizaron por una variación del proceso Stöber se fabricaron las máscaras litográficas usando la técnica de spin coating. Se usaron sustratos de vidrio y obleas de silicio, ambos con una dimensión de 1 cm^2 aproximadamente y tratadas con la solución piraña y caracterizadas por *SEM*.

A partir de las micrografías, Fig. 4.1, se analizan las diferentes regiones en monocapa. Cada muestra fue mapeada en toda su superficie y las imágenes que se presentan a continuación son representativas de los arreglos encontrados en las diferentes muestras.

Como se puede observar en las imágenes, las regiones son bastante extensas y homogéneas, presentando arreglos de tipo hexagonal. En las micrografías a bajas ampliaciones, Fig. 4.1a y 4.1b, se puede observar la extensión de la monocapa, que presenta arreglos con orden de largo alcance y con defectos mínimos (regiones en multicapa), que podemos despreciar. Para la elaboración de las nanoestructuras, se utilizan las regiones de la muestra donde las partículas tengan arreglo más compacto. En las micrografías con mayor ampliación, Fig. 4.1c y 4.1d, se pueden observar con más detalles las partículas de SiO_2 , que se encuentran ordenadas y presentan homogeneidad en tamaño (diámetro) y forma (esférica).

Para obtener una estadística de tamaño de las partículas de SiO_2 se hace uso del programa ImageJ. Las micrografías se procesan en este programa, el cual nos da como dato final el promedio de diámetro de las esferas.

El valor encontrado para el diámetro promedio es de 460 nm, con una desviación estándar de 29 nm. En la Fig. 4.2 se muestra la distribución obtenida. Como se puede

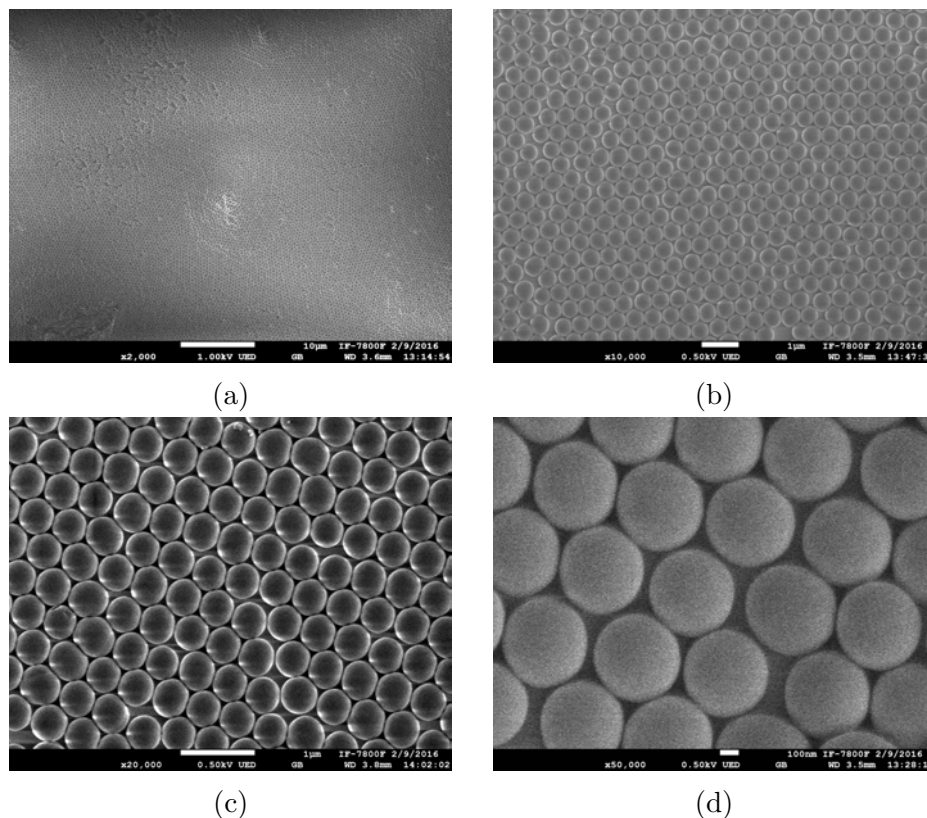


Figura 4.1: Micrografías de las máscaras litográficas obtenidas en el *SEM* a diferentes ampliaciones: a) x2000, b) x10000, c) x20000 y d) x50000 de ampliación respectivamente.

observar, solo un 1% de las micropartículas presentan un tamaño superior a los 550 nm, son estas las que provocan las dislocaciones en el arreglo hexagonal.

Otra forma de corroborar el orden y extensión de la monocapa es haciendo la transformada de Fourier rápida (*FFT*). Usando el programa DigitalMicrograph las imágenes pueden ser procesadas para calcular su *FFT*. Los picos con mayor intensidad son los que indican el orden hexagonal. En la Fig. 4.3 se muestra la transformada de Fourier para la micrografía de la Fig. 4.1c.

4.2. Nanoestructuras de Au

Una vez caracterizadas las máscaras litográficas, se procede con la formación de las nanoestructuras de Au. En este trabajo de tesis se usaron dos métodos para la fabricación de éstas: Implantación de iones y Evaporación.

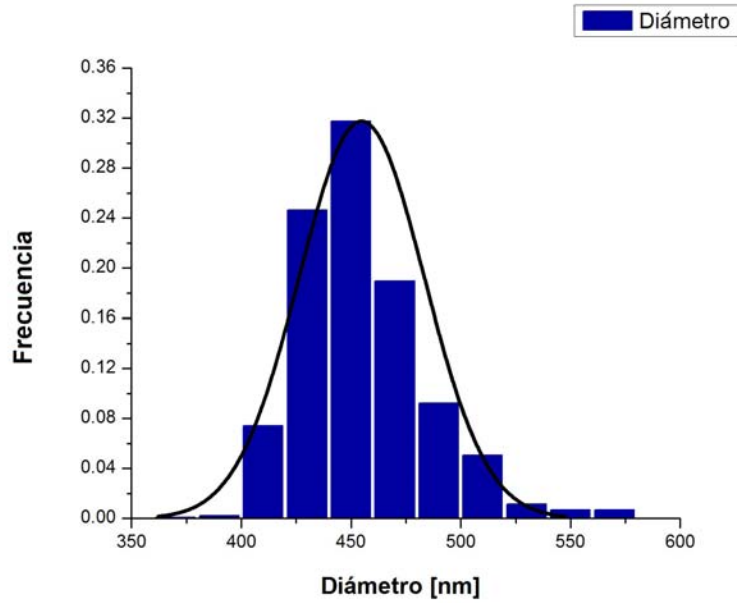


Figura 4.2: Distribución de los diámetros de las partículas de sílice que forman las máscaras litográficas.

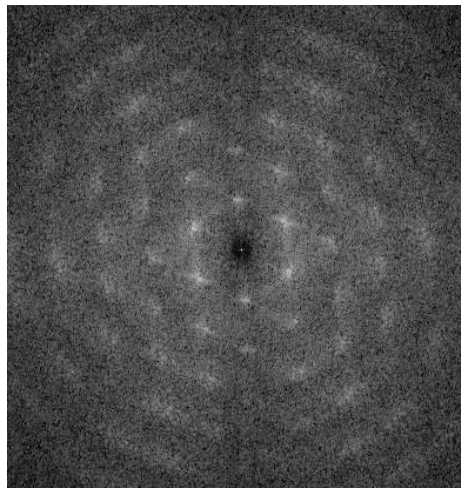


Figura 4.3: Transformada de Fourier a partir de las micrografías de la Fig. 4.1c.

4.2.1. Implantación de iones

La implantación de iones de Au se realizó en el acelerador Pelletron tipo tándem, usando una energía de 2 MeV y afluencia de 1×10^{16} ion/cm².

Cada muestra se trabajó en pares, una con la monocapa de partículas de SiO₂, la máscara litográfica, y la otra sin máscara. El propósito es verificar la utilidad de las máscaras litográficas. Después de la implantación la máscara litográfica es removida por ultrasonido. Posteriormente se les da tratamiento térmico a 900°C y 1100°C por 1 hora, para que los iones de Au formen los nanoclusters de tamaño homogéneo dentro del sustrato.

Diámetro de las nanopartículas de Au

El radio promedio de las nanopartículas de Au embebidas en el sustrato se puede determinar por la siguiente ecuación:

$$r = \frac{V_F}{\Delta\omega_{1/2}}, \quad (4.1)$$

donde V_F es la velocidad de Fermi (para el Au $V_F = 1.40 \times 10^6$ m/s) y $\Delta\omega_{1/2}$ el *FWHM* del pico de absorción del *SPR* [46], que se determina asumiendo el pico de extinción óptica como una distribución gaussiana. Los resultados indican que las nanopartículas de Au obtenidas tienen un diámetro promedio de 4.8 nm. La forma experimental de corroborar este dato teórico es a través de la microscopía electrónica de transmisión (*TEM*), la cual nos permite medir directamente el tamaño y la forma de las partículas.

4.2.2. Evaporación

Otro método para obtener nanoestructuras es depositar algún material en los intersticios entre las esferas que forman la máscara litográfica. Estas partículas se depositan por evaporación térmica de una película delgada por medio de un cañón de electrones. En la Fig. 4.4a se observan las partículas de SiO₂ cubiertas de Au y las regiones en las que ha penetrado el Au. Al sonicar se remueve la máscara litográfica, dejando un patrón de nanotriángulos de Au sobre el sustrato, Figs. 4.4b–4.4d.

Para obtener una estadística de los tamaños de los nanotriángulos, se procesan las micrografías con el programa ImageJ. Se calcula así la altura (a) de las partículas, encontrando un valor promedio de 116 nm, con una desviación estándar de 9 nm (ver Fig. 4.5) y la distancia entre las nanopartículas es de 276 nm, con una desviación estándar de 7 nm (ver Fig. 4.6).

Con las ecuaciones (2.2) y (2.3) podemos hacer el cálculo teórico para la altura (a) de los triángulos y la distancia (d_p) entre ellos, usando como valor del diámetro de las partículas de sílice $D = 460$ nm, encontrando que $d_p = 266$ nm y $a = 107$ nm. Tomando en cuenta la desviación estándar, el valor de a encontrado experimentalmente es comparable con el encontrado teóricamente.

4.3. Espectrometría por extinción óptica

Como el sustrato de vidrio (sílice fundida de alta pureza) usado para la implantación de iones es prácticamente transparente a la luz, la respuesta óptica que observamos en los espectros de extinción sólo puede deberse al material metálico que se

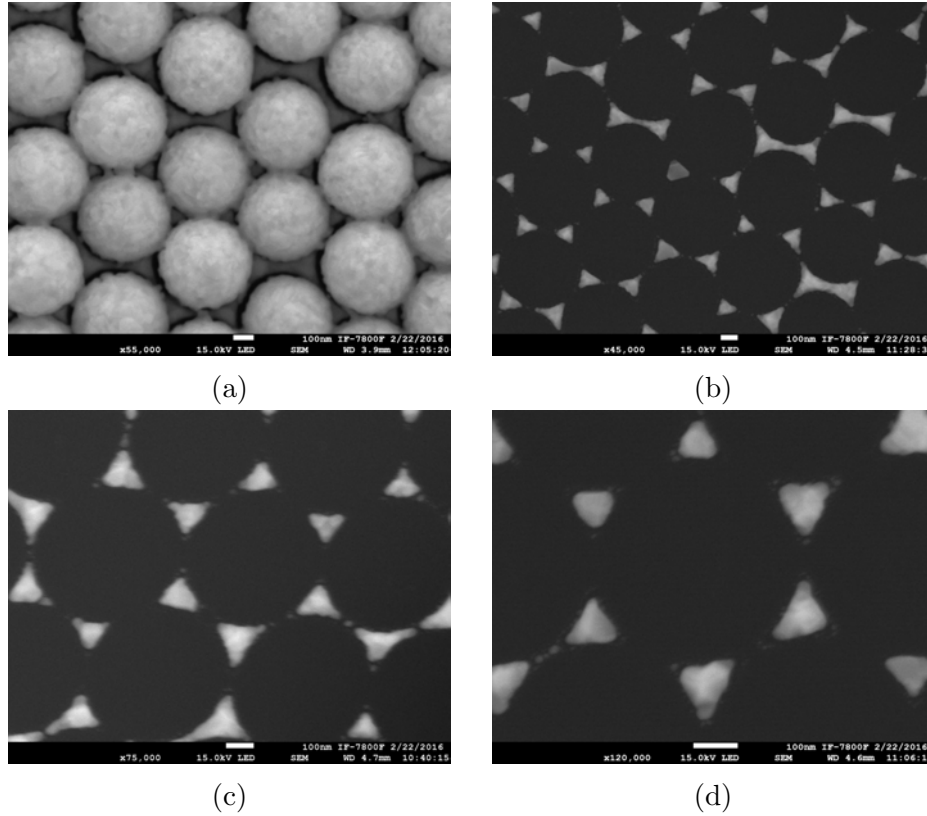


Figura 4.4: Nanoestructuras triangulares de Au obtenidas por evaporación a diferentes ampliificaciones: a) x55000, b) x45000, C) x75000 y d) x120000 de ampliificación.

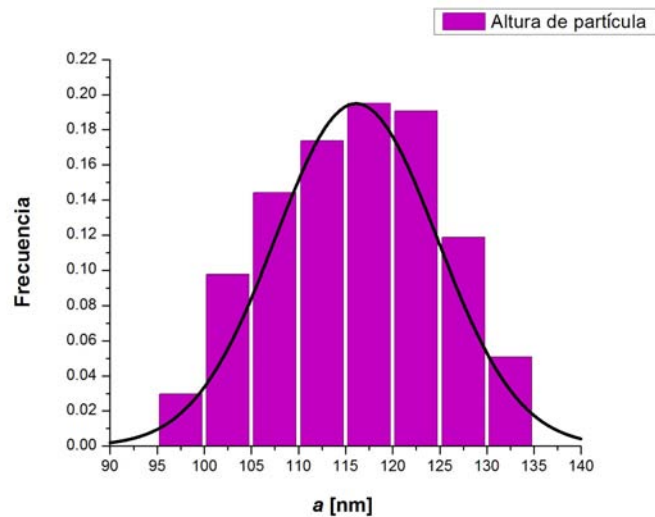


Figura 4.5: Distribución de tamaños de las partículas triangulares de Au.

encuentra embebido en la matriz del vidrio [42]. Por lo tanto el espectro de extinción medido por la densidad óptica representa la suma de los plasmones de superficie localizados de cada una de las nanopartículas de Au contenidas en el sustrato.

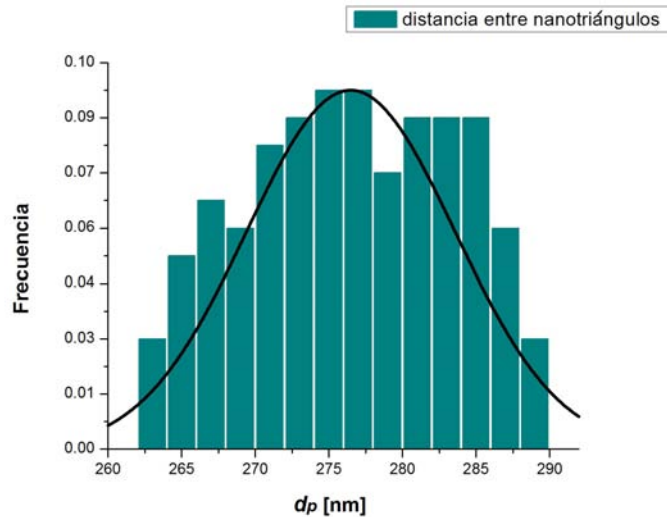


Figura 4.6: Distribución de las distancias entre las nanopartículas triangulares de Au.

La resonancia del plasmón de superficie (*SPR*) involucra nanopartículas esféricas con diámetros menores a 50 nm. El cambio en la forma y tamaño de una nanopartícula metálica puede alterar la resonancia del plasmón [43]. Trabajos anteriores [44] indican que si se varía el diámetro de las nanopartículas de 4 nm a 50 nm, el plasmón de Au tiene un corrimiento de 517 nm a 532 nm. Los espectros de extinción óptica obtenidos presentan una forma similar a los espectros teóricos obtenidos por simulaciones para partículas esféricas.

Para comparar la utilidad del uso de la litografía por nanoesferas, se caracterizan los plasmones de las nanopartículas de Au embebidas tanto en los sustratos con monocapa de partículas de SiO_2 como en aquellos que no la tienen. En la Fig. 4.7 se muestra el espectro obtenido para sustratos implantados con iones de Au, pero sin el tratamiento térmico. Se observa que el plasmón proveniente del sustrato con la máscara litográfica está más definido (curva roja). Esto nos indica que gran parte de las nanopartículas de Au tienen la misma forma y tamaño. Es decir, se encuentran partículas más homogéneas en los sustratos que se implantaron con la máscara litográfica. Lo que implica que al implantar en zonas específicas siguiendo un patrón dado, en este caso, por los espacios entre las esferas de SiO_2 se obtienen nanopartículas de Au más parecidas entre sí lo cual nos da una nanoestructura mucho más definida y ordenada.

Por otro lado, se sabe por trabajos previos [45] que el tratamiento térmico ayuda a la formación de las nanoestructuras, haciendo que éstas sean más homogéneas. Por ello se les aplicó a las muestras un tratamiento térmico por una hora a 900°C en una atmósfera oxidante. En la Fig. 4.8, se muestra el espectro obtenido de las muestras con el tratamiento térmico. La altura (intensidad) de los plasmones está

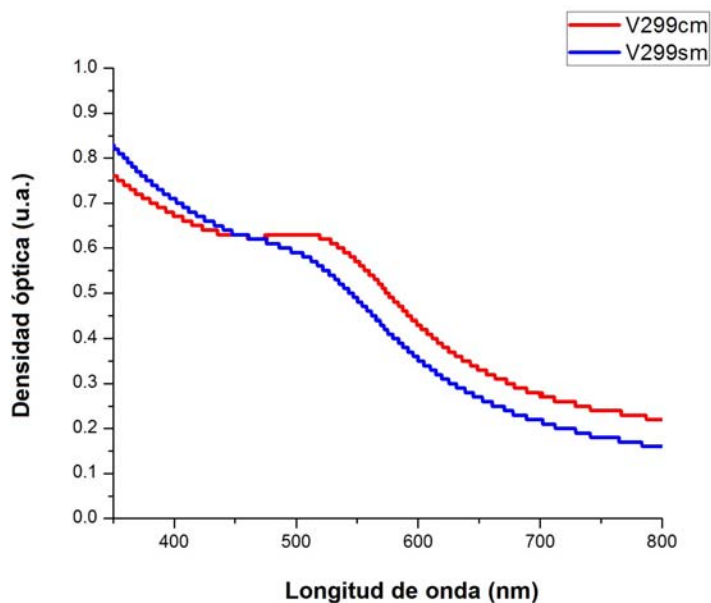


Figura 4.7: Densidad óptica indicando la posición del plasmón en los sustratos implantados con y sin máscara, antes del tratamiento térmico. La línea azul representa las muestras sin máscara, mientras que la línea roja representa las muestras con máscara.

relacionada con el número de nanopartículas de Au, mientras que el ancho nos habla de la distribución de tamaños, en el que picos más estrechos corresponden a tamaños más pequeños o uniformes.

Se observa en los espectros provenientes de las muestras con máscara litográfica que la altura del pico es ligeramente mayor y éste es más estrecho respecto al espectro obtenido sin máscara litográfica.

En ambos casos la altura del pico aumentó y el ancho disminuyó. Esto indica que el tratamiento térmico favorece la formación de las nanopartículas de Au con una distribución de tamaños más estrecha y formas más homogéneas. Por lo tanto el recocido favoreció al crecimiento y nucleación de un mayor número de nanopartículas, dando como resultado una mayor intensidad en la resonancia del plasmón de superficie. Como ya se ha mencionado, el pico que se observa en los espectros es el resultado de la suma de los plasmones de superficie localizados de cada nanopartícula de Au. En cuanto a la disminución del ancho del pico, esto nos indica que con el recocido la dispersión de tamaño se reduce, teniendo ahora una mayor homogeneidad en tamaño de nanopartículas de Au. Todos estos cambios provocados por el recocido, hicieron que la posición del plasmón se modificara.

Los espectros de absorción fueron procesados como se indica en la Fig. 4.9 para obtener la información del plasmón de superficie (posición, alto y ancho del plasmón) y de esta forma hacer la comparación entre las muestra con uso de las máscara

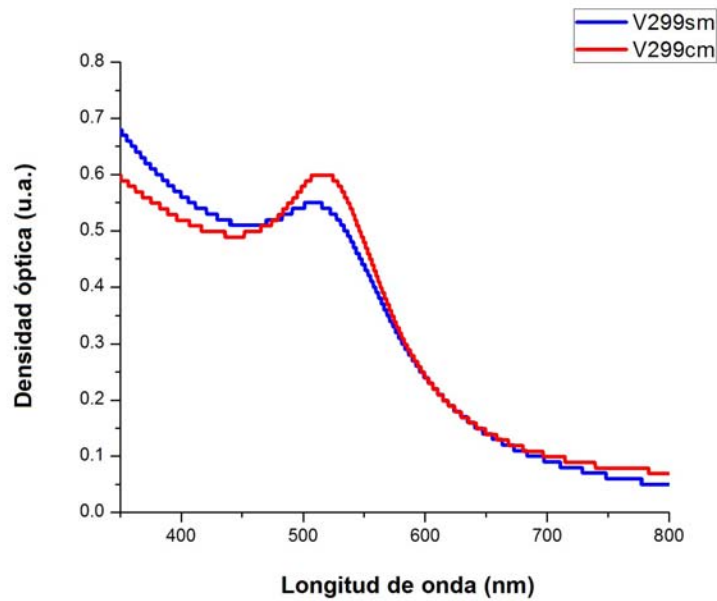


Figura 4.8: Densidad óptica indicando la posición del plasmón en los sustratos implantados con y sin máscara, después del tratamiento térmico. La línea azul representa las muestras sin máscara, mientras que la línea roja representa las muestras con máscara.

litográfica y sin ella. En la tabla 4.1 se enlistan los datos obtenidos para las diferentes muestras.

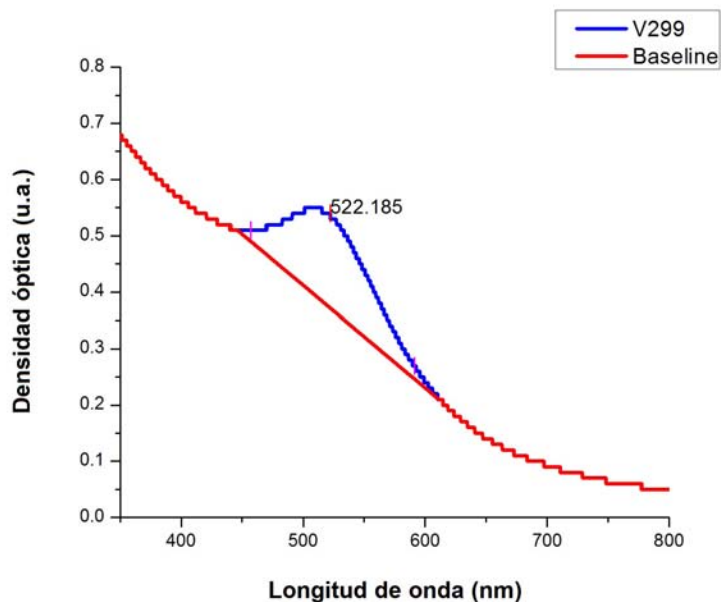


Figura 4.9: Espectro de absorción óptica indicando la posición del plasmón de superficie. La línea azul representa las muestras con máscara y tratamiento térmico, mientras que la línea roja representa el background.

Muestra	Posición del plasmón (nm)	Altura	Ancho (nm)
V299[con máscara c/tt]	522 ±29	0.2277	70.5
V299[sin máscara c/tt]	524 ±30	0.1452	71.8
V299[con máscara s/tt]	512 ±34	0.0934	81.8
V299[sin máscara s/tt]	528 ±35	0.0424	84.9

Tabla 4.1: Características del plasmón para muestras con y sin el tratamiento térmico.

Se puede apreciar el cambio de la posición del plasmón de superficie. Este cambio en la posición del plasmón nos indica un cambio en los tamaños de las partículas que forman la nanoestructura de Au en el interior del sustrato, así como un mayor porcentaje de Au presente en fase metálica, ya que sólo las partículas en fase metálica presentan resonancia de plasmón de superficie.

Se observa que el tratamiento térmico también juega un papel importante para obtener un mejor arreglo en las nanopartículas de Au, se compararon las muestras con tratamiento térmico a 900°C con otras a 1100°C. En la Fig. 4.10 observamos los plasmones obtenidos y en la tabla 4.2 enlistamos los datos encontrados.

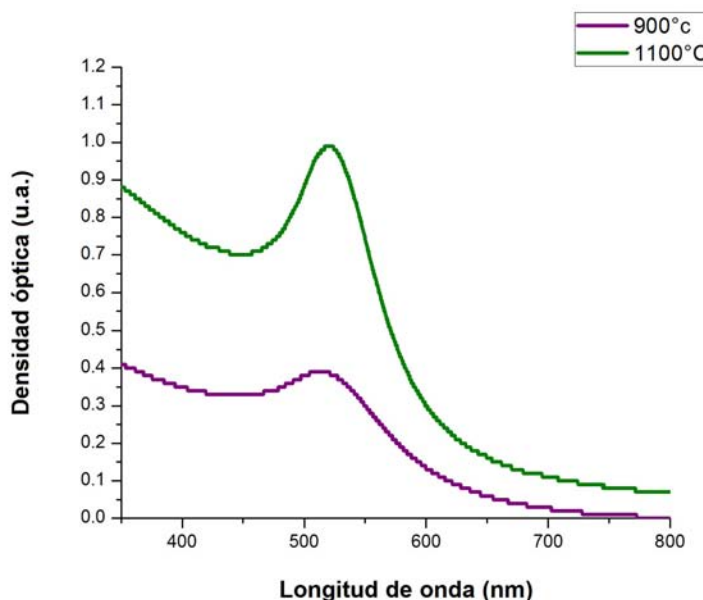


Figura 4.10: Densidad óptica indicando la posición del plasmón en sustratos con máscara litográfica y tratamiento térmico a diferentes temperaturas.

Como era de esperarse, el tratamiento térmico a mayor temperatura reduce aún más la dispersión de tamaños en las nanopartículas de Au, mostrando un pico más estrecho. Se tiene la nucleación de un mayor número de nanopartículas, dando una

4 Resultados y análisis de datos

Muestra	Posición del plasmón (nm)	Altura	Ancho (nm)
V299[con máscara 900°C]	522 ±29	0.2277	70.5
V254[con máscara 1100°C]	522 ±25	0.4644	60.5

Tabla 4.2: Características del plasmón para muestras a diferentes tratamientos térmicos.

mayor intensidad en la resonancia del plasmón de superficie, lo que produce un pico más pronunciado.

Finalmente se compararon las muestras a diferentes afluencias. Sabemos que la afluencia de implantación de iones de Au repercute en el tamaño y densidad de las nanopartículas que se forman en el proceso de nucleación. Por lo que es de esperar que la resonancia del plasmón de superficie aumente al aumentar la afluencia, ya que serán más los plasmones con las mismas características que se acoplan dando un plasmón con mayor intensidad. En la Fig. 4.11 se muestran los plasmones obtenidos a diferentes afluencias y en la tabla 4.3 se enlistan los datos obtenidos.

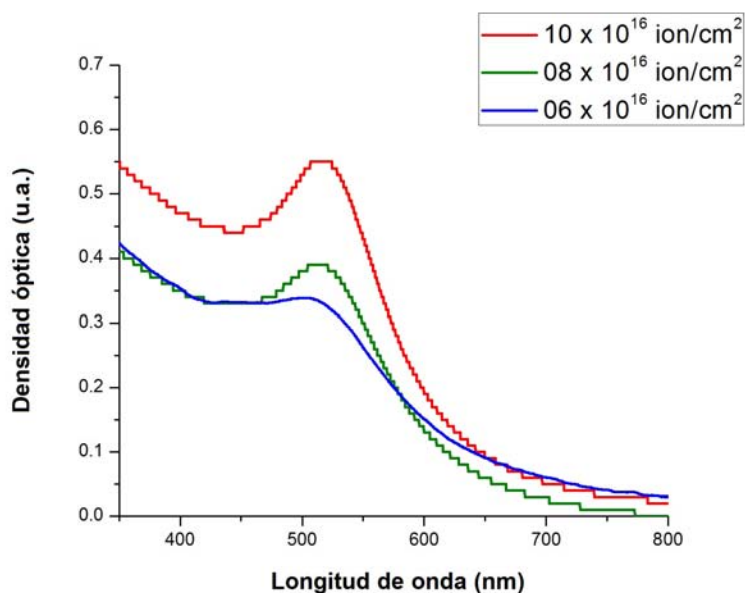


Figura 4.11: Densidad óptica indicando la posición del plasmón de superficie para diferentes afluencias de implantación.

Muestra	Afluencia (ion/cm ²)	Posición plasmón (nm)	Altura	Ancho (nm)
V299	10 x 10 ¹⁶	522 ±29	0.2277	70.5
V303	8 x 10 ¹⁶	520 ±30	0.1554	71.9
V208	6 x 10 ¹⁶	516 ±33	0.0841	78.2

Tabla 4.3: Características del plasmón para muestras a diferentes afluencias y con el mismo tratamiento térmico a 900 °C. Todas las muestras tienen máscara litográfica.

Diámetro de las nanopartículas de Au

El radio promedio de las nanopartículas de Au embebidas en el sustrato se puede determinar por la siguiente ecuación:

$$r = \frac{V_F}{\Delta\omega_{1/2}}, \quad (4.2)$$

donde V_F es la velocidad de Fermi (para el Au $V_F = 1.40 \times 10^6$ m/s) y $\Delta\omega_{1/2}$ el *FWHM* del pico de absorción del *SPR* [46], que se determina asumiendo el pico de extinción óptica como una distribución gaussiana. Los resultados indican que las nanopartículas de Au obtenidas tienen un diámetro promedio de 4.8 nm. La forma experimental de corroborar este dato teórico es a través de la microscopía electrónica de transmisión (*TEM*), la cual nos permite medir directamente el tamaño y la forma de las partículas.

4.4. SERS

Los nanotriángulos obtenidos en superficie por el método de evaporación se funcionalizan para evaluar su posible uso como sustrato *SERS*. Para esto las muestras fueron sumergidas en una solución de Rodamina 6G a una concentración de 1.0×10^{-5} M por 24 horas, sin enjuagar se dejan secar a temperatura ambiente. Posteriormente fueron analizadas por espectroscopía Raman usando láseres de 532 nm y 780 nm. Las muestras fueron mapeadas en diferentes puntos de sus superficie para verificar que la señal Raman observada fuera representativa en toda la superficie.

Los espectros Raman obtenidos se procesaron con el programa *OMNIC*, obteniendo así la posición e intensidad de los picos de resonancia de la Rodamina 6G (ver Fig. 4.12). Se encontraron picos de resonancia en las longitudes 625.80, 775.57,

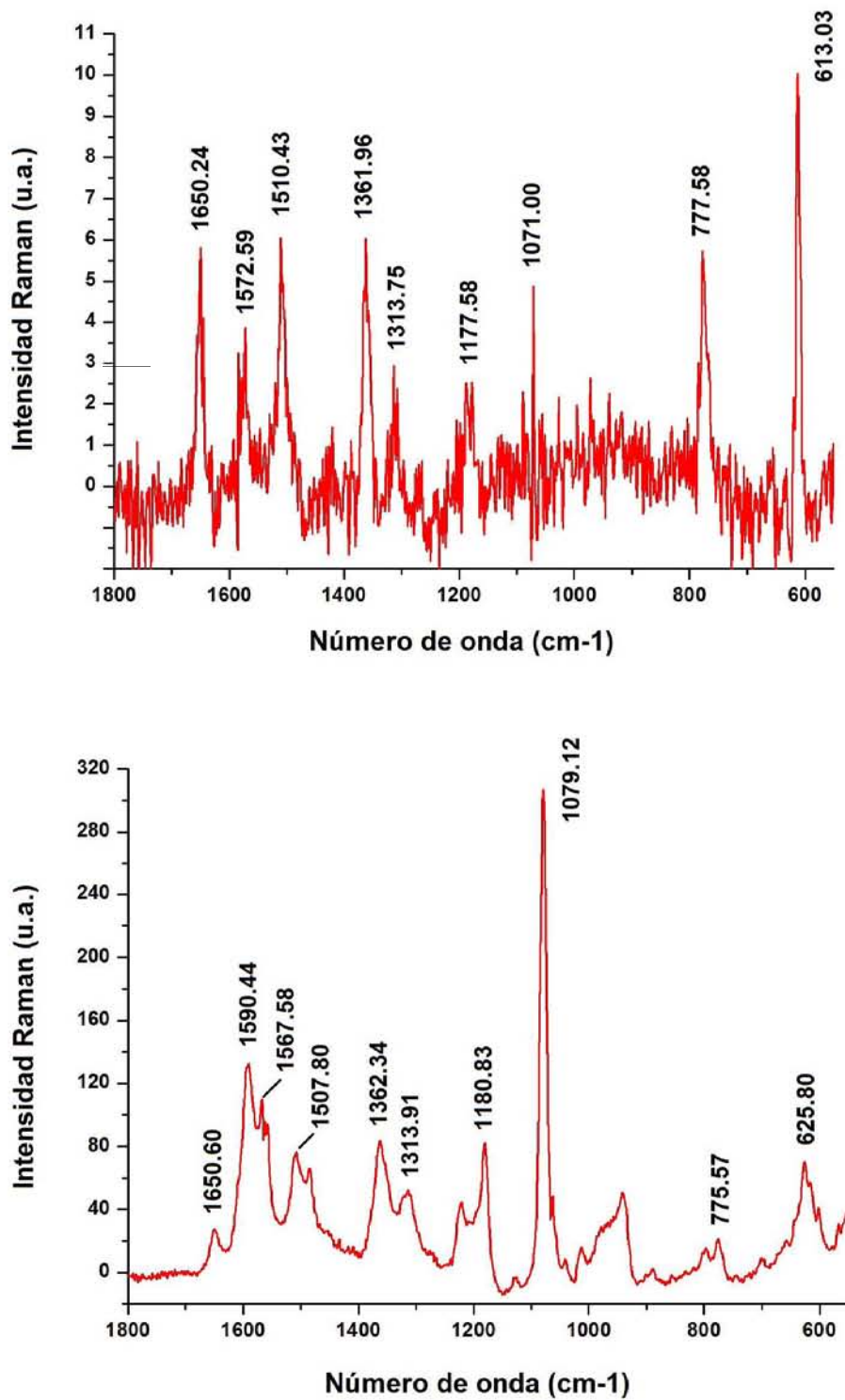


Figura 4.12: Espectros Raman que muestran la intensidad *SERS* de la Rodamina en presencia de los nanotriángulos de Au en sustratos de Silicio. En la figura de arriba se usó un láser de 532 nm y en la de abajo un láser de 780 nm.

1079.12, 1180.83, 1313.91, 1362.34, 1507.80, 1590.44, 1650.60 cm^{-1} . Estos son algunos de los principales picos de resonancia reportados para la Rodamina 6G [47]. Se observa que la intensidad Raman obtenida con el láser de 780 nm es mayor que la intensidad obtenida con el de 532 nm. Esto se debe a que cuando la señal *SERS* es muy significativa (la amplificación es muy grande) se necesita menos potencia láser para detectar la señal, ya que demasiada potencia produce una señal que satura al detector. La señal saturada presenta mucha fluorescencia, lo que dificulta distinguir la señal de interés, por lo que el mismo programa, *OMNIC*, filtra la señal dejando solo la señal *SERS* y eliminando la fluorescencia. Sin embargo esto provoca que la intensidad de toda la señal disminuya, obteniendo al final una señal *SERS* de menor intensidad.

Al sustrato de Silicio también se le dio el mismo tratamiento con la Rodamina por 24 horas y se obtuvo su espectro Raman. Éste no mostró señal *SERS* de la Rodamina, Fig. 4.13. Solo se observan los picos de absorción que provienen del Silicio en 518.22 y 968.74 cm^{-1} [48].

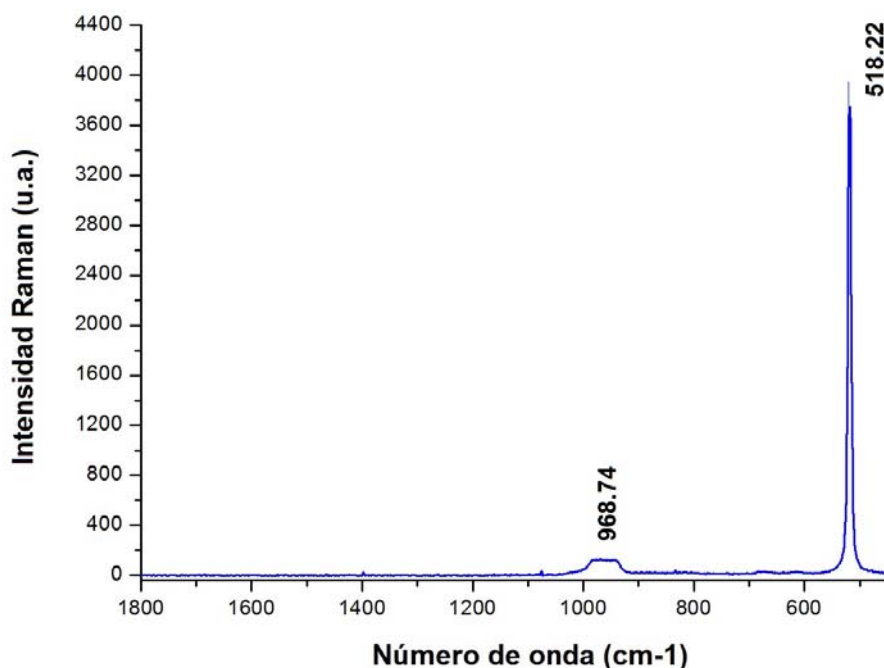
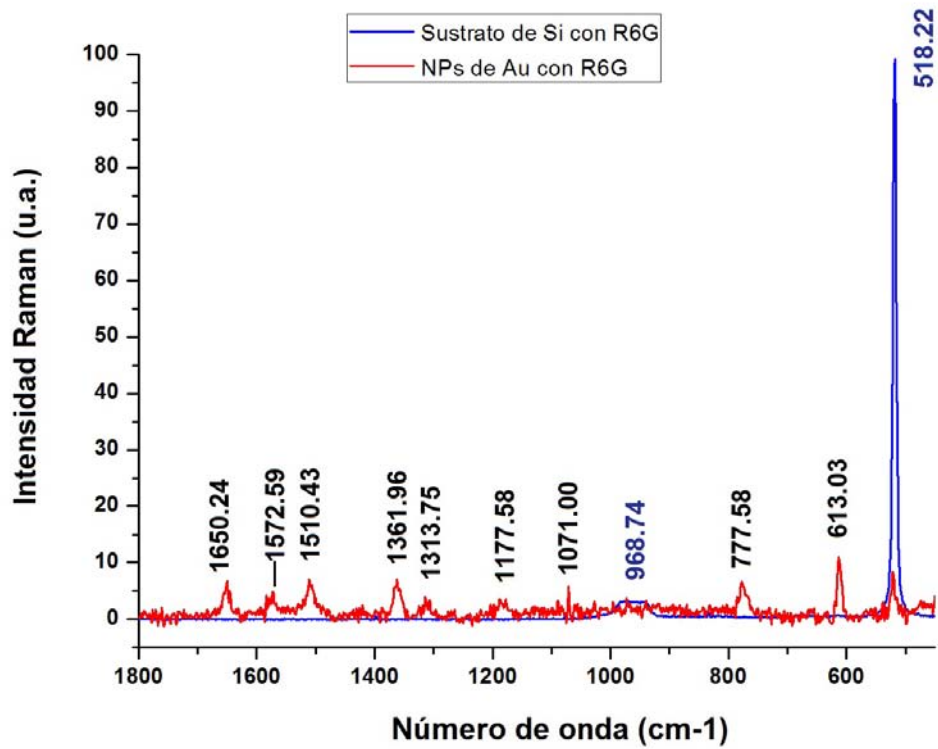


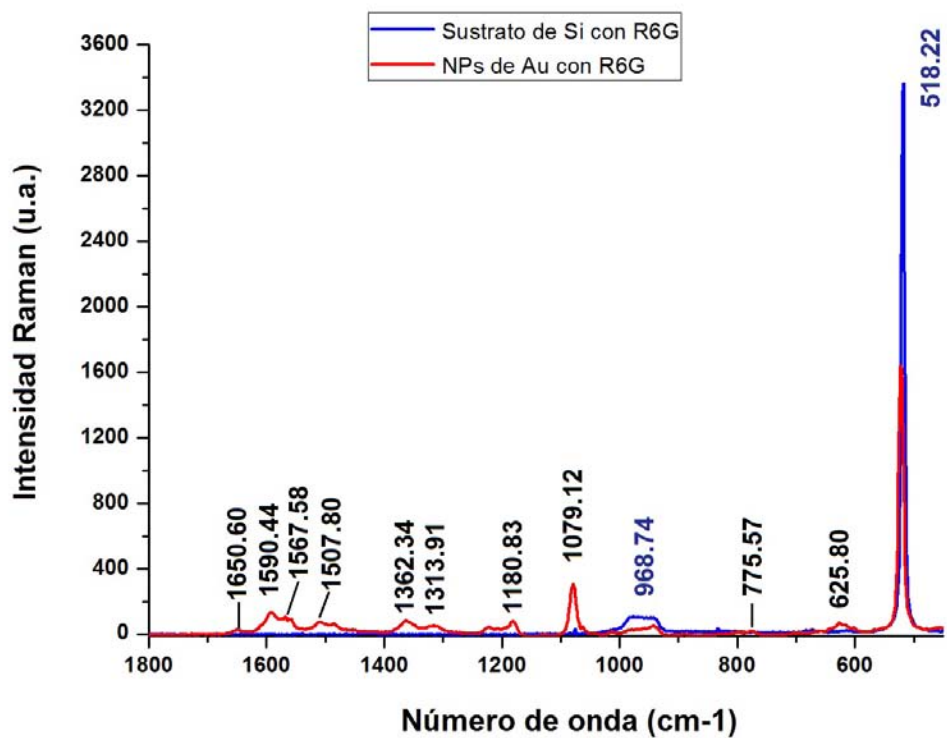
Figura 4.13: Espectro Raman del sustrato de silicio con la Rodamina.

En la Fig. 4.14 se comparan los dos espectros tomados a las dos longitudes de onda diferentes (532 y 780 nm) para los sustratos con nanopartículas de Au con la Rodamina y el puro sustrato de Si con la Rodamina, para confirmar que los picos observados en la Fig. 4.12 provienen exclusivamente de la interacción de la Rodamina con los nanotriángulos de Au.

4 Resultados y análisis de datos



(a)



(b)

Figura 4.14: Espectros Raman que muestran la intensidad *SERS* de la Rodamina en sustratos con nanotriángulos y el puro sustrato de Si, tomados a dos longitudes de onda diferentes: a) 532 y b) 780 nm.

En la Fig. 4.15 se compara la intensidad de los espectros Raman para la Rodamina, tanto en las muestras con sustrato de Si con el arreglo de nanotriángulos de Au, como en aquellas con sustrato de Si sólo con la película delgada de Au. Se observa que los nanotriángulos de Au dan una mejor señal en comparación con la película delgada de Au. Esto nos indica que los nanotriángulos son una buena opción para elaborar sustratos *SERS*. Por otro lado, cabe mencionar que aunque la señal *SERS* obtenida con el láser de 532 nm es menor a la obtenida con el láser de 780 nm, aun así se aprecia un cambio en la intensidad de la señal *SERS* entre las nanoestructuras de Au y la película delgada de Au.

Calculando el factor de aumento (EF), podríamos tener una mejor estimación del orden de aumento en las intensidades de la señal Raman para ambas muestras. El EF se calcula como [49]

$$EF = \left(\frac{I_{\text{surf}}}{I_{\text{bulk}}} \right) \left(\frac{N_{\text{bulk}}}{N_{\text{surf}}} \right), \quad (4.3)$$

donde I_{bulk} es la intensidad obtenida en la película de Au, I_{surf} es la intensidad obtenida en los nanotriángulos de Au, N_{bulk} es el número de moléculas medidas sobre la película de Au y N_{surf} es el número de moléculas medidas sobre los nanotriángulos de Au.

La N_{bulk} se calcula como

$$N_{\text{bulk}} = Ah \frac{\rho}{m} \quad (4.4)$$

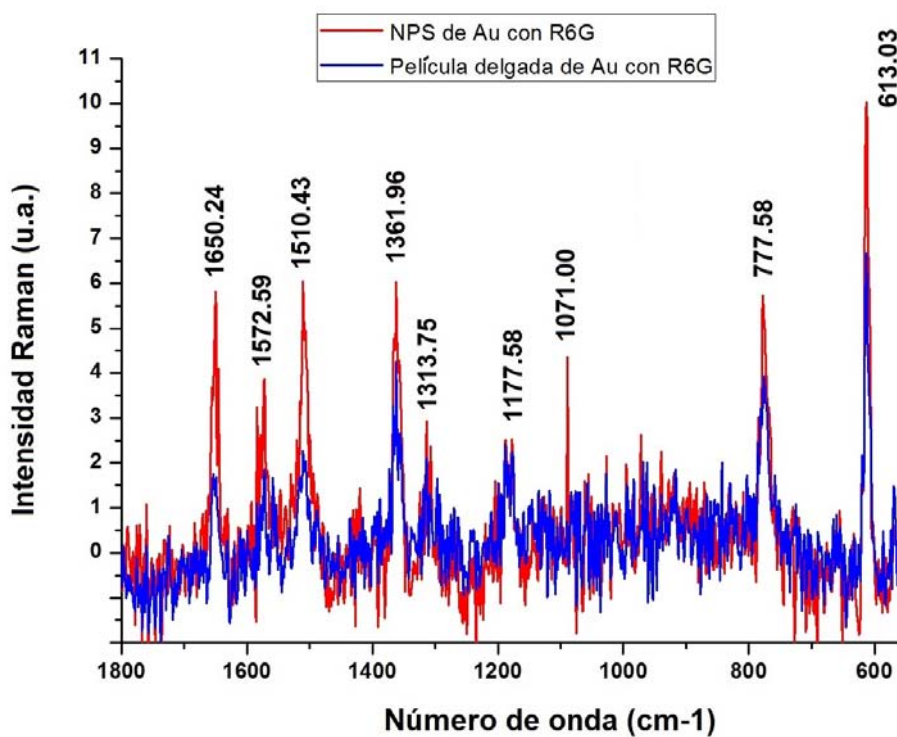
donde A es el área del láser, h es la longitud focal ($NA=0.75$), ρ es la densidad de la Rodamina (1.2 g/cm^3) y m es el peso molar (479 g/mol) de la Rodamina.

La N_{surf} se calcula como

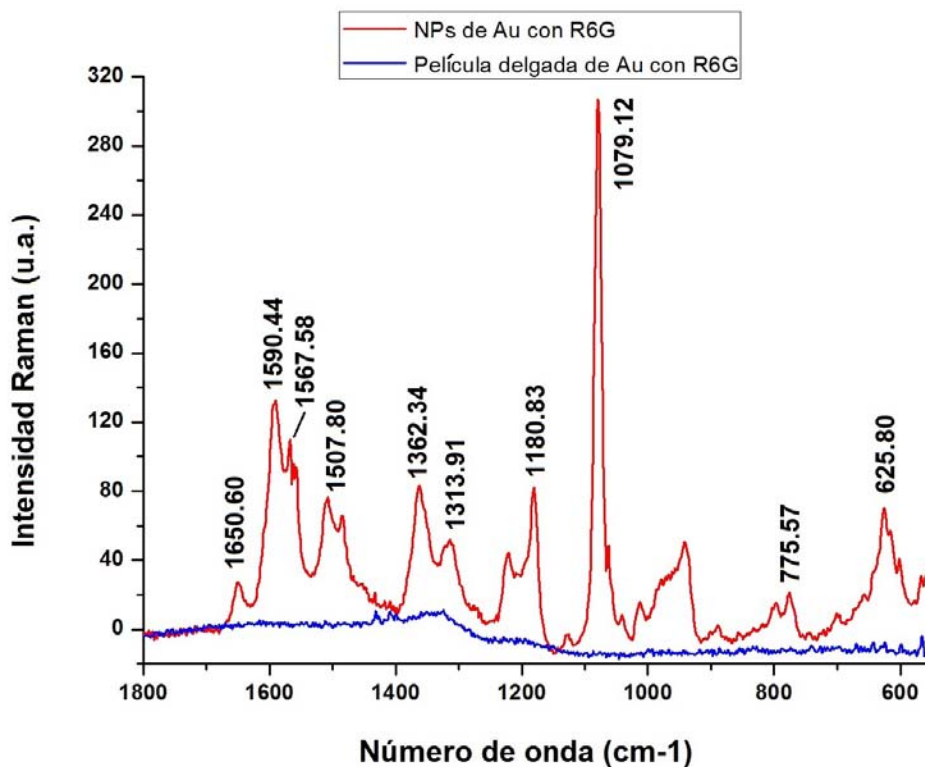
$$N_{\text{surf}} = aCAN \quad (4.5)$$

donde a es el área promedio de los nanotriángulos de Au, C es la densidad superficial de la monocapa de Rodamina, A es el área del haz láser y N es la cobertura superficial de los nanotriángulos de Au ($\text{NPs}/\mu\text{m}^2$).

La molécula de Rodamina 6G ocupa un área de aproximadamente 4 nm^2 . El cálculo se hizo tomando el pico de resonancia de 1650 cm^{-1} en el espectro tomado con el láser de 532 nm y el área promedio de los nanotriángulos de 7828 nm^2 , obteniéndose un valor de $EF = 6 \times 10^7$. Este factor de aumento nos indica que la señal SERS de los nanotriángulos con el láser 532 nm es bastante intensa a pesar del ruido presente en la señal por efectos de la fluorescencia, (Fig 4.12). Por otro lado, usando el láser de 780 nm se tiene un espectro más limpio y se puede observar la gran diferencia entre las señales SERS de ambos sustratos (películas delgada de Au y NPs de Au).



(a)



(b)

Figura 4.15: Espectros Raman que muestran la intensidad *SERS* de la Rodamina en sustratos con nanotriángulos y película delgada, tomados a dos longitudes de onda diferentes: a) 580 y b) 780 nm.

5 Conclusiones

Se obtuvieron partículas de SiO_2 esféricas con diámetro promedio de 460 nm con una desviación estándar de 29 nm. Al tener una distribución estrecha, nos indica que se tiene una buena homogeneidad en tamaño de partícula. Además a través de las micrografías podemos constatar la forma esférica de las partículas. Estos factores son importantes a considerar para disminuir los defectos al momento de fabricar la monocapa de partículas de SiO_2 . Las máscaras litográficas tienen un arreglo hexagonal con orden de largo alcance, presentando defectos mínimos, tanto en los sustratos de vidrio (sílice fundida de alta pureza) como en los sustratos de silicio. Esto asegura una alta homogeneidad al momento de generar las nanoestructuras de Au, tanto por implantación como por evaporación.

Se fabricaron dos tipos de nanopartículas de Au. Por el método de implantación, se obtuvieron nanopartículas esféricas ordenadas embebidas en el sustrato de vidrio con un diámetro promedio de 4.8 nm que presentan propiedades plasmónicas. Por el método de evaporación se obtuvieron nanopartículas triangulares en superficie con altura promedio de 116 nm, con una desviación estándar de 9 nm.

Con los espectros de extinción óptica se obtiene la información de la resonancia del plasmón de superficie para las nanopartículas de Au embebidas. Los plasmones obtenidos de las muestras con máscara litográfica tienen un pico ligeramente mejor definido que en aquellas que no la tienen. Sin embargo, esta pequeña variación nos indica que las nanopartículas embebidas de Au tienen una distribución de tamaño y forma más homogénea que aquellas implantadas sin el uso de la máscara litográfica. Por otro lado, el tratamiento térmico muestra también una mejoría en las nanopartículas, ya que al observar el plasmón después de ser recocido muestra nuevamente una reducción de la anchura y una intensificación del pico. Esto significa que las partículas tienen forma y tamaño más homogéneos.

Podemos concluir entonces que el uso de la máscara litográfica y el tratamiento térmico favorecen la fabricación de nanopartículas de Au, y en general de nanopartículas metálicas, ya que nos dan una mejor distribución y homogeneidad en tamaño respectivamente, obteniendo así nanoestructuras más ordenadas. La resonancia del plasmón de superficie se determinó experimentalmente en una longitud de onda cercana los 522 nm, información que la teoría corrobora para nanopartículas de Au

5 Conclusiones

esféricas.

Analizando los espectros Raman de Rodamina 6G, se encontró que los sustratos con el arreglo de nanotriángulos de Au presentan un aumento de la señal Raman, lo cual indica que pueden ser usados como sustratos *SERS*. Además, como podemos observar este cambio de intensidad tanto para el láser de 532 nm como para el de 780 nm, podemos concluir que las nanoestructuras de Au pueden usarse como sustratos *SERS* funcionales para las dos longitudes de onda. Esto es un factor importante que se busca en los sustratos *SERS*, pues es más práctico y barato tener un solo sustrato que funcione a diferentes longitudes de onda.

Trabajos futuros

Optimizar la fabricación de las máscaras litográficas usando el método de Langmuir Blodgett, con el cual se pretende disminuir aun más los defectos de empaquetado de las partículas de SiO₂.

Trabajar con partículas de SiO₂ con un diámetro diferente, mayor o menor al usado actualmente, para determinar qué tamaño de partícula es más favorable para la elaboración de la máscara litográfica.

Hacer análisis de *TEM* (microscopía electrónica de transmisión) a las nanoestructuras de Au embebidas en el sustrato para estudiar con más detalle el tamaño y la forma de las nanopartículas por el método de implantación de iones.

Continuar con el análisis de las nanoestructuras de Au como sustratos *SERS*. La Rodamina es la molécula comúnmente usada para caracterizar la eficiencia de los sustratos *SERS*, por lo cual se escogió para este trabajo. Sin embargo se pretende probar con otras moléculas que puedan ser de interés para otras aplicaciones médicas, químicas o biológicas, y determinar su eficiencia.

Bibliografía

- [1] R. P. Feynman, *There's plenty of room at the bottom*, Engineering and science 23 (1960) 22-36.
- [2] H. S. Nalwa, *Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology*, Academic Press (1999).
- [3] G. L. Hornyak, J. Dutta, H. F. Tibbals, and A. Rao, *Introduction to Nanoscience*, CRC Press (2008).
- [4] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Surface plasmon subwavelength optics*, Nature 424 (2003) 824-830.
- [5] J. W. M. Chon, C. Bullen, P. Zijlstra, and M. Gu, *Spectral encoding on Gold Nanorods Doped in a Silica Sol-Gel Matrix and Its Application to High-Density Optical Data Storage*, Advanced Functional Materials 17 (2007) 875-880.
- [6] L. Tsakalacos, and B. A. Korevaar, *Amorphous-crystalline tandem nanostructured solar cells*, U.S. Patent Application No. 11/599,677 (2008).
- [7] E. Le Ru, and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*, Elsevier (2008).
- [8] G. Raschke, S. Kowarik, T. Franzl, C. Sönnichsen, T. A. Klar, J. Feldmann, A. Nichtl, and K. Kürzinger, *Biomolecular recognition based on single gold nanoparticle light scattering*, Nano letters 3 (2003) 935-938.
- [9] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, *Au nanoparticles target cancer*, Nano today 2 (2007) 18-29.
- [10] P. Colson, C. Henrist, and R. Cloots, *Nanosphere lithography: a powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials*, Journal of Nanomaterials (2013) 21.
- [11] E. Reséndiz, U. Morales, C. Salinas, O. Graniel, L.M. López, and J.C. Cheang-Wong, *Ion-Beam Modification of Colloidal Silica Particle Masks to Tailor the*

Bibliografía

- Size of Ordered Arrays of Ag Nanostructures Produced by Nanosphere Lithography*, MRS Proceedings 1712, Cambridge University Press (2014).
- [12] O. Graniel Tamayo, *Fabricación de arreglos ordenados de partículas de sílice y su aplicación en nanolitografía*, Tesis de maestría en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Física, UNAM, México, D.F. (2016).
- [13] U. Morales Muñoz, *Síntesis de nanopartículas coloidales de sílice y sus caracterización por microscopia electrónica de barrido y fuerza atómica*, Tesis de licenciatura en Química, Fac. de Química, UNAM, México, D.F. (2005).
- [14] C. J. Brinker, and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel processing*, Academic Press (1990).
- [15] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range*, Journal of colloid and interface science 26 (1968) 62-69.
- [16] L. E. Scriven, *Physics and applications of dip coating and spin coating*, MRS proceedings 121 (1988) 717.
- [17] A. Mihi, M. Ocaña, and H. Míguez, *Oriented Colloidal-Crystal Thin Films by Spin-Coating Microspheres Dispersed in Volatile Media*, Advanced Materials 18 (2006) 2244-2249.
- [18] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck, *Flow of a Viscous Liquid on a Rotating Disk*, Journal of Applied Physics 29 (1958) 858-862.
- [19] H. W. Deckman, and J. H. Dunsmuir, *Natural lithography*, Applied Physics Letters 41 (1982) 377-379.
- [20] J. C. Hulteen, and R. P. Van Duyne, *Nanosphere lithography: a materials general fabrication process for periodic particle array surfaces*, Journal of Vacuum Science & Technology A 13 (1995) 1553-1558.
- [21] F. Burmeister, W. Badowsky, T. Braun, S. Wieprich, J. Boneberg, and P. Leiderer, *Colloid monolayer lithography-A flexible approach for nanostructuring of surfaces*, Applied Surface Science 144 (1999) 461-466.
- [22] D. Ingert, *Alternative Masks for Nanolithography*, Open Physical Chemistry Journal 1 (2007) 10-17.

- [23] W. Li, W. Zhao, and P. Sun, *Fabrication of highly ordered metallic arrays and silicon pillars with controllable size using nanosphere lithography*, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 41 (2009) 1600-1603.
- [24] T. Xu, J. Miao, M. Ashraf, N. Lin, and F. Chollet, *Synthesis of regular nano-pitched carbon nanotube array by using nanosphere lithography for interconnect applications*, *Materials Letters* 63 (2009) 867-869.
- [25] M. Nastasi, and J. W. Mayer, *Ion Implantation and Synthesis of Materials*, Springer (2006).
- [26] J. Rickards Campbell, *La Física de las Radiaciones en Materiales*, Dirección de Divulgación de la Ciencia, UNAM (2001).
- [27] F. F. Komarov, *Ion beam modification of metals*, Gordon and Breach Science Pub (1992).
- [28] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer (1988).
- [29] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer (2007).
- [30] H. G. Silva Pereyra, *Estudio de los Mecanismos de Deformación de Nanopartículas de Oro Embebidas en Sílice producida por Irradiación con Iones*, Tesis de Doctorado en Física, Instituto de Física, UNAM, México, D.F. (2011) pág. 190.
- [31] E. Smith, and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, John Wiley & Sons (2013).
- [32] A. Smekal, *Zur quantentheorie der dispersion*, *Naturwissenschaften* 11 (1923) 873-875.
- [33] C. V. Raman, *A Change of Wavelength in Light Scattering*, *Nature* 121 (1928) 619.
- [34] B. Schrader, *Infrared and Raman spectroscopy: methods and applications*, John Wiley & Sons (2008).
- [35] D. S. Wang, and M. Kerker, *Enhanced Raman scattering by molecules adsorbed at the surface of colloidal spheroids*, *Physical Review B* 24 (1981) 1777.
- [36] U. Morales Muñoz, *Deformación de Nanopartículas Coloidales de Sílice por medio de la Irradiación con Iones Pesados usando el Acelerador Pelletrón*, Tesis de Doctorado en Química, Instituto de Física, UNAM, México, D. F. (2011).

Bibliografía

- [37] L. Rodríguez Fernández, *Aceleradores de partículas: Irradiación con iones y electrones*, Notas 6^a Escuela Mexicana de Física Nuclear, Instituto de Física, UNAM, México, D. F. (2009).
- [38] M. J. Yacamán, and J. Reyes Gasga, *Microscopía electrónica. Una visión del microcosmos*, Fondo de Cultura Económica (1995).
- [39] Y. Jaeyoung, M. Palla, F. G. Bosco, T. Rindzevicius, T. S. Alstrom, M. S. Schmidt, A. Boisen, J. Ju, and Q. Lin, *Surface-enhanced Raman spectroscopy based quantitative bioassay on aptamer-functionalized nanopillars using large-area Raman mapping*, *Acs Nano* 7 (2013) 5350-5359.
- [40] Y. A. Han, J. Ju, Y. Yoon, and S. M. Kim, *Fabrication of Cost-Effective Surface Enhanced Raman Spectroscopy Substrate Using Glancing Angle Deposition for the Detection of Urea in Body Fluid*, *Journal of nanoscience and nanotechnology* 14 (2014) 3797-3799.
- [41] R. Lu, A. Konzelmann, F. Xu, Y. Gong, J. Liu, Q. Liu, M. Xin, R. Hui, and J. Z. Wu, *High sensitivity surface enhanced Raman spectroscopy of R6G on in situ fabricated Au nanoparticle/graphene plasmonic substrates*, *Carbon* 86 (2015) 78-85.
- [42] X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, and Y. Xia, *Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles*, *Annual review of physical chemistry* 60 (2009) 167-192.
- [43] O. Peña, L. Rodríguez-Fernández, J. Roiz, J. C. Cheang-Wong, J. Arenas-Alatorre, A. Crespo-Sosa, and A. Oliver, *Average size of Ag nanoclusters in silica determined by optical light absorption measurements*, *Revista Mexicana de Física* S 53 (2007) 62-66.
- [44] M. A. K. Abdelhalim, M. M. Mady, and M. M. Ghannam, *Physical properties of different gold nanoparticles: ultraviolet-visible and fluorescence measurements*, *Journal of Nanomedicine & Nanotechnology* (2012).
- [45] A. Oliver, J. C. Cheang-Wong, J. Roiz, L. Rodríguez-Fernández, J. M. Hernández, A. Crespo-Sosa, and E. Muñoz, *Metallic nanoparticle formation in ion-implanted silica after thermal annealing in reducing or oxidizing atmospheres*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 191 (2002) 333-336.

- [46] G. W. Arnold, *Near-surface nucleation and crystallization of an ion-implanted lithia-alumina-silica glass*, Journal of Applied Physics 46 (1975) 4466-4473.
- [47] S. Nie, and S. R. Emory, *Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering*, Science 275 (1997) 1102-1106.
- [48] J. H. Parker Jr, D. W. Feldman, and M. Ashkin, *Raman scattering by silicon and germanium*, Physical Review 155 (1967) 712-714.
- [49] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, *Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: a comprehensive study*, The Journal of Physical Chemistry C 111 (2007) 13794-13803.