



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

**PROPIEDADES ÓPTICAS DE NANOESTRUCTURAS
PLASMÓNICAS HÍBRIDAS DE ALUMINIO Y
MULTICAPAS DE GRAFENO**

T E S I S

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

PRESENTA:
M. EN C. RICARDO GONZÁLEZ CAMPUZANO

TUTOR PRINCIPAL:
DR. DOROTEO MENDOZA LÓPEZ
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR:
DR. FRANCISCO MORALES LEAL
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. AUGUSTO GARCÍA VALENZUELA
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA

CIUDAD DE MÉXICO

SEPTIEMBRE 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Agradecimientos

A mis padres y hermanos por todo su cariño, motivación y sobre todo por su apoyo para lograr mis objetivos y alentarme para seguir adelante.

Al Dr. Doroteo Mendoza López por su guía, apoyo, motivación, paciencia, respaldo y sobre todo, por otorgarme la confianza para la realización de este proyecto. Por permitirme trabajar con él. Por tener la disposición de discutir los problemas que se presentaron durante mi estancia en este instituto.

A la Dra. María Esther Mata Zamora por recibirme en su laboratorio. Por transmitirme sus conocimientos y experiencia para la síntesis de las nanoestructuras, las cuales fueron parte primordial de este proyecto. Por el apoyo económico (beca) brindado durante mi proceso de admisión al posgrado.

A la Dra. Claudia Bautista Flores por su experiencia transmitida para una adecuada síntesis de multicapas de grafeno, así como para la evaporación térmica de películas delgadas. Por su ayuda, paciencia y orientación en cuanto análisis y mediciones relacionadas con Espectroscopía Raman.

Al Dr. José Luis Benítez Benítez por su apoyo en los programas de Labview y consejos experimentales otorgados.

Al Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME-IIM) por las facilidades en la adquisición de las imágenes por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

A Josué Esau Romero Ibarra y a Omar Novelo Peralta por su invaluable apoyo para la adquisición de las imágenes SEM.

A Raúl Reyes Ortiz por su grandiosa ayuda para resolver problemas técnicos relacionados con dispositivos electrónicos.

A Caín González Sánchez por su incontable ayuda para resolver problemas técnicos de software.

A Miguel Ángel Canseco Martínez por su apoyo en las mediciones UV-Vis.

A Carlos Flores Morales por su apoyo en la adquisición de imágenes en Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

A Adriana Tejeda Cruz por su apoyo en las mediciones de Rayos X.

A Carlos David Ramos Vilchis por su invaluable apoyo para resolver problemas técnicos relacionados con el sistema de evaporación.

Al Dr. Roberto Ysacc Sato Berrú por la facilidad otorgada para trabajar en su laboratorio, por sus consejos y su apoyo en la espectroscopía Raman.

A los Doctores Francisco Morales Leal, Stephen Muhl Saunders y Sebastián López Romero por su amable disposición para hacer uso de sus equipos.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM) por las facilidades otorgadas para la realización de este proyecto de investigación.

Al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-UNAM) y al Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT-UNAM) por facilitarme el uso de sus instalaciones y especialmente de los equipos Raman.

Resumen

A diferencia de metales predominantes en la plasmónica como la plata y el oro, el aluminio tiene propiedades que permiten obtener resonancias plasmónicas que abarcan gran parte de la región UV-Vis del espectro electromagnético. Esta respuesta extendida, combinada con su gran abundancia natural, bajo costo y facilidad en los procesos de fabricación, hace que el aluminio sea un material altamente prometedor para aplicaciones plasmónicas comerciales y/o tecnológicas.

En el presente trabajo, se estudió la respuesta plasmónica en el rango UV-Vis del espectro electromagnético de nanoestructuras híbridas de Al con geometría hexagonal y multicapas de grafeno.

Las nanoestructuras hexagonales formadas por nanoconcauidades y nanodomos de Al de tamaño controlable se sintetizaron mediante anodización electroquímica de Al de alta y baja pureza a temperatura ambiente, utilizando como electrolitos ácido oxálico, fosfórico, cítrico y una mezcla de estos dos últimos; y voltajes de anodizado de entre 40-600 V. Sus diferentes morfologías fueron evaluadas por medio de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), encontrando que sus dimensiones se encontraron en el rango de ~ 70 -1720 nm.

Sus propiedades plasmónicas fueron investigadas mediante reflectancia especular en el rango de longitud de onda de 190-1400 nm. Se encontró que su reflectancia óptica se redujo drásticamente en comparación con sustratos no nanoestructurados usados como referencia. Al mismo tiempo, se detectaron mínimos pronunciados en el rango de longitud de onda de 260-1250 nm, que fueron atribuidos a resonancias plasmónicas de primer y segundo orden.

Se sintetizaron y evaluaron las respuestas plasmónicas de nuevos sistemas formados por películas de Al con nanoagujeros, cuyas resonancias plasmónicas estuvieron en el rango de longitud de onda de entre 680-1100 nm del espectro electromagnético.

Posteriormente, Multigrafeno (MG) formado de aproximadamente de entre 1 y 5 capas de grafeno, fue transferido directamente sobre las nanoestructuras, encontrando que su respuesta plasmónica de éstas no mostraron cambios evidentes por la presencia del MG en el rango UV-Vis del espectro electromagnético.

Por otra parte, mediante espectroscopía Raman se observó un efecto de Dispersión Raman Mejorada en Superficie (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering por sus siglas en inglés) del grafeno y MG sobre las nanoestructuras metálicas, que resultó en un aumento en la intensidad de las bandas G y 2D características de materiales carbonáceos inducido por las propiedades plasmónicas de las nanoestructuras. El aumento máximo se logró cuando la resonancia plasmónica se situaba alrededor de la longitud de onda de la sonda láser de excitación del sistema Raman. Este estudio es importante ya que se puede utilizar aluminio de baja pureza con un bajo costo para diseñar y fabricar sustratos SERS que puedan ser usados en aplicaciones prácticas.

Se probó la eficiencia de los sistemas híbridos para ser usados como sustratos SERS, usando como molécula de prueba Rodamina 6G (R6G) en una concentración de 1×10^{-6} mol/L, mostrando que la mejora de la señal Raman de R6G es superior en estos sistemas en comparación con sustratos usados como referencia.

Finalmente, se encontró la existencia de un fenómeno relacionado con un aumento anómalo de la intensidad de la banda G^* (situada en $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$) en comparación con la banda 2D del espectro Raman del grafeno y multicapas de grafeno, atribuido a la superficie texturizada y a las dimensiones de las nanoestructuras metálicas en las cuales estuvieron depositados.

Abstract

Unlike predominant metals in plasmonics such as silver and gold, aluminum has properties that allow obtaining plasmonic resonances that include a large part of the UV-Vis region of the electromagnetic spectrum. This extended response, combined with its great natural abundance, low cost and ease in manufacturing processes, makes aluminum a highly promising material for commercial and/or technological plasmonic applications.

In the present work, the plasmonic response in the UV-Vis range of the electromagnetic spectrum of hybrid plasmonic nanostructures of Al and graphene multilayers were studied.

The hexagonal nanostructures consisted of Al nanoconcavities and nanodomes of size-controllable, and were synthesized by electrochemical anodization of high and low-purity aluminum at room temperature, using oxalic acid, phosphoric acid, citric acid and a mixture of the latter two as electrolytes. Anodizing voltages in the range 40-600 V were used. Their different morphologies were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM), finding that their dimensions were in the range of ~ 70 -1720 nm.

The plasmonic properties were investigated by specular reflectance in the wavelength range of 190-1400 nm. We found that its optical reflectance was drastically reduced as compared to nanostructured substrates used as a reference. At the same time, pronounced reflectivity dips were detectable in the range 260-1250 nm, which were ascribed to plasmonic resonances of first and second orders.

The plasmonic properties of new systems formed by Al films with nanoholes, whose plasmonic resonances were in the wavelength range between 680-1100 nm of the electromagnetic spectrum were synthesized and studied.

Subsequently, Multigraphene (MG) formed by approximately 1 to 5 layers of graphene, was transferred directly over the nanostructures, finding that the plasmonic properties of these nanostructures do not exhibit obvious changes due to the presence of MG in the UV-Vis range of the electromagnetic spectrum.

On the other hand, using Raman spectroscopy, we observed a Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) effect in graphene and MG on top of metallic nanostructures. This effect resulted in an intensity increase of the characteristic G and 2D bands of carbonaceous materials induced by the plasmonic properties of the nanostructures. The maximum increase was achieved when the plasmonic resonance nearly matched with the wavelength of the excitation laser probe of the Raman system. This study proved to be important since now low purity aluminum can be used to design and fabricate SERS substrates at a low cost which, may later be used for practical applications.

The efficiency of the hybrid systems to be used as SERS substrates was tested, using Rhodamine 6G (R6G) at a concentration of 1×10^{-6} as test-molecule, finding that Raman signal enhancement of R6G is superior in these systems compared with substrates used as reference.

Finally, the existence of a phenomenon related to an anomalous increase in the intensity of the G* band (located at $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$) in comparison with the 2D band of the Raman spectrum of graphene and graphene multilayers was found, and was attributed to the textured surface and the dimensions of the metallic nanostructures in which they were deposited.

Índice

Resumen	III
1 Introducción	1
1.1 Objetivos	4
1.2 Hipótesis	5
2 Teoría Física de Plasmones	7
2.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de ondas electromagnéticas	7
2.2 Función dieléctrica para un gas de electrones libres. Plasmones de volumen o bulto	10
2.3 Relación de dispersión para un gas de electrones libres y plasmón de volumen o bulto	13
2.4 Plasmones de superficie en interfases metálicas/dieléctricos	14
2.5 Técnicas para la excitación de resonancias plasmónicas de superficie (RPS)	21
3 Materiales Plasmónicos	27
3.1 Metales plasmónicos	27
3.2 Aluminio para plasmónica	30
4 Dispersión Raman mejorada en superficie	33
4.1 Efecto Raman	33
4.2 Dispersión Raman mejorada en superficie (SERS)	36
4.3 Propiedades ópticas y electrónicas de grafeno	40
4.4 Espectroscopía Raman de grafeno	45
4.5 Dispersión Raman mejorada con grafeno (GERS)	49
5 Desarrollo experimental	53
5.1 Anodizado electroquímico de aluminio	53
5.2 Síntesis de películas de carbono por depósito químico de vapores (CVD)	61
5.2.1 Depósito de películas de carbono sobre nanoestructuras de Al	62
5.3 Caracterización morfológica y óptica de nanoestructuras plasmónicas	63
6 Análisis y Discusión de Resultados	67
6.1 Caracterización morfológica de nanoestructuras Plasmónicas	67
6.1.1 Substratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades de Al de alta y baja pureza	67
6.1.2 Substratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades de Ag	74
6.1.3 Substratos nanoestructurados formados por nanodornos y nanoporos de Al	75

6.2	Respuesta plasmónica de nanoestructuras metálicas por medio de Espectroscopía UV-Vis	78
6.2.1	Substratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades de Al de alta y baja Pureza	78
6.2.2	Sistemas híbridos formados por nanoconcavidades de Al de alta pureza y multicapas de grafeno	84
6.2.3	Substratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades de Ag	87
6.2.4	Substratos nanoestructurados formados por nanodornos de Al	89
6.2.5	Respuesta plasmónica en películas delgadas de Al con nanoagujeros	92
6.3	Respuesta plasmónica en nanoestructuras de Al y multicapas de grafeno mediante Espectroscopía Raman	94
6.3.1	Dispersión Raman mejorada en superficie (SERS) en sistemas híbridos formados por grafeno y nanoconcavidades de Al de alta y baja pureza	94
6.3.2	Efecto SERS en sistemas híbridos formados por multicapas de grafeno sobre nanoconcavidades y nanodornos de Al	97
6.3.3	Efecto SERS-GERS en moléculas de rodamina 6G depositadas en sistemas híbridos de Grafeno y nanoestructuras de Al	100
7	Experimentos Adicionales	105
7.1	Coloración en muestras de Al nanoestructurado	105
7.2	Patrones ópticos obtenidos en muestras de Al nanoestructurado	109
7.3	Aumento anómalo en la intensidad Raman de la banda G* en películas de carbono	111
8	Conclusiones	115
	Bibliografía	117
	Publicaciones	127

1 Introducción

Durante las últimas décadas el campo de la nanotecnología ha despertado un gran interés, en gran parte debido al desarrollo de nuevos materiales y técnicas avanzadas de fabricación y caracterización (Ver Figura 1.1). Las estructuras a escala nanométrica han sido objeto de estudio debido a los múltiples fenómenos únicos y novedosos que ocurren en esta escala, como el superparamagnetismo [2], superconductividad [3], confinamiento cuántico [4], plasmones [5], refracción negativa [6] entre otros.

La evidente importancia de la luz desempeña una función importante en nuestra vida cotidiana. Por ello ha sido estudiada durante siglos. Sin embargo, no han dejado de aparecer fenómenos relacionados con la luz que dan lugar a nuevos campos de investigación. Uno de esos campos es la plasmónica, que es una nueva rama de la óptica que explora cómo los campos electromagnéticos pueden confinarse en dimensiones del orden de la longitud de onda o mucho menores. Se basa en procesos de interacción entre la radiación electromagnética y los electrones de conducción en interfases dieléctricas y metálicas o en pequeñas nanoestructuras metálicas, lo que conducen a campos ópticos mejorados en dimensiones menores a la de longitud de onda.

Los metales, además de reflejar la luz, tienen una propiedad óptica interesante: bajo ciertas condiciones,

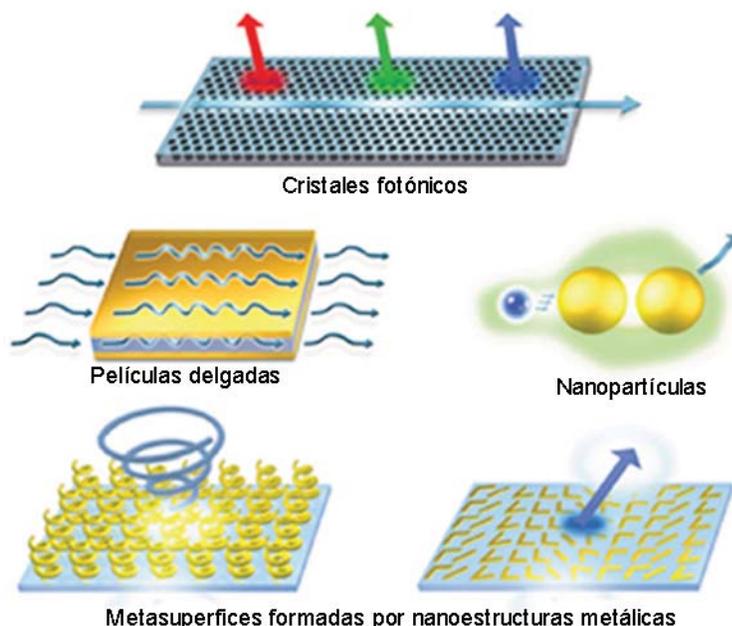


Figura 1.1 Figuras representativas de diferentes arquitecturas comúnmente utilizadas para la fabricación de nanomateriales. Fuente: editada de A. F. Koenderink, A. Alù and Albert Polman (2015) [1].

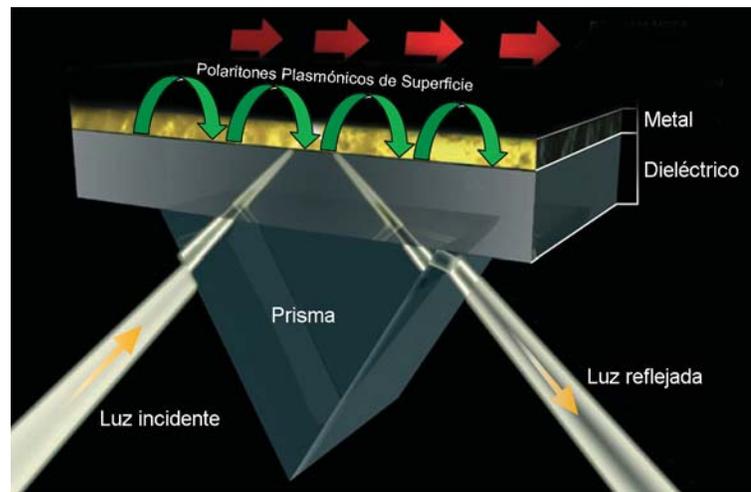


Figura 1.2 Configuración experimental de Otto basada en Reflexión Total Atenuada (RTA) de la luz para la excitación de Polaritones Plasmónicos de Superficie (PPS) en una superficie metálica. Fuente: editada de F. J. García Vidal and L. Martín Moreno (2008) [7].

la luz puede viajar por las superficies metálicas sin alejarse de ellas. A este tipo de ondas se les conocen como ondas evanescentes. Esta es una propiedad muy peculiar, ya que en condiciones normales la luz viaja por las 3 dimensiones del espacio y no se confina con facilidad. La combinación de campos electromagnéticos y las oscilaciones de carga en la superficie definen lo que se conocen como Polaritones Plasmónicos de Superficie (PPS) (ver Figura 1.2), que son excitaciones viajeras que involucran electrones libres presentes en superficies metálicas. Este tipo de modos electromagnéticos pertenecen a un conjunto

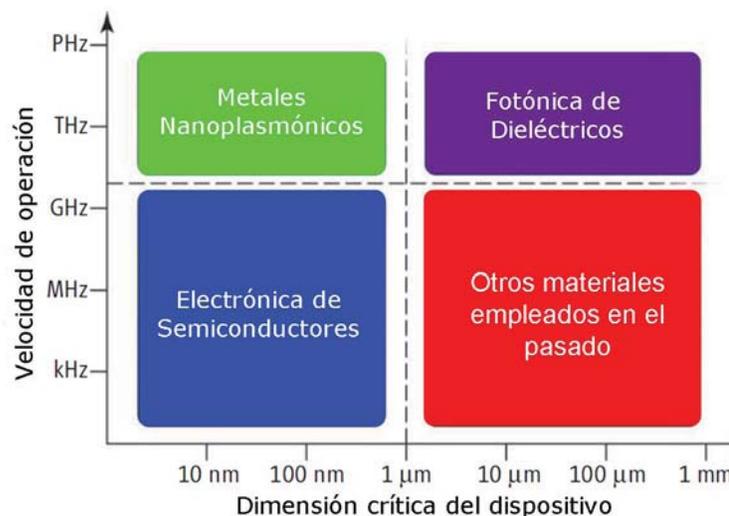


Figura 1.3 Diferentes dominios en términos de velocidad de operación y tamaños de dispositivos que dependen de las propiedades únicas de materiales para su fabricación, entre los cuales se encuentran los semiconductores utilizados en la electrónica, aislantes utilizados en la fotónica, y los metales utilizados en la plasmónica. Las líneas discontinuas indican las limitaciones físicas en diferentes tecnologías; la electrónica de semiconductores está limitada en velocidad por la generación de calor y problemas de interconexión en tiempo de retardo. La fotónica dieléctrica está limitada en tamaño por las leyes fundamentales de la difracción, y la plasmónica puede servir como un puente entre la fotónica y la nanoelectrónica. Fuente: editada de M. L. Brongersma and V. M. Shalaev (2010) [10].

de oscilaciones de carga superficiales localizadas entre un material dieléctrico y un conductor mejor conocidos como Resonancias Plasmónicas Superficiales (RPS).

Por otro lado, las estructuras plasmónicas a escala nanométrica exhiben propiedades físicas y químicas únicas en comparación con estructuras a escala macroscópica. Dentro del área de la plasmónica, las propiedades ópticas y electrónicas descubiertas han brindado nuevas posibilidades para posibles aplicaciones, como guías de ondas [8], circuitos fotónicos con chips más rápidos y eficientes que los convencionales [9,10] (Ver Figura 1.3), sensores [11], entre otras. Además, se usan para mejorar los procesos ópticos en, por ejemplo, Dispersión Raman Mejorada en Superficie [12] (SERS por sus siglas en inglés) y Fluorescencia Mejorada en Superficie (SEF, Surface Enhanced Fluorescence por sus siglas en inglés) [13].

Hasta hace poco, la investigación en plasmónica se había hecho predominantemente usando metales como oro y plata debido a sus bajas pérdidas en la región del Visible e Infrarrojo cercano, pero ambos materiales tienen sus propias limitaciones. Por ejemplo, la plata se oxida muy fácilmente cuando está en presencia de oxígeno, por lo que es un material difícil de trabajar, mientras que el oro no se puede utilizar a longitudes de onda espectrales inferiores a 530 nm debido a las transiciones interbanda que producen grandes pérdidas. En cambio, se ha demostrado que el aluminio es un buen material para aplicaciones plasmónicas en la región de longitud de onda del UV-Vis-IR debido a su alta frecuencia de plasma, bajo costo y gran abundancia natural en comparación con el oro y la plata. Aunque también el aluminio se oxida fácilmente, pero a diferencia de la plata, el proceso es autolimitado y proporciona un espesor de óxido estable que facilita trabajar con él incluso en atmósferas que contengan oxígeno. Por lo que, el aluminio es un buen candidato para aplicaciones plasmónicas.

Por otro lado, algunos de los principales problemas actuales para la síntesis de nanoestructuras plasmónicas son las costosas y complejas técnicas de fabricación. La anodización electroquímica de Al es una técnica alternativa de bajo costo y altamente escalable para preparar materiales estructuralmente bien controlados en comparación con otras técnicas costosas como la litografía, pero el costo relativamente alto de materiales de alta pureza necesarios para este proceso todavía es un problema. Aunque existen estudios sobre anodización electroquímica de aluminio de baja pureza, e incluso utilizando aleaciones de aluminio, aún existen pocos reportes relacionados con el uso de aluminio de baja pureza para aplicaciones plasmónicas aprovechando su costo relativamente bajo.

Por otra parte, el carbono es uno de los elementos químicos con mayor presencia en el universo con diferentes formas alotrópicas como el grafito, diamante y carbono amorfo. Recientemente en 2004, K. Novoselov y A. Geim obtuvieron por primera vez la pieza faltante en el mapa de los alótropos de carbono

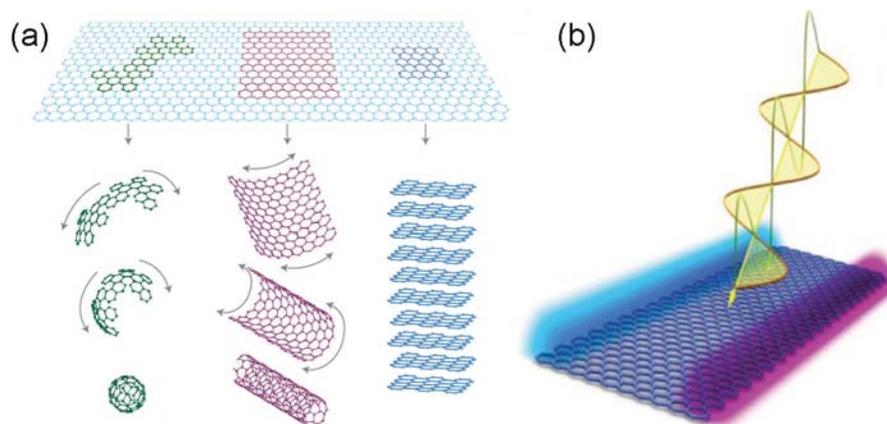


Figura 1.4 (a) El grafeno como bloque de construcción básico. Se puede curvar en fullerenos (0D), enrollar en nanotubos (1D) y apilarse en grafito (3D). Fuente: A. K. Geim and K. S. Novoselov (2007) [14]. (b) Esquema representativo de excitación de plasmones en grafeno. Fuente: A. N. Grigorenko, M. Polini and K. S. Novoselov (2012) [21].

llamada grafeno [14] (Ver Figura 1.4 (a)) mediante un método tan simple e ingenioso como la exfoliación mecánica del grafito usando cinta adhesiva scotch. El grafeno es un material bidimensional que consiste en un arreglo cristalino hexagonal de espesor atómico (0.34 nm).

Su estructura da como resultado al material con mayor dureza medida hasta ahora [15] e impermeable ante cualquier molécula [16]. En cuestión de transporte, el grafeno tiene una alta conductividad eléctrica [17] y térmica [18]. Además, los portadores de carga se comportan como fermiones sin masa descritos por la ecuación de Dirac [19]. Otra propiedad interesante es que absorbe el 2.3 % de la luz incidente, transmitiendo la restante [20]. Tal efecto es observable en el rango de longitud de onda de 550 nm hasta el infrarrojo a incidencia normal. Estudios recientes muestran que el grafeno también posee propiedades plasmónicas [21] (Ver Figura 1.4 (b)), especialmente en el rango de frecuencias del infrarrojo medio [22] y terahertz [23].

Con estas motivaciones y combinando las propiedades plasmónicas de nanoestructuras metálicas de aluminio y grafeno se pueden crear sistemas híbridos con propiedades novedosas.

Los objetivos propuestos y las hipótesis planteadas para el desarrollo de este proyecto de investigación se mencionan a continuación:

1.1 Objetivos

Objetivo General:

- Estudiar y evaluar la respuesta plasmónica de sistemas híbridos formados por nanoestructuras de Al con geometría hexagonal y multicapas de grafeno mediante espectroscopía UV-Vis y Espectroscopía Raman.

Objetivos Específicos:

- Demostrar que aluminio como material de bajo costo, en comparación con otros metales predominantemente preferidos para aplicaciones plasmónicas tal como el oro o la plata, es buen candidato para la fabricación de nanoestructuras con respuesta plasmónica en el rango UV-Vis del espectro electromagnético.
- Demostrar que el proceso de anodización electroquímica del Al es una técnica alternativa en comparación de otras técnicas como la litografía, para la fabricación de nanoestructuras plasmónicas con diferentes morfologías.
- Encontrar condiciones de anodización estables que permitan la fabricación de sistemas ordenados sin la necesidad de recurrir a sistemas complejos de enfriamiento en comparación con los comúnmente reportados en la literatura.
- Estudiar cómo el contenido de impurezas presentes en el Al afectan directamente en el orden y morfología, así como en la respuesta plasmónica de las nanoestructuras.
- Como prueba de principio, se evaluará la eficiencia de sistemas formados por nanoestructuras de Al y multicapas de grafeno para ser propuestos como sensores para la detección y caracterización de moléculas de interés químico y/o biológico.
- Demostrar la multifuncionalidad de la Alúmina Anódica Porosa para el control de propiedades plasmónicas de otros metales además del Al.

Para lograr estos objetivos se plantearon las siguientes hipótesis:

1.2 Hipótesis

- Por medio del anodizado electroquímico del Al, es posible cambiar el tamaño de las nanoestructuras si se elige el electrolito y voltaje anodizado apropiado. Partiendo de este hecho, se espera que cambiando el tamaño de éstas nanoestructuras se puedan ajustar sus propiedades plasmónicas.
- Estudios recientes revelan que el grafeno puede ser usado en pruebas para mejorar la señal Raman suprimiendo de manera efectiva la fluorescencia de ciertas moléculas. Usando este hecho, se espera que el grafeno pueda suprimir la fluorescencia de moléculas de rodamina 6G (R6G) y aumente su señal Raman.
- Como se mencionó en el punto anterior, el grafeno así como algunas nanoestructuras plasmónicas mejoran/aumentan la señal Raman de ciertas moléculas, por lo que combinando las propiedades de ambos materiales será posible crear substratos compuestos por nanoestructuras de Al y grafeno que aumenten de manera significativa la señal Raman de R6G como molécula de prueba, en comparación con la señal producida por sus componentes individuales.

2 Teoría Física de Plasmones

Este capítulo se presenta una breve descripción partiendo de la teoría electromagnética clásica para definir el concepto de plasmón [24–27].

2.1 Ecuaciones de Maxwell y propagación de ondas electromagnéticas

La interacción de los campos electromagnéticos con los metales se puede entender desde una perspectiva clásica basados en las ecuaciones de Maxwell. Incluso se pueden describir nanoestructuras metálicas con tamaños del orden de unos cuantos nanómetros sin recurrir a la mecánica cuántica. La óptica de los metales descrita en esta sección cae dentro de la perspectiva de la teoría clásica.

Como es bien sabido, para longitudes de onda arriba del rango del espectro visible, los metales son altamente reflectantes y no permiten que las ondas electromagnéticas se propaguen a través de ellos. Es por ello que, se emplean tradicionalmente para recubrir superficies, construcción de guías de onda y resonadores para radiación electromagnética en la región de microondas e infrarrojo lejano.

En rangos de bajas longitudes de onda, la aproximación del buen conductor o conductor perfecto de conductividad eléctrica infinita o finita es válida en la mayoría de los casos, ya que solo una fracción de las ondas electromagnéticas incidentes son transmitidas en los metales. A longitudes de onda más altas (hacia la parte visible e infrarrojo cercano), la transmisión de campos electromagnéticos aumenta significativamente, lo que conduce a mayores disipaciones. Finalmente, a longitudes de onda en el rango del ultravioleta, los metales permiten la propagación de ondas electromagnéticas, aunque con diversos grados de atenuación, dependiendo de la estructura de sus bandas electrónicas. Los metales alcalinos tales como el sodio, tienen una respuesta casi de tipo electrón libre y, por lo tanto, exhiben una “transparencia ultravioleta”. Por otro lado, para metales nobles como el oro o la plata, las transiciones en sus bandas electrónicas conducen a una gran absorción en este rango.

Estas propiedades dispersivas pueden describirse a través de una función dieléctrica compleja $\epsilon(\omega)$. Es por eso que, antes de presentar una descripción elemental de las propiedades ópticas de los metales, es necesario recordar las ecuaciones básicas que rigen la respuesta electromagnética: las ecuaciones de Maxwell. La ventaja del enfoque electromagnético clásico es que no es necesario tener en cuenta los detalles de las interacciones fundamentales entre las partículas cargadas dentro de los medios y los campos electromagnéticos, ya que estos campos varían rápidamente y se promedian a distancias mucho mayores que la de las nanoestructuras de estudio.

Tomando como punto de partida las ecuaciones de Maxwell en medios materiales que surgen de la teoría electromagnética desde un punto de vista macroscópico, se tiene:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext} \quad (\text{Ley de Gauss}) \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{Ley de Gauss para el campo magnético}) \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{Ley de Faraday}) \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (\text{Ley de Ampère-Maxwell}) \quad (2.4)$$

Estas ecuaciones unen los cuatro campos macroscópicos como el vector de desplazamiento eléctrico (\mathbf{D}), el campo eléctrico (\mathbf{E}), el campo magnético (\mathbf{H}), la inducción magnética o densidad de flujo magnético (\mathbf{B}), la densidad de carga (ρ_{ext}) externa y la densidad de corriente externa (\mathbf{J}_{ext}).

Los cuatro campos macroscópicos mencionados anteriormente están unidos por la polarización \mathbf{P} y la magnetización \mathbf{M} mediante las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (2.6)$$

donde ε_0 y μ_0 son la permitividad eléctrica¹ y la permeabilidad magnética² en el vacío respectivamente.

En este caso solo nos enfocaremos a medios no magnéticos, por lo que no se considerará una respuesta magnética representada por \mathbf{M} , limitándonos solo a efectos de polarización eléctrica. \mathbf{P} describe el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen dentro del material, causado por la alineación de dipolos microscópicos con el campo eléctrico. Está relacionado con la densidad de carga interna a través de $\nabla \cdot \mathbf{P} = -\rho$. La conservación de la carga ($\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$) requiere además que, la carga interna y las densidades de corriente estén conectadas a través de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (2.7)$$

La gran ventaja de este enfoque es que el campo eléctrico macroscópico incluye todos los efectos de polarización, es decir, tanto el campo externo como el inducido se absorben en él. Esto puede observarse sustituyendo la ec. (2.5) en (2.1), lo que conduce a:

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{\text{tot}}}{\varepsilon_0} \quad (2.8)$$

En donde definimos a las cargas y densidades de corriente externas como ρ_{ext} y \mathbf{J}_{ext} ; y las internas como ρ y \mathbf{J} , de modo que en total $\rho_{\text{tot}} = \rho_{\text{ext}} + \rho$ y $\mathbf{J}_{\text{tot}} = \mathbf{J}_{\text{ext}} + \mathbf{J}$. El conjunto externo controla el sistema, mientras que el conjunto interno responde a los estímulos externos.

En este caso, nos limitaremos a medios lineales, isotrópicos y no magnéticos. Podemos definir las ecuaciones constitutivas como:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (2.9)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} \quad (2.10)$$

donde ε es la constante dieléctrica o permitividad relativa y $\mu = 1$ la permeabilidad relativa del medio no magnético. La relación lineal (2.9) entre \mathbf{D} y \mathbf{E} a menudo también se define implícitamente usando la susceptibilidad dieléctrica χ , que describe la relación lineal entre \mathbf{P} y \mathbf{E} a través de la siguiente ecuación:

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (2.11)$$

Sustituyendo (2.5) y (2.11) en (2.9) se tiene $\varepsilon = 1 + \chi$.

¹ $\varepsilon_0 \approx 8.854 \times 10^{-12} \frac{F}{m}$
² $\mu_0 \approx 1.257 \times 10^{-6} \frac{H}{m}$

Otra ecuación constitutiva importante que se debe mencionar es que, entre la densidad de corriente interna \mathbf{J} y el campo eléctrico \mathbf{E} , se relacionan a través de la conductividad eléctrica σ mediante la siguiente ecuación:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (2.12)$$

Se puede demostrar que existe una relación entre ε y σ , y que la interacción de la radiación electromagnética con superficies metálicas se puede describir usando cualquiera de éstas cantidades por medio de la siguiente ecuación:

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{K}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega} \quad (2.13)$$

donde \mathbf{K} es el vector de onda y ω frecuencia angular, dado que la respuesta óptica de los metales depende claramente de la frecuencia (y posiblemente también del vector de onda).

Cuando existe interacción de la luz con los metales, la forma general de la respuesta dieléctrica $\varepsilon(\mathbf{K}, \omega)$ se puede simplificar en un límite de una respuesta espacial local a través de $\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = \varepsilon(\mathbf{K} = 0, \omega) = \varepsilon(\omega)$. Esta simplificación es válida siempre y cuando la longitud de onda λ sea significativamente más grande que todas las dimensiones características del material, como el tamaño de la celda unitaria o la camino libre medio de los electrones. En general, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ y $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ tienen componentes complejas. A frecuencias ópticas, ε puede determinarse experimentalmente, por ejemplo, mediante mediciones de reflectividad y la determinación del índice de refracción complejo del medio $N = n(\omega) + i\kappa(\omega)$, definido como $N = \sqrt{\varepsilon}$. Teniendo en cuenta lo anterior, podemos deducir que:

$$\varepsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (2.14)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.15)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} \quad (2.16)$$

$$\kappa = \frac{\varepsilon_2}{2n} \quad (2.17)$$

donde κ es llamado coeficiente de extinción y determina la absorción óptica de las ondas electromagnéticas que se propagan a través del medio. Está relacionado con el coeficiente de absorción α de la ley de Beer (que describe la atenuación exponencial de la intensidad de un haz que se propaga a través del medio de acuerdo a la expresión: $I(x) = I_0 e^{-\alpha x}$) por medio de la siguiente relación:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} \quad (2.18)$$

Por lo tanto, la parte imaginaria ε_2 de la función dieléctrica determina el cantidad de absorción óptica dentro del medio. Para $|\varepsilon_1| \gg |\varepsilon_2|$, la parte real del índice de refracción determinado por n (que cuantifica la disminución de la velocidad de fase de las ondas electromagnéticas debido a la polarización del material) está principalmente determinada por ε_1 . De acuerdo con la ec. (2.13) se puede observar que la parte real de la conductividad eléctrica σ determina la cantidad de absorción, mientras que la parte imaginaria contribuye a ε_1 y, por lo tanto, a la cantidad de polarización.

Por otro lado, si aplicamos el rotacional ($\nabla \times$) a la ec. (2.3) y haciendo uso de la ec. (2.4) se puede obtener la ecuación de onda en un medio isotrópico no magnético:

$$\nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \quad (2.19)$$

$$\mathbf{K}(\mathbf{K} \cdot \mathbf{E}) - K^2 \mathbf{E} = -\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \mathbf{E} \quad (2.20)$$

donde $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ es la velocidad de la luz en el vacío.

De acuerdo con las ecs. (2.19) y (2.20) se pueden tener dos casos, dependiendo de la dirección de polarización del vector del campo eléctrico. Para el caso de ondas transversales tenemos que $\mathbf{K} \cdot \mathbf{E} = 0$, lo que produce la siguiente relación de dispersión:

$$K^2 = \varepsilon(\mathbf{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \quad (2.21)$$

Para el caso de ondas longitudinales, la ec. (2.20) implica que:

$$\varepsilon(\mathbf{K}, \omega) = 0 \quad (2.22)$$

lo que significa que las oscilaciones colectivas longitudinales solo pueden ocurrir a frecuencias correspondientes a ceros de $\varepsilon(\omega)$.

2.2 Función dieléctrica para un gas de electrones libres. Plasmones de volumen o bulto

Para un amplio rango de frecuencias, las propiedades ópticas de los metales pueden ser descritas mediante un modelo de plasma, donde un gas de n electrones libres se mueven en un fondo positivo producido por los iones. Para metales alcalinos, este rango se extiende hasta el ultravioleta, mientras que para metales nobles, la validez de este enfoque está limitada debido a las transiciones interbanda que ocurren a frecuencias visibles. En el modelo de plasma, los detalles del potencial cristalino y las interacciones electrón-electrón no se tienen en cuenta. Por otra parte, podemos asumir simplemente que algunos aspectos de la estructura de bandas están incluidos en la masa efectiva m del electrón. Los electrones oscilan en respuesta de un campo electromagnético aplicado, y su movimiento es amortiguado mediante colisiones que se producen con una frecuencia de colisión característica denominada $\gamma = \frac{1}{\tau}$, donde τ es conocido como el tiempo de relajación de un gas de electrones libre, que típicamente es del orden de 10^{-14} s a temperatura ambiente, correspondiente a $\gamma = 100$ THz.

Podemos escribir una ecuación de movimiento para un electrón en un plasma sometido a un campo eléctrico externo \mathbf{E} de la siguiente manera:

$$m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} = -e\mathbf{E} \quad (2.23)$$

Si asumimos una dependencia armónica del campo eléctrico de la forma $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$, se tiene una solución particular a la ec. (2.23) de la forma $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0 e^{-i\omega t}$, que describe la oscilación del electrón.

Tabla 2.1 Valores de frecuencia de plasma (ω_p) para algunos metales [28].

Metal	$\hbar\omega_p$ (eV)	Metal	$\hbar\omega_p$ (eV)
Ag	9.01	Ni	15.92
Au	9.03	Pd	9.72
Cu	10.83	Pt	9.69
Al	14.98	Ti	7.29
Be	18.51	W	13.22
Cr	10.75		

La amplitud compleja \mathbf{x}_0 introduce cualquier cambio de fase entre el campo de eléctrico aplicado y la frecuencia γ mediante:

$$\mathbf{x}(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}(t) \tag{2.24}$$

Los electrones desplazados contribuyen a la polarización macroscópica $\mathbf{P} = -ne\mathbf{x}$, dada por:

$$\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E} \tag{2.25}$$

Substituyendo esta expresión para \mathbf{P} en la ec. (2.5) se obtiene:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E} \tag{2.26}$$

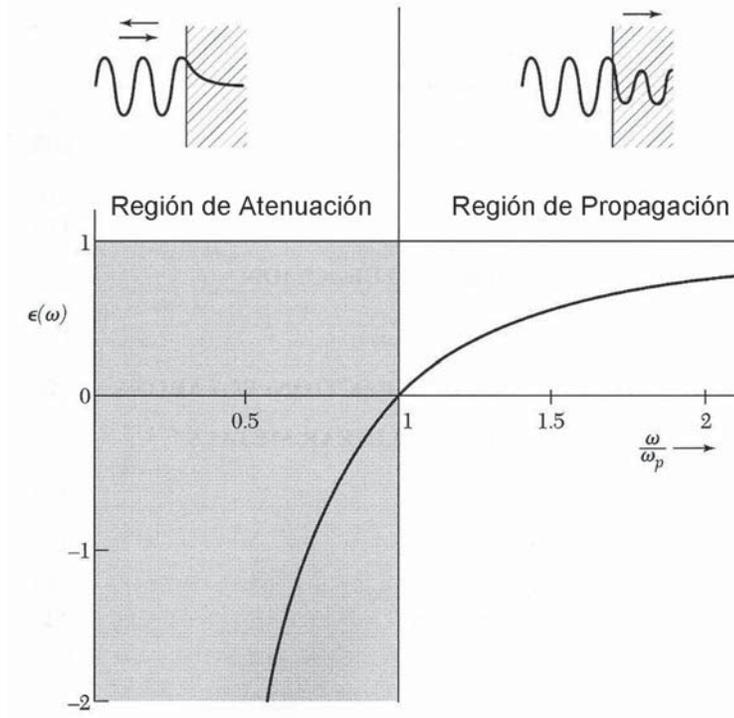


Figura 2.1 Función dieléctrica de un gas de electrones libres $\epsilon(\omega)$ representada en función de la frecuencia en unidades de la frecuencia de plasma (ω_p). Las ondas electromagnéticas se propagan sin amortiguamiento únicamente cuando $\epsilon(\omega) > 0$ y real. Las ondas electromagnéticas son totalmente reflejadas por el medio cuando $\epsilon(\omega) < 0$. Fuente: editada de C. Kittel (2007) [26].

donde $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$ es la **frecuencia de plasma** para un gas de electrones libres. Por lo que se ha llegado a la expresión de la función dieléctrica para un gas de electrones libres dada por:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.27)$$

La expresión dada por la ec. (2.27) también es conocida como **modelo de Drude**. En la Tabla 2.1 se presentan valores correspondientes a la frecuencia de plasma (ω_p) para algunos metales.

La parte real e imaginaria de esta función dieléctrica $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ están dadas por:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.28)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.29)$$

Si suponemos que no existen dispersiones de los electrones ($\gamma = 0$), entonces la ec. (2.27) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.30)$$

La ec. (2.30) puede tomarse como la función dieléctrica del plasma de electrones libres no amortiguados, y se representa en la Figura 2.1. Por otro lado, hay que tomar en cuenta que el comportamiento de los metales nobles en esta región de frecuencias está completamente alterado por transiciones interbanda, lo que se ve reflejado en un aumento en ϵ_2 .

En la Figura 2.2 se muestra la función dieléctrica del modelo de Drude descrita por la ec. (2.27) ajustada a los datos experimentales de la parte real ($\epsilon_1(\omega)$) e imaginaria ($\epsilon_2(\omega)$) de metales como el oro (Au)

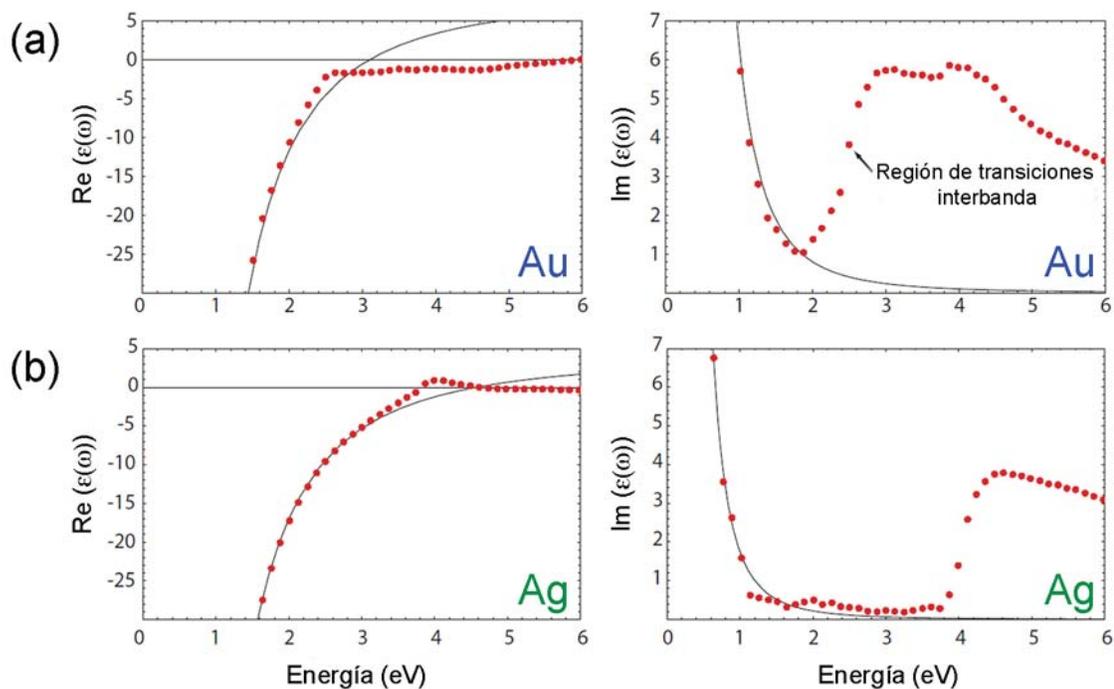


Figura 2.2 Parte real e imaginaria de la función dieléctrica del modelo de Drude (línea continua) ajustada a datos experimentales (puntos) obtenidos de P. B. Johnson and R. W. Christy (1972) [33] para (a) el oro (Au) y (b) la plata (Ag). Fuente: imagen editada de S. A. Maier (2007) [24].

y la plata (Ag). Aunque si bien, el modelo de Drude describe adecuadamente la respuesta óptica de los metales y se ajusta perfectamente a los datos experimentales para bajas energías ($< 2.4 \text{ eV}$ ($\sim 517 \text{ nm}$) para el Au [29] y $< 3.9 \text{ eV}$ ($\sim 318 \text{ nm}$) para la Ag [30]), no es adecuado para describir $\epsilon_1(\omega)$ y $\epsilon_2(\omega)$ para altas energías debido a la presencia de transiciones interbanda. Dentro de esta región, los fotones son muy eficientes para inducir transiciones interbanda, donde los electrones de la banda llena debajo de la superficie de Fermi pueden ser excitados a bandas superiores con estados desocupados. Teóricamente, este proceso se puede describir utilizando el mismo enfoque utilizado para las transiciones de banda directa en semiconductores [31,32].

2.3 Relación de dispersión para un gas de electrones libres y plasmón de volumen o bulto

Si sustituimos la ec. (2.30) en (2.21), se tiene la relación de dispersión la cual describe ondas electromagnéticas transversales en un plasma (Figura 2.3).

$$\omega = \sqrt{\omega_p^2 + c^2 K^2} \tag{2.31}$$

En la Figura 2.3 se puede observar que para $\omega < \omega_p$ tenemos $K^2 < 0$, de modo que K es imaginario. Las soluciones de la ecuación de onda es de la forma $e^{-iK|x}$ en la región de frecuencias $0 < \omega \leq \omega_p$. La propagación de ondas electromagnéticas transversales en esta región de frecuencias está prohibida dentro del plasma (resultan totalmente reflejadas).

Sin embargo, para $\omega > \omega_p$, el plasma puede admitir ondas transversales que se propagan con una velocidad de grupo $v_g = \frac{d\omega}{dK} < c$, es decir, un gas de electrones es transparente porque la función dieléctrica es real positiva.

Los ceros de la función dieléctrica determinan las frecuencias de los modos longitudinales de la oscilación de acuerdo con la ec. (2.22). Es decir, $\epsilon(\omega_p) = 0$ (para $\mathbf{K} = 0$).

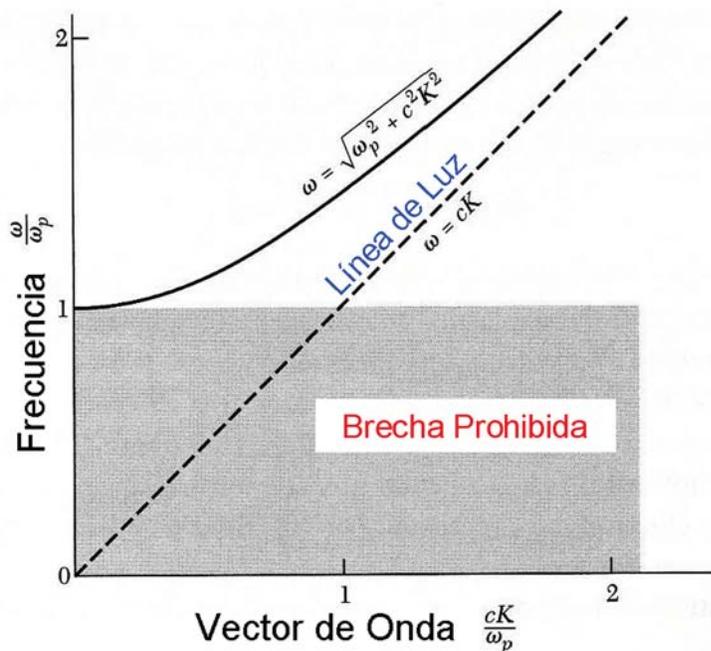


Figura 2.3 Relación de dispersión para ondas electromagnéticas transversales en un gas de electrones libres o plasma. La velocidad de grupo $v_g = \frac{d\omega}{dK}$ es la pendiente de la curva de dispersión y es inferior a la velocidad de la luz en el vacío. Fuente: editada de C. Kittel (2007) [26].

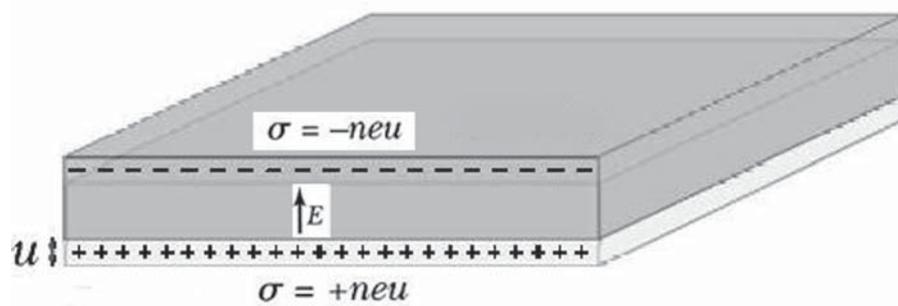


Figura 2.4 Oscilaciones longitudinales colectivas de electrones de conducción en un metal denominados plasmones de volumen o bulto. Fuente: imagen editada de S. A. Maier (2007) [24].

Debido a la geometría de una onda de polarización longitudinal existe un campo depolarizador $\mathbf{E} = -\mathbf{P}$. Así pues $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = 0$ en el caso de una longitudinal en un plasma o más generalmente en un cristal. En la frecuencia de plasma el campo eléctrico es un campo de despolarización puro con $\mathbf{E} = -\frac{\mathbf{P}}{\epsilon_0}$.

En la Figura 2.4 se muestra una oscilación de plasma longitudinal con $\mathbf{K} = 0$ como un desplazamiento uniforme de un gas de electrones en una película o placa metálica delgada. El gas de electrones se mueve como un todo respecto al fondo de iones positivos. El desplazamiento u del gas de electrones conduce a una densidad de carga superficial $\sigma = \pm neu$ en la superficie de la película creando un campo eléctrico homogéneo $\mathbf{E} = \frac{neu}{\epsilon_0}$ dentro de la película, que actúa como una fuerza restauradora sobre el gas.

La ecuación de movimiento de un volumen unidad del gas de electrones de concentración n es

$$nm \frac{d^2 u}{dt^2} = -ne\mathbf{E} = -\frac{n^2 e^2 u}{\epsilon_0} \quad (2.32)$$

o bien

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + \omega_p^2 u = 0 \quad (2.33)$$

La frecuencia de plasma ω_p puede reconocerse como la frecuencia natural de una oscilación libre de un gas de electrones. Hay que tener en cuenta que la derivación aquí presentada se ha asumido que todos los electrones se mueven en fase, por lo que ω_p corresponde a la frecuencia de oscilación en el límite de longitud de onda larga donde $\mathbf{K} = 0$.

Los cuantos de estas oscilaciones de carga se llaman *plasmones de volumen o bulto*. Debido a la naturaleza longitudinal de la excitación, los plasmones de volumen no se pueden acoplar a ondas electromagnéticas transversales, y sólo pueden ser excitados por el impacto de partículas como los electrones. Otra consecuencia de este hecho es que su decaimiento ocurre sólo a través de la transferencia de energía a electrones individuales, proceso conocido como amortiguación de Landau.

2.4 Plasmones de superficie en interfases metálicas/dieléctricos

Hasta el momento se han discutido los fundamentos físicos básicos para describir la interacción de las ondas electromagnéticas con metales sin considerar sus dimensiones, morfología e interfases con otros materiales; así mismo se introdujo el concepto de plasmón de volumen o de bulto.

Retomando este último término, el *plasmón de volumen o bulto* se define como la oscilación cuantizada de la excitación longitudinal colectiva de un gas de electrones de conducción dentro de un metal o material conductor (Ver Figura 2.5 (a)).

Como se mencionó anteriormente, los plasmones pueden ser excitados mediante la incidencia de electrones o fotones. El mecanismo utilizado en el presente trabajo fue por medio de ondas electromagnéticas

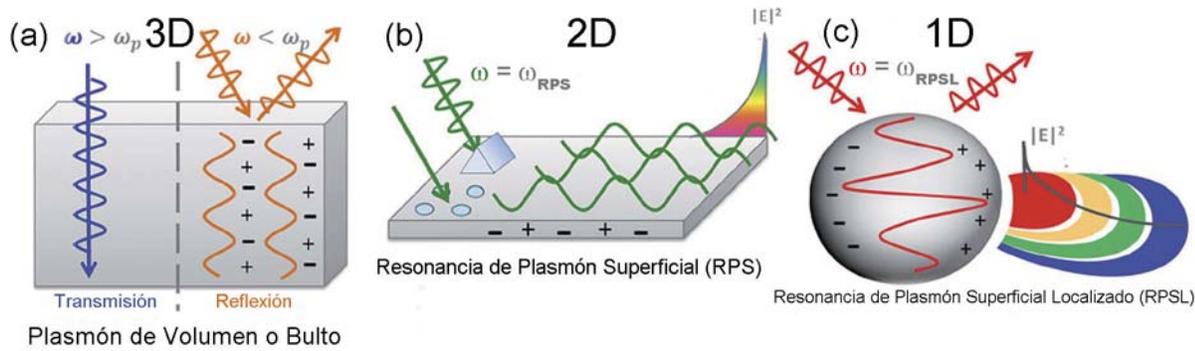


Figura 2.5 Imágenes representativas de los diferentes tipos de resonancias plasmónicas: **(a)** Volumen o Bulto, **(b)** Superficiales (RPS) y **(c)** Localizadas (RPSL). **(a)** La frecuencia de plasma (ω_p) para un metal describe la frecuencia característica a la cual los electrones de conducción oscilan con la frecuencia del campo electromagnético incidente (ω). **(b)** En una superficie 2D, las oscilaciones de los electrones de conducción pueden generar ondas de carga que se propagan en la interfaz entre un material conductor y un dieléctrico conocidas como RPS. Estas oscilaciones están acopladas a un campo electromagnético que se propaga a lo largo de la interfaz y con una amplitud que disminuye exponencialmente alejándose de la interfaz. **(c)** La RPSL existe cuando la nanoestructura metálica es más pequeña que la longitud de onda incidente, creando oscilaciones de electrones en fase. Las oscilaciones colectivas producen una gran absorción y dispersión, así como un campo electromagnético local amplificado. Fuente: imagen editada de M. Li, S. K. Cushing and N. Wu (2015) [34].

(luz). Tomando este hecho, continuaremos a definir otro tipo de plasmones denominados: **(b) Resonancia de Plasmón Superficial (RPS)** y **(c) Resonancia de Plasmón Superficial Localizado (RPSL)**.

La **Resonancia de Plasmón Superficial (RPS)** son oscilaciones colectivas de cargas libres que se propagan en la interfaz entre un material dieléctrico y un conductor (generalmente metales) (Ver Figura 2.5 **(b)**). Tanto la intensidad como la posición del SPR dependen en gran medida de las dimensiones, la morfología y la composición del material conductor (generalmente nanoestructuras metálicas), así como de las propiedades dieléctricas del medio circundante.

La **Resonancia de Plasmón Superficial Localizado (RPSL)** se produce cuando las dimensiones de la nanoestructura metálica son menores que la longitud de onda de la luz incidente, lo que conlleva a oscilaciones colectivas pero no propagantes de los electrones libres superficiales en la nanoestructura metálica (Ver Figura 2.5 **(c)**). Depende de gran medida del índice de refracción circundante, además concentra el campo electromagnético incidente alrededor de la nanoestructura. El campo electromagnético asociado con la RPSL se extiende hacia el medio circundante y decae exponencialmente.

Una vez clasificados y definidos los tipos de resonancias plasmónicas de superficie que existen, se procederá a describir los fundamentos físicos que las caracterizan. Para ello, aplicaremos las ecuaciones de Maxwell (2.1-2.4) a una interfaz plana entre un material conductor y un dieléctrico.

Como se vio en la sección ??, en ausencia de carga externa y densidades de corriente, al aplicar el rotacional a ambos lados de la ec. (2.3) y usando la (2.4) obtenemos:

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{D}}{\partial t^2} \quad (2.34)$$

Usando las identidades $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = \nabla(\nabla \cdot \mathbf{E}) - \nabla^2 \mathbf{E}$, $\nabla \cdot (\epsilon \mathbf{E}) = \mathbf{E} \cdot \nabla \epsilon + \epsilon \nabla \cdot \mathbf{E}$, y recordando que debido a la ausencia de estímulos externos $\nabla \cdot \mathbf{D} = 0$, la ec. (2.34) se puede reescribir de la siguiente

manera:

$$\nabla \left(-\frac{1}{\varepsilon} \mathbf{E} \cdot \nabla \varepsilon \right) - \nabla^2 \mathbf{E} = -\mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} \quad (2.35)$$

recordando que $c = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}}$ (velocidad de la luz en el vacío), la ec. (2.35) se simplifica de la siguiente manera:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.36)$$

Demostrando así que el campo eléctrico (\mathbf{E}) cumple con la ecuación de onda ($\nabla^2 \psi - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2} = 0$). Análogamente se puede demostrar repitiendo el mismo proceso mencionado anteriormente que el campo magnético (\mathbf{H}) también cumple con la ecuación de onda. Proponiendo una solución armónica del tiempo para el campo eléctrico de la forma $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{-i\omega t}$. Sustituyendo $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ en la ec. (2.36) se tiene:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k_0^2 \varepsilon \mathbf{E} = 0 \quad (2.37)$$

donde $k_0 = \frac{\omega}{c}$ es el vector de onda de la onda de propagación en el vacío. La ec. (2.37) es conocida como *ecuación de Helmholtz*. Para definir la geometría de propagación de las ondas electromagnéticas, se asumirá por simplicidad que se propagan unidimensionalmente, es decir, ε depende solo de una coordenada espacial. En este caso, la dirección de propagación será a lo largo del eje x de un sistema de coordenadas cartesianas y que no muestran variación espacial en la dirección y y en el plano (Ver Figura 2.6), por lo que ε dependerá sólo de z ($\varepsilon = \varepsilon(z)$).

Por otro lado, por la geometría del sistema descrito anteriormente (Figura 2.6), se puede escribir el campo eléctrico de una onda incidente en la interfaz ($z = 0$) como $\mathbf{E}(x, y, z) = \mathbf{E}(z) e^{ik_x x}$. El término k_x es llamado constante de propagación para una onda viajera correspondiente a la componente del vector de onda en la dirección de propagación. Sustituyendo $\mathbf{E}(x, y, z)$ en la ec. (2.37) se obtiene:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - k_x^2) \mathbf{E} = 0 \quad (2.38)$$

Para el caso de H , se obtiene una ecuación similar a la (2.38).

Utilizando la ecuación de onda para poder determinar el perfil del campo espacial electromagnético y la dispersión de onda de propagación, encontraremos expresiones para las diferentes componentes del campo \mathbf{E} y \mathbf{H} . Para ello, aplicaremos de manera directa el rotacional las ecs. (2.3) y (2.4). Tomando la

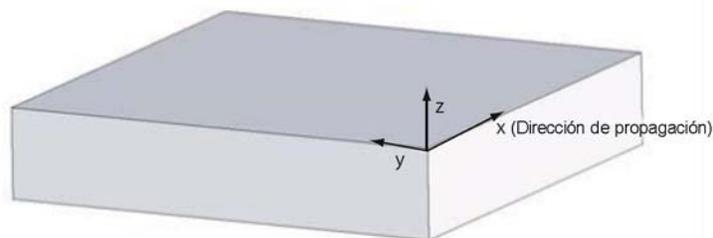


Figura 2.6 Diagrama esquemático para definir la geometría de propagación de ondas planas. Éstas se propagan a lo largo de la dirección x en un sistema de coordenadas cartesianas. Fuente: imagen editada de S. A. Maier (2007) [24].

dependencia armónica del tiempo de la forma $\left(\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega\right)$, se tienen el siguiente conjunto de ecuaciones acopladas:

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega\mu_0 H_x, \quad \frac{\partial E_x}{\partial z} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\omega\mu_0 H_y, \quad \frac{\partial E_y}{\partial x} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = i\omega\mu_0 H_z \quad (2.39)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = -i\omega\epsilon_0\epsilon E_x, \quad \frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = -i\omega\epsilon_0\epsilon E_y, \quad \frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = -i\omega\epsilon_0\epsilon E_z \quad (2.40)$$

Para la propagación a lo largo de la dirección x $\left(\frac{\partial}{\partial x} = ik_x\right)$ y la homogeneidad en la dirección y $\left(\frac{\partial}{\partial y} = 0\right)$, el conjunto de ecuaciones acopladas descritas anteriormente se simplifican obteniendo:

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 H_x, \quad \frac{\partial E_x}{\partial z} - ik_x E_z = i\omega\mu_0 H_y, \quad ik_x E_y = i\omega\mu_0 H_z \quad (2.41)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial z} = i\omega\epsilon_0\epsilon E_x, \quad \frac{\partial H_x}{\partial z} - ik_x H_z = -i\omega\epsilon_0\epsilon E_y, \quad ik_x H_y = -i\omega\epsilon_0\epsilon E_z \quad (2.42)$$

Se puede demostrar que el conjunto de ecuaciones (2.41-2.42) admite dos conjuntos de soluciones auto consistentes, es decir, poseen soluciones comunes con diferentes propiedades de polarización de las ondas electromagnéticas propagantes. El primer conjunto son los modos *Transversales Magnéticos (TM)* o *polarización p (polarización-p)*, donde sólo las componentes de campo E_x , E_z y H_y son distintos de cero. El segundo conjunto son los modos *Transversales Eléctricos (TE)* o *polarización s (polarización-s)*, con solo H_x , H_z y E_y distintos de cero. Ver Figura 2.7.

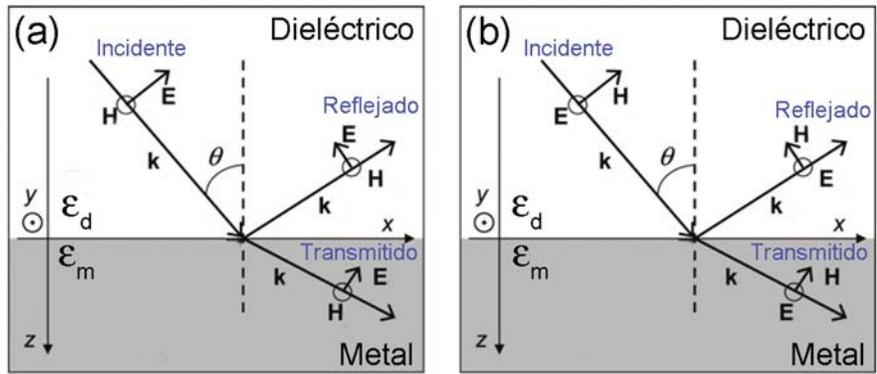


Figura 2.7 Diagrama esquemático que ilustra los dos tipos de polarización de una onda plana homogénea (caracterizada por el vector de onda \mathbf{k} y los campos eléctrico (\mathbf{E}) y magnético (\mathbf{H})) que inciden en una interfaz plana ($z = 0$) entre un material dieléctrico con ϵ_d y un material conductor (metal) con ϵ_m . (a) *Transversal Magnético (TM)* o *polarización p (polarización-p)*: no existe ninguna componente del campo magnético \mathbf{H} en la dirección de propagación. (b) *Transversal Eléctrico (TE)* o *polarización s (polarización-s)*: no existe ninguna componente del campo eléctrico \mathbf{E} en la dirección de propagación. Fuente: imagen editada de E. Le Ru and P. Etchegoin (2009) [35].

Para los modos **TM** y debido a la geometría del sistema, **E** sólo se tiene componentes en x y z (E_x, E_z), por lo que el conjunto de ecuaciones (2.41-2.42) se reduce a:

$$E_x = -i \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad \text{y} \quad E_z = -\frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon} H_y \quad (2.43)$$

cuya ecuación de onda para este tipo de modos es:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - k_x^2) H_y = 0 \quad (2.44)$$

Análogamente para los modos **TE**, en donde **H** sólo tiene también componentes en x y z (H_x, H_z), por lo que las ecs. (2.41-2.42) se reducen a:

$$H_x = i \frac{1}{\omega \mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial z} \quad \text{y} \quad H_z = \frac{k_x}{\omega \mu_0} E_y \quad (2.45)$$

con su correspondiente ecuación de onda:

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \epsilon - k_x^2) E_y = 0 \quad (2.46)$$

Haciendo uso de estas ecuaciones, procederemos a describir las Resonancias Plasmónicas Superficiales o RPS en una interfaz dieléctrico/metal.

Para ello, consideremos la geometría más sencilla: una única interfaz (Ver Figura 2.8), formada por un material semi-infinito dieléctrico no absorbente ($z > 0$) con una constante dieléctrica real positiva (generalmente $\epsilon_d \geq 1$) y otro material conductor (metal) también semi-infinito ($z < 0$) descrito por medio de una función dieléctrica $\epsilon_m(\omega)$. Uno de los requisitos que debe cumplir el material conductor es que $\text{Re}(\epsilon_m(\omega)) < 0$. Como se mencionó anteriormente, para los metales, esta condición se cumple a frecuencias por debajo de la *frecuencia de plasma* ω_p . Especialmente, se quieren buscar soluciones de ondas de propagación confinadas en la interfaz, es decir, con decaimiento evanescente en la dirección z perpendicular.

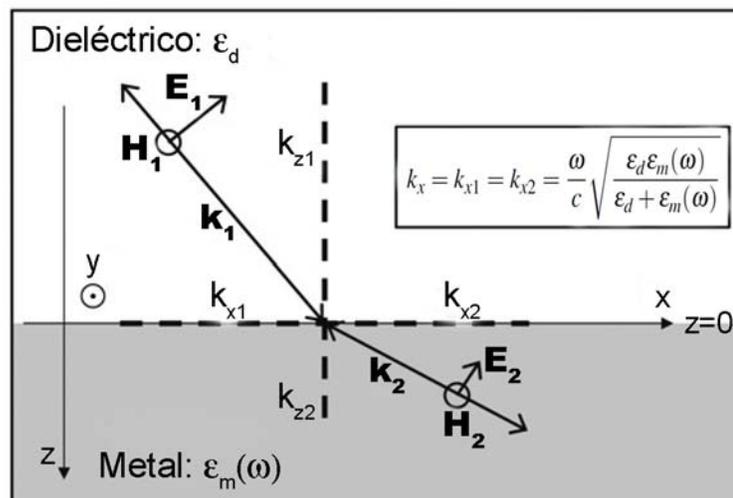


Figura 2.8 Ilustración esquemática que muestra la geometría para la propagación de RPS (caso para una onda electromagnética con polarización TM) en una única interfaz entre un metal y un dieléctrico, con su respectiva relación de dispersión (recuadro). Fuente: imagen editada de E. Le Ru and P. Etchegoin (2009) [35].

Considerando en primer lugar soluciones **TM**. Usando el conjunto de ecs. (2.43-2.44), para el medio dieléctrico ϵ_d ($z > 0$) se obtiene:

$$H_y(z) = A_1 e^{ik_x x} e^{-k_1 z}, \quad E_x(z) = iA_1 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} k_1 e^{ik_x x} e^{-k_1 z}, \quad E_z(z) = -A_2 \frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon_d} e^{ik_x x} e^{-k_1 z} \quad (2.47)$$

Para el medio conductor $\epsilon_m(\omega)$ ($z < 0$) se obtiene:

$$H_y(z) = A_2 e^{ik_x x} e^{k_2 z}, \quad E_x(z) = -iA_2 \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m(\omega)} k_2 e^{ik_x x} e^{k_2 z}, \quad E_z(z) = -A_2 \frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon_m(\omega)} e^{ik_x x} e^{k_2 z} \quad (2.48)$$

$k_i = k_{z,i}$ ($i = 1, 2$) es la componente del vector de onda perpendicular a la interfaz entre los dos medios. Para $i = 1$, se trata del medio dieléctrico (ϵ_d , $z > 0$) y si $i = 2$, se trata del medio conductor ($\epsilon_m(\omega)$, $z < 0$). Su valor recíproco, $\hat{z} = \frac{1}{|k_z|}$, define la longitud de decaimiento evanescente de los campos perpendiculares a la interfaz, lo que cuantifica el confinamiento de la onda. La condición de continuidad de H_y y $\epsilon_{d,m} E_z$ en la interfaz requiere que las amplitudes de los campos sean iguales, es decir, $A_1 = A_2$ y que

$$\frac{k_1}{k_2} = -\frac{\epsilon_d}{\epsilon_m(\omega)} \quad (2.49)$$

Hay que tener en cuenta la convención de los signos en los exponentes del conjunto de ecuaciones (2.47-2.48); el confinamiento de las ondas en la superficie implica que $\text{Re}(\epsilon_m(\omega)) < 0$ si $\epsilon_d > 0$. Las ondas superficiales existen solo en interfaces entre materiales con signos opuestos de la parte real de sus permitividades dieléctricas, es decir, entre un conductor y un aislante. Por otro lado, la expresión para H_y además tiene que cumplir la ecuación de onda (2.44), produciendo

$$k_1^2 = k_x^2 - k_0^2 \epsilon_d \quad (2.50)$$

$$k_2^2 = k_x^2 - k_0^2 \epsilon_m(\omega) \quad (2.51)$$

Dividiendo la ec. (2.50) entre (2.51) e igualando con (2.49), se obtiene:

$$\frac{k_1^2}{k_2^2} = \frac{k_x^2 - k_0^2 \epsilon_d}{k_x^2 - k_0^2 \epsilon_m(\omega)} = \frac{\epsilon_d^2}{\epsilon_m^2(\omega)} \quad (2.52)$$

Despejando a k_x de la ec. (2.52) se llega a la **relación de dispersión de Resonancias Plasmónicas Superficiales (RPS)** que se propagan en una interfaz plana entre dos medios:

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\lambda)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\lambda)}} \quad (2.53)$$

Por otro lado, analizando el caso de modos **Transversales Eléctricos (TE)** y de acuerdo con el conjunto de ecs. (2.45-2.46), las respectivas expresiones para las componentes de campo para el medio dieléctrico ϵ_d ($z > 0$) quedan de la siguiente manera:

$$E_y(z) = A_1 e^{ik_x x} e^{-k_1 z}, \quad H_x(z) = -iA_1 \frac{1}{\omega \mu_0} k_1 e^{ik_x x} e^{-k_1 z}, \quad H_z(z) = A_1 \frac{k_x}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{-k_1 z} \quad (2.54)$$

Para el medio conductor $\epsilon_m(\omega)$ ($z < 0$) se obtiene:

$$E_y(z) = A_2 e^{ik_x x} e^{k_2 z}, \quad H_x(z) = iA_2 \frac{1}{\omega \mu_0} k_2 e^{ik_x x} e^{k_2 z}, \quad H_z(z) = A_2 \frac{k_x}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{k_2 z} \quad (2.55)$$

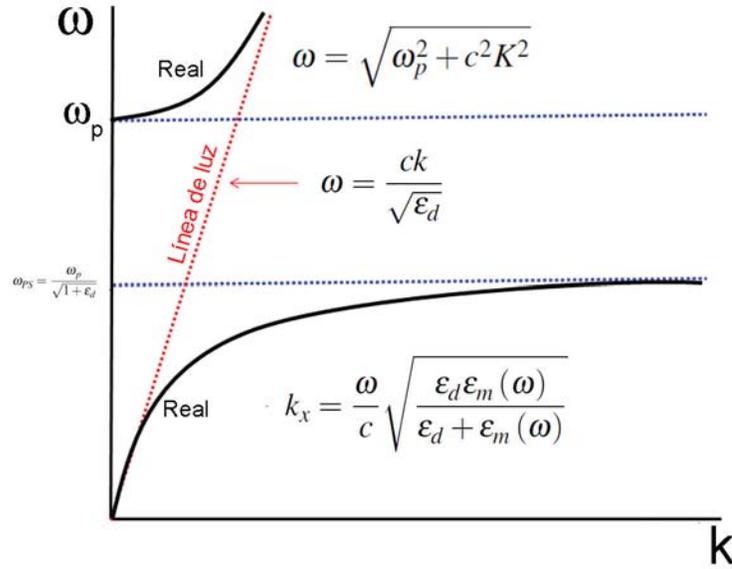


Figura 2.9 Relación de dispersión de Resonancias de Plasmón Superficial (RPS) en una interfaz plana entre un material dieléctrico y un metal tipo Drude.

La continuidad de E_y y H_x en la interfaz conduce a la siguiente condición

$$A_2(k_1 + k_2) = 0 \quad (2.56)$$

Como el confinamiento en la superficie requiere que $\text{Re}(k_1) > 0$ y $\text{Re}(k_2) > 0$, esta condición sólo se cumple si $A_1 = 0$, de modo que también $A_1 = A_2 = 0$. Por lo que, no existe ningún modo de superficie para la polarización TE. Las Resonancias de Plasmón Superficial (RPS) solo existen para la polarización TM.

En la Figura 2.9 se muestra la relación de dispersión descrita por la ec. (2.53) para una interfaz formada por un material dieléctrico y un metal de tipo Drude (ec. (2.30)). Si se resuelve la ec. (2.53) para ω considerando un metal tipo Drude descrito por la ec. (2.30), se puede demostrar que:

$$\omega^2 = \frac{1}{2}\omega_p^2 + \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_d + 1)(ck_x)^2}{\epsilon_d} \pm \sqrt{\frac{1}{4} \frac{(\epsilon_d + 1)^2 (c^2 k_x^2)^2}{\epsilon_d^2} + \frac{1}{2} \frac{(\epsilon_d + 1)(\omega_p c k_x)^2}{\epsilon_d} + \frac{1}{4}\omega_p^4} \quad (2.57)$$

Para vectores de onda grandes ($k_x \rightarrow \infty$), la frecuencia de RPS se aproxima a la **frecuencia de Plasmón Superficial (PS)** característica dada por:

$$\omega_{PS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \quad (2.58)$$

Las RPS que se propagan en una interfaz plana entre un material conductor y un dieléctrico son esencialmente ondas electromagnéticas bidimensionales. En la literatura, este tipo de resonancias (excitadas mediante luz) también son conocidas como **Polaritón Plasmónico de Superficie (PPS)**. El confinamiento de las ondas electromagnéticas se logra debido a que la constante de propagación k_x es mayor que el vector de onda k en el dieléctrico, lo que lleva a un decaimiento evanescente en ambos lados de la interfaz. Por lo tanto, la curva de dispersión se encuentra a la derecha de la línea de luz del dieléctrico (dada por $\omega = ck$), y la excitación por haces de luz tridimensionales no es posible a menos que se empleen técnicas especiales.

2.5 Técnicas para la excitación de resonancias plasmónicas de superficie (RPS)

Como se mencionó anteriormente en la Figura 2.5, existen varios métodos para poder excitar RPS. Ritchie investigó teóricamente a los plasmones de superficie -modos electromagnéticos superficiales cuasi estáticos no propagantes – por medio de espectros de pérdida de energía de haces de electrones en películas metálicas delgadas [36]. Aparte de la excitación del Plasmón de Volumen esperado con energía $\hbar\omega_p$, este estudio predijo una pérdida adicional con una energía más baja igual a $\frac{\hbar\omega_p}{\sqrt{2}}$, denominada posteriormente como *pérdida de energía baja*. No fue hasta que Powell and Swan [37] observaron un pico adicional en los espectros de pérdida de energía de electrones en magnesio y aluminio (Ver Figura 2.10). De hecho este pico resultó debido a la excitación de la superficie predicha previamente por Ritchie para una interfaz metal / aire, correspondiente a la excitación del plasmón superficial descrita anteriormente. Investigaciones teóricas posteriores confirmaron que dicho pico estaba relacionado con el plasmón superficial descrito por la ec. (2.58).

Debido a los grandes avances tecnológicos, las técnicas para la excitación de RPS se han ido modificando permitiendo así, maneras más accesibles y eficientes para su detección, por ejemplo, utilizando luz o fotones con cierta frecuencia característica para la excitación de estos modos electromagnéticos. La Figura 2.11 ilustra geometrías de excitación y detección más comunes de RPS en películas metálicas delgadas. Estas geometrías se describen a continuación:

(a) **Acoplamiento por Prismas basado en Reflexión Total Atenuada (RTA).** Las Resonancias de Plasmón Superficial (RPS) en una interfaz plana dieléctrico/metal no pueden ser excitadas directamente mediante luz o fotones, ya que $k_x > k$, donde k es el vector de onda de la luz en el medio dieléctrico de la interfaz. Por lo tanto, la proyección a lo largo de la interfaz del momento $k_x = k \sin(\theta)$ de los fotones que inciden a cierto ángulo θ con respecto a la normal de la superficie es siempre menor que la constante de propagación de RPS k_x , incluso a ángulos de incidencia rasante, prohibiendo así el acoplamiento de fases. Sin embargo, el acoplamiento de fase con RPS se puede lograr con un sistema de tres capas que consiste en una película metálica delgada entre dos dieléctricos con diferentes constantes dieléctricas.

Para simplificar el problema, consideremos uno de los materiales dieléctricos al aire ($\epsilon_d = 1$). Un haz reflejado en la interfaz entre el dieléctrico con la constante dieléctrica mayor (ϵ_p), generalmente en forma de prisma (Ver Figura 2.12), y el metal tendrá un momento en el plano igual a $k_x = k\sqrt{\epsilon_p}\sin(\theta)$, que es

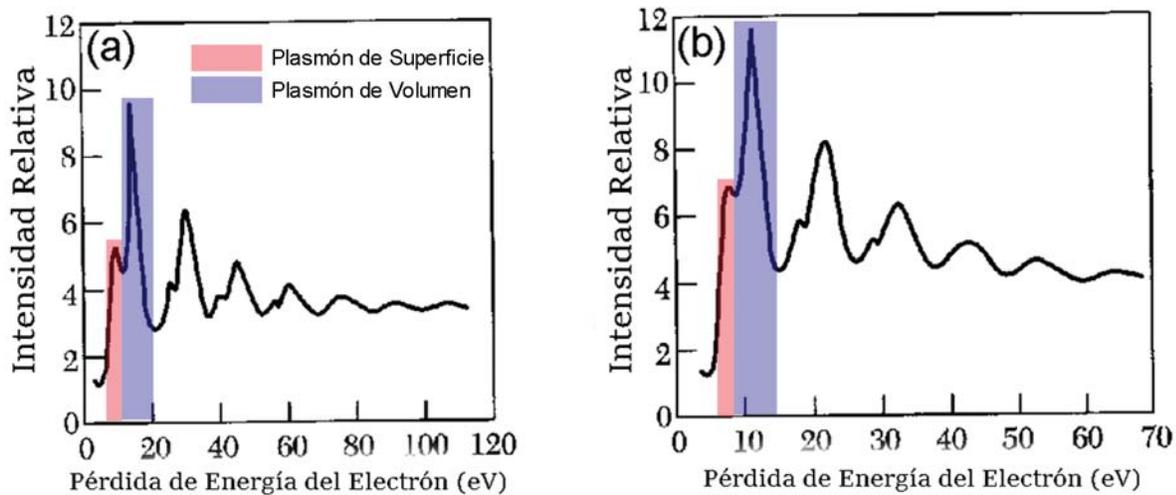


Figura 2.10 Pérdida de energía de electrones incidentes en una película delgada de (a) Aluminio y (b) Magnesio, donde la pérdidas en 10.3 y 7.1 eV están relacionadas al plasmón de superficie; y en 15.3 y 10.6 eV relacionadas al plasmón del volumen respectivamente. Fuente: imagen editada de C. Kittel (2007) [26].

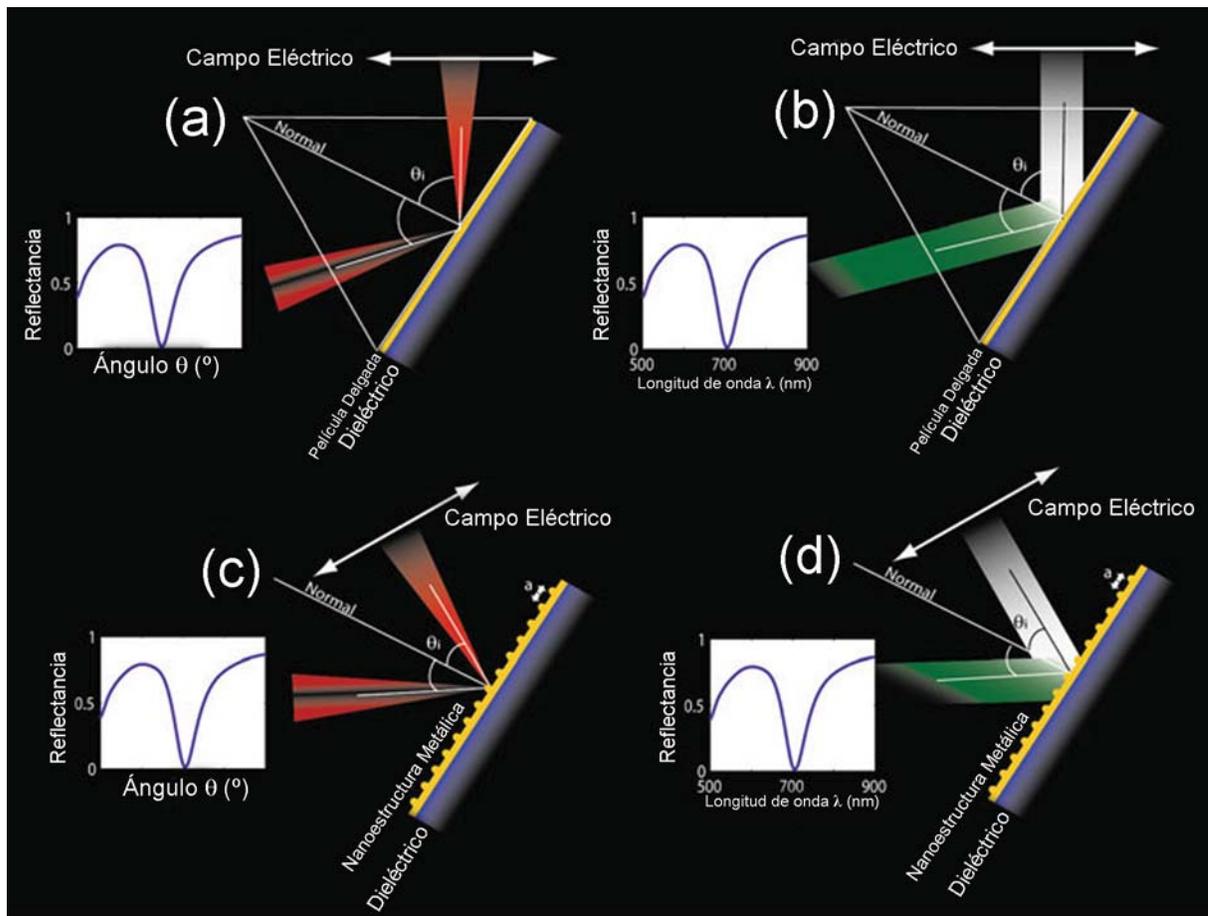


Figura 2.11 Métodos de detección de RPS en películas delgadas. Detección en función del (a) ángulo de incidencia y (b) longitud de onda utilizando prismas (geometría Kretschmann). Excitación de RPS por medio de matrices metálicas o rejillas (gratings) en función del (c) ángulo y (d) longitud de onda. θ_i denota el ángulo de incidencia de la luz. Fuente: editada de Alexandre Dmitriev (2012) [38].

suficiente para excitar RPS en la interfaz entre el metal y el dieléctrico de índice inferior (ϵ_d), es decir, en la interfaz metal/aire. De este modo, se pueden excitar RPS con constantes de propagación k_x entre las líneas de luz del aire (ϵ_d) y el dieléctrico con constante dieléctrica mayor (ϵ_p) (Ver Figura 2.13). La excitación de RPS se manifiesta como un mínimo en la intensidad del haz reflejado. Hay que tener en cuenta que el acoplamiento de fase con la RPS en la interfaz prisma/metal no se puede lograr, ya que la respectiva dispersión de la RPS se encuentra fuera del cono de luz del prisma (Ver Figura 2.13).

Las dos geometrías posibles para el acoplamiento de RPS por medio de prismas están representadas en la Figura 2.12. La configuración más común es el método de Kretschmann [39], en el cual se evapora una película delgada metálica sobre un prisma de vidrio. Los fotones incidentes chocan desde el lado del vidrio con un ángulo mayor que el ángulo crítico a través de la película metálica y excitan RPS en la interfaz metal/aire.

Otra geometría comúnmente utilizada es la configuración de Otto [40], en la cual el prisma está separado de la película metálica por una pequeña brecha/espacio de aire. La reflexión total interna se lleva a cabo en la interfaz prisma/aire, excitando RPS en la interfaz aire/metal. Este tipo de configuración es de utilidad cuando no se desea que haya un contacto directo con la superficie metálica, por ejemplo, para estudios de calidad en superficies. Se debe recordar que las RPS que son excitadas utilizando acoplamiento de fases a través de $k_x = k\sqrt{\epsilon_p}\sin(\theta)$, y son modos electromagnéticos que pierden energía no solo debido a la absorción inherente dentro del metal, sino también debido a la pérdida de radiación dentro del prisma.

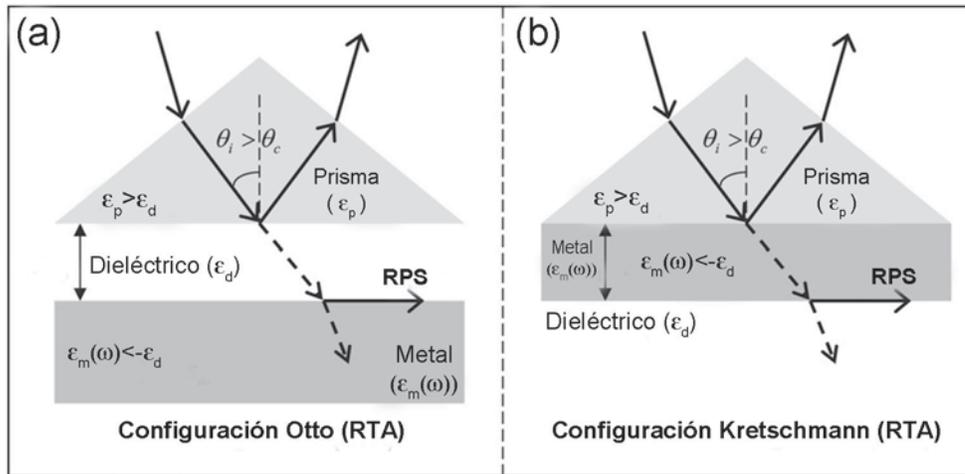


Figura 2.12 Diagramas esquemáticos que ilustran las dos configuraciones comunes basadas en la *Reflexión Total Atenuada (RTA)* para excitar RPS con fotones: **(a)** Configuración de Otto, **(b)** Prisma recubierto con una película metálica delgada (Configuración de Kretschmann). En ambos casos, la RPS es excitada gracias al gran momento del fotón en el prisma, que se transfiere por el campo evanescente, utilizando la reflexión total interna ya sea a través de una brecha o espaciador dieléctrico **(a)** o directamente a través del metal **(b)**. θ_i y θ_c denotan el ángulo de incidencia de la luz y el ángulo crítico para producir reflexión total interna respectivamente. Fuente: imagen editada de E. Le Ru and P. Etchegoin (2009) [35].

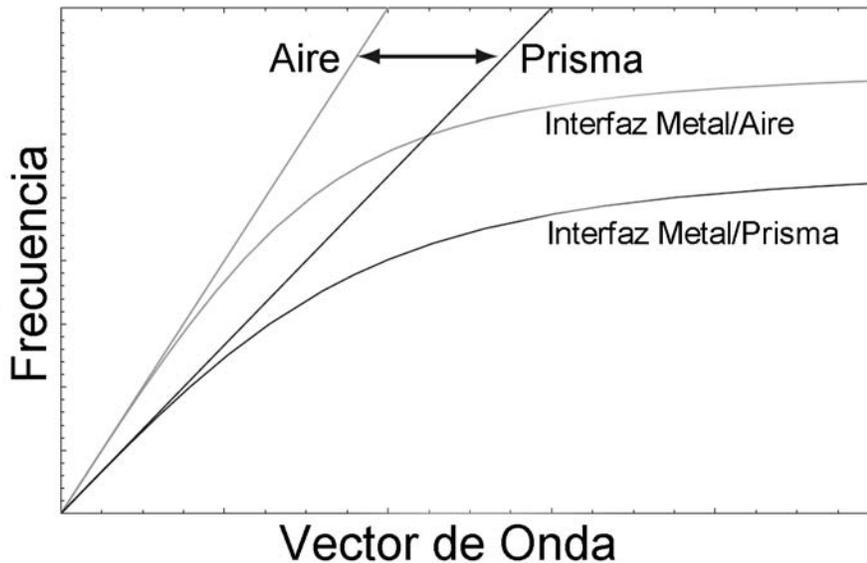


Figura 2.13 Acoplamiento prismático y dispersión de RPS. Sólo las constantes de propagación entre las líneas de luz del aire y el prisma (generalmente vidrio) son accesibles, lo que produce una amortiguación adicional de RPS debido a la fuga de radiación en el último: las RPS excitados tienen constantes de propagación dentro del cono de luz del prisma. Fuente: imagen editada de S. A. Maier (2007) [24].

El mínimo en la intensidad del haz reflejado se debe a la interferencia destructiva entre esta pérdida de radiación y la parte reflejada del haz de excitación. Para un espesor óptimo de la película metálica, la interferencia destructiva puede ser perfecta, proporcionando un cero en la intensidad del haz reflejado, de modo que la pérdida de radiación no puede detectarse.

(b) Acoplamiento por Rejillas o Nanoestructuras Metálicas Periódicas. Este método para excitar RPS se basa en la dispersión de la luz en rejillas o nanoestructuras metálicas periódicas. Consideramos una onda de luz que incide con un ángulo θ en un medio dieléctrico con constante dieléctrica ϵ_d en una estructura metálica periódica con constante dieléctrica $\epsilon_m(\omega)$ con periodo a y altura h (Ver Figura 2.14).

Cuando la onda de luz con vector de onda k incide en la superficie de la nanoestructura, la dispersión da lugar a una serie de ondas dispersadas. El vector de onda de la luz dispersada k_x es:

$$k_x = k \pm mG \quad (2.59)$$

donde m es un número entero y denota el orden de dispersión y G es el vector recíproco de la rejilla. La magnitud de éste último es inversamente proporcional al periodo de la rejilla y se puede expresar como:

$$G = \frac{2\pi}{a} \quad (2.60)$$

Por lo tanto, la componente del vector de onda de la luz dispersada perpendicular al plano de la rejilla k_z es igual a la de la onda incidente, mientras que la componente del vector de onda en el plano de la red k_x se modifica por la dispersión de la siguiente manera:

$$k_x = k \pm m \frac{2\pi}{a} \quad (2.61)$$

donde $k = k \sin(\theta)$ de acuerdo con la Figura 2.14, por lo que la ec. (2.61) queda de la forma:

$$k_x = k \sin(\theta) \pm m \frac{2\pi}{a} \quad (2.62)$$

Las ondas dispersadas pueden acoplarse con un Plasmón de Superficie (PS) para excitar RPS cuando la constante de propagación de la onda dispersada que se propaga a lo largo de la superficie de la rejilla k_x y la del PS k_{ps} dada por la ec. (2.53) son iguales, es decir:

$$k_x = k \sin(\theta) \pm \frac{2\pi}{a} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\omega)}{\epsilon_d + \epsilon_m(\omega)}} = k_{ps} \quad (2.63)$$

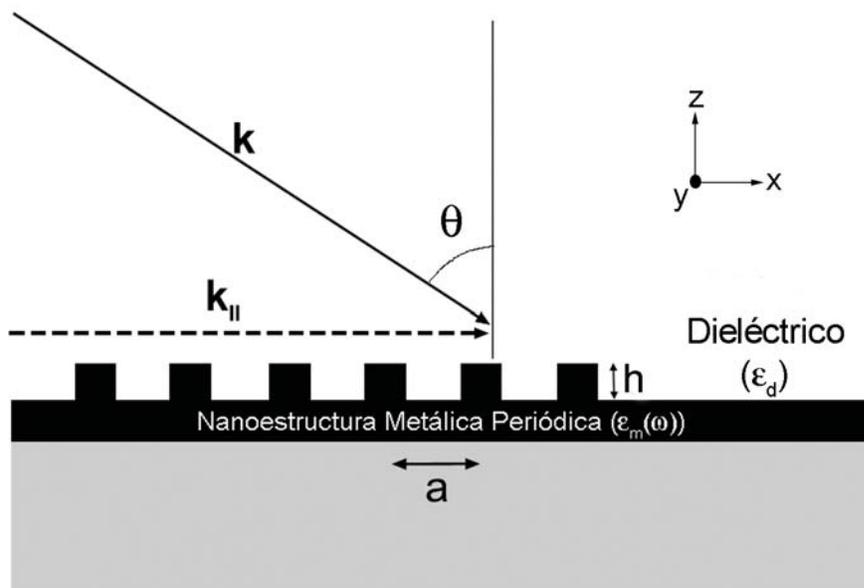


Figura 2.14 Diagrama esquemático para excitar RPS por dispersión de luz en una nanoestructura metálica periódica. Fuente: imagen editada de S. A. Maier (2007) [24].

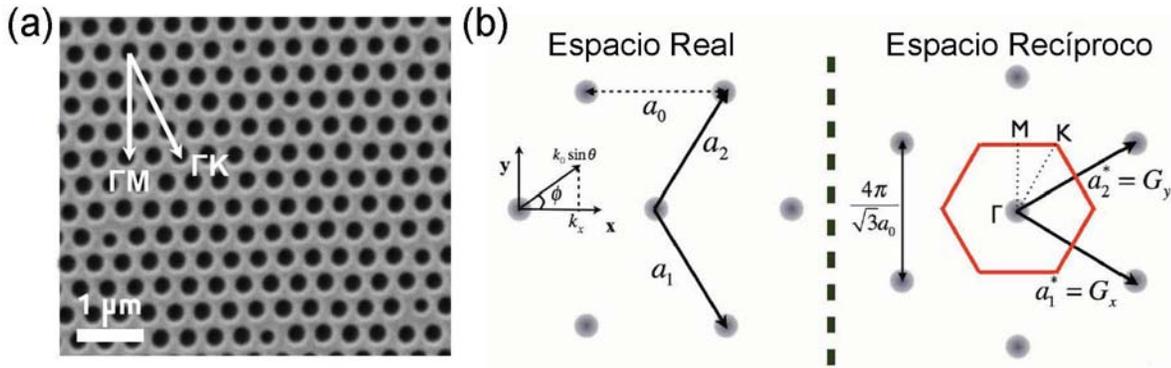


Figura 2.15 (a) Micrografía SEM de una nanoestructura periódica bidimensional (2D) de elementos (nanoagujeros) con arreglo hexagonal. (b) Espacio real y espacio recíproco para una red hexagonal bidimensional (2D). a_0 es la distancia entre primeros vecinos; \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 son los vectores base definidos en el espacio real y $\mathbf{a}_1^* = G_x$, $\mathbf{a}_2^* = G_y$ son los vectores definidos en el espacio recíproco. Fuente: imágenes editadas de E. T. Papaioannou et al. (2011) [41].

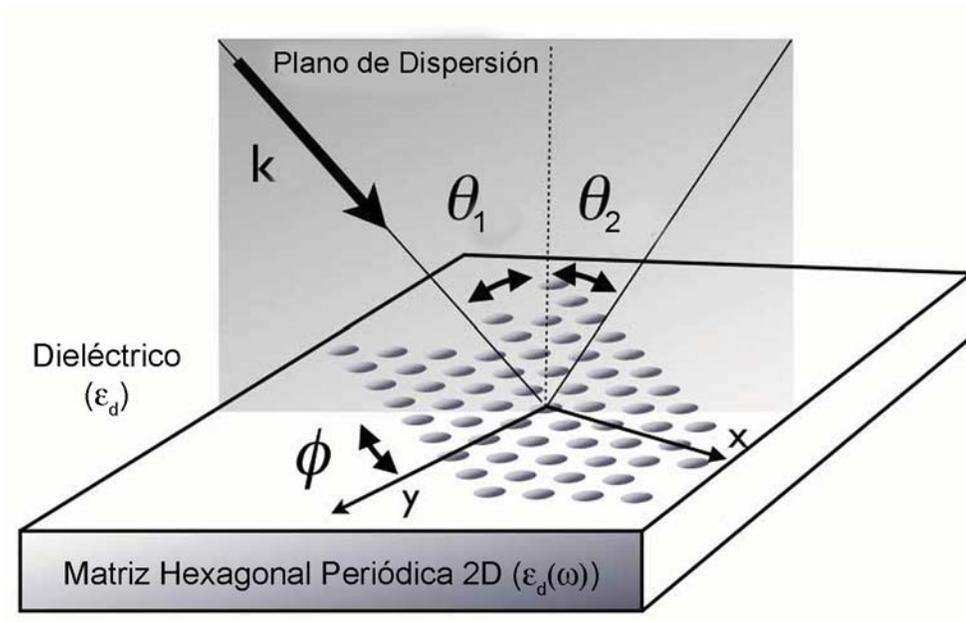


Figura 2.16 Dibujo esquemático de una matriz periódica hexagonal 2D incluyendo la definición de ángulos, donde $\theta_1 = \theta_2 = \theta$. Fuente: imagen editada de E. T. Papaioannou et al. (2011) [41].

De manera más general, las RPS también pueden ser excitadas en películas con rugosidad superficial aleatoria o en nanoestructuras periódicas. Δk_x se deriva de cualquier perturbación en una superficie lisa y es proporcionado mediante el proceso de dispersión, por lo que la ec. (2.63) queda de la siguiente forma:

$$k_x = k \sin(\theta) \pm \Delta k_x = k_{PS} \tag{2.64}$$

Es de especial interés para este trabajo estudiar la propagación de RPS en matrices metálicas con arreglo hexagonal. Para ello se seguirá el mismo procedimiento reportado por E. T. Papaioannou, et. al. [41], considerando una estructura periódica bidimensional (2D) de elementos con disposición hexagonal tal y como se muestra en la Figura 2.15 (a).

Como ya se mencionó anteriormente, es posible acoplar fotones con un PS para excitar RPS mediante el uso de superficies rugosas o estructuras periódicas como rejillas (en este caso usando una matriz periódica hexagonal 2D), de acuerdo con la siguiente relación de dispersión:

$$\mathbf{k}_{PS} = \mathbf{k}_x + i\mathbf{G}_x + j\mathbf{G}_y \quad (2.65)$$

Donde \mathbf{k}_{PS} es el vector de onda del PS, $k_x = k \sin(\theta)$ es la componente del vector de onda incidente que se encuentra en el plano de la muestra, \mathbf{G}_x y \mathbf{G}_y son los vectores base de la red hexagonal en el espacio recíproco (Ver Figura 2.15 (b)) y i, j son números enteros. El vector de onda k_x en el plano de la luz incidente es una función del ángulo incidente θ y el ángulo azimutal ϕ entre el plano de incidencia y una orientación específica de la red (Ver Figura 2.16).

$$\mathbf{k}_x = |\mathbf{k}_0| \sin(\theta) \cos(\phi) \mathbf{x} + |\mathbf{k}_0| \sin(\theta) \sin(\phi) \mathbf{y} \quad (2.66)$$

Los vectores en el espacio recíproco \mathbf{G}_x y \mathbf{G}_y (Ver Figura 2.15 (b)), son inversamente proporcionales al tamaño a_0 , con una magnitud igual a $|\mathbf{G}_x| = |\mathbf{G}_y| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}$. La red en el espacio recíproco se gira 30° con respecto a la red en el espacio real. Los enteros i, j representan los órdenes de las RPS. Para una red hexagonal, cuando la componente del vector de onda incidente k_x está a lo largo de \mathbf{G}_x , la conservación de la energía en la ec. (2.65) puede ser escrita como:

$$|\mathbf{k}_{PS}| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta) + i \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)^2 + \left(j \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \sin(\theta) + i \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right) \left(j \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)} \quad (2.67)$$

En la sección 2.4. se demostró que las RPS pueden ser excitadas mediante el acoplamiento entre cargas libres en la superficie entre un material conductor (metal) y un dieléctrico mediante la incidencia de campos electromagnéticos o luz, encontrando así la relación de dispersión de RPS descrita por la ec. (2.53). Igualando ambas ecuaciones ((2.53) y (2.67)) se encuentra la relación de dispersión con dependencia angular para una red hexagonal a lo largo de la dirección \mathbf{G}_x dada por:

$$\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\lambda)}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\lambda)} = \sin^2(\theta) + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{a_0} (2i + j) \sin(\theta) + \frac{4}{3} \frac{\lambda^2}{a_0^2} (i^2 + ij + j^2) \quad (2.68)$$

Cabe señalar que la ec. (2.68) fue derivada basándose únicamente en consideraciones geométricas. No se tomó en cuenta las dimensiones de los elementos que conforman a la matriz periódica ni efectos de interferencia. Sin embargo, sirve como una guía para la energía esperada y dependencia angular para RPS. Para el caso a incidencia normal y de acuerdo con la ec. (2.68), se esperan Resonancias Plasmónicas Superficiales (RPS) en longitudes de onda iguales a:

$$\lambda_{RPS} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\lambda_{RPS})}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\lambda_{RPS})}} \quad (2.69)$$

3 Materiales Plasmónicos

En este capítulo se mencionan algunos materiales (especialmente metales) más comúnmente utilizados en el área de la plasmónica, poniendo especial interés en las propiedades ópticas del Aluminio (Al).

3.1 Metales plasmónicos

Como se mencionó anteriormente, la Plasmónica es un área de la óptica que ha tenido gran auge en las últimas décadas debido a las múltiples aplicaciones, ya que aprovecha los campos electromagnéticos intensos que se confinan cerca de nanoestructuras metálicas iluminadas con frecuencias cercanas a sus Resonancias Plasmónicas de Superficie (RPS). Estas mejoras de los campos electromagnéticos altamente localizados pueden ser utilizados en tratamientos contra el cáncer [42], aunque también pueden ser de utilidad para resolver problemas ambientales tales como la purificación de agua usando nanopartículas plasmónicas para calentarla sin la necesidad de un alto consumo de energía [43].

Los plasmones pueden producir electrones “calientes”, los cuales cuentan con demasiada energía favoreciendo a reacciones químicas que ocurren a temperaturas y presiones muy reducidas tales como la catálisis mediada por fotones (fotocatálisis), así como proporcionar soluciones a la producción de hidrógeno a costos más asequibles [44]. Aunque esta área aún se encuentra en constante desarrollo, enfrenta la necesidad de encontrar nuevos materiales que soporten RPS bien definidas en diferentes rangos de frecuencia.

A medida que las técnicas de fabricación de estructuras plasmónicas son cada vez más rápidas y precisas, el rendimiento de estos sistemas plasmónicos se basa cada vez menos en la fabricación y más en las limitaciones fundamentales de los materiales usados para determinadas aplicaciones.

Debido a que los plasmones son originados gracias a las oscilaciones colectivas de las cargas libres en un material debido a un campo electromagnético aplicado, se requieren materiales que tengan una gran cantidad de electrones libres. Estos electrones libres proporcionan la parte real negativa de la permitividad que es una propiedad esencial de cualquier material plasmónico. Sin embargo, los metales están plagados de grandes pérdidas, especialmente en los rangos espectrales del visible (Vis) y el ultravioleta (UV), que surgen en parte de las transiciones interbandas. Incluso los metales con conductividades altas sufren grandes pérdidas a frecuencias ópticas. Estas pérdidas son perjudiciales, lo que limita seriamente la viabilidad de muchas aplicaciones plasmónicas. Es por ello que actualmente se han buscados alternativas de materiales plasmónicos potenciales dependiendo del rango espectral de interés para diferentes aplicaciones [45].

Como se mencionó en el capítulo anterior, la polarización (esta puede ser de naturaleza eléctrica o magnética) describe la interacción de un material con las ondas electromagnéticas. La polarización eléctrica puede ser descrita por la permitividad eléctrica o función dieléctrica del material $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. La parte real de la función dieléctrica ($\epsilon_1(\omega)$) describe la fuerza de la polarización inducida por un campo eléctrico externo, mientras que la parte imaginaria ($\epsilon_2(\omega)$) describe las pérdidas

3		4																			13
Li Lithium	Be Beryllium																		Al Aluminum		
11	12																				
Na Sodium	Mg Magnesium																				
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31									
K Potassium	Ca Calcium	Sc Scandium	Ti Titanium	V Vanadium	Cr Chromium	Mn Manganese	Fe Iron	Co Cobalt	Ni Nickel	Cu Copper	Zn Zinc	Ga Gallium									
37	38			39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51					
Rb Rubidium	Sr Strontium			Y Yttrium	Zr Zirconium	Nb Niobium	Mo Molybdenum	Tc Technetium	Ru Ruthenium	Rh Rhodium	Pd Palladium	Ag Silver	Cd Cadmium	In Indium	Sn Tin	Sb Antimony					
55	56	*	57-70	71	72	73	74	75	76	78	79	80	81	81	82	83					
Cs Cesium	Ba Barium	*	57-70	Lu Lutetium	Hf Hafnium	Ta Tantalum	W Tungsten	Re Rhenium	Os Osmium	Ir Iridium	Pt Platinum	Au Gold	Hg Mercury	Tl Thallium	Pb Lead	Bi Bismuth					

Figura 3.1 Clasificación de elementos de la tabla periódica que presentan propiedades plasmónicas. Imagen inspirada de M. G. Blaber, M. D. Arnold, and M. J. Ford (2010) [47].

encontradas en la polarización del material. Por lo que, un material con bajas pérdidas está asociado con pequeños valores de $\epsilon_2(\omega)$. Los mecanismos de pérdida de energía en frecuencias en el rango del ultravioleta-visible-infrarrojo cercano (UV-Vis-NIR) son a consecuencia de fenómenos relacionados con los electrones de conducción y electrones ligados (efectos interbanda) [46]. Las pérdidas por electrones de conducción surgen de las interacciones electrón-electrón y electrón-fonón, y de la dispersión debida a defectos en la red o límites de grano.

Para que un material sea buen candidato para aplicaciones plasmónicas, requiere que $\epsilon_1(\omega)$ sea negativo; por lo que la ec. (2.39) indica claramente que este requisito se cumple para materiales con frecuencia de plasma ω_p superior a las frecuencias de aplicación deseada. Debido a que los metales tienden a tener grandes frecuencias de plasma y alta conductividad eléctrica, tradicionalmente han sido los materiales de elección para la plasmónica. Entre los más utilizados se encuentra la Ag y el Au, aunque también existen otros metales como: el Litio (Li), Sodio (Na), Potasio (K), Cobre (Cu), Indio (In), Galio (Ga) y Aluminio (Al) (Ver Figura 3.1), que poco han sido estudiados.

La Ag es una de las mejores opciones en cuanto a rendimiento en longitudes de onda en el espectro visible, mientras que el Au es a menudo el metal de elección en longitudes de onda inferiores al infrarrojo cercano (NIR), con la ventaja de ser químicamente estable en muchos entornos. Sin embargo, el Au tiene grandes pérdidas de energía en el espectro visible para longitudes de onda por debajo de los 517 nm (~

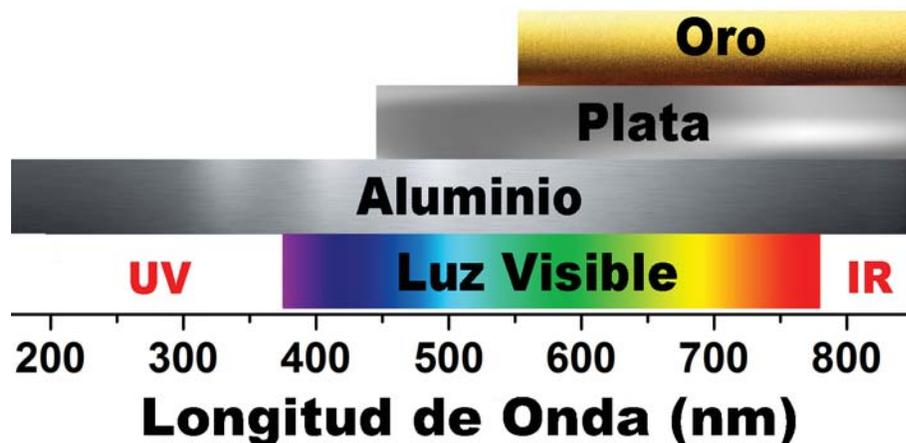


Figura 3.2 Comparación de intervalos de longitudes de onda en donde se puede obtener respuesta plasmónica para diferentes metales como Au, Ag y Al.

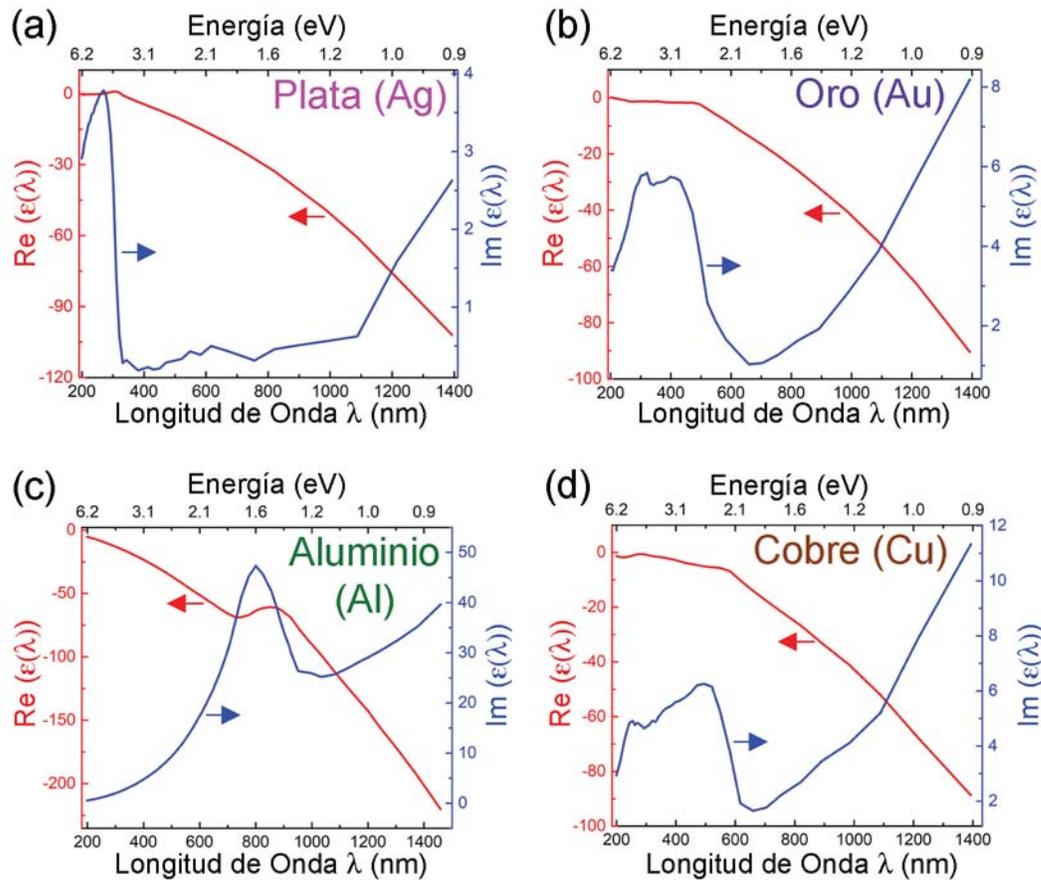


Figura 3.3 Partes real e imaginaria de la permitividad para diferentes metales como (a) Ag, (b) Au, (c) Al y (d) Cu. Los datos fueron tomados de [33,53].

2.4 eV) debido a las transiciones interbanda [29]; mientras que para la Ag las pérdidas de energía se encuentran por debajo de los 318 nm (~ 3.9 eV) [30], con la desventaja de ser inestable en atmósferas con alto contenido de oxígeno provocando que se oxide de manera gradual. De manera similar, el cobre está plagado de grandes pérdidas interbanda en la mayor parte del espectro visible ($< \sim 5.2$ eV) [48,49].

Por otro lado, el Al es un material relativamente económico y manipulable, que abre más vías para la fabricación y la producción en masa en comparación con los metales nobles como Ag y Au. Está ampliamente disponible (es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre), criterios de suma importancia cuando se analizan las aplicaciones relacionadas con la industria. Es un metal muy estable, debido a la formación de una capa de óxido nativo autolimitada ($\sim 3\text{-}4$ nm) [50] que protege su superficie de la oxidación adicional y de los contaminantes en comparación con otros metales como la Ag. Exhibe buenas propiedades plasmónicas que van desde el ultravioleta hasta el visible (Ver Figura 3.2), debido a que tiene una transición interbanda alrededor de los ~ 826 nm (1.5 eV) [51,52].

Las transiciones interbanda ocurren cuando los electrones saltan a niveles de energía vacíos más altos causados por la absorción de fotones incidentes. En los metales, cuando un electrón ligado absorbe un fotón incidente, puede pasar de un nivel de energía más bajo que la energía Fermi (o cerca de ella) al siguiente nivel de energía vacío más alto. Para demostrar el impacto de las transiciones interbanda que ocasiona las pérdidas en un material, la Figura 3.3 muestra la parte real e imaginaria de la permitividad para diferentes metales como Ag, Au, Al y Cu.

3.2 Aluminio para plasmónica

A medida que las investigaciones en la plasmónica continúan expandiéndose, éstas están optando por utilizar metales y/o materiales más allá de los metales nobles para obtener propiedades interesantes. Es por ello que, la respuesta plasmónica en nanoestructuras de Al, en particular, está comenzando a ser explorada significativamente [54–59].

El aluminio es un metal no ferromagnético que exhibe una alta densidad de electrones libres, con 3 electrones por átomo en su banda de conducción (contra 1 electrón por átomo para el Au y la Ag) y configuración atómica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Tiene una estructura cristalina Cúbica Centrada en la Cara (FCC por sus siglas en inglés); su energía (E_F), temperatura (T_F), vector de onda (k_F) y velocidad (v_F) de Fermi son: 11.7 eV, 13.6×10^4 K, $1.75 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$ y $2.3 \times 10^8 \frac{\text{cm}}{\text{s}}$, respectivamente [31]. Su frecuencia de plasma es $\omega_p \approx 15 \text{ eV}$ (Ver Tabla 2.1). En el modelo más simple (modelo de Drude) para un metal y considerando una interfaz simple metal/aire, se puede predecir que plasmones de superficie pueden ser excitados en el rango de frecuencias $0 \leq \omega \leq \omega_{PS}$, donde ω_{PS} es la frecuencia de Plasmón Superficial dada por la ec. (2.58); para el caso del aire como dieléctrico ($\epsilon_d = 1$), la frecuencia del Plasmón Superficial está dada por $\omega_{PS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$. El valor relativamente alto de ω_p indica qué tan amplio es el rango de frecuencias donde se pueden excitar plasmones de superficie en el Al (Ver Figura 3.2).

Las propiedades ópticas del Al pueden ser entendidas considerando la Figura 3.3 (c), que muestra la parte real e imaginaria de su función dieléctrica en el rango UV-Vis-IR (200-1400 nm). Exhibe un comportamiento muy parecido al modelo del electrón libre (tipo Drude) a excepción en el rango entorno a los 800 nm en donde aparecen transiciones interbanda. Se puede observar que la parte real de la función

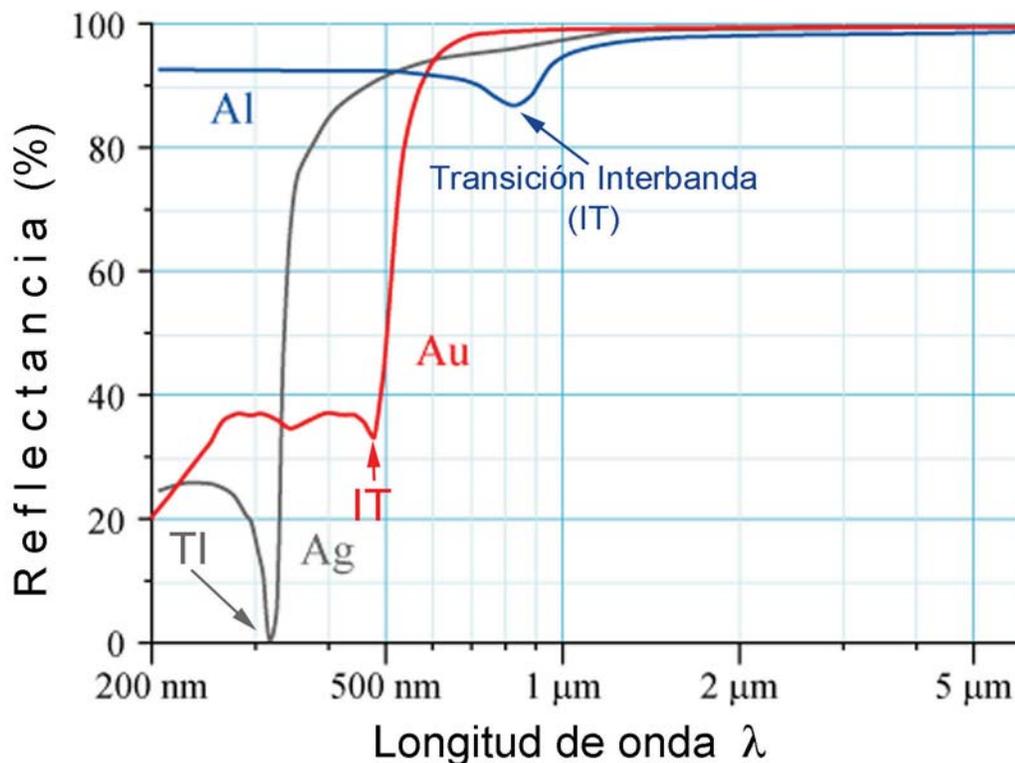


Figura 3.4 Espectro de reflectancia para el Al. Las zonas en rojo representan el rango de energía en donde ocurren las transiciones interbanda ($\sim 1.5 \text{ eV}$). Las curvas están compuestas por datos experimentales tomados de distintas referencias. Fuente: imagen editada de M. Bass, et al. (1994) [60].

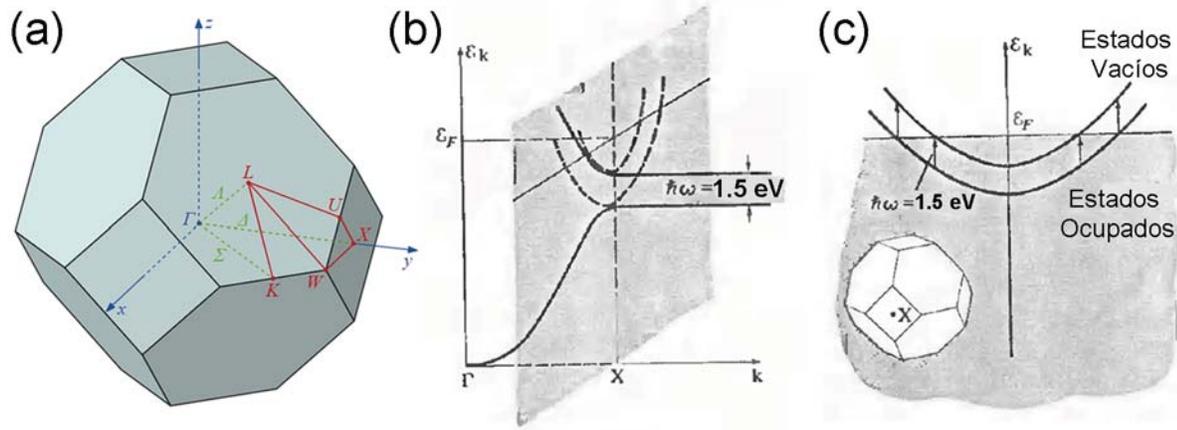


Figura 3.5 (a) Primera Zona de Brillouin (PZB) para una estructura cristalina FCC mostrando sus puntos de alta simetría. (b) Bandas de energía trazadas en ΓX , y también en la zona cuadrada de la cara perpendicular a ΓX (líneas discontinuas). (c) Segunda vista de las bandas de energía en la zona cuadrada es perpendicular a ΓX . Para un pseudopotencial débil, estas bandas son casi paralelas y están separadas por la cantidad $\hbar\omega=1.5$ eV; a esta energía es posible que electrones en la banda inferior sean excitados a estados desocupados en la banda superior absorbiendo fotones. Fuente: imagen editada de N. W. Ashcroft and N. D. Mermin (1976) [31].

dieléctrica mantiene un valor negativo (es decir, exhibe un carácter metálico) en un rango más amplio que la Ag, el Au y el Cu. Esta es una consecuencia directa del valor de ω_p .

Si bien, la parte imaginaria de la función dieléctrica está directamente relacionada con pérdidas de energía en los metales, en esta situación el Al se encuentra en desventaja con respecto a la Ag y el Au. Esta es una de las razones por la que dichos metales son los materiales preferidos en la mayor parte de aplicaciones plasmónicas en el rango del espectro visible. Sin embargo, debido a la presencia de transiciones interbanda, no se pueden usar en el rango del UV, mientras que el Al es un buen candidato para aplicaciones en este rango.

Otra característica importante es el hecho de que las Transiciones Interbanda (TI) en el Al están bien localizadas en ~ 826 nm (1.5 eV). Para el Au y la Ag, las TI corresponden a un umbral, es decir, todos los fotones incidentes con longitudes de onda menores a 500 nm para el Au y 310 nm para la Ag (aproximadamente) excitarán principalmente pares electrón-hueco.

Generalmente las TI se manifiestan como mínimos en espectros de reflectancia (Ver Figura 3.4). Este hecho puede ser explicado mediante el uso de estructura de bandas del modelo del electrón casi libre para el caso del Al. Para ello, consideremos la Primera Zona de Brillouin (PZB) para una estructura cristalina FCC así como sus puntos de alta simetría mostrada en la Figura 3.5 (a).

La Figura 3.5 (b) muestra las bandas de energía siguiendo el modelo de electrón casi libre trazado a lo largo de la línea ΓX (que pasa por el centro de la cara cuadrada de la zona). Las bandas están trazadas como una función del vector de onda \mathbf{k} dentro de la cara cuadrada como se muestra en la Figura 3.5 (c). En un modelo de electrones casi libre, las bandas mostradas en la Figura 3.5 (c) están claramente desplazadas una cantidad constante $\hbar\omega$, independientemente de \mathbf{k} . Debido a la posición del nivel de Fermi, es claro de la Figura 3.5 (c) que hay un rango de valores de \mathbf{k} dentro de la cara cuadrada para los cuales las transiciones son posibles de niveles ocupados a niveles vacíos, los cuales difieren en energía $\hbar\omega=1.5$ eV. Esto resulta en una absorción en $\hbar\omega=1.5$ eV, produciendo un mínimo pronunciado en la reflectividad.

Para el Al, los electrones cercanos al nivel de Fermi pueden experimentar transiciones interbanda cerca del punto W, entre el estado ocupado W_2 y el estado vacío W_1 ($W_2 \rightarrow W_1$ zona sombreada en color rojo de la Figura 3.6); y entre las dos bandas paralelas Σ_3 y Σ_1 ($\Sigma_3 \rightarrow \Sigma_1$ zona sombreada en color azul de la Figura 3.6) [51]. La energía de la TI observada coincide con la energía de separación entre estas bandas,

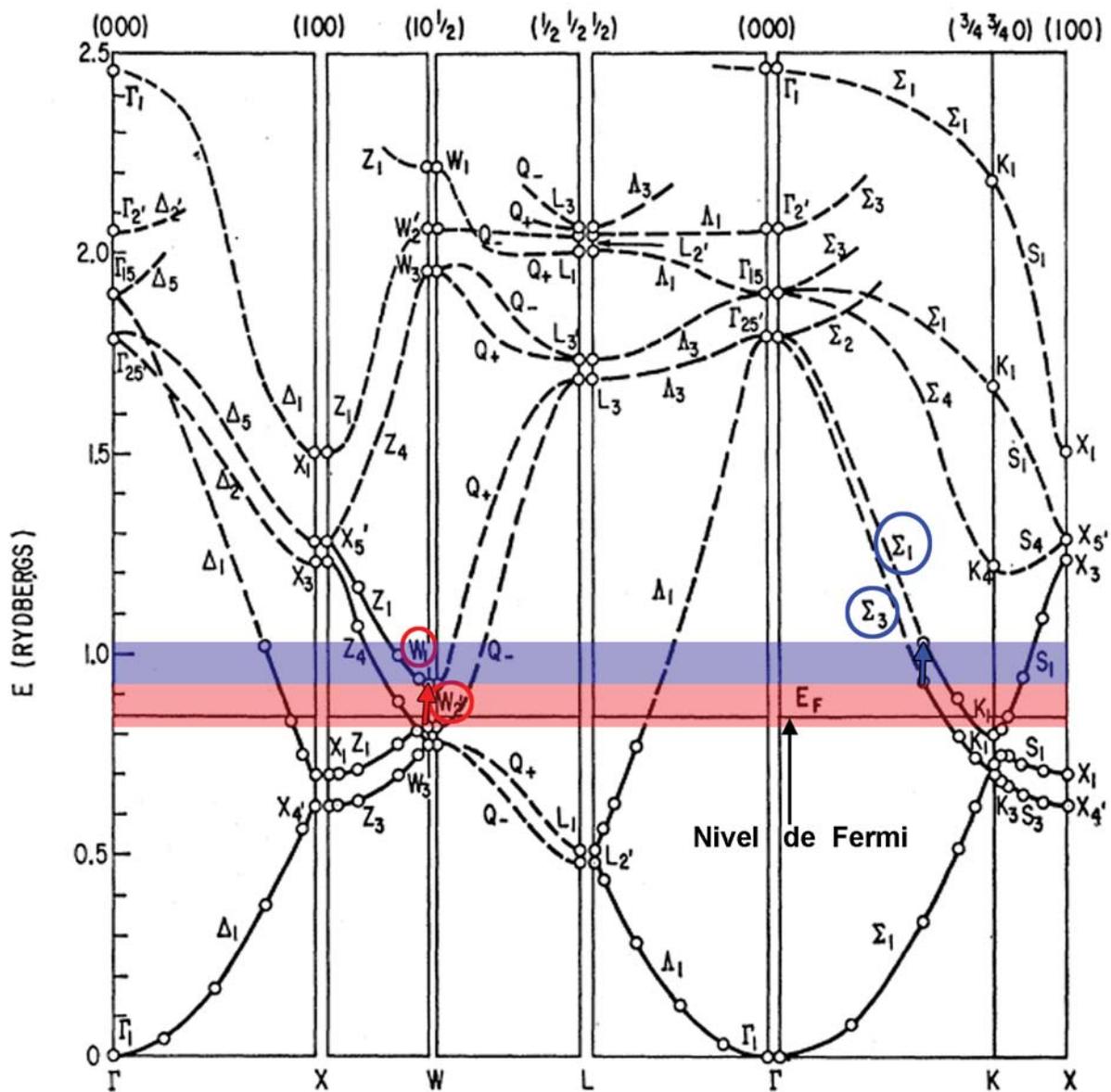


Figura 3.6 Estructura de bandas del Al calculadas a lo largo de sus ejes de simetría. Editada de [51].

que es de 1.5 eV (~ 826 nm). Curiosamente, cerca de los puntos de simetría W y K , las bandas se pueden aproximar bien mediante una expresión cuadrática.

Dado que las bandas involucradas son paralelas, los fotones con energías más altas que la TI no pueden excitar pares electrón-hueco, explicando el por qué el mínimo relacionado con las TI está bien definido (estrecho).

4 Dispersión Raman mejorada en superficie

En este capítulo se describe el efecto conocido como Dispersión Raman Mejorada en Superficie (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering por sus siglas en inglés) como una aplicación directa relacionada con las propiedades plasmónicas. Para ello, se iniciará mencionando los fundamentos físicos involucrados en la Espectroscopía Raman; algunas propiedades ópticas y electrónicas del grafeno; y finalmente una breve descripción del efecto SERS en grafeno mejor conocido como Dispersión Raman Mejorada con Grafeno (GERS, Graphene Enhanced Raman Scattering por sus siglas en inglés).

4.1 Efecto Raman

Lo que hoy se conoce dispersión Raman es un efecto descubierto por Chandrasekhara Venkata Raman en 1921 en la India. Este descubrimiento le valió el premio Nobel de física en 1930 por su trabajo en la dispersión de la luz y por el descubrimiento del efecto que lleva su nombre. Lo que él observó es lo que hoy llamamos dispersión Raman anti-Stokes, que normalmente es un proceso bastante débil. Para la dispersión Raman anti-Stokes, los fotones dispersados tienen una energía mayor que los incidentes (después de la interacción con excitaciones presentes en la muestra de estudio), denominado actualmente como Efecto o dispersión Raman. La medición y el análisis de las señales (fotones) que surgen del efecto Raman se llama espectroscopía Raman.

Para entender dicho efecto, es necesario tomar en cuenta los efectos relacionados de la interacción de la luz con la materia. Cuando se trata de moléculas, la interacción con la luz está determinada principalmente por los niveles de energía de los grados de libertad de la molécula. Estos pueden estar asociados con el movimiento de los electrones (niveles de energía electrónicos, posiblemente diferenciados más por su spin), o de los átomos en la molécula (niveles de energía vibracional, rotacional o traslacional).

En el efecto Raman como se mencionó anteriormente, implica la absorción simultánea (instantánea) de un fotón incidente y la emisión de otro fotón. Tal proceso se denomina proceso de dispersión, y el fotón emitido se denomina fotón dispersado. Los procesos de dispersión pueden ser clasificados en dos grupos principales: elásticas e inelásticas.

La *dispersión elástica* es básicamente es aquella en donde los fotones incidentes y dispersados tienen la misma energía (pero típicamente con diferente dirección y/o polarización). Para el caso de moléculas, este proceso a menudo se conoce como dispersión Rayleigh. Tal proceso deja a la molécula en el mismo nivel de energía después de que se haya producido la dispersión (no hay transferencia de energía entre la molécula y el fotón), como se ilustra en la Figura 4.1 (a), y por lo tanto no revela gran parte de su estructura interna. Este tipo de dispersión también es común en objetos con dimensiones mayores como nanopartículas, en donde se le suele denominar dispersión de Mie.

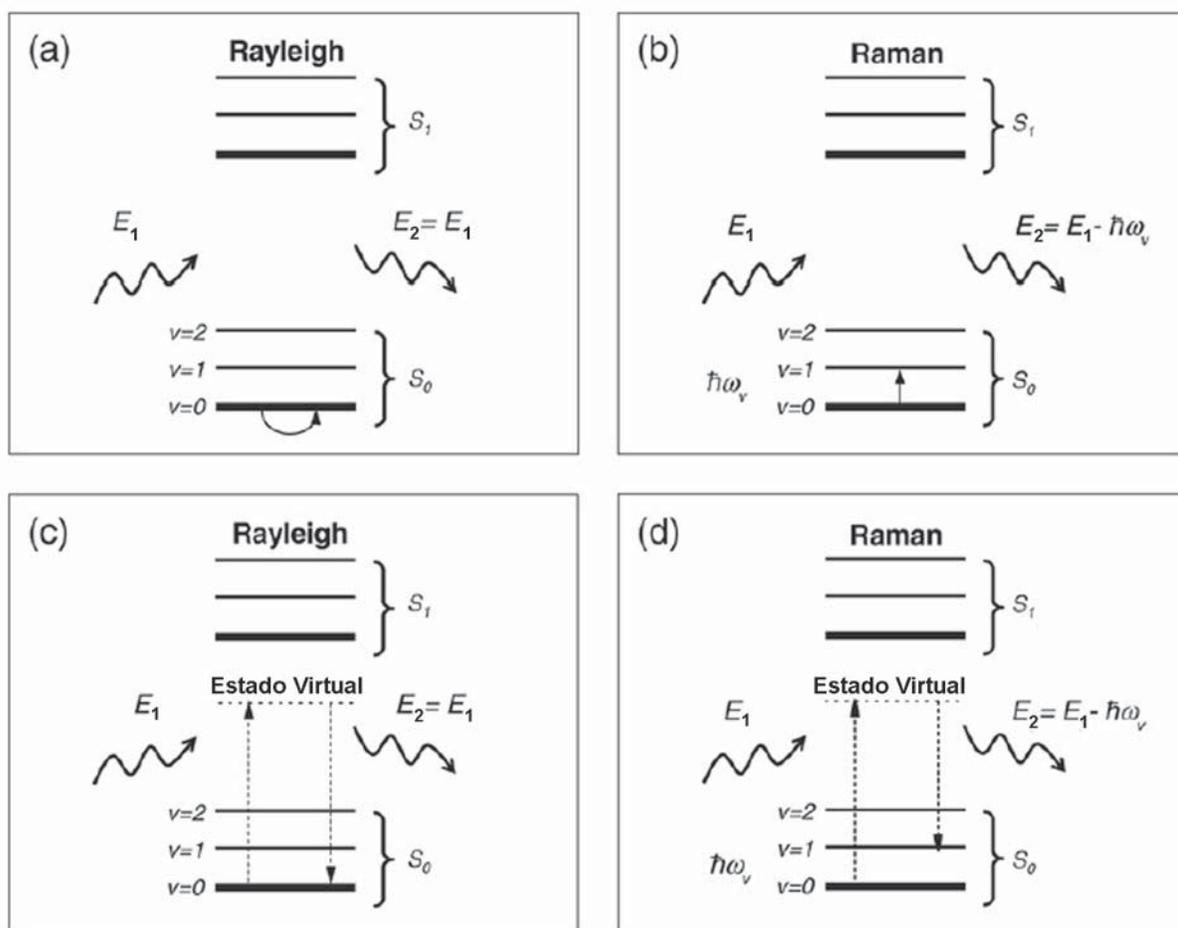


Figura 4.1 Diagramas esquemáticos mostrando los procesos de dispersión (a) Rayleigh y (b) Raman. La energía del fotón incidente E_1 no necesita ser sintonizado a una transición específica en la estructura electrónica de la molécula. De hecho, el fotón incidente podría tener una energía por debajo de la primera transición posible (produciendo absorción). Una forma alternativa de visualizar estos procesos de dispersión desde un punto de vista de la mecánica cuántica se muestran en (c) y (d). La dispersión se ve como dos procesos simultáneos: la absorción de un fotón a través de una transición a un estado virtual, de donde sigue una recombinación a S_0 . Si el estado virtual coincide con un estado electrónico real de la molécula (por ejemplo, en la subestructura de S_1), se dice que el proceso de dispersión es resonante. Fuente: imagen editada de E. Le Ru and P. Etchegoin (2009) [35].

Por otro lado, la *dispersión inelástica* está basada en fotones dispersados con energías diferentes (E_2) a las de los incidentes (E_1). Esta diferencia de energías corresponde a transiciones de dos estados en la molécula. Una de las formas más importantes de este tipo de dispersión en moléculas es la dispersión Raman, que implica transiciones entre los niveles vibracional/rotacional. Este proceso se ilustra en la Figura 4.1 (b).

Los procesos de dispersión, como la dispersión Raman, pueden parecer, en primer lugar, similares a otros procesos como por ejemplo la fluorescencia: en ambos casos, un fotón incidente se "reemplaza" por un fotón dispersado (o fluorescente). Una diferencia importante es que los procesos de dispersión son instantáneos, mientras que la fluorescencia implica un paso intermedio (excitación electrónica seguida de emisión con una vida útil finita). Esto significa que la dispersión Raman puede ocurrir sin una absorción directa del fotón (como se requiere para la fluorescencia), y también, por lo tanto, incluso cuando no existen transiciones electrónicas en la molécula en la longitud de onda incidente. Esto permite el uso

de luz incidente en la región de transparencia, donde no hay absorción molecular y por lo tanto no hay fluorescencia. Sin embargo, los procesos de dispersión son fenómenos intrínsecamente débiles en condiciones típicas cuando se comparan con otros procesos ópticos como la absorción o la fluorescencia.

Una forma alternativa de visualizar los procesos de dispersión en términos de mecánica cuántica se ilustran en la Figura 4.1 (c) y (d). En esta Figura, el proceso de dispersión se divide en dos pasos y se ve como la combinación de la absorción del fotón incidente y la emisión espontánea del fotón dispersado. Para que se produzca la absorción, la molécula debería en principio ser excitada a un nivel energético más alto. Dado que este nivel de energía puede no existir, se puede representar como un estado virtual intermedio. Cabe mencionar que estas imágenes tienen la finalidad de “visualizar” dichos procesos, y son una buena representación de como se modela el efecto utilizando la teoría de perturbación en mecánica cuántica. El estado virtual, como su nombre lo indica, en la mayoría de los casos no tiene sentido físico y debe considerarse en cierto grado como una construcción matemática de la teoría de la perturbación. Sin embargo, si la energía del estado virtual intermedio coincide con uno de los niveles electrónicos reales (vibracionales) en la molécula, entonces se tiene una dispersión resonante. Dichos efectos de resonancia, tales como la Dispersión Raman de Resonancia (DRR), pueden aumentar en varios órdenes de magnitud la eficiencia de dispersión.

Otro aspecto interesante de la dispersión inelástica es que el fotón dispersado puede tener una energía

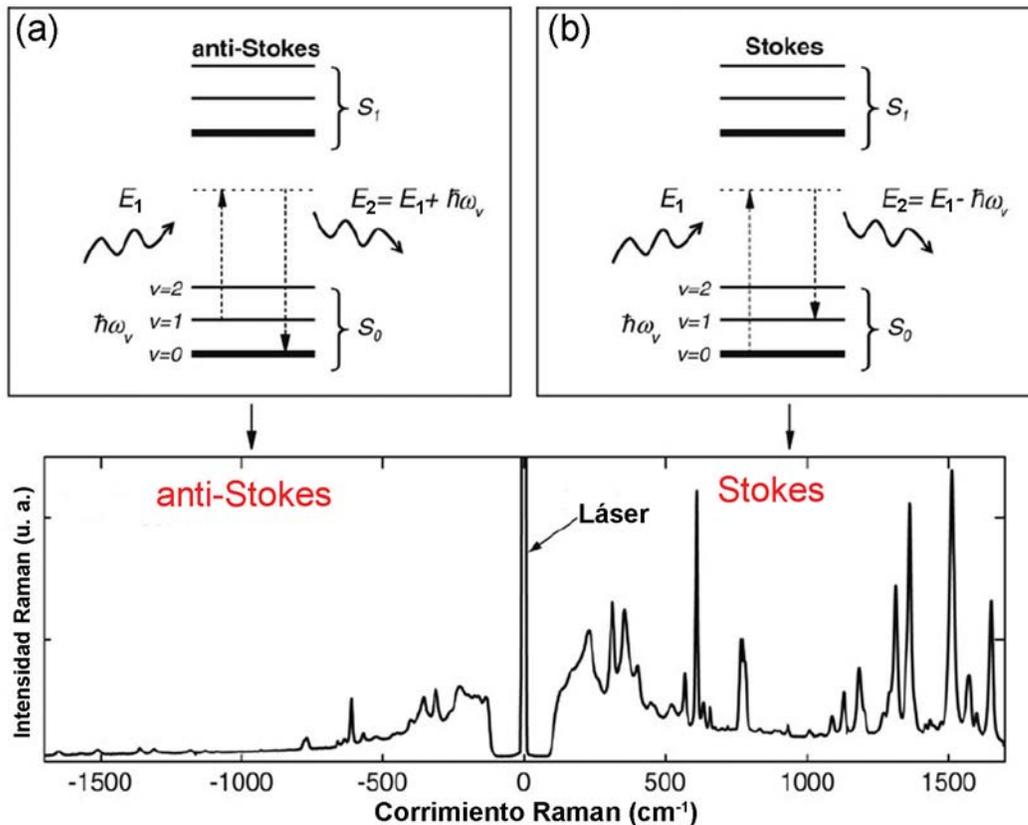


Figura 4.2 Diagramas esquemáticos de los procesos Raman (a) anti-Stokes y (b) Stokes. El proceso de Stokes es el mismo mostrado en la Figura 4.1 (b) y (d), mientras que la dispersión anti-Stokes comienza con la molécula en el estado vibracional excitado $v = 1$ de S_0 y finaliza en $v = 0$, produciendo así un fotón dispersado con una energía mayor que la incidente (inicial). En la parte inferior se muestran espectros típicos Raman de rodamina 6G usando una longitud de onda de excitación de 633 nm (láser). Fuente: imagen editada de E. Le Ru and P. Etchegoin (2009) [35].

más baja o más alta que el fotón incidente. Si el fotón dispersado tiene menos energía que el fotón incidente ($E_2 < E_1$), entonces la molécula se excita a un nivel de energía superior $E_1 - E_2$. A este proceso se le denomina proceso de Stokes, y generalmente corresponde a la excitación de la molécula del estado fundamental vibracional $v = 0$ al primer estado excitado $v = 1$ con energía $\hbar\omega_v = E_1 - E_2$, donde $\hbar\omega_v$ es la energía de vibración (Ver Figura 4.2 (b)).

Si por el contrario, el fotón dispersado tiene más energía que el fotón incidente ($E_2 > E_1$), entonces la molécula se ha relajado de un estado vibracional excitado ($v = 1$) a su estado fundamental ($v = 0$). La energía de vibración es entonces está dada por $\hbar\omega_v = E_2 - E_1$; a este proceso se le denomina anti-Stokes (Ver Figura 4.2 (a)). Para que tenga lugar un proceso anti-Stokes, en primer lugar, la molécula debe estar en un estado vibracional excitado. En condiciones típicas, esto sólo puede ocurrir a través de excitaciones térmicas y esto implica que la señal anti-Stokes depende en el equilibrio de la temperatura (T) a través del factor de Boltzmann $e^{-\frac{\hbar\omega_v}{k_B T}}$. El lado anti-Stokes de un espectro Raman es por lo tanto, mucho más débil que el lado de Stokes y las intensidades de los picos se vuelven exponencialmente más débiles cuánto más alta es la energía de vibración $\hbar\omega_v$. Esto se puede ver explícitamente en los espectros mostrados en la Figura 4.2.

Por otro lado, la pérdida de energía de los fotones involucrados en los procesos de dispersión se define como corrimiento Raman, el cual está dado por la diferencia de energías $\Delta E = E_1 - E_2$, por lo que, ésta es positiva para un proceso Stokes y negativa para un proceso anti Stokes. Los corrimientos Raman generalmente se expresan en números de onda denotados por $\Delta\nu$, usualmente en unidades de cm^{-1} . El módulo del corrimiento Raman ($\nu_v = \frac{\hbar\omega_v}{hc}$) corresponde al número de onda del modo vibracional que estuvo involucrado en el proceso de dispersión ($\nu_v = |\Delta\nu|$). Por lo que, un espectro Raman corresponde a la dependencia de la longitud de onda (o energía) de la intensidad de la dispersión Raman a cierta longitud de onda incidente.

Como se mencionó anteriormente, el espectro de Raman es normalmente expresado en número de ondas, que tiene unidades de longitud recíproca, por lo que si se quiere convertir entre longitud de onda del espectro y número de ondas de desplazamiento en el espectro Raman se puede usar la siguiente expresión:

$$\Delta\nu = \left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda_1} \right) \quad (4.1)$$

donde $\Delta\nu$ es el desplazamiento de Raman expresado en número de ondas, λ_0 es la longitud de onda de excitación y λ_1 es la longitud de onda del espectro de Raman. Pero como la longitud de onda se expresa comúnmente en nanómetros (nm), la expresión dada por la ec. (4.1) se puede reescribir para convertir explícitamente a dichas unidades, resultando así:

$$\Delta\nu (cm^{-1}) = \left(\frac{1}{\lambda_0 (nm)} - \frac{1}{\lambda_1 (nm)} \right) \times 10^7 \frac{(nm)}{(cm)} \quad (4.2)$$

4.2 Dispersión Raman mejorada en superficie (SERS)

La Dispersión Raman Mejorada en Superficie (SERS, Surface Enhanced Raman Scattering por sus siglas en inglés) fue descubierta desde 1974 e interpretada correctamente hasta 1977. Una de las principales características del SERS es su carácter interdisciplinario, pues existe en los límites compartidos entre física, química e incluso la biología; ¿pero qué es exactamente?

En pocas palabras, el efecto SERS consiste en amplificar las señales Raman (casi exclusivamente provenientes de moléculas) en varios órdenes de magnitud (Ver Figura 4.3). La amplificación de las señales en el SERS se produce (principalmente) a través de la interacción electromagnética con los metales (o materiales conductores), que producen grandes aumentos de campos eléctricos intensos a través de excitaciones generalmente conocidas como Resonancias Plasmónicas.

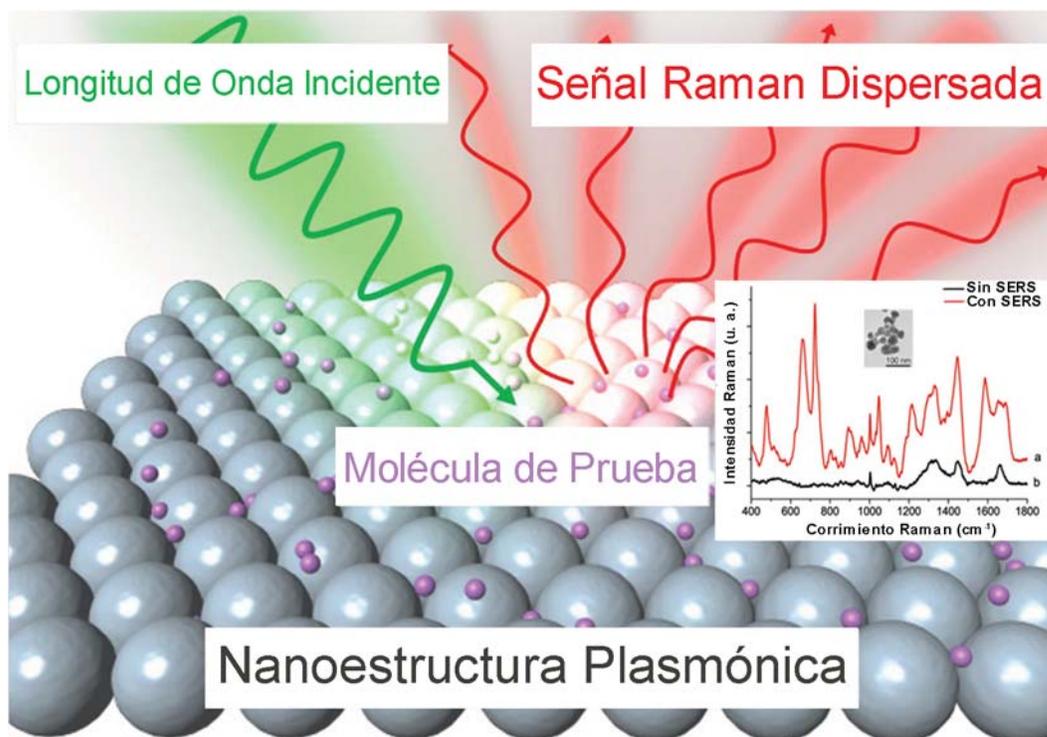


Figura 4.3 Diagrama esquemático del proceso de Dispersión Raman Mejorada en Superficie (SERS). Fuente: imagen editada de T. Y. Jeon, et al. (2016) [61].

Para obtener dicho efecto, las moléculas de estudio se deben adsorber típicamente en la superficie del metal, o al menos estar muy cerca de él (típicamente ~ 10 nm máximo). Entre los muchos parámetros que se pueden variar en donde se involucre el efecto SERS, se destacan dos: las especies moleculares a detectar (analito) y las estructuras metálicas en las que se debe adsorber (sustrato SERS). Estos dos aspectos son en gran medida independientes, aunque se requiere cierto grado de compatibilidad. Uno de ellos, en última instancia, debe asegurarse de que el analito vaya al sustrato para obtener la amplificación de las señales Raman mediante resonancias plasmónicas. Por lo que un buen sustrato SERS, en términos simples, es aquel que pueda soportar resonancias plasmónicas "intensas", en otras palabras, aquel que pueda proporcionar una mayor mejora o amplificación de la señal Raman.

Cabe mencionar que la intensidad promedio de la señal Raman es directamente proporcional a la potencia del láser usado y el modo vibracional estudiado de la molécula en cuestión. Por otro lado, una forma de conocer la amplificación de la señal Raman es a través de un factor de mejora (Enhancement Factor, EF por sus siglas en inglés), el cual está dado por [62]:

$$EF = \left(\frac{I_{SERS}}{I_R} \right) \left(\frac{N_R}{N_{SERS}} \right) \quad (4.3)$$

donde I_{SERS} e I_R son las intensidades de los modos vibracionales (Raman) con y sin efecto SERS, respectivamente; N_R el número promedio de moléculas en la medición Raman (sin efecto SERS), mientras que N_{SERS} es el número promedio de moléculas adsorbidas en el sustrato (nanoestructuras) para producir el efecto SERS.

Si bien, como se mencionó anteriormente, el efecto SERS es una herramienta poderosa para mejorar la señal Raman de cualquier molécula adsorbida o cerca de una superficie metálica. El proceso SERS puede ocurrir en cualquier superficie metálica con una rugosidad a escala nanométrica o por medio de nanopartículas. Dicho proceso se puede dar mediante dos mecanismos: por una contribución electromagnética (*EM*) y por una química (*CM*).

El Mecanismo Químico (CM) resulta en la adsorción de la molécula en la superficie metálica. Esta adsorción puede inducir una modificación de su estructura electrónica mediante una transferencia de carga entre ésta y la superficie metálica. Esto resulta en un cambio en la polarizabilidad de la molécula, y como consecuencia, en un cambio en su señal Raman. En general, la comprensión de la contribución química a la mejora del efecto SERS es compleja y debe apoyarse en métodos de simulación tales como: Teoría de la Funcional de la Densidad (Density Functional Theory, DFT por sus siglas en inglés) o dinámica molecular. La contribución del efecto químico no supera factores de mejora de 100 ($EF \sim 10^2$), por lo que, se puede despreciar en muchos casos en comparación con el Mecanismo Electromagnético (EM) [63–65].

Para el caso del Mecanismo Electromagnético (EM), hay procesos distintos involucrados como se muestra en la Figura 4.4. Uno de ellos da como resultado la interacción del haz incidente con la nanoestructura. En él se induce una mejora local del campo eléctrico incidente E_0 (a una longitud de onda λ_0), es decir, una amplificación de la amplitud del campo eléctrico. Un segundo proceso es explicado por la interacción de la señal Raman (longitud de onda λ_R que sufre un corrimiento en comparación con λ_0) dispersada por la molécula ubicada cerca de la superficie de la nanoestructura. Este segundo proceso induce una mejora/aumento en la señal Raman (en λ_R) y se denomina proceso de redispersión. Para longitudes de onda específicas, el campo incidente E_0 y el dispersado E_{dis} se benefician de una mejora que puede ser muy grande/fuerte. De hecho, en el caso de los "puntos calientes" (o "hot spots" en inglés), se habla de mejoras de campos eléctricos gigantes (o giant field enhancements en inglés) del orden de 10^2 a 10^3 .

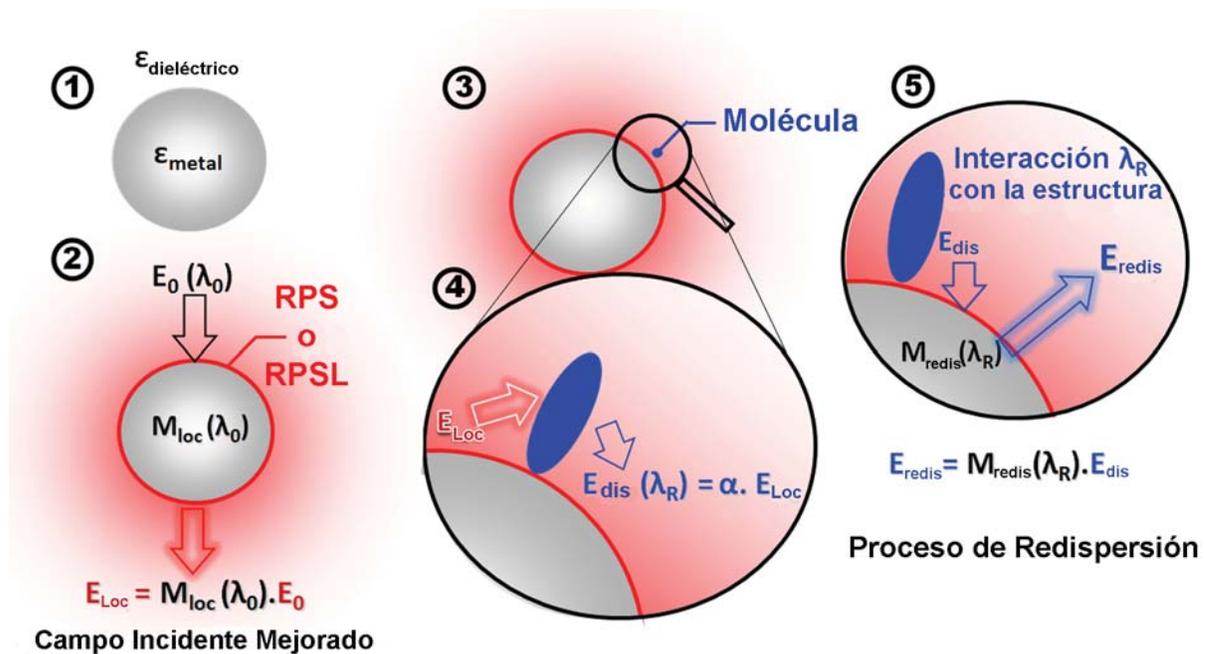


Figura 4.4 Diagrama esquemático del proceso de Dispersión Raman Mejorada en Superficie (SERS). (1) Una nanoestructura metálica con permitividad ϵ_{metal} rodeada por un medio dieléctrico con permitividad $\epsilon_{dieléctrico}$. (2) Excitación de la nanoestructura mediante un campo incidente E_0 a una longitud de onda λ_0 creando un campo Eléctrico local E_{Loc} proporcional a E_0 y un factor de mejora $M_{loc}(\lambda_0)$. (3) Molécula en las proximidades de la nanoestructura. (4) El campo local polariza a la molécula produciendo un campo disperso E_{dis} en la longitud de onda Raman λ_R y proporcional a la polarizabilidad α de la molécula. (5) El campo dispersado por la molécula interactúa con la nanoestructura creando un campo redisperjado E_{redis} proporcional a E_{dis} y al factor de mejora $M_{redis}(\lambda_R)$. Fuente: imagen editada de N. Guillot and M. Lamy de la Chapelle (2012) [66].

Para los campos incidentes, esta mejora se puede cuantificar por un factor $M_{loc}(\lambda_0)$ denominado como Factor de Mejora Local, dado por:

$$E_{Loc} = M_{loc}(\lambda_0) E_0 \quad (4.4)$$

donde E_{Loc} es el campo local mejorado por la nanoestructura a la longitud de onda incidente λ_0 . Luego, la molécula, excitada por el campo mejorado E_{Loc} , dispersa la señal Raman en todas las direcciones como:

$$E_{dis} = \alpha E_{Loc} = \alpha M_{loc}(\lambda_0) E_0 \quad (4.5)$$

donde α es polarizabilidad de la molécula. De este modo, la molécula irradia un campo dispersado mejorado E_{dis} en una longitud de onda Raman λ_R con un corrimiento respecto a λ_0 . Cabe mencionar que en este caso, la señal Raman ya está mejorada en comparación con el caso en la que la molécula no está en las proximidades de la nanoestructura. En una segunda ocasión, este campo disperso interactúa también con la nanoestructura y, como consecuencia, también es mejorado por el proceso de redispersión. Este campo mejorado redispersado (E_{redis}) se puede expresar como:

$$E_{redis} = M_{redis}(\lambda_R) E_{dis} = M_{redis}(\lambda_R) \alpha E_{Loc} = \alpha M_{loc}(\lambda_0) M_{redis}(\lambda_R) E_0 \quad (4.6)$$

Finalmente, la intensidad mejorada final I_{SERS} de la señal Raman dispersada por la molécula se puede escribir como:

$$I_{SERS} = M_{loc}^2(\lambda_0) M_{redis}^2(\lambda_R) I_0 = G I_0 \quad (4.7)$$

con I_0 la intensidad de la señal Raman dispersada por la molécula sin estar cerca de la nanoestructura metálica (sin efecto SERS), y por lo tanto sin ninguna mejora; $G(\lambda_0, \lambda_R)$ es el factor de aumento electromagnético total de la intensidad de la señal Raman de la molécula definido como:

$$G(\lambda_0, \lambda_R) = M_{loc}^2(\lambda_0) M_{redis}^2(\lambda_R) \quad (4.8)$$

Si las longitud de onda incidente λ_0 y la longitud de onda Raman λ_R son casi iguales, se puede suponer que $M_{redis} \approx M_{loc}$ y por lo tanto $G \approx M_{loc}^4$. Este hecho explica el por qué se acepta comúnmente que la mejora local SERS del campo electromagnético producido por una nanoestructura metálica va como a la cuarta potencia. Sin embargo, las dos longitudes de onda (λ_0 y λ_R) pueden estar separadas por varias decenas de nanómetros y, en este caso, el cambio de longitud de onda entre ambas no puede ser despreciada. Experimentalmente, la mejora producida mediante el efecto SERS puede ser tan alta que, puede ser utilizada para la detección de una sola molécula [67, 68].

Es importante tener en cuenta que para evaluar correctamente el factor de mejora total producido por el efecto SERS, debe compararse con una referencia que no tenga ningún tipo de mejora. Idealmente, la mejora de la señal Raman de una molécula producida por una nanoestructura debe evaluarse con respecto a la señal Raman producida por la misma molécula y medida en las mismas condiciones sin ningún tipo de nanoestructura.

En la discusión descrita anteriormente del efecto SERS, se mencionó acerca de la amplificación de la amplitud del campo eléctrico local, pero en ningún momento se mencionó qué lo origina. El origen de dicha amplificación proviene de las propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas regidas por dos fenómenos principales. El primero es que, las nanoestructuras metálicas exhiben ondas de superficie correspondientes a oscilaciones colectivas de los electrones de conducción denominadas Resonancias Plasmónicas Superficiales (RPS) o Resonancias Plasmónicas Superficiales Localizadas (RPSL) -en el caso de nanopartículas-. El segundo es, debido a las RPS o RPSL de un grupo de nanoestructuras que interactúan juntas entre sí produciendo efectos de acoplamiento, también denominados puntos calientes o hot spots.

4.3 Propiedades ópticas y electrónicas de grafeno

La capacidad única de los átomos de carbono para participar en enlaces covalentes fuertes con otros átomos de carbono en diversos estados de hibridación o con elementos no metálicos les permite formar una amplia gama de estructuras, desde pequeñas moléculas hasta largas cadenas. Esta propiedad es de suma importancia para la química orgánica. Desde hace dos siglos se demostró que el carbono estaba presente tanto en moléculas orgánicas como en biomoléculas; así como en los diversos tipos de carbono amorfo, diamante, grafito entre otras formas alotrópicas (Ver Figura 4.5). Aunque el diamante y el grafito están formados exclusivamente por átomos de carbono, sus propiedades son muy diferentes.

El grafito es la forma alotrópica más estable del carbono. Está constituido por láminas planas de átomos de carbono ordenadas en forma hexagonal y paralelas entre sí, unidas débilmente mediante enlaces Van de Waals, permitiendo que puedan deslizarse con facilidad. Posee un alto grado de anisotropía y es comúnmente utilizado para la fabricación de lápices comerciales.

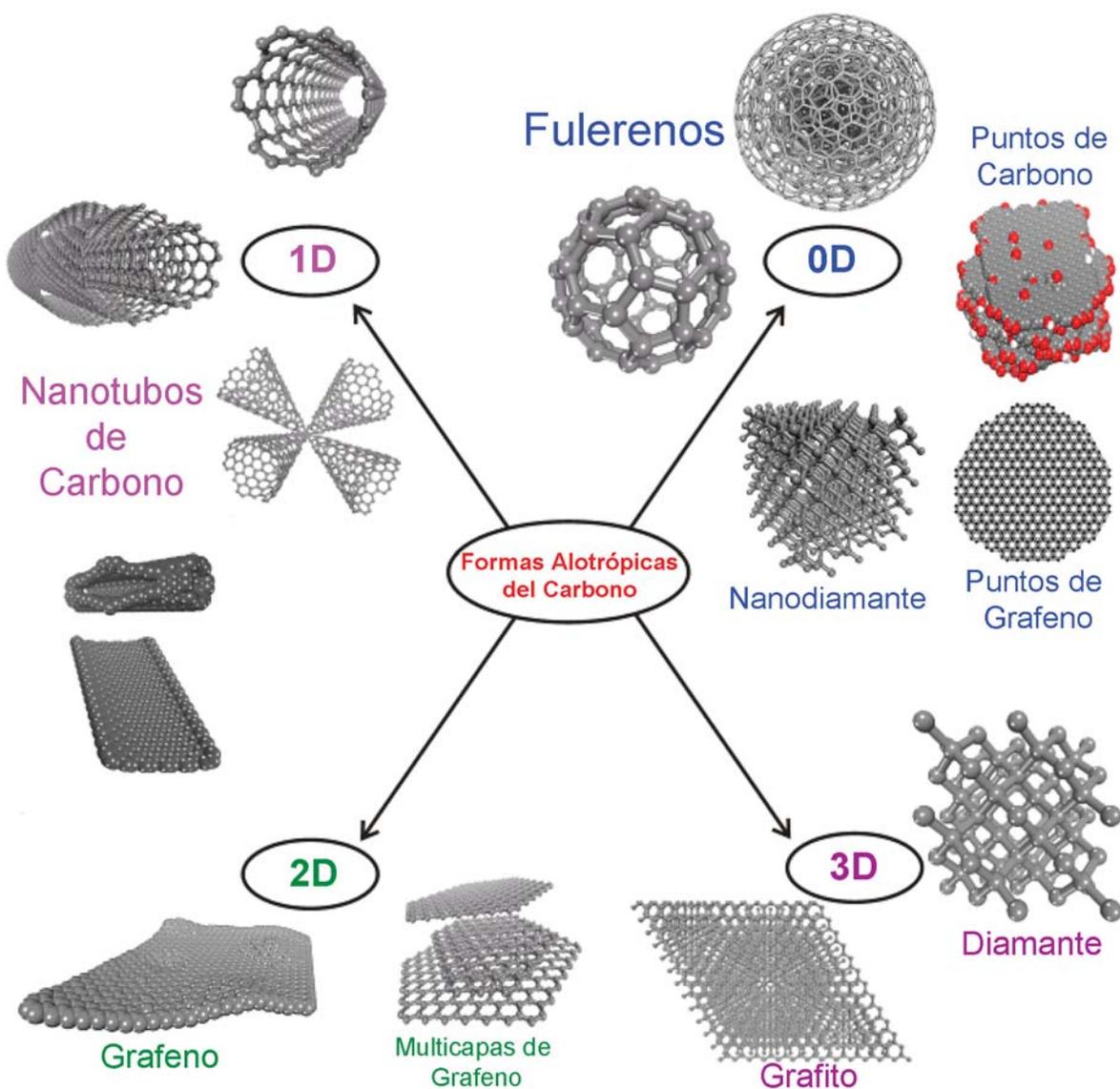


Figura 4.5 Clasificación de las formas alotrópicas del carbono según su dimensionalidad. Fuente: imagen editada de V. Georgakilas, et al. (2015) [69].

El diamante es la segunda forma alotrópica más estable del carbono. Presenta un enlace covalente fuerte tridimensional entre sus átomos, haciéndolo una estructura mucho más dura que el grafito.

A pesar de que los enlaces del carbono han sido uno de los más estudiados, han seguido apareciendo nuevas formas. Una de estas alotropías presenta una hibridación intermedia entre el orbital híbrido sp^2 y sp^3 . Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos y pentágonos en estructuras tridimensionales cerradas denominadas fulerenos [70]. Por ejemplo, el C_{60} tiene una estructura esférica similar a un balón de fútbol considerado de dimensión cero (0D). Una de las propiedades físicas que caracterizan a este tipo de nanoestructura es que aún en oscuridad es un buen aceptor de electrones, propiedad que puede ser utilizada ampliamente en combinación con otros donadores de electrones [71]. También puede presentar fluorescencia [72], fotoluminiscencia [73] y fotoconductividad [74].

Por otro lado, también existen los nanotubos de carbono, los cuales son considerados como una forma alotrópica del carbono de dimensión uno (1D) [75]. En esta forma alotrópica los átomos de carbono presentan también una hibridación intermedia. Este tipo de hibridación hace posible que los átomos de carbono puedan combinarse formando hexágonos, dando lugar, al contrario de los fulerenos, a una curvatura inversa. Asimismo presenta un orbital deslocalizado que permite formar enlaces π . De acuerdo a sus propiedades electrónicas, se ha encontrado que pueden tener propiedades metálicas y/o semiconductoras dependiendo del tamaño de su diámetro y quiralidad. Sus propiedades de transporte electrónico se pueden ver afectadas por sus dimensiones. Esto se puede observar cuando su diámetro es menor que el camino libre medio de los portadores de carga (también conocido como transporte balístico unidimensional). En caso contrario, cuando su diámetro es mayor que el camino libre medio se puede describir como transporte difusivo bidimensional [76].

Como se ha mencionado anteriormente, existen varias formas alotrópicas del carbono: fulerenos (0D), nanotubos (1D), grafito y diamante (3D); por lo que, la existencia de un material 2D (grafeno) era de esperarse, ya que el grafito se forma apilando capas planas de átomos de carbono 2D. Se podría pensar que la obtención de este tipo de material es algo simple de realizar. Sin embargo, existían dos inconvenientes: aislarlo y caracterizarlo, y lograr vencer la supuesta imposibilidad teórica de obtener un material 2D, ya que se suponía que los cristales con esta dimensionalidad eran termodinámicamente inestables. El argumento fundamental reside debido a demostraciones teóricas en donde muestran que tal inestabilidad se debía a las fluctuaciones térmicas en redes cristalinas de baja dimensionalidad, lo que produciría desplazamientos atómicos comparables con las distancias interatómicas a cualquier temperatura finita, dando lugar así a la desintegración del cristal. Más tarde se realizaron cálculos extendiendo dichos resultados a sistemas 2D

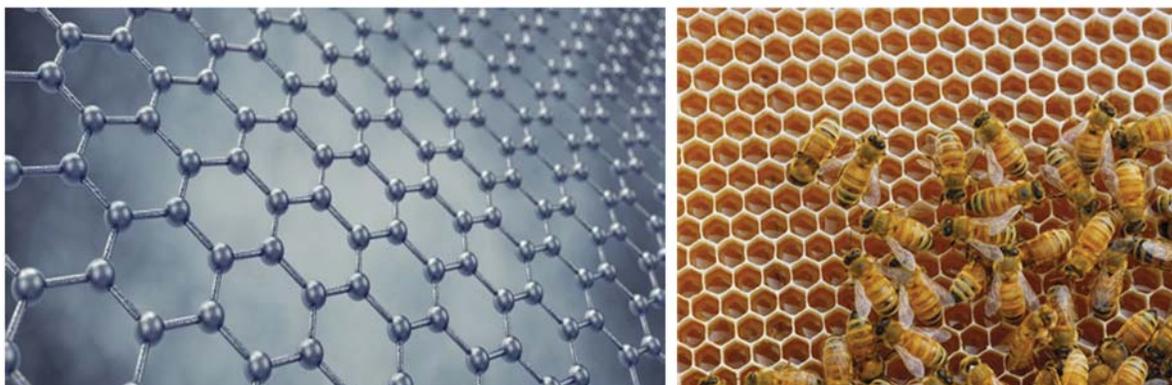


Figura 4.6 Dibujo esquemático de la estructura hexagonal de los átomos de grafeno (izquierda) y un panal de abejas (derecha). Fuente: imágenes tomadas de: https://www.it4i.cz/wp-content/uploads/2013/08/profilov%C3%A1_it4i_web_0051-520x250.jpg y http://www.planoinformativo.com/stock11/image/2014/abril/06/Panal%20de%20Abejas_-800.jpg.

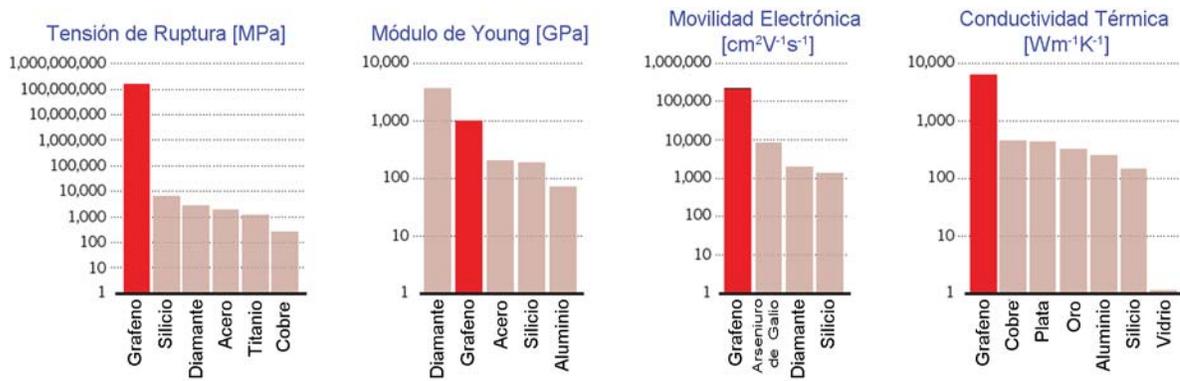


Figura 4.7 Comparación de las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas del grafeno con otros materiales. Fuente: imagen editada de N. Savage (2012) [79].

más generales, estableciendo así que no existe orden de largo alcance. De esta manera se suponía que el grafeno únicamente podía existir como bloque básico de otros materiales gráfiticos, aunque sin haber sido encontrado experimentalmente. No obstante en 2004, Andre Geim y Konstantin Novoselov, obtuvieron por primera vez láminas individuales de grafeno empleando un método conocido como exfoliación mecánica de grafito. Seis años más tarde recibirían el premio Nobel de física por su gran descubrimiento.

Concretamente, el grafeno es el primer cristal 2D sintetizado experimentalmente [14]. Está formado por átomos de carbono con hibridación sp^2 , unidos mediante enlaces covalentes coplanares, que forman un arreglo cristalino hexagonal (similar a un panal de abejas) como se observa en la Figura 4.6. Sin embargo su estructura no se considera totalmente como una red de Bravais, ya que se puede construir de la superposición de dos subredes triangulares interconectadas.

Tal estructura electrónica da como resultado el material con mayor dureza medida hasta ahora [15] (Ver Figura 4.7) e impermeable ante cualquier molécula [16], debido al empaquetamiento de su red cristalina. En cuestión de transporte, el grafeno tiene una alta conductividad eléctrica [17] y térmica [18]. Además, los portadores de carga se comportan como fermiones sin masa descritos por la ecuación de Dirac, en lugar de la ecuación de Schrödinger [19]; dicho comportamiento es el responsable de un efecto Hall cuántico anómalo a temperatura ambiente [77], un largo camino libre medio del orden de micras ($l \sim 1.2$

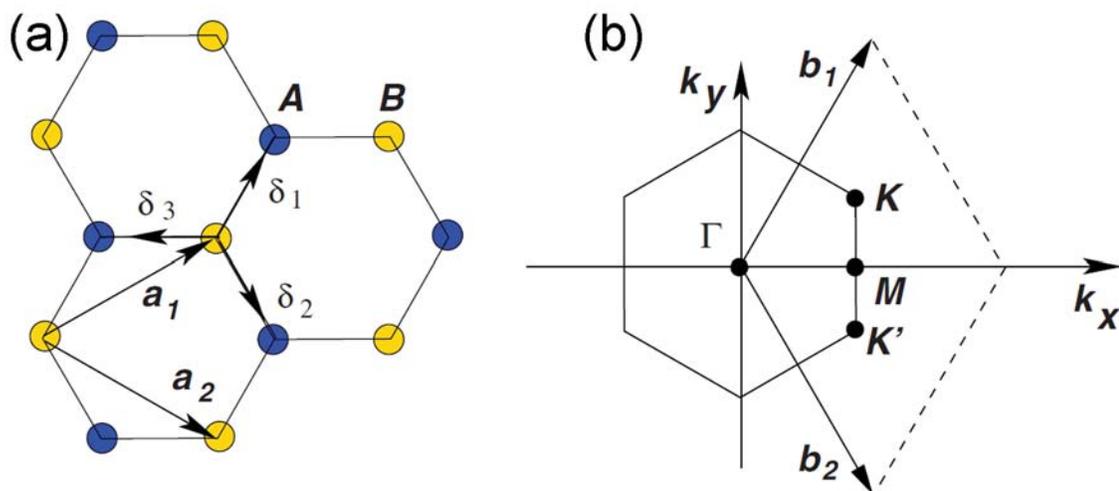


Figura 4.8 (a) Estructura del grafeno en el espacio real. Los átomos azules forman la subred unitaria triangular A y los amarillos la subred unitaria triangular B. (b) Estructura del grafeno en el espacio recíproco (primera zona de Brillouin), en donde se muestran los puntos de Dirac K y K' . Fuente: imagen editada de A. H. Castro Neto, et al. (2009) [80].

μm en grafeno suspendido) [78], entre otros efectos.

La estructura del grafeno se puede describir a partir de dos vectores base definidos por la ec. (4.1), cuya celda unitaria contiene dos átomos A y B como se observa en la Figura 4.8 (a). Los vectores primitivos (o vectores base) son:

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a_0}{2} (3, \sqrt{3}), \quad \mathbf{a}_2 = \frac{a_0}{2} (3, -\sqrt{3}) \quad (4.9)$$

donde $a_0 \approx 1.42 \text{ \AA}$, es la distancia carbono-carbono.

Por otro lado, los vectores unitarios de la red recíproca son:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{3a_0} (1, \sqrt{3}), \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{3a_0} (1, -\sqrt{3}) \quad (4.10)$$

Los tres vectores de los átomos vecinos en el espacio real están dados por:

$$\delta_1 = \frac{a_0}{2} (1, \sqrt{3}), \quad \delta_2 = \frac{a_0}{2} (1, -\sqrt{3}), \quad \delta_3 = -a_0 (1, 0) \quad (4.11)$$

También existen los puntos K y K' , como se muestra en la Figura 4.8 (b) llamados puntos de Dirac, que se encuentran en las esquinas de la zona de Brillouin del grafeno:

$$\mathbf{K} = \left(\frac{2\pi}{3a_0}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_0} \right), \quad \mathbf{K}' = \left(\frac{2\pi}{3a_0}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a_0} \right) \quad (4.12)$$

Todas las propiedades electrónicas que dan al grafeno ese carácter tan especial se centran principalmente en torno a estos puntos. Como se mencionó anteriormente, la hibridación sp^2 es la que genera la estructura del grafeno. Esta hibridación se obtiene al combinar los orbitales $2s$ con $2p_x$ y $2p_z$ para generar 3 orbitales σ . Los orbitales π son aquellos que están perpendiculares a los orbitales σ . Es en el orbital π donde se encuentra el electrón débilmente ligado y puede saltar de un orbital a otro (transiciones interbanda e intrabanda), siendo el responsable de las propiedades electrónicas a bajas energías.

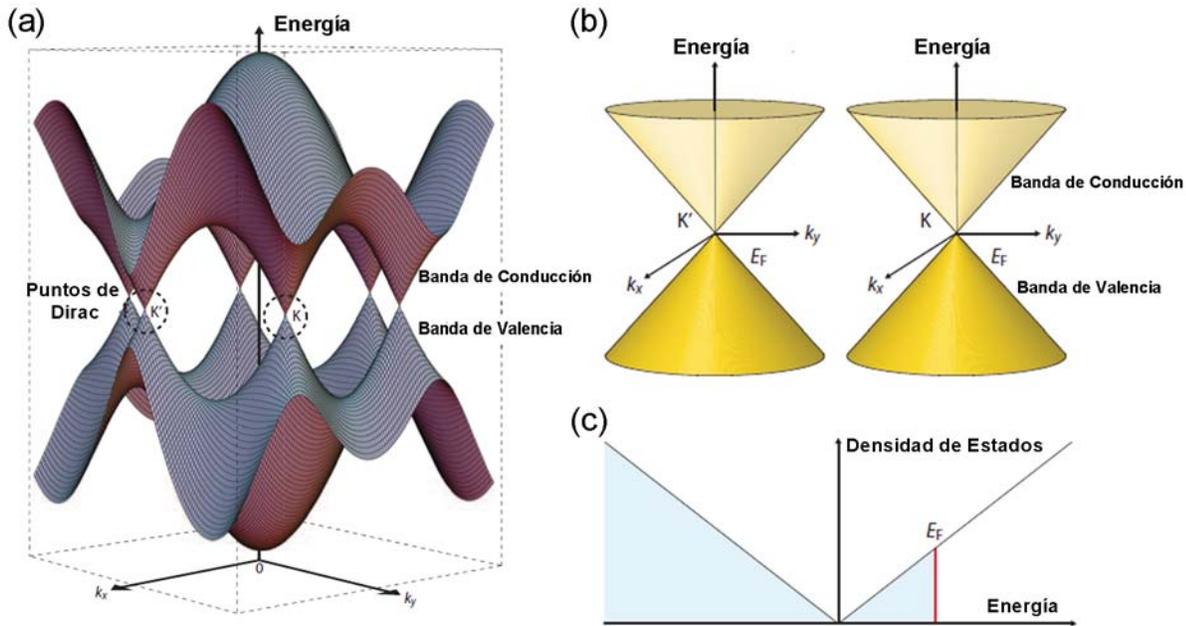


Figura 4.9 (a) Estructura de bandas para el grafeno. Las bandas de energía (valencia y conducción) cerca del nivel de Fermi se cruzan en los puntos de Dirac K y K' . (b) Bandas de energía en las proximidades de los puntos de Dirac. (c) Densidad de estados cerca del nivel de Fermi con energía de Fermi E_F . Fuente: imagen editada de T. Ando (2009) [81].

Haciendo uso del ente matemático conocido como hamiltoniano de enlace fuerte (Tight Binding) y el Teorema de Bloch aplicados al electrón del enlace π , se llega a la siguiente relación de dispersión para el grafeno:

$$E(k_x, k_y) = \pm \gamma \sqrt{1 + 4\cos^2\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x\right) + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x\right)\cos\left(\frac{3}{2}k_y\right)} \quad (4.13)$$

donde γ es la integral de salto para el grafeno, con valor de 2.5, 2.7 o 3 eV, dependiendo de los autores. El signo + de la ec. (4.13) representa a la banda superior (o banda de conducción), conocida como la banda π y el signo - indica la banda inferior (o banda de valencia), conocida como la banda π^* de la estructura de bandas del grafeno. Si se grafica la ec. (4.13) se obtiene la estructura de bandas para el grafeno (Ver Figura 4.9 (a)).

Si se amplía la zona en donde se encuentran las vecindades de los puntos K y K' , para energías pequeñas, la función de dispersión adopta una forma de conos, mejor conocidos como conos de Dirac (Ver Figura 4.9 (b)). Si se realiza una expansión de la función de dispersión alrededor de los puntos de Dirac, la energía queda de la forma

$$E(\mathbf{k}) \approx \pm v_F \hbar |\mathbf{k}| = v_F |\mathbf{p}| \quad (4.14)$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida o constante de Dirac, $\mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}$ es el momento y v_F es la velocidad de Fermi. Si se realiza una analogía considerando la energía para una partícula relativista $\left(E = \sqrt{(mc)^2 + (c|\mathbf{p}|)^2}\right)$ con masa cero ($m = 0$) se obtiene que $(E = \pm c|\mathbf{p}|)$, que es matemáticamente idéntica a la ec. (4.14). Es por ello que, se dice que los electrones se mueven en el grafeno como si fueran partículas relativistas de masa cero, pero en realidad es que se mueven con velocidad igual a $v_F = \frac{c}{300} = 10^6 \frac{m}{s}$ denominada velocidad de Fermi, cuya masa efectiva es $m^* = \hbar \frac{k_F}{v_F}$.

Por otro lado, el grafeno posee propiedades ópticas muy interesantes que se pueden describir a partir de los coeficientes de reflexión (R) y transmisión (T), cuyas amplitudes están dadas por [82]:

$$r = \frac{1-C}{1+C}, \quad t = \frac{2}{1+C} \quad (4.15)$$

donde para el caso en que el grafeno se encuentra suspendido en el vacío, el coeficiente C está dado por:

$$C = 1 + \frac{4\pi}{c} \sigma(\omega) \cos(\theta) \quad (4.16)$$

donde θ es el ángulo de incidencia, c es la velocidad de la luz y $\sigma(\omega)$ es la conductividad AC o dinámica, que está compuesta por una contribución interbanda $\sigma_{inter}(\omega)$ e intrabanda $\sigma_{intra}(\omega)$, y está dada por [83]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{inter}(\omega) + \sigma_{intra}(\omega) = \frac{e^2}{4\hbar} \frac{\sinh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\cosh\left(\frac{E_F}{k_B T}\right) + \cosh\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} + \frac{e^2}{4\hbar} \frac{8}{\pi} \frac{k_B T \tau}{2\pi\hbar} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2} \text{Ln}\left(2\cosh\left(\frac{E_F}{2k_B T}\right)\right) \quad (4.17)$$

donde e es la carga del electrón, $\hbar\omega$ es la energía del fotón incidente, k_B es la constante de Boltzmann, τ es el tiempo de dispersión y T es la temperatura. Sustituyendo la ecs. (4.16) en (4.15), se tiene:

$$r = -\frac{2\pi}{c} \sigma(\omega) \cos(\theta), \quad t = 1 - \frac{2\pi}{c} \sigma(\omega) \cos(\theta) \quad (4.18)$$

En el caso de incidencia normal, la transmitancia es [20]:

$$|t|^2 = 1 - \frac{4\pi}{c} \text{Re}(\sigma(\omega)) = 1 - \frac{\pi e^2}{\hbar c} = 1 - \pi\alpha = 1 - \frac{\pi}{137} \quad (4.19)$$

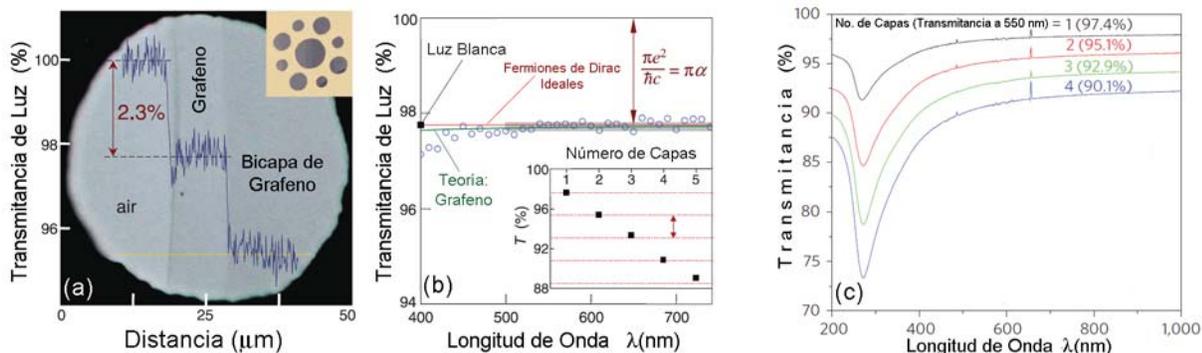


Figura 4.10 (a) Fotografía de apertura de $50 \mu\text{m}$ cubierta parcialmente con grafeno y bicapa de grafeno. El perfil de la línea azul muestra la intensidad de la luz blanca transmitida a lo largo de la línea amarilla. (b) Espectro de transmitancia de grafeno (círculos abiertos). La línea roja es la transmitancia $T = (1 + 0.5\pi\alpha)^{-2}$ esperada para fermiones de Dirac bidimensionales, mientras que la curva verde toma en cuenta la no linealidad y las deformaciones del espectro electrónico del grafeno. Las áreas grises indican la desviación estándar de las medidas. (Recuadro) Transmitancia de luz blanca como función del número de capas (cuadros cerrados). Las líneas punteadas corresponden a la reducción en la intensidad de $\pi\alpha$ por cada capa adicional. (c) Espectro UV-Vis de películas de grafeno transferidas capa por capa, sobre sustratos de cuarzo. Fuente: imágenes editadas de R. R. Nair, et al. (2008) y S. Bae, et al. (2010) [20, 84].

donde $\alpha = \frac{\pi e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \approx 0.02293$ es la constante de estructura fina, que en porcentaje corresponde a un 2.293 % de luz absorbida. Por lo que el grafeno transmite un 97.7 % y absorbe sólo el 2.3 % idealmente (Ver Figura 4.10 (b)). Experimentalmente se han verificado estos datos y se ha encontrado que cada capa absorbe un 2.3 % de la luz (Ver Figura 4.10 (a)) [20]. Siendo así que, por medio de la transmitancia se puede contabilizar el número de capas. Por otra parte, este comportamiento en la transmitancia del grafeno es casi constante en la región del visible e infrarrojo (Ver Figura 4.10 (c)) [84].

4.4 Espectroscopía Raman de grafeno

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva útil que sirve para estudiar al grafeno. La posición, forma e intensidad de sus bandas pueden proporcionar información acerca de dopaje, funcionalización química, movilidad eléctrica, conductividad térmica, interacción fonón-electrón, electrón-electrón, defectos, desorden, entre otros [85]. La dispersión Raman en los fonones está determinada en gran medida por los electrones, el cómo se mueven, interfieren y se dispersan. Por lo que, cualquier variación de las propiedades electrónicas debidas a defectos, bordes, dopaje o campos magnéticos afecta a las posiciones, anchuras e intensidades de las bandas Raman, lo que permite sondear a los electrones mediante fonones.

Como se mencionó en la sección 4.3., la celda unitaria del grafeno está formada por dos átomos (ver Figura 4.8(b)). Por cada átomo existen 3 ramas de dispersión fonónica, por lo que el grafeno presenta 6 ramas: 3 acústicas (A) y 3 ópticas (O). Para una rama acústica y para una óptica, la manera en la que vibran los átomos son de forma perpendicular al plano del grafeno, y corresponden a modos fonónicos que se encuentran fuera del plano denotadas por "o". Para dos ramas acústicas y dos ópticas, las vibraciones se encuentran en el plano denotadas por "i". Por otro lado, los modos fonónicos se clasifican como longitudinales (L) o transversales (T) dependiendo de si las vibraciones son paralelas o perpendiculares a la dirección de propagación de la onda dada por el vector de onda \mathbf{k} , respectivamente. Por otro lado, los modos fonónicos se clasifican como longitudinales (L) o transversales (T) dependiendo de si las vibraciones son paralelas o perpendiculares a la dirección de propagación de la onda, respectivamente.

Los modos acústico longitudinal (LA) y óptico longitudinal (LO) son modos en plano, junto con

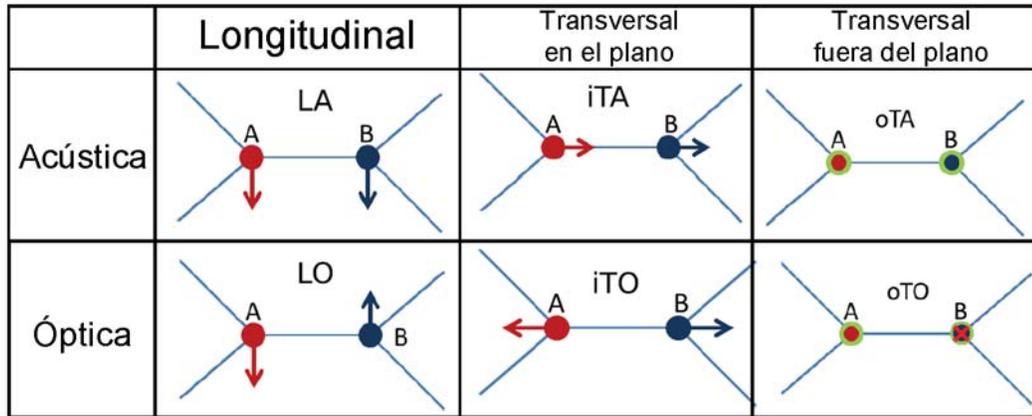


Figura 4.11 Diagrama esquemático donde se muestran los modos de vibración del grafeno correspondientes a las 6 ramas fonónicas. Fuente: imagen editada de Syahril Siregar (2015) [86].

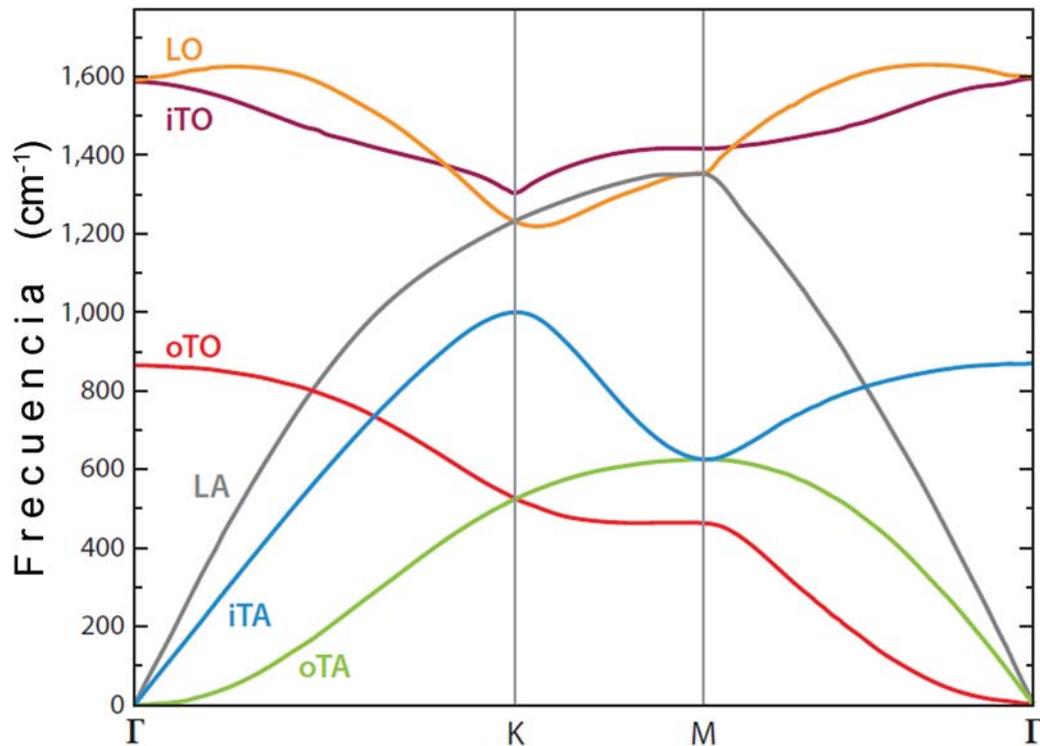


Figura 4.12 Relación de dispersión fonónica calculada para el grafeno, en donde se muestran las 6 diferentes ramas fonónicas: LO, LA, iTO, iTA, oTO y oTA. Fuente: imagen editada de M.S. Dresselhaus, A. Jorio, and R. Saito (2010) [87].

los modos acústico transversal (iTA) y óptico transversal (iTO), que son normales a los modos LA y LO. Además, hay dos modos fuera de plano: oTA y oTO que son normales a los otros cuatro modos mencionados anteriormente (Ver Figura 4.11). Por lo tanto, a lo largo de las direcciones de alta simetría $\Gamma - K$ y $\Gamma - M$, las 6 curvas de dispersión fonónica son: LO, LA, iTO, iTA, oTO y oTA, mostradas en la Figura 4.12. De acuerdo a lo dicho anteriormente, se puede discutir el espectro Raman del Grafeno (Ver. Figura 4.13).

De acuerdo con la Figura 4.12, se puede observar que las bandas iTO e iLO se cruzan en un punto cercano a Γ y corresponden a un modo vibracional conocido en teoría de grupos como E_{2g} , por lo que es

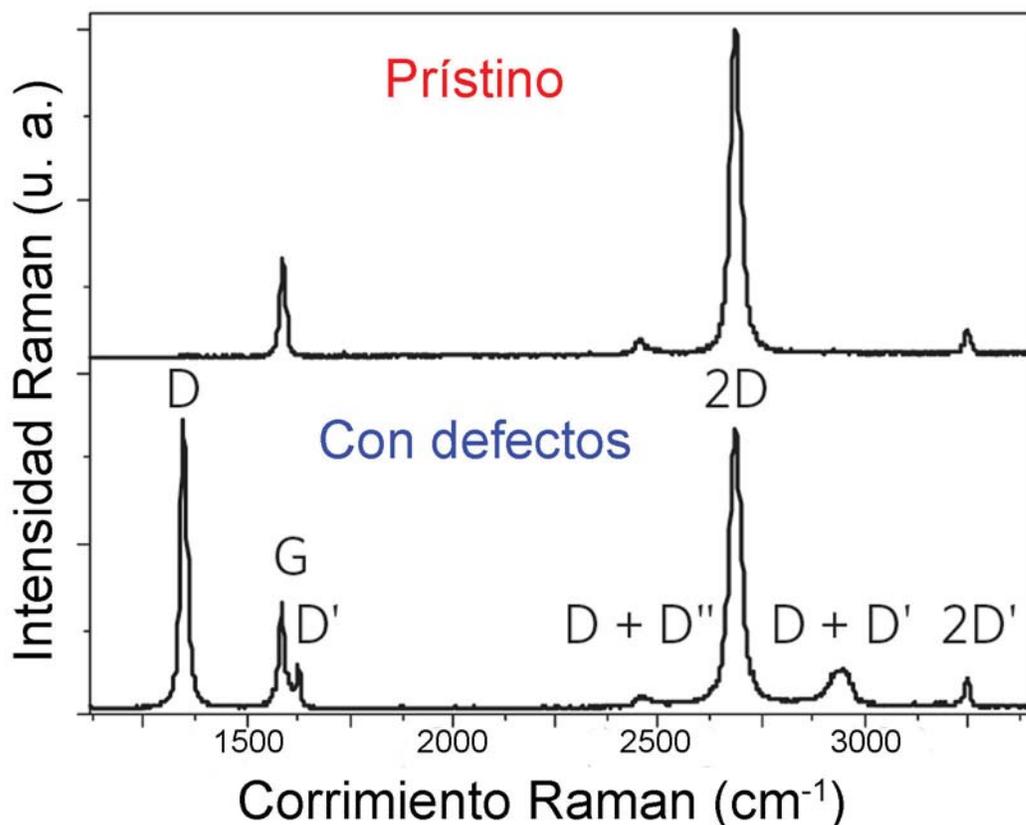


Figura 4.13 Espectros Raman de grafeno prístino (superior) y con defectos (inferior), con sus respectivas bandas principales etiquetadas. Fuente: imagen editada de A. C. Ferrari and D. M. Basko (2013) [85].

un modo degenerado en dicho punto. Este modo está asociado a la banda G del grafeno ($\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ [88]). En la Figura 4.14 (a) muestra un diagrama esquemático de los dos modos de movimiento de los átomos de carbono en dicha banda.

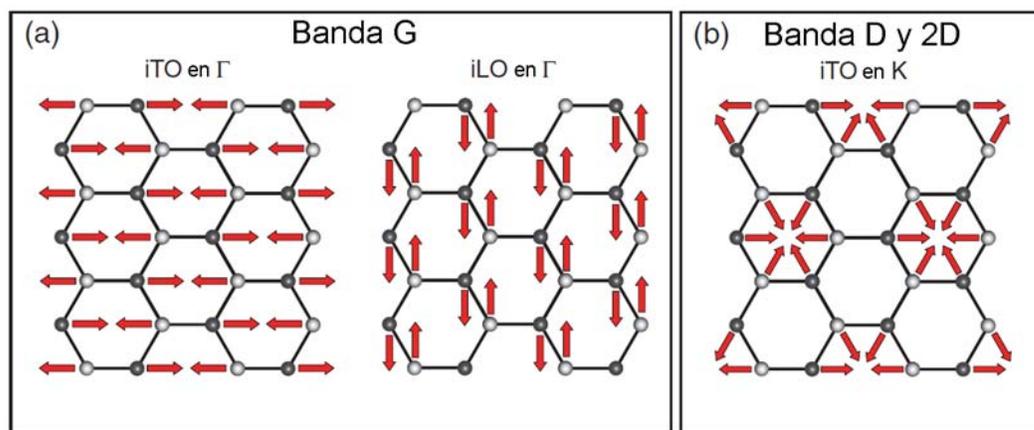


Figura 4.14 Diagramas representativos de las vibraciones fonónicas que contribuyen a las principales bandas Raman en el grafeno. (a) Modos de vibración para fonones iTO e iLO en el punto Γ en la banda G. (b) Modo de vibración para el fonón iTO en el punto K en las bandas D y 2D. Fuente: imagen editada de A. C. Ferrari and D. M. Basko (2015) [89].

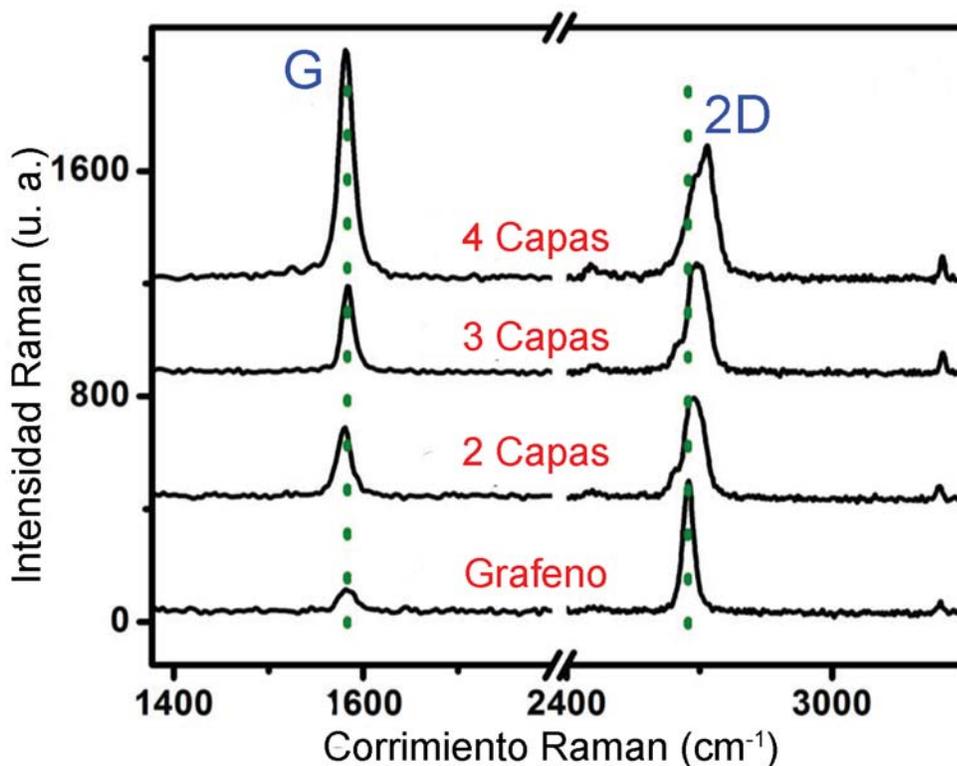


Figura 4.15 Espectros Raman de una a 4 capas de grafeno. Fuente: imagen editada de Claudia Bautista Flores (2016) [88].

El pico más intenso en un espectro Raman de grafeno es la banda 2D o también conocida como G' ($\sim 2680 \text{ cm}^{-1}$ [88]), originada debido a un proceso Raman de segundo orden a partir de vibraciones en el plano mediante la contracción y estiramiento de anillos formados por los átomos de carbono (Ver Figura 4.14 (b)).

Otra banda importante es la banda D inducida por defectos estructurales en el grafeno, y se encuentra $\sim 1340 \text{ cm}^{-1}$ [88]. Si el grafeno está libre de defectos (grafeno prístino), esta banda no aparece en el espectro Raman. Sin embargo, a diferencia de las bandas G o 2D, la banda D requiere un defecto para la conservación del momento. Para la conservación del momento, un defecto puede ser considerado como cualquier ruptura de simetría en la red del grafeno tales como: vacancias, fronteras de grano o incluso de borde.

Como se puede observar en la Figura 4.13, existen más bandas presentes en el espectro Raman del grafeno, pero no serán estudiadas debido a que no son de gran interés para los objetivos de este trabajo.

Por otro lado, la espectroscopía Raman es una de las técnicas más precisas que existe para identificar el número de capas de grafeno presentes en una muestra. A medida que aumenta el número de capas de grafeno, existe un cambio sustancial en la banda G y 2D tanto en forma y tamaño (Ver Figura 4.15). Pero es la forma de la banda 2D quien determinará el número exacto de capas de grafeno.

Si se realiza un ajuste de Lorentzianas a la banda 2D se puede cuantificar el número de capas presentes en una muestra (de 1 a 4). Esto es válido sólo para apilamientos tipo Bernal (AB). Para un número mayor a cinco capas de grafeno, el espectro Raman es indistinguible en comparación con el del grafito. Si se tiene grafeno, la banda 2D se debe ajustar a una sola Lorentziana; si se tienen dos capas, el ajuste será de cuatro Lorentzianas; tres capas corresponden a seis Lorentzianas y finalmente si se tienen cuatro capas, el ajuste será de 3 Lorentzianas (Ver Figura 4.16 (a)-(d)). Por el contrario, cuando se tiene grafito, la banda 2D se ajusta sólo a dos Lorentzianas (Ver Figura 4.16 (e)).

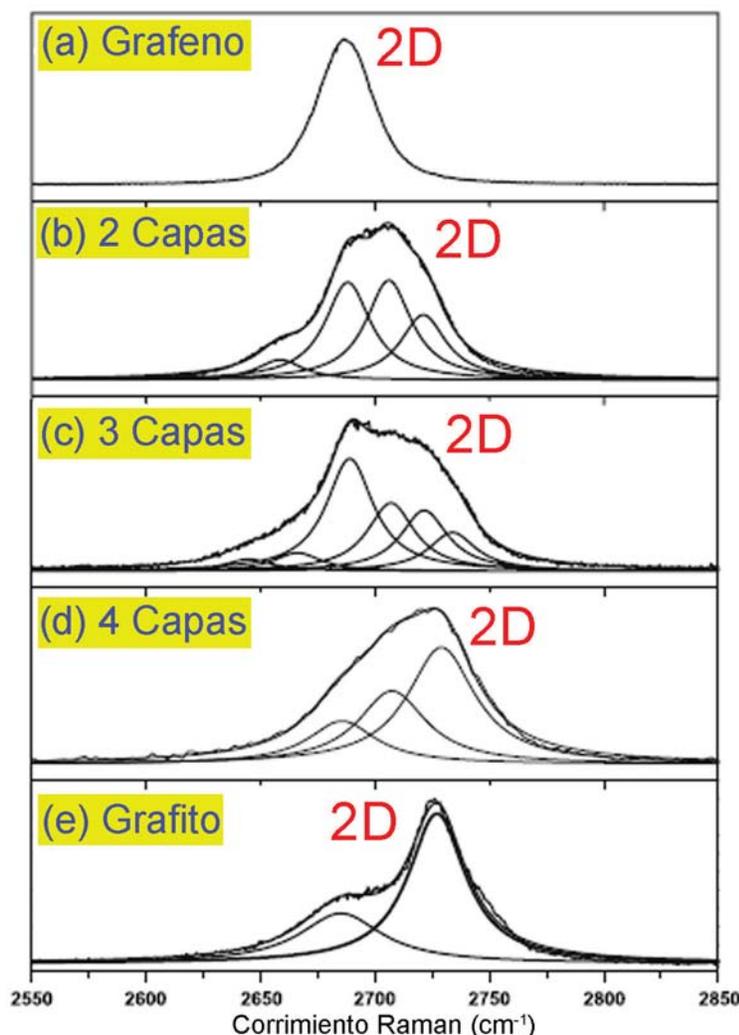


Figura 4.16 Ajuste de Lorentzianas de la banda 2D para (a) grafeno, (b) dos capas, (c) tres, (d) cuatro capas y (e) grafito. Fuente: imagen editada de L. M. Malard, et al. (2009) [90].

4.5 Dispersión Raman mejorada con grafeno (GERS)

Debido a la sensibilidad para la detección de moléculas y la capacidad de reconocimiento químico de ciertas sustancias, la Dispersión Raman Mejorada Superficie (SERS) ha sido una técnica analítica atractiva utilizada en varios campos. Sin embargo, todavía presenta varios problemas, incluida la adsorción heterogénea de moléculas sobre substratos SERS, la fluctuación espectral de las moléculas, las reacciones fotoquímicas de las moléculas en contacto directo con el metal [91] y el fondo espectral continuo originado por fluorescencia o fotocarbonización [35]. Tales problemas dificultan en gran medida sus aplicaciones prácticas, en particular, en la cuantificación SERS. El grafeno, el pionero de los materiales bidimensionales (2D), es un buen candidato como substrato para mejorar la señal Raman. Tal efecto se le denomina Dispersión Raman Mejorada en Grafeno (GERS, Graphene Enhanced Raman Scattering por sus siglas en inglés) [92–102]. Otra ventaja de usar el Grafeno como substrato SERS es que, posee una capacidad superior de adsorción de moléculas; puede apagar de manera efectiva la fotoluminiscencia de moléculas usadas como tintes y/o colorantes, además elimina drásticamente el fondo de fluorescencia [103] (Ver Figura 4.17). Sin embargo, no es un candidato ideal del todo, debido a su baja sección transversal Raman, la combinación de la absorción de luz con el láser incidente y la riqueza de las firmas de sus bandas Raman; pero puede ayudar a proteger a nanoestructuras metálicas de la oxidación y/o

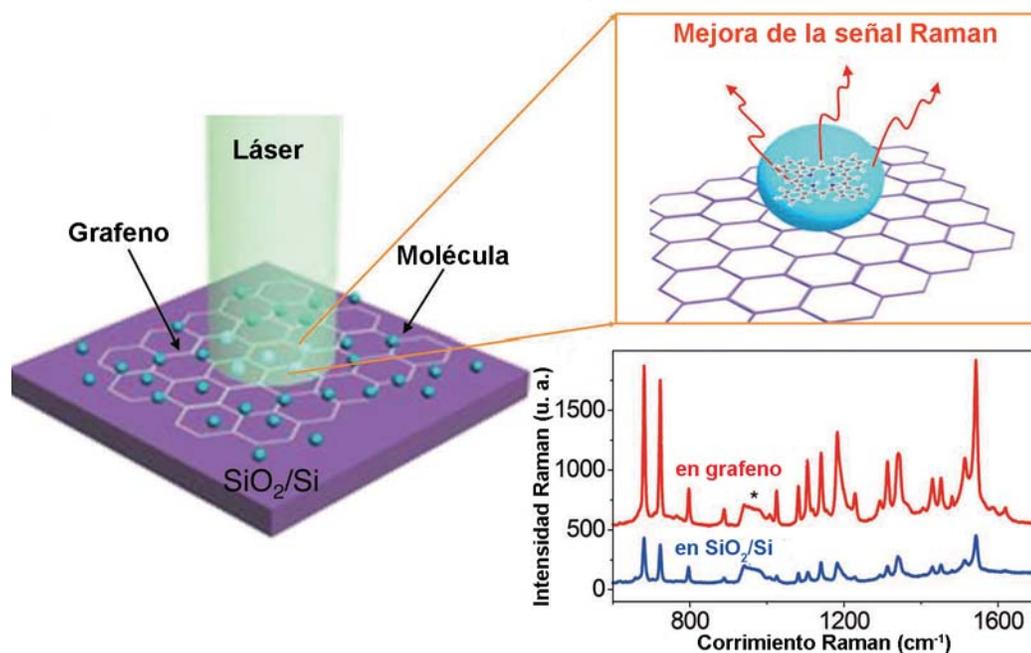


Figura 4.17 Diagrama esquemático del proceso de Dispersión Raman Mejorada en Grafeno (GERS). En él se muestran moléculas depositadas en grafeno que a su vez está en un sustrato de SiO_2/Si . Las señales Raman de las moléculas depositadas en SiO_2/Si y en Grafeno se muestran para su comparación, evidenciando la mejora de su señal cuando están depositadas en Grafeno (efecto GERS). Fuente: imagen editada de X. Ling, et al. (2010) [99].

corrosión, mejorando la uniformidad y estabilidad de la señal SERS.

Como se mencionó en la sección 4.2., los dos mecanismos ampliamente aceptados para mejorar la señal Raman son el mecanismo electromagnético (EM) y el mecanismo químico (CM). El EM es un efecto de largo alcance, ya que el campo electromagnético puede expandir varios nanómetros normales a la superficie, mientras que el CM es un efecto de corto alcance que requiere que la molécula esté en contacto con el sustrato, de modo que pueda ocurrir la transferencia de carga. El efecto GERS es atribuido al CM sin la contribución del EM. En el caso del CM, para obtener un mayor incremento en la señal Raman, existen tres principales factores que son determinantes: la energía de excitación del láser, el nivel de Fermi del Grafeno (mecanismo de transferencia de carga) y las propiedades de la molécula prueba.

(a) Energía de Excitación del Láser. Generalmente, la variación de la intensidad de Raman con la longitud de onda de excitación depende de varios factores, como el cambio de la sección transversal de la dispersión Raman y la autoabsorción de la molécula a la luz dispersada. En el primer caso, debido a que la absorción de la molécula es distinta en diferentes longitudes de onda, la intensidad de la luz incidente interactúa con los electrones de la molécula es diferente, lo que induce diferentes secciones transversales de dispersión Raman. En el segundo caso, la autoabsorción de la molécula a la luz dispersada disminuye la intensidad de la señal Raman en el detector.

Normalmente, de acuerdo con la regla de oro de Fermi, la intensidad de la dispersión Raman es proporcional a la probabilidad de las transiciones involucradas en el proceso Raman, y la probabilidad de transición será grande cuando la energía de excitación sea igual a la energía de transición electrónica, donde normalmente corresponde a un pico de absorción en la espectroscopía de absorción UV-visible.

(b) Transferencia de Carga (Nivel de Fermi en Grafeno). La transferencia de carga en el efecto GERS se atribuye a la transferencia de carga del estado base/fundamental. La transferencia de carga en este estado puede ocurrir fácilmente entre la energía de Fermi del Grafeno (E_F) y los niveles *HOMO* (Highest Occupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés) y *LUMO* (Lowest Unoccupied Molecular Orbital en inglés) de la molécula de prueba, ya que los electrones del orbital π en el grafeno son abundantes y

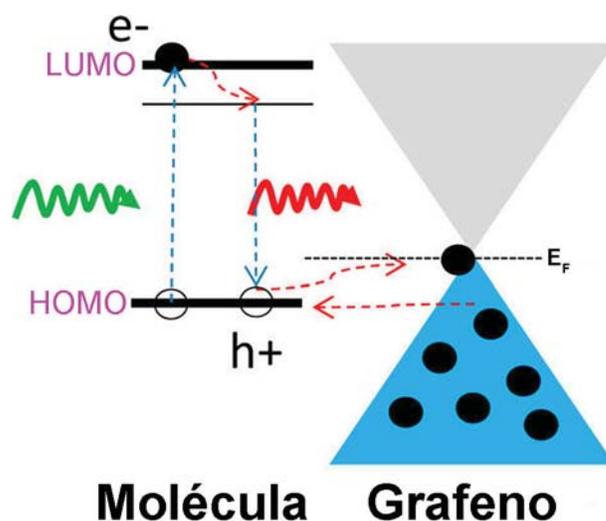


Figura 4.18 Diagrama esquemático del proceso de Dispersión Raman Mejorada en Grafeno (GERS). Fuente: imagen editada de X. Ling, et al. (2012) [98].

su banda de energía es continua. Este proceso de transferencia en un sistema GERS se muestra en la Figura 4.18. En él, los electrones en el grafeno pueden participar en el proceso de dispersión Raman de las moléculas y mejorar el proceso de acoplamiento electrón-fonón, que induce una mejora de las señales Raman. Para obtener más información acerca del tema, sírvase consultar la siguiente referencia: [104].

(c) Propiedades de las Moléculas Prueba. Otro aspecto importante involucrado en el efecto GERS es la interacción de la nube electrónica de una molécula de prueba con los electrones π del grafeno. Dicha interacción se ve directamente afectada por la orientación molecular respecto a la red cristalina del grafeno, reflejándose así en la mejora del efecto GERS (Ver Figura 4.19). Algo interesante es que las moléculas con simetría similar a la del grafeno presentan una mayor amplificación de la señal Raman; es por ello que los grupos aromáticos presentan un mejor acoplamiento con este tipo de sustrato 2D debido a la interacción molecular $\pi - \pi$.

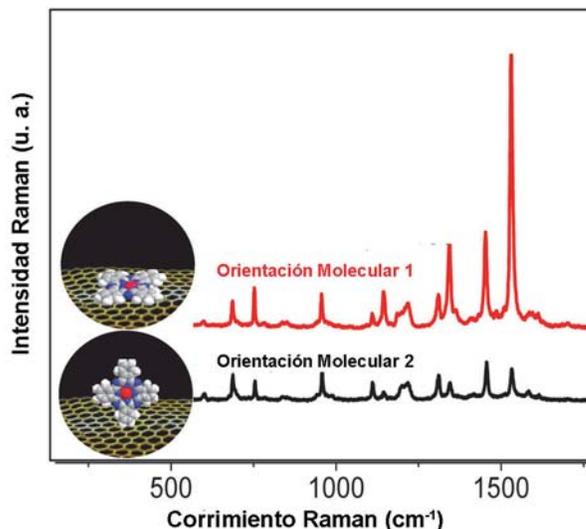


Figura 4.19 Comparación de espectros Raman de moléculas depositadas en Grafeno con diferentes orientaciones moleculares. Fuente: imagen editada de X. Ling, et al. (2012) [105].

5 Desarrollo experimental

En este capítulo se describe detalladamente la metodología usada para la fabricación de las diferentes nanoestructuras plasmónicas de Al: nanoconcavidades, nanodornos y nanoporos mediante Anodización Electroquímica de Al; síntesis de películas de carbono (Grafeno y Multicapas de Grafeno (MG)) mediante el método de Deposito Químico de Vapores (CVD, Chemical Vapor Deposition por sus siglas en inglés) para la formación de sistemas híbridos con ambos materiales.

También se describen los sistemas y procesos utilizados para llevar a cabo la caracterización óptica mediante Espectroscopía UV-Vis en modo Reflectancia Especular y Espectroscopía Raman.

5.1 Anodizado electroquímico de aluminio

El óxido de aluminio poroso se forma mediante la oxidación electroquímica (anodizado) usando electrolitos cuya naturaleza permite disolver ligeramente en sitios localizados el óxido continuo formado inicialmente sobre la superficie del metal.

La estructura del óxido de aluminio anódico poroso o Alúmina Anódica Porosa (AAP) consiste de un arreglo regular de celdas cada una de las cuales contiene un poro central que se extiende normal a la superficie del aluminio. La base de los poros está separada del aluminio por una capa de óxido de aluminio delgada y compacta tipo barrera como se observa en la Figura 5.1.

El mecanismo de formación de la AAP sobre la superficie de una placa de aluminio se puede describir como sigue: al inicio del proceso de anodizado se aplica una diferencia de potencial en una celda

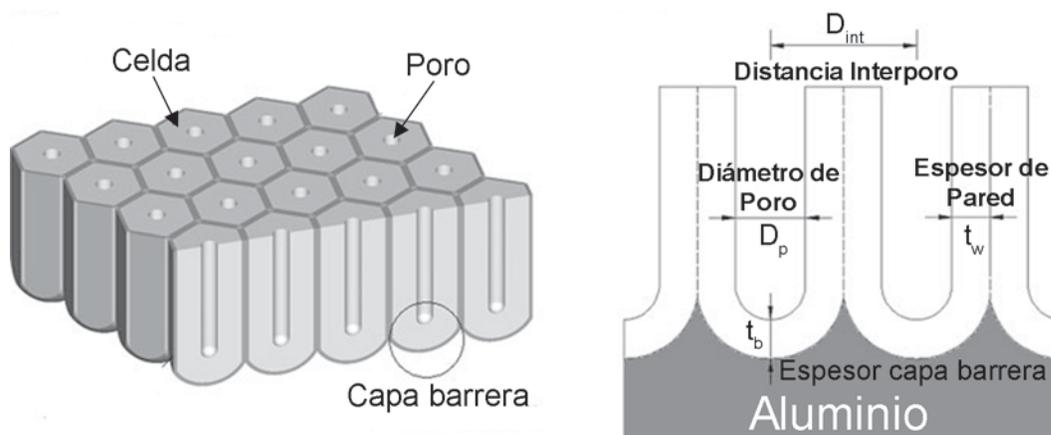


Figura 5.1 Diagramas esquemáticos de una película de Alúmina Anódica Porosa (izquierda) y una vista de su sección transversal (derecha) indicando todos los parámetros que la caracterizan. Fuente: imagen editada de D. Losic and A. Santos (2015) [106].

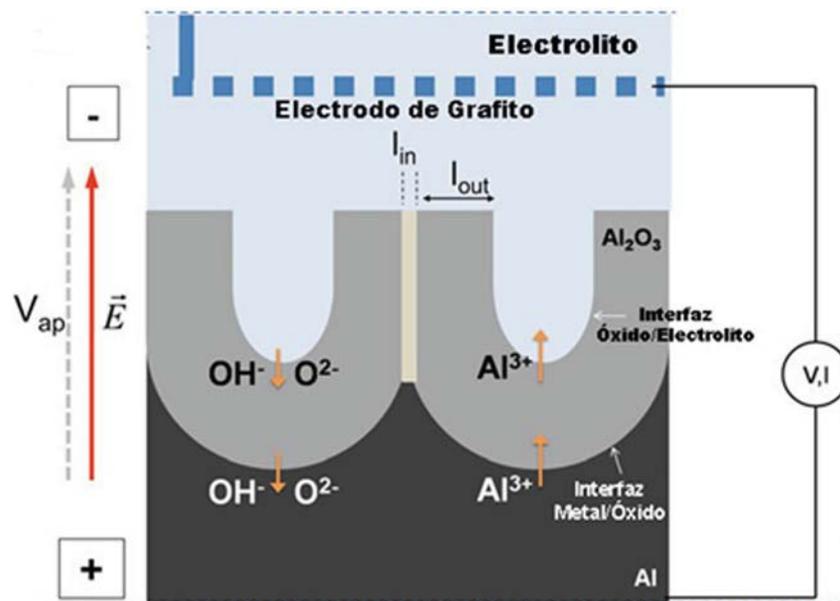


Figura 5.2 Diagrama esquemático representativo del proceso electroquímico para la formación AAP. Fuente: imagen editada de C. T. Sousas, et al. (2014) [107].

electroquímica que genera un campo eléctrico entre dos placas, una de las cuales es el aluminio y la otra puede ser grafito, platino, plomo o incluso el mismo aluminio. La distribución del campo eléctrico sobre la superficie de la placa de aluminio es uniforme a nivel macroscópico pero no lo es a nivel microscópico debido a las fronteras de grano, huecos, dislocaciones, defectos e impurezas que presenta el material.

Cuando se inicia el proceso de anodizado, la corriente encuentra poca resistencia sobre la superficie del aluminio hasta que se forma una capa barrera. Esta película alcanza un espesor máximo con irregularidades en su espesor. Luego de esto se inicia un proceso de disolución local que entra en competencia con un proceso de crecimiento asistido por el campo eléctrico.

En las zonas más delgadas de esta capa de AAP se inicia el crecimiento de los poros mediante un proceso local en sitios de nucleación en los que se lleva a cabo dos mecanismos simultáneos: uno de crecimiento de óxido asistido por el campo eléctrico en la base de los poros y otro de disolución del óxido en la interface que se encuentra en contacto con el electrolito (ver Figura 5.2). Ambos procesos son competitivos en la formación de los poros debido a las limitaciones impuestas por el voltaje aplicado y el tamaño del sustrato de aluminio, ya que solo cierta cantidad de corriente está disponible en cualquier momento durante el proceso de anodizado.

El diámetro de la celda y el diámetro del poro son todos directamente proporcionales al voltaje de formación. Sin embargo no solo los factores físicos anteriormente mencionados controlan las dimensiones de la celda, especialmente el diámetro de poro. Básicamente se ha encontrado que el diámetro de poro depende más de la naturaleza del electrolito.

Otro aspecto importante de la AAP es el arreglo hexagonal compacto de los poros. En la Figura 5.3 se muestra idealmente esta estructura que solo se consigue bajo algunas condiciones específicas de formación. La explicación para la formación de estructuras con distribuciones de alta simetría de poros se ha establecido sobre la base de observaciones experimentales de estructuras porosas bajo diferentes condiciones. El voltaje aplicado, el tipo y concentración del electrolito y la temperatura de anodizado afectan de manera sensible la distribución de los poros.

Para la realización del anodizado electroquímico de Al, se cortaron láminas de Al de alta pureza (Al_{AP}) (Sigma-Aldrich, 0.25 mm de espesor, 99.999 % de pureza) y baja pureza (Al_{BP}) (Distribuidora Rodin S. A. de C. V. México, 0.125 mm de espesor, con 1.88 % at. Si y 3.14 % Fe caracterizado por Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS por sus siglas en inglés) como se observa en la Figura 5.4) en

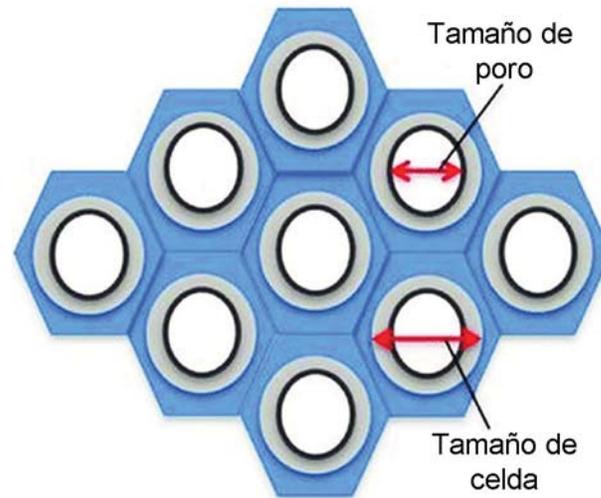


Figura 5.3 Diagrama esquemático de una película de AAP con arreglo hexagonal compacto. Fuente: imagen editada de G. E. J. Poinern, et al. (2011) [108].

placas de 2×1.5 cm.

El análisis EDS de las láminas de Al_{BP} fue realizado con un voltaje de aceleración de 10 keV. El contenido promedio de impurezas en este tipo de Al (en % at.) se muestra en la Figura 5.4, mostrando una composición en porcentaje atómico de: 94.98 % de Al, 1.88 % de Si y 3.14 % de Fe. Se eligió este tipo de Al porque es fácil de encontrar comercialmente en México y es usado comúnmente para la fabricación de obras artísticas mediante un proceso conocido como repujado.

Las placas fueron sometidas a un tratamiento estandarizado para su limpieza y acabado a espejo para garantizar la uniformidad en su la superficie antes de ser colocadas en la celda electroquímica. Las condiciones y secuencia del tratamiento previo al anodizado de las placas se describen a continuación:

Las láminas de Al fueron recocidas a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 6 h en una atmósfera de H_2 a presión ambiente para aumentar el tamaño de grano y liberar esfuerzos mecánicos presentes en ellas debido al proceso de laminado, para así obtener condiciones homogéneas para el crecimiento de poros en áreas grandes. Posteriormente, fueron limpiadas en una solución 0.25 M de carbonato de sodio (Na_2CO_3) a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 3 minutos para eliminar el óxido nativo y contaminantes orgánicos formados en su superficie durante el proceso de recocido. Se realizó una segunda limpieza usando una solución de ácido nítrico (HNO_3) al 35 % en peso durante 30 s.

Subsecuentemente, las placas fueron electropulidas en una celda electroquímica usando como contra

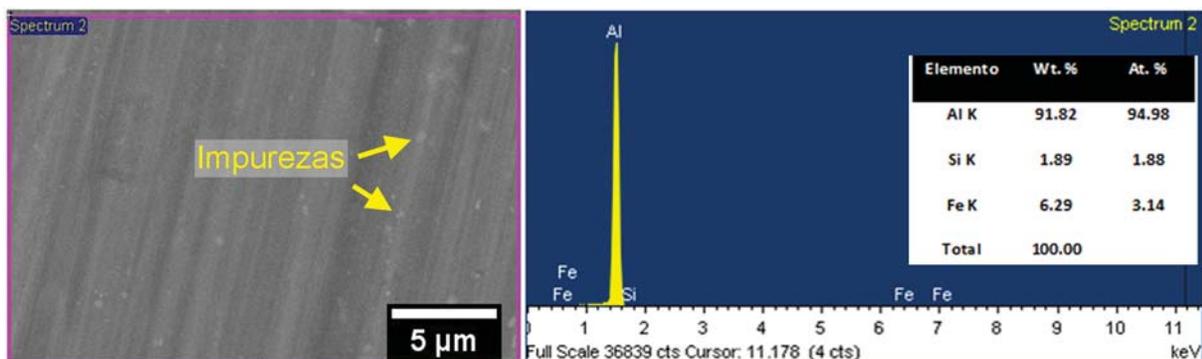


Figura 5.4 Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) de una lámina de Al de baja pureza (Al_{BP}) en donde evidencia impurezas en su superficie (izquierda) con su respectivo análisis EDS (derecha).

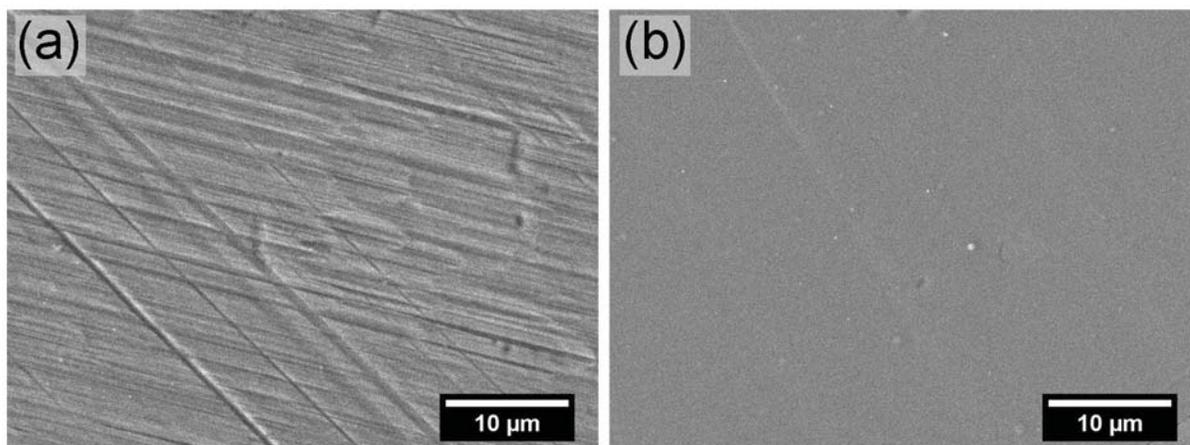


Figura 5.5 Micrografías SEM de la superficie de una placa (a) virgen (sin limpieza y sin electropulir) y (b) electropulida y limpia.

electrodo una placa de grafito y una mezcla de ácido perclórico (HClO_4) (70 % en peso) y etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) en una proporción 1:5 V/V, aplicando un voltaje constante de 18 V durante 2 minutos manteniendo una temperatura de 3 °C. Por último, las muestras fueron limpiadas secuencialmente con acetona ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), después con $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ y finalmente con agua desionizada mediante ultrasonificación durante 15 minutos para posteriormente dar inicio con el proceso de anodizado. La Figura 5.5 muestra micrografías SEM de la superficie de las placas antes y después de realizar el proceso de limpieza. En ella se puede apreciar la evidente homogeneidad/uniformidad de la superficie de las placas después del electropulido. Una vez terminado el proceso de anodizado, las muestras fueron limpiadas con agua desionizada mediante ultrasonificación durante 15 minutos para eliminar residuos de ácidos.

Para la anodización de las muestras, se utilizaron como electrolitos ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) y una mezcla de estos dos últimos a temperatura ambiente durante 20 h. El voltaje de anodización y el electrolito correspondiente se muestran en la Tabla 5.1. Se utilizó etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) (EG), ya que actúa como difusor de calor en la celda electroquímica ayudando a reducir efectos de descomposición en la muestra, es decir, "quemaduras" durante la reacción química del anodizado.

La celda electroquímica fue colocada en un baño térmico con agua a temperatura ambiente para

Tabla 5.1 Voltajes de anodizado y electrolitos utilizados para la fabricación de nanoestructuras mediante anodizado electroquímico de Al.

Voltaje (V)	Electrolito
40	100 ml de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (0.3 M)
100	100 ml de H_3PO_4 (0.1 M)
150	80 ml de H_3PO_4 (0.1 M) + 20 ml de EG
200	60 ml de H_3PO_4 (0.05 M) + 25 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1 M) + 40 ml de EG
250	80 ml de H_3PO_4 (0.01 M) + 20 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1 M)
300	20 ml de H_3PO_4 (0.01 M) + 80 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1 M)
350	20 ml de H_3PO_4 (0.01 M) + 40 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1 M) + 50 ml de EG
400	15 ml de H_3PO_4 (0.01 M) + 40 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1 M) + 50 ml de EG
450	10 ml de H_3PO_4 (0.01 M) + 40 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (1 M) + 50 ml de EG
500	3 ml de H_3PO_4 (0.01 M) + 45 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (0.5 M) + 45 ml de EG
550	1 ml de H_3PO_4 (0.01 M) + 50 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (0.1 M) + 50 ml de EG
600	50 ml de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (0.1 M) + 50 ml de EG

mantenerla durante todo el proceso (Ver Figura 5.6). Una placa de grafito fue utilizada como contra electrodo, y la distancia entre ambos electros se mantuvo a 1 cm de distancia. Las soluciones fueron agitadas continuamente para homogeneizar tanto el electrolito como su temperatura. Se utilizó una fuente de poder DC ajustable con un rango de voltaje de 0–600 V y un rango de corriente de 0–0.5 A (BK

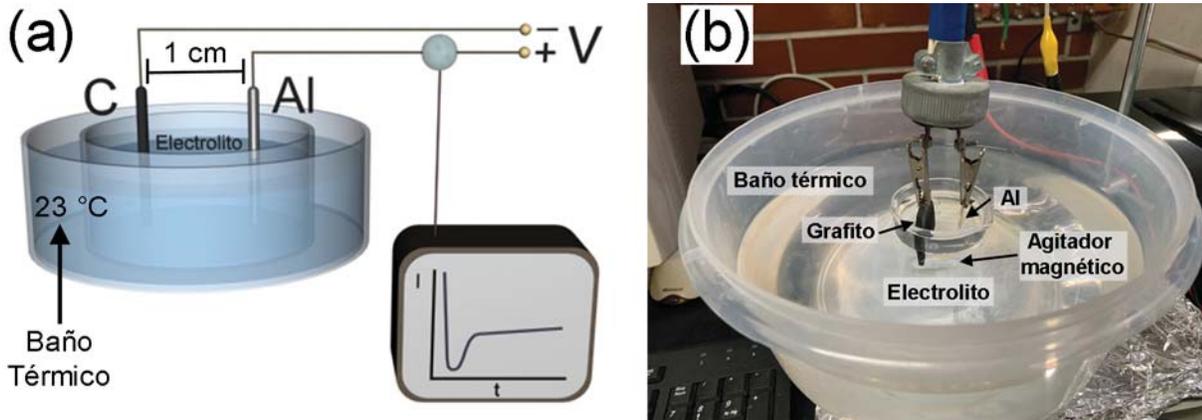


Figura 5.6 (a) Diagrama esquemático y (b) arreglo experimental de la celda electroquímica en donde se lleva a cabo el proceso de anodizado.

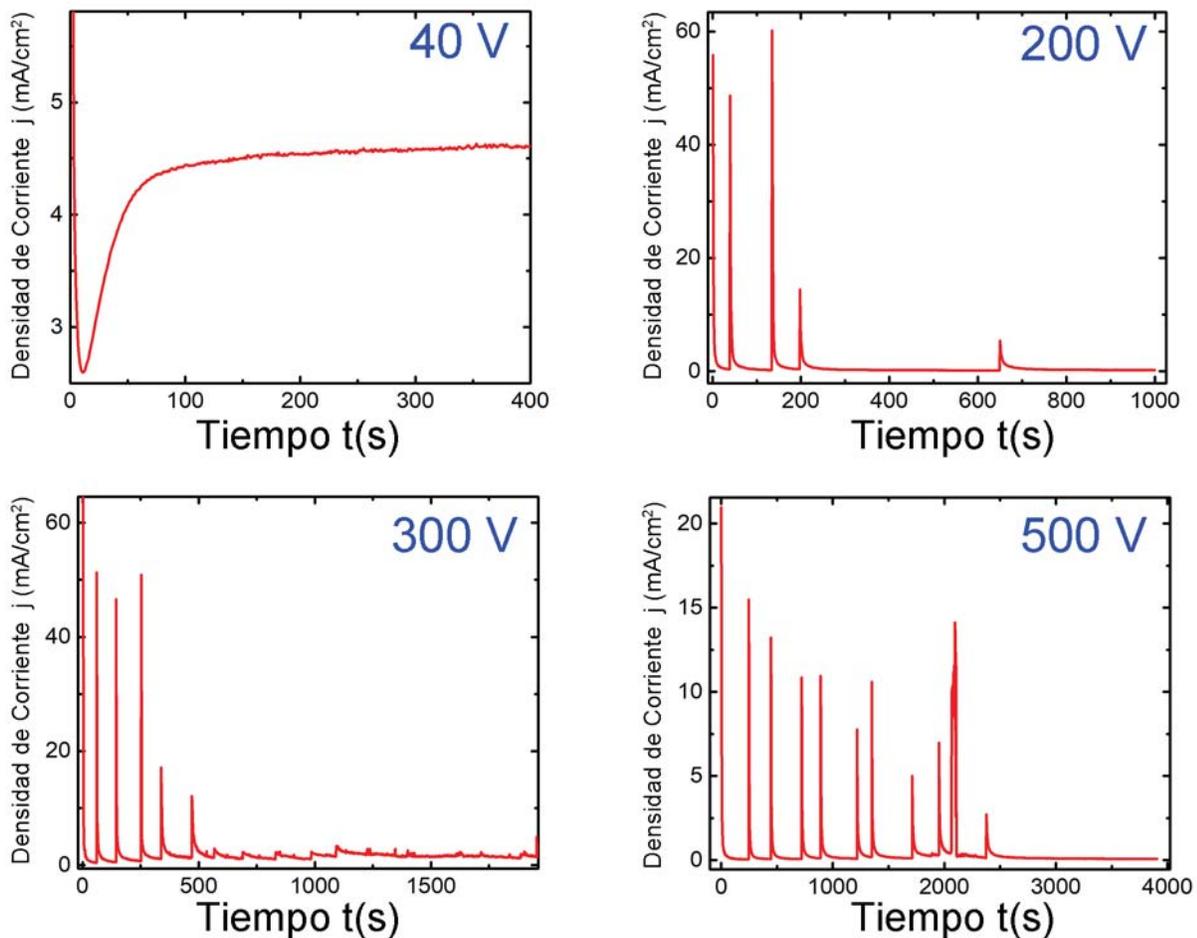


Figura 5.7 Curvas de densidad de corriente en función del tiempo obtenidas durante un proceso típico de anodizado. El valor del voltaje mostrado fue el usado durante el proceso de anodizado.

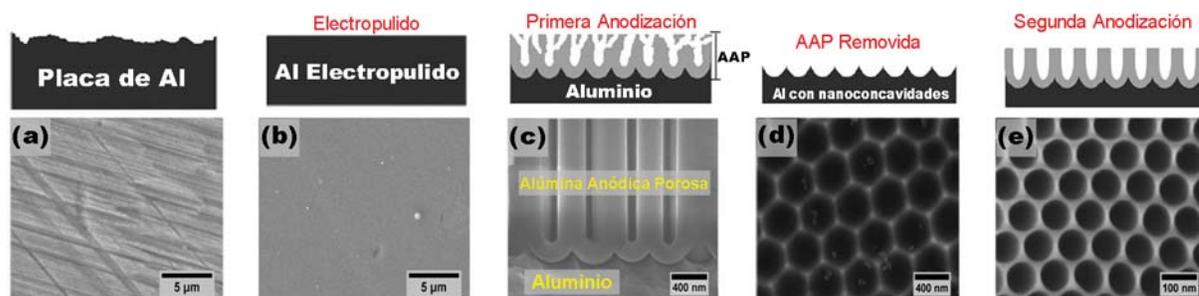


Figura 5.8 Etapas de un proceso típico de anodizado de dos pasos. Las imágenes superiores muestran una representación esquemática del procedimiento experimental para la síntesis de películas de AAP, mientras que las imágenes inferiores son micrografía SEM del material real obtenido. (a) Superficie de la lámina de Al después de la limpieza y pre-tratamientos. (b) Superficie de la lámina de Al después del pulido electroquímico. (c) Película de AAP después de una primera anodización. (d) Superficie de la lámina de Al después de eliminar selectivamente la película de AAP evidenciando matrices nanocóncavas que sirven como puntos de nucleación para la síntesis de una nueva película de AAP con poros ordenados. (e) Película de AAP después de un segundo anodizado (anodizado de dos pasos).

PRECISION modelo 9185B). Para ajustar el voltaje de anodizado, se inicio aplicando voltajes bajos tales que no rebasaran el límite de corriente eléctrica soportada por la fuente. Éstos fueron aumentados gradualmente por pasos hasta llegar al voltaje final de anodización, teniendo especial precaución para que la corriente se mantuviera constante en todo momento. En la Figura 5.7, se muestran curvas típicas de la densidad de corriente (j) en función del tiempo (t) durante un proceso de anodizado al aplicar cierta diferencia de potencial (Voltaje). En dichas gráficas se observa que la densidad de corriente adquiere un valor constante durante todo el proceso de anodizado, garantizando así la estabilidad del proceso.

Una vez terminado el proceso, las muestras fueron limpiadas con agua desionizada mediante ultrasonificación por 15 minutos para eliminar residuos de ácido. La película formada a partir del proceso anteriormente descrito es un tipo de óxido poroso, conocido como Alúmina Anódica Porosa (AAP) (Ver Figura 5.1).

Aunque los parámetros elegidos para el anodizado aseguran un crecimiento regular de los poros en la película de AAP, sobre todo para tiempos de crecimiento prolongados, siempre es necesario realizar el proceso llamado anodizado de dos pasos para mejorar el ordenamiento desde las primeras etapas de crecimiento de la película. Para lograrlo, después del primer anodizado, las muestras fueron sumergidas en una mezcla de H_3PO_4 (6% en peso) y trióxido de cromo (CrO_3) (1.8% en peso) a $60^\circ C$ durante 12 h para disolver selectivamente la película de AAP. Con este procedimiento se crean marcas en la superficie restante de las placas de Al, que corresponden a la forma negativa de la parte inferior de la AAP a las que se les denominó "nanoconcavidades" (Ver Figura 5.8 (d)). Estas sirven como zonas de nucleación para el crecimiento de una nueva película de AAP mediante un segundo anodizado. Éste se realizó bajo las mismas condiciones que el primero. La Figura 5.8 esquematiza todas las etapas del método de anodización de dos pasos.

Finalmente, una vez formada la película de AAP mediante un segundo anodizado, el diámetro de los poros quedó definido por las condiciones del anodizado (voltaje de trabajo, temperatura, concentración y tipo de electrolito). Sin embargo, este fue modificado mediante un ataque químico en una solución de 0.5 M de H_3PO_4 a $45^\circ C$, denominado ensanchamiento de poro. Dependiendo de la naturaleza de la AAP se varió el tiempo de ataque. En nuestro caso se requirieron entre 30-60 minutos. Este proceso disolvió la pared de los poros de forma preferencial, haciendo que el diámetro de los mismos aumentara y se definiera al eliminar material de la pared del poro de forma radial (Ver Figura 5.8 (e)).

Otro tipo de nanoestructuras obtenidas a partir de la AAP (además de las nanoconcavidades y nanoporos) denominadas "nanodomos" (parte inferior de la AAP correspondiente a la capa barrera), fueron sintetizadas

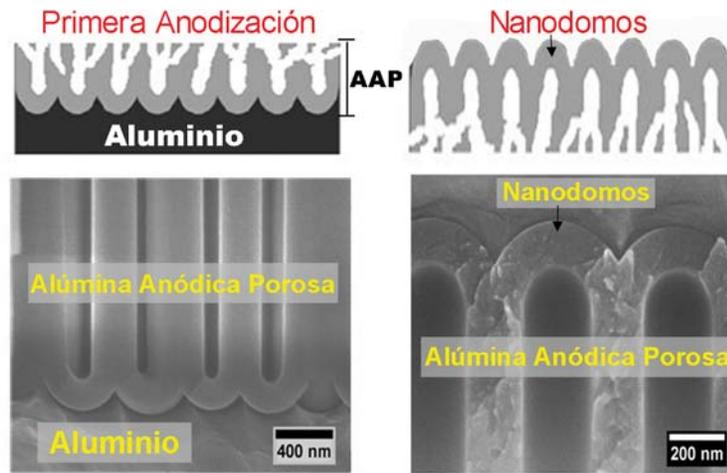


Figura 5.9 Diagrama esquemático del proceso experimental para la obtención de nanodomos. AAP con (izquierda) y sin (derecha) Al con sus respectivas micrografías SEM.

utilizando una variante del anodizado de dos pasos (Ver Figura 5.9). Para ello, después del primer anodizado (Ver Figura 5.8 (c)), se tiene que eliminar el Al adherido de las muestras. Como la disposición experimental de la celda electroquímica permite anodizar ambas caras de la placa de Al, para eliminar el sustrato metálico, primero se disuelve la película de AAP de la cara opuesta a la de interés empleando una solución de 2.5 M de hidróxido de sodio (NaOH) a temperatura ambiente. Una vez expuesto el Al, se conectó como electrodo dentro de una celda electroquímica con una solución de ácido clorhídrico (HCl) al 20 % en peso. Como contraelectrodo se utilizó una placa de grafito y se aplicó una diferencia de potencial entre 1 y 5 V a temperatura ambiente. La diferencia de potencial aplicado durante el proceso aceleró la reacción del HCl disolviendo el Al sin atacar la película de AAP. Por último, el Al residual restante en las películas de AAP fue eliminado totalmente mediante un ataque químico usando como solución HCl al 20 % en peso y cloruro de cobre (CuCl_2) 0.5 M a temperatura ambiente.

Finalmente, las AAP con nanoporos y nanodomos sirvieron como sustratos en los que se depositaron películas de Al de alta pureza (mismo Al utilizado para el proceso de anodización) de ~ 50 nm de espesor mediante evaporación térmica, usando presiones de trabajo de 5×10^{-6} torr (Ver Figura 5.10 (a) y (b)).

Por otro lado, la AAP al ser un sustrato útil para la fabricación de diversas estructuras como se

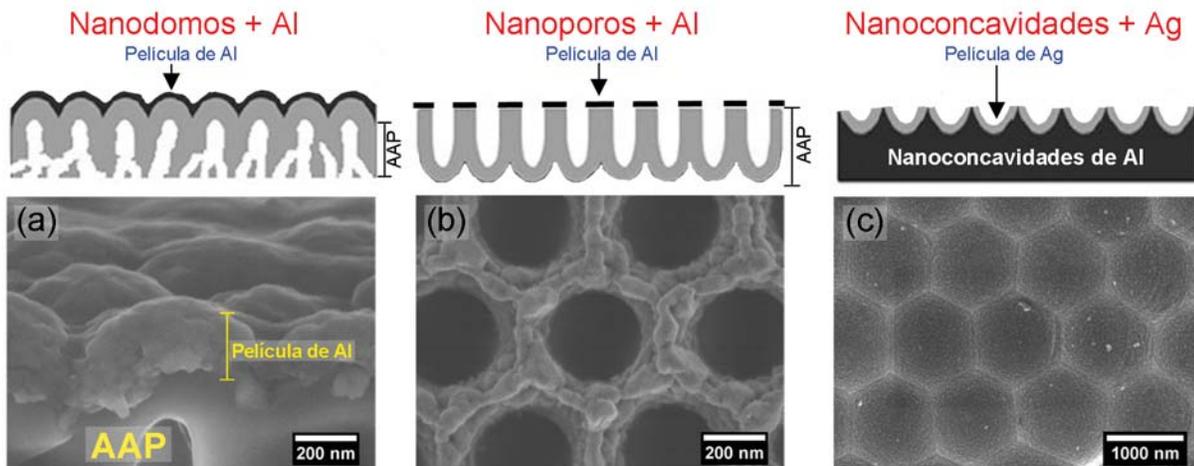


Figura 5.10 Diagramas esquemáticos de (a) nanodomos, (b) nanoporos y (c) nanoconcavidades con películas de Al y Ag de ~ 50 nm depositadas por evaporación térmica con sus respectivas micrografías SEM.

ha mencionado anteriormente, se ha propuesto que su versatilidad no es exclusiva para la creación de nanoestructuras a base de Al, sino que puede extenderse usando otros metales como la Ag, Au, Cu, etcétera. Usando este hecho, se depositaron películas de Ag (Electronic Space Products International, 99.9% de pureza) de ~ 50 nm de espesor por evaporación térmica sobre las matrices nanocóncavas de Al (Figura 5.10 (c)).

5.2 Síntesis de películas de carbono por depósito químico de vapores (CVD)

Para la síntesis de las películas de carbono se siguió el mismo procedimiento reportado en [109], utilizando el método de Depósito Químico de Vapores (CVD, Chemical Vapor Deposition por sus siglas en inglés). Como gases precursores se usaron metano (CH_4) e hidrógeno (H_2) a presión atmosférica, ambos con una pureza del 99.99%; y como sustrato catalizador se usaron laminillas de Cu de 1×1 cm (Distribuidora Rodin S. A. de C. V. México, 0.1 mm de espesor), que al igual que el Al_{BP} , son comúnmente utilizadas para realizar trabajos artísticos.

Las laminillas de Cu fueron introducidas en un tubo de cuarzo de 2.5 pulgadas de diámetro, al cual se le inyectó un flujo de H_2 de 164 sccm (standar cubic centimeter per minute por sus siglas en inglés) durante 5 minutos para purgar el aire que quedó dentro del sistema y así mantener una atmosfera de H_2 a presión ambiental.

Una vez transcurridos los 5 minutos, el flujo de H_2 fue disminuido a 70 sccm y el horno del sistema fue calentado a 1000°C . Estas condiciones se mantuvieron durante una hora y media para recocer las laminillas. Este proceso permite limpiar la superficie removiendo el óxido nativo del Cu, así como aumentar el tamaño de grano de las laminillas para obtener muestras de mejor calidad estructural. Después de este tiempo, el flujo de H_2 fue aumentado a 138 sccm y otro flujo de CH_4 (11 sccm) fue inyectado durante 30 minutos. Finalmente, el flujo de CH_4 fue cortado y el horno fue enfriado hasta alcanzar la temperatura ambiente manteniendo la atmósfera de H_2 (70 sccm). El equipo experimental utilizado para la síntesis de las películas de carbono se muestra en la Figura 5.11.

Con estas condiciones, se obtuvieron películas de carbono compuestas por una mezcla de grafeno y pocas de grafeno (de aproximadamente entre dos a cinco capas), que fueron denominadas como Multigrafeno (MG) (ver Figura 5.12 (a)). Para obtenerlo, la lámina de cobre fue disuelta en una solución de nitrato férrico ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) y el material restante, en este caso el MG, fue limpiado con agua desionizada como se muestra en la Figura 5.12 (b).

Cabe mencionar que las películas de carbono presentan defectos debido al método de síntesis, es decir, defectos en los límites del grano presentes en las láminas de Cu y en los puntos de nucleación en los

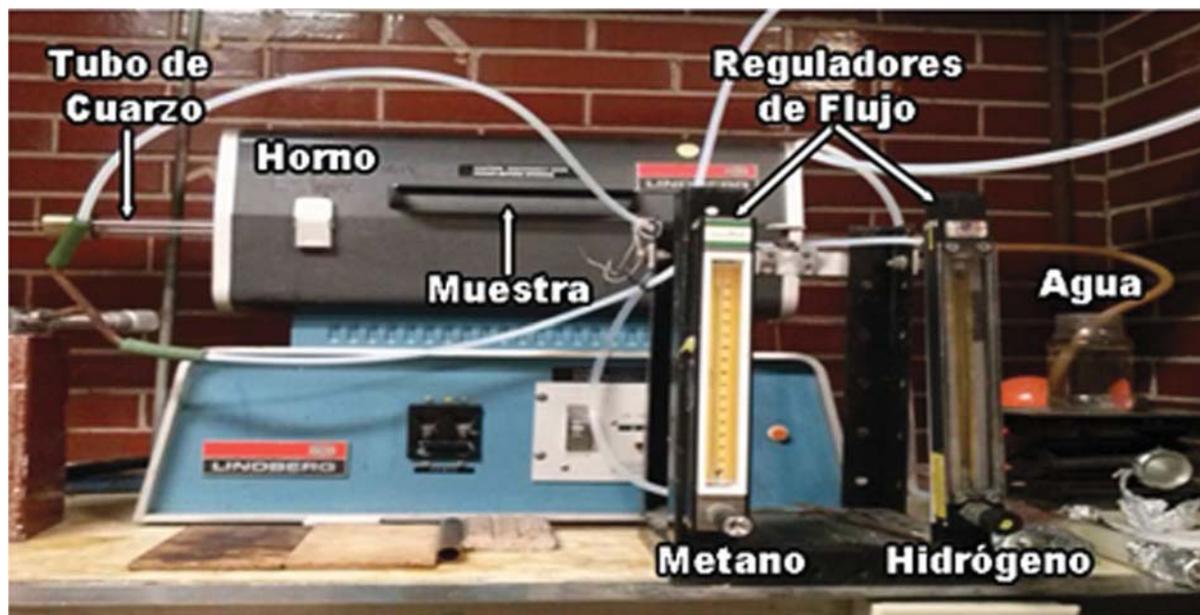


Figura 5.11 Diseño experimental CVD utilizado para la fabricación de películas de carbono. Se usó hidrógeno durante el proceso de calentamiento y recocido de las láminas de Cu. El recipiente de agua se empleó para mantener una presión ambiente en el interior del sistema y evitar entrada de aire.

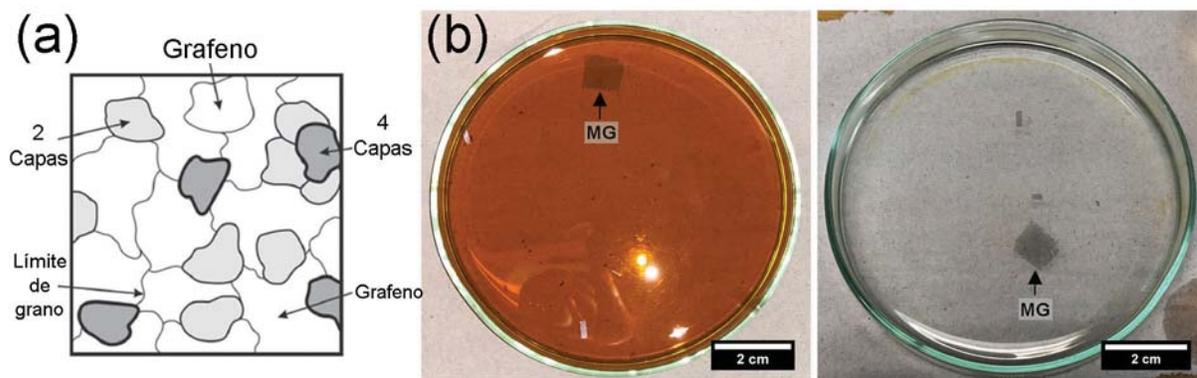


Figura 5.12 (a) Representación esquemática de una película carbonácea formada por mezcla de grafeno y pocas capas de grafeno (de aproximadamente entre dos a cinco capas) denominada como Multigrafeno (MG). (b) Proceso de eliminación de Cu y limpieza de MG. MG después de disolver el Cu en una solución de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (izquierda) y MG limpio en agua desionizada (derecha).

cuales se formaron.

5.2.1 Depósito de películas de carbono sobre nanoestructuras de Al

Una vez obtenidas las muestras de MG limpias, éstas fueron transferidas directamente sobre substratos usados como referencias (SiO_2/Si y Al_{AP} electropulido, ver Figura 5.13 (a)) y sobre las nanoestructuras de Al (nanoconcavidades y nanodomos, ver Figura 5.13 (b) y (c)). Posteriormente fueron caracterizadas por medio de espectroscopía UV-Vis y espectroscopía Raman para determinar el número de capas de grafeno presentes en ellas.

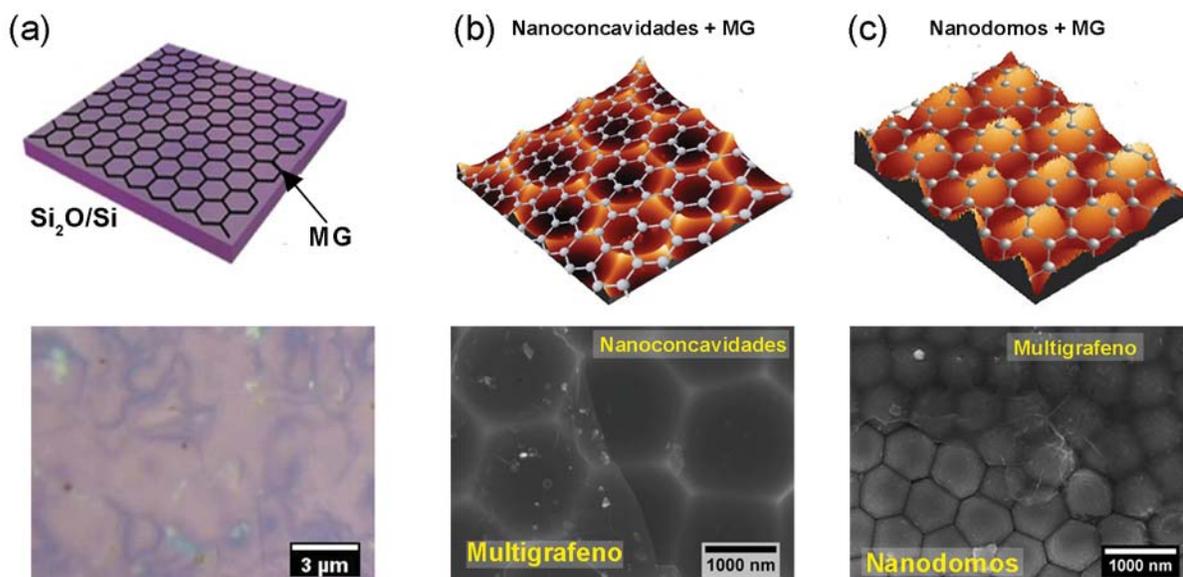


Figura 5.13 (a) Substrato formado por MG sobre SiO_2 (~306 nm de espesor)/Si usado como referencia. Sistemas híbridos formados por MG sobre (b) nanoconcavidades y (c) nanodomos con sus respectivas micrografías SEM.

5.3 Caracterización morfológica y óptica de nanoestructuras plasmónicas

La morfología de las nanoestructuras plasmónicas: nanoconcavidades, nanodomas y nanoporos, se evidenció utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (SEM, Scattering Electron Microscopy por sus siglas en inglés) JEOL 7600F equipado con un espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS, Energy Dispersive Spectrometer por sus siglas en inglés). Sus características estructurales y parámetros geométricos se evaluaron directamente a partir de las micrografías SEM utilizando el software WSxM e Image J.

La respuesta plasmónica de las diferentes nanoestructuras con y sin MG fue investigada mediante

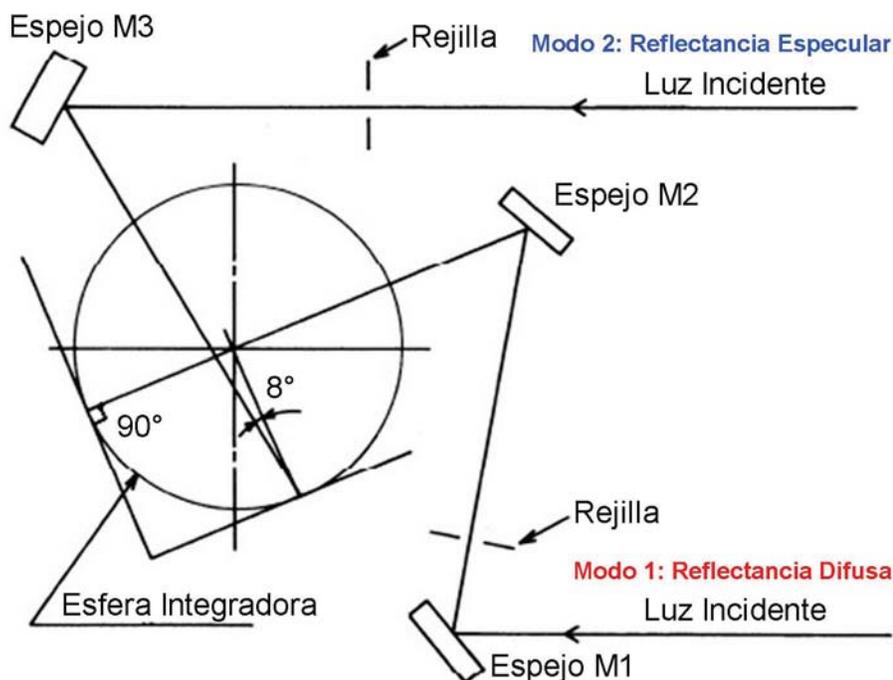


Figura 5.14 Diagrama esquemático del sistema óptico del espectrofotómetro UV-vis (UV-2600 Shimadzu Corporation) utilizado para evaluar las propiedades ópticas de todas las nanoestructuras.

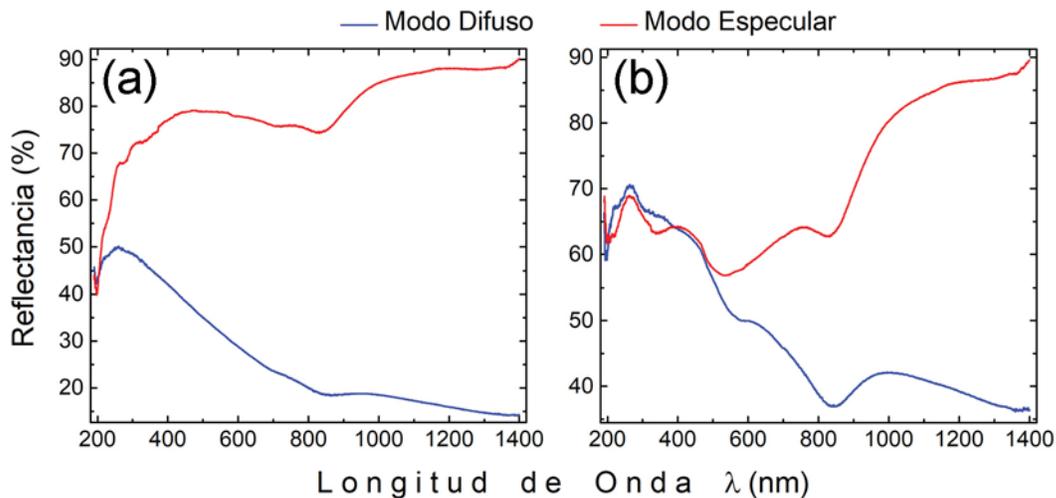


Figura 5.15 Espectros de reflectancia difusa y especular de (a) una placa de Al electropulida y (b) matrices nanocóncavas de Al, ambas de alta pureza.

reflectancia especular utilizando un espectrofotómetro UV-vis (UV-2600 Shimadzu Corporation). Las mediciones fueron hechas a un ángulo de 4° con respecto a la normal y los espectros fueron recolectados por medio de una esfera integradora en el rango de longitud de onda de 190-1400 nm. La Figura 5.14 muestra un diagrama esquemático del sistema óptico de este instrumento. Para fines de comparación, también se midieron láminas de Al electropulido y la películas de Al obtenidas por evaporación térmica.

Es importante mencionar que el modo reflectancia especular fue elegido para el estudio de la respuesta plasmónica de todas las nanoestructuras, ya que también se realizaron mediciones de sustratos utilizados como referencias (Al electropulido y películas de Al depositadas por evaporación térmica), los cuales sirvieron a modo de comparación y con lo reportado en la literatura. La Figura 5.15 muestra ejemplos de espectros de reflectancia difusa y especular de sustratos usados como referencia y de matrices nanocóncavas de Al de alta pureza para su comparación.

Otra técnica utilizada para el estudio de las propiedades plasmónicas de las nanoestructuras fue mediante espectroscopía Raman. Para ello, se utilizó un espectrómetro Nicolet Almega XR y un Microscopio Confocal Raman AFM Alpha 300AR-WITec, ambos con una longitud de onda de excitación de 532 nm y potencias de entre 0.784-3.85 mW, con objetivos de 10X y 100X.

La Figura 5.16 (b)-(d) presenta los espectros Raman de la banda 2D del MG con defectos depositado en diferentes sustratos: (b) SiO_2 (~ 306 nm)/Si, (c) nanoconcavidades y (d) nanodomos con sus respectivos

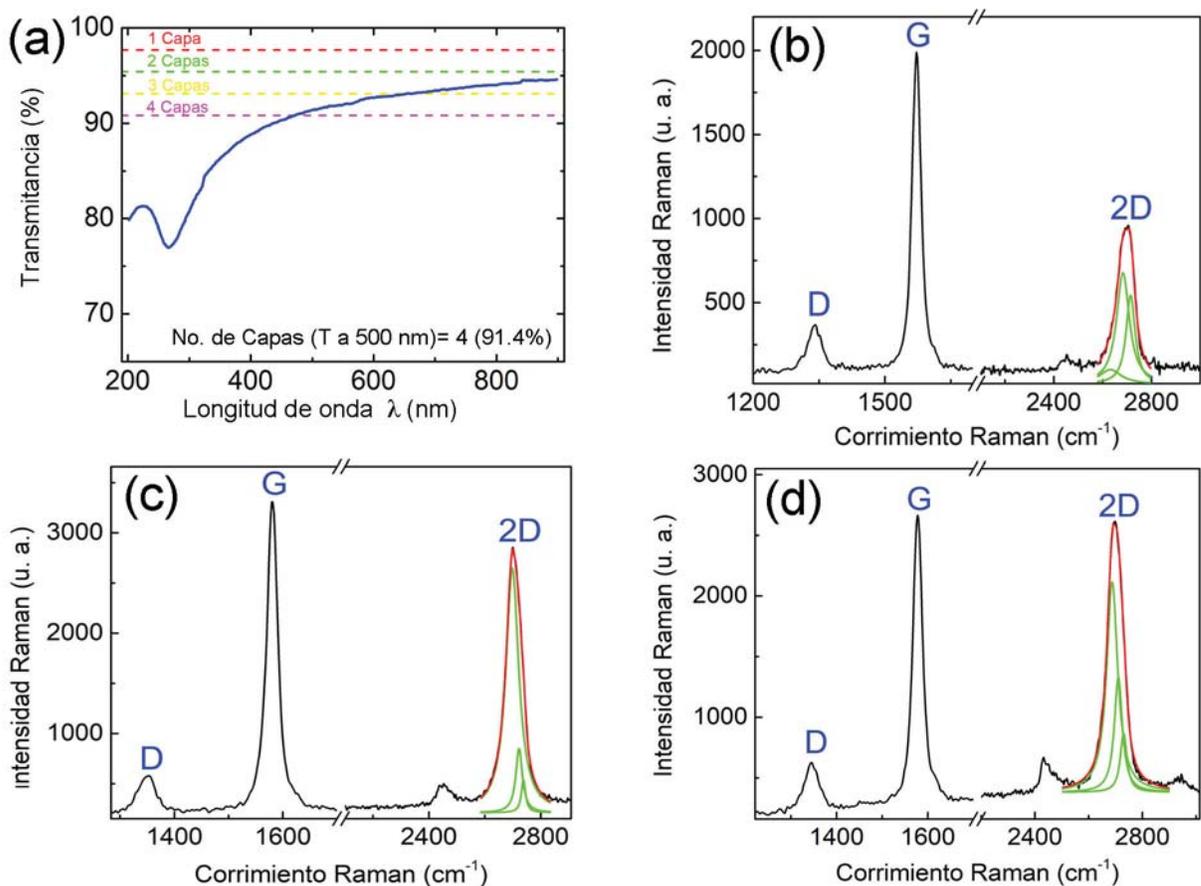


Figura 5.16 (a) Espectro UV-Vis de MG sobre un sustrato de cuarzo. En él se muestra la transmitancia a 500 nm, correspondiente a 4 capas aproximadamente. Espectros Raman de MG con defectos depositado en diferentes sustratos: (b) SiO_2 (~ 306 nm)/Si, (c) nanoconcavidades y (d) nanodomos con sus respectivos ajustes de Lorentzianas en la banda 2D. Todas las mediciones se hicieron con el espectrómetro Nicolet Almega XR, objetivo de 10X (tamaño de spot $\sim 5 \mu\text{m}$) y 0.784 mW de potencia láser.

ajustes de Lorentzianas. De acuerdo con el análisis descrito en la sección 4.4, en todos los casos se obtuvieron áreas de 4 capas de grafeno en promedio, recordando que debido al método de síntesis de las películas de carbono, éstas están formadas por una mezcla de zonas de grafeno y MG (ver Figura 5.12 (a)). Por otro lado, este resultado coincide con el obtenido mediante espectroscopía UV-Vis (Ver Figura 5.16 (a)), al utilizar la regla de absorción para el grafeno teniendo en cuenta que éste absorbe el 2.3 % de la luz que se le incide de forma normal, obteniendo así que el número de capas es $8.6\%/2.3\% = 3.7 \approx 4$.

Por último, para las pruebas SERS-GERS, se usó como molécula de prueba Cloruro de Rodamina 6G (R6G) (Sigma-Aldrich, Dye content $\sim 95\%$) en solución a diferentes concentraciones de 10^{-3} – 10^{-6} M, usando como disolvente agua desionizada. Los sustratos fueron sumergidos en la solución de R6G durante aproximadamente 18 h para asegurar adsorción de las moléculas. Las muestras fueron sacadas de las soluciones y se dejaron secar para posteriormente realizar las mediciones Raman. La Figura 5.17 esquematiza dicho proceso.



Figura 5.17 Ilustración esquemática del proceso experimental para estudiar el efecto SERS y GERS en diferentes sustratos: nanoconcavidades y nanodomo de Al, así como en sustratos usados como referencias.

6 Análisis y Discusión de Resultados

Este capítulo describe un amplio análisis, así como una discusión detallada de los resultados obtenidos del estudio de la respuesta plasmónica de sistemas híbridos de Al y multicapas de grafeno.

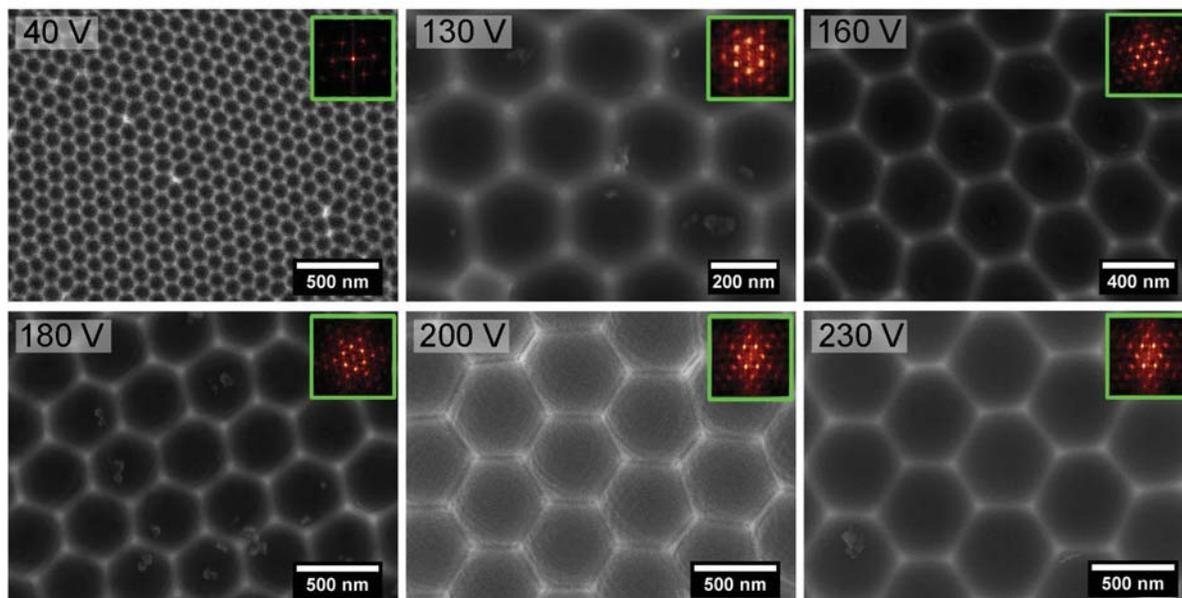
6.1 Caracterización morfológica de nanoestructuras Plasmónicas

6.1.1 Substratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades de Al de alta y baja pureza

La Figura 6.1 y la Figura 6.2 muestran las micrografías SEM representativas de la vista superior de las nanoconcavidades formadas en la superficie del Al sintetizadas con Al_{AP} y Al_{BP} con voltajes de anodización crecientes en el rango de 40 a 600 V, respectivamente. Estas nanoestructuras aparecen después del proceso de anodizado y la eliminación completa de la AAP resultante, que son una réplica exacta de la morfología de la parte inferior de ésta (capa barrera).

La Figura 6.1 muestra un arreglo hexagonal de nanoconcavidades fabricadas con Al_{AP} con una estructura más regular (estructura similar a panal de abeja) en comparación con el caso de las muestras fabricadas con Al_{BP} (Figura 6.2).

Los parámetros geométricos tales como diámetro de nanoconcavidad (D_p) y distancia interconcavidad (D_c) de estas nanoestructuras fueron estimadas a partir de las micrografías SEM para cada muestra utilizando el software Image J. La distribución de los valores D_p promedio basados en un análisis



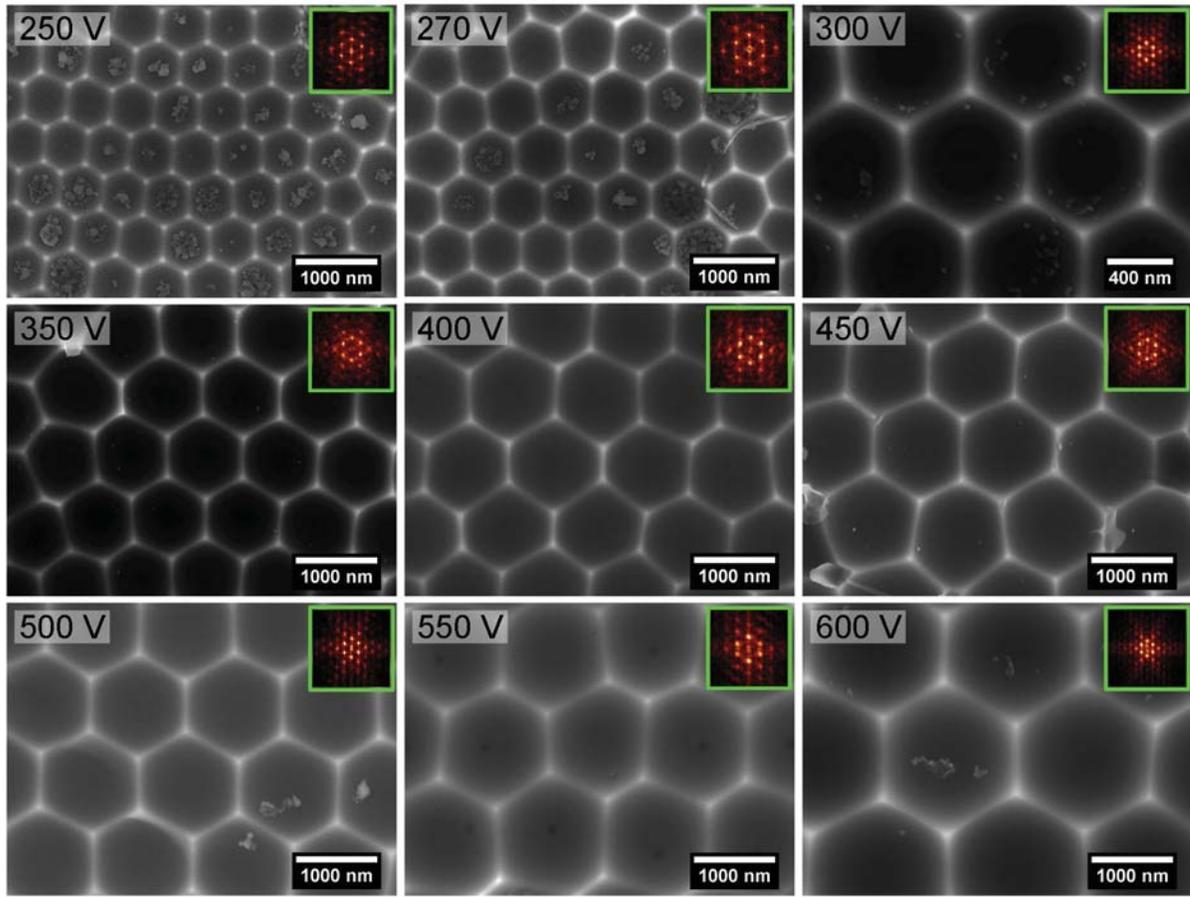
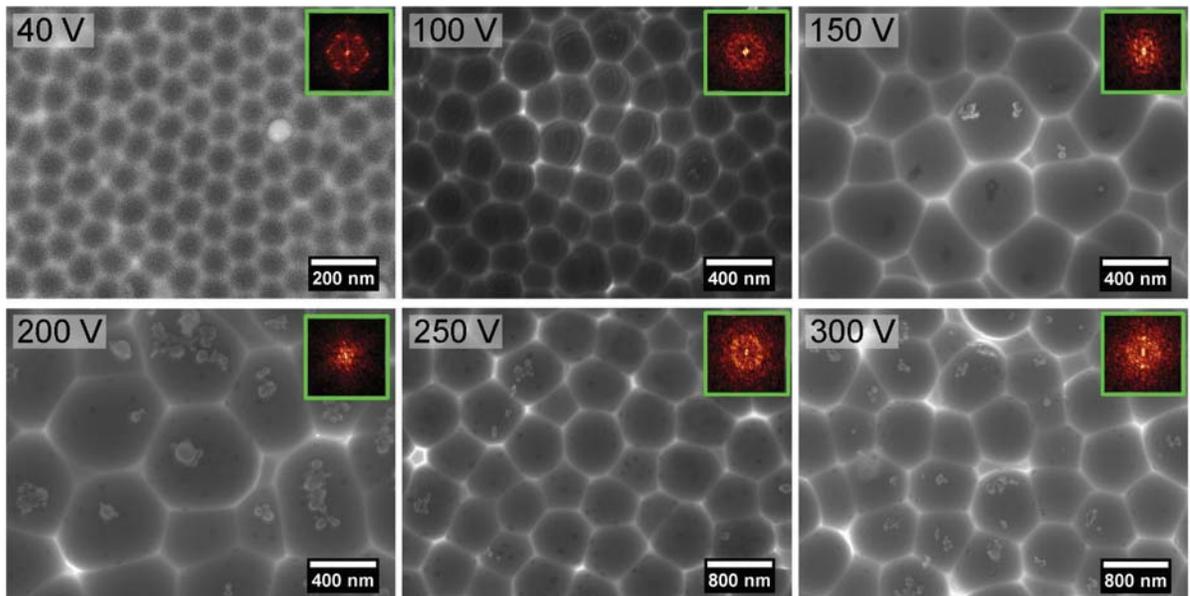


Figura 6.1 Micrografías SEM de la superficie del Al nanoestructurado de Alta Pureza (Al_{AP}) evidenciando nanoconcavidades posterior a la disolución selectiva de la AAP con sus respectivas imágenes FFT (imágenes insertadas en la parte superior derecha). El valor del voltaje mostrado fue el utilizado durante el proceso de anodizado.



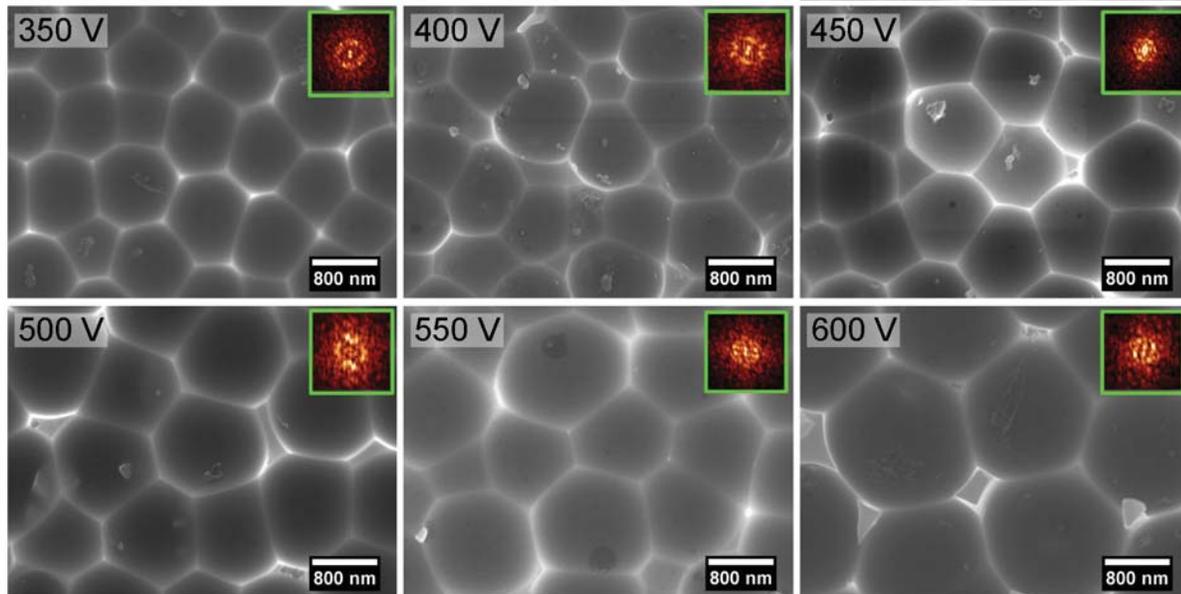


Figura 6.2 Micrografías SEM de la superficie del Al nanoestructurado de Baja Pureza (Al_{BP}) evidenciando nanoconcavidades posterior a la disolución selectiva de la AAP con sus respectivas imágenes FFT (imágenes insertadas en la parte superior derecha). El valor del voltaje mostrado fue el utilizado durante el proceso de anodizado.

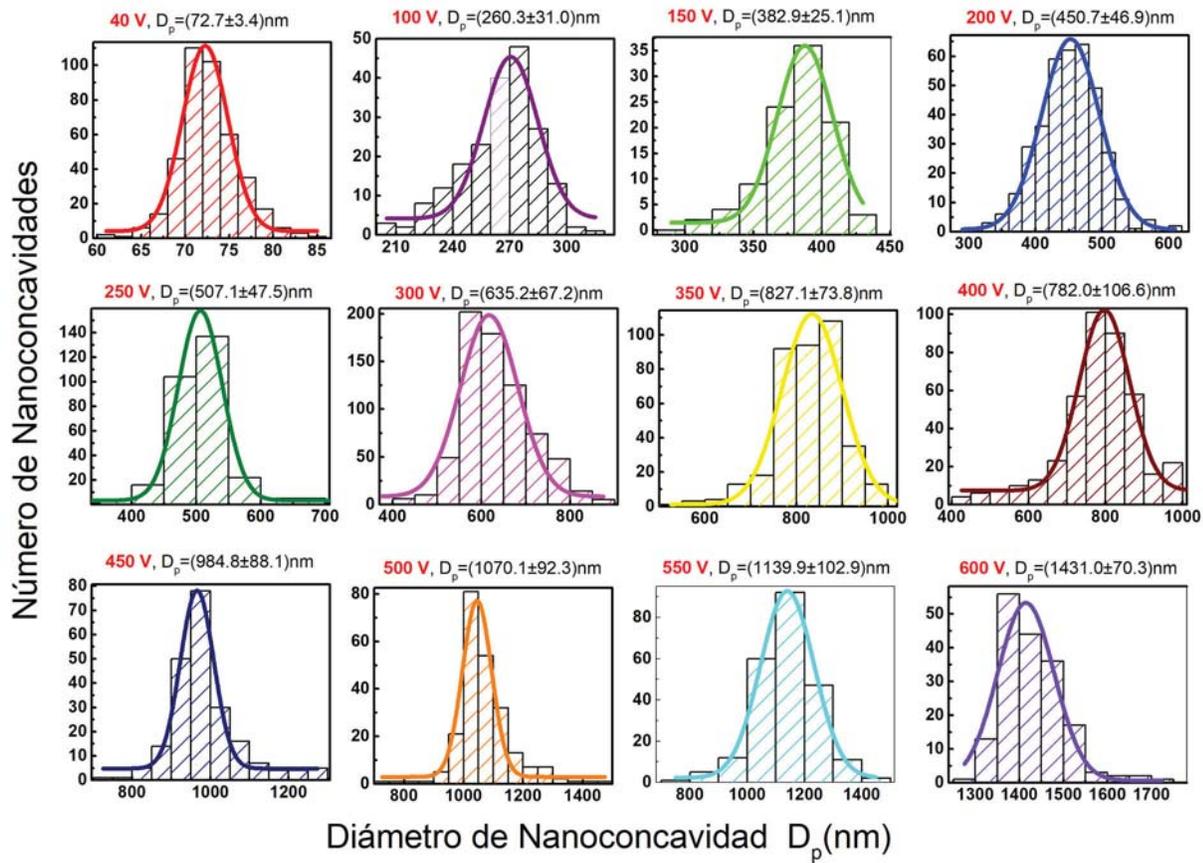


Figura 6.3 Distribución estadística del diámetro de nanoconcavidad (D_p) en placas de Al de Alta Pureza (Al_{AP}).

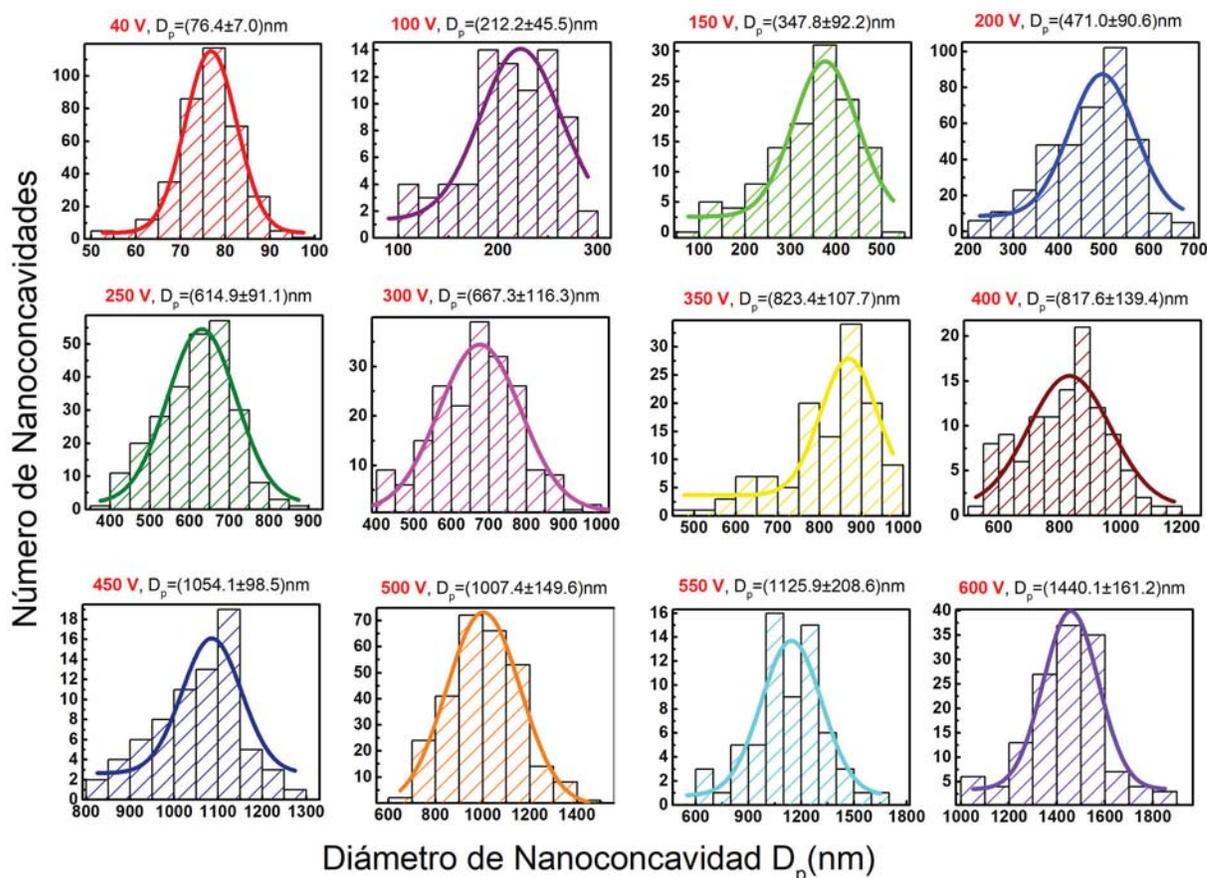


Figura 6.4 Distribución estadística del diámetro de nanoconcavidad (D_p) en placas de Al de Baja Pureza (Al_{BP}).

estadístico para este tipo de nanoestructuras se muestran en la Figura 6.3 y Figura 6.4. Los valores obtenidos de D_p y D_c se presentan en la Tabla 6.1.

Las gráficas de los parámetros geométricos D_p y D_c en función del voltaje de anodizado (V) se muestran en la Figura 6.5. Como se puede observar, el tamaño de estas nanoestructuras depende del voltaje aplicado, manteniendo una relación lineal impresionante entre ambos parámetros. Es por ello que, el proceso de anodizado electroquímico del Al en comparación con otras técnicas costosas como la litografía, es una buena alternativa porque permite obtener nanoestructuras con dimensiones deseadas al elegir apropiadamente el electrolito y el voltaje de anodizado; además de ser utilizado en diferentes campos científicos y tecnológicos para la síntesis de otras nanoestructuras multifuncionales como nanoalambres [110–114], nanopuntos [115–117], nanoagujeros [118, 119], nanotubos de carbono [120–124], metamateriales [125, 126], entre otros. La discrepancia del valor de D_p en ambos tipos de Al, principalmente a altos voltajes de anodización, probablemente puede estar conectada con la presencia de límites de grano, defectos, impurezas, regularidad y forma de las matrices nanocóncavas.

Por otro lado, es bien sabido que los parámetros más importantes para la formación de películas de AAP mediante anodizado electroquímico son: el voltaje aplicado (V), el tipo de electrolito, la concentración de éste último y la temperatura. Sin embargo, en los procesos de anodizado convencionales, es posible obtener D_c en rangos limitados dentro de 60-500 nm [127], mientras que el uso de altos voltajes (> 400 V) ofrece la posibilidad de obtener D_c entre 884-2036 nm [128–130].

Aunque la mayoría de las películas de AAP sintetizadas con altos voltajes tienen buena reproducibilidad y confiabilidad, todavía existen algunos problemas: los procesos de anodización generalmente requieren tiempos extremadamente largos (> 24 h) para obtener una disposición de poros altamente ordenados, también es necesario el uso de sistemas de enfriamiento complejos para mantener bajas temperaturas

Tabla 6.1 Valores de diámetro de nanoconcavidad (D_p) y distancia interconcavidad (D_c) de nanoconcavidades en diferentes tipos de aluminio.

Voltaje (V)	Al Alta Pureza (Al_{AP})		Al Baja Pureza (Al_{BP})	
	D_p (nm)	D_c (nm)	D_p (nm)	D_c (nm)
40	72.7±3.4	101.6±5.8	76.4±7.0	105.6±10.0
100	260.3±31.0	298.0±37.7	212.2±45.5	257.1±37.1
130	243.1±13.9	320.3±30.1		
140	312.3±78.6	392.7±58.2		
150	382.9±25.1	442.7±45.6	347.8±92.2	425.5±76.2
160	351.1±16.4	429.5±30.3		
170	379.4±54.6	486.7±47.7		
180	389.7±17.2	469.6±29.9		
190	393.0±29.3	486.1±43.4		
200	450.7±46.9	597.1±62.2	471.0±90.6	637.3±32.4
250	507.1±47.5	620.1±44.5	614.9±91.1	679.3±72.5
300	635.2±77.2	727.6±65.2	667.3±116.3	763.5±110.3
350	827.1±73.8	941.1±85.4	823.4±107.7	944.7±141.9
400	782.0±106.6	964.5±99.2	817.6±139.4	949.4±136.1
450	984.8±88.1	1258.5±153.6	1054.1±98.5	1124.1±157.4
500	1070.1±92.3	1223.5±97.0	1007.4±149.6	1220.1±175.1
550	1139.9±102.9	1395.2±162.7	1125.9±208.6	1274.0±228.8
600	1431.0±70.3	1640.0±154.3	1440.1±161.2	1628.7±223.9

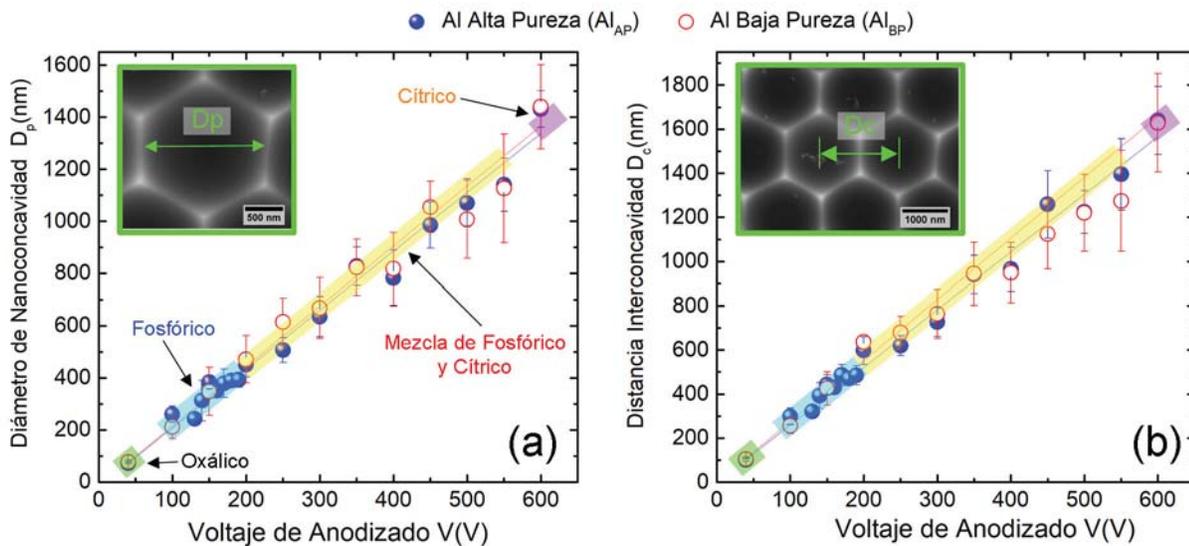


Figura 6.5 Relación entre (a) el diámetro de nanoconcavidad (D_p), (b) distancia interconcavidad (D_c) y el voltaje de anodizado aplicado en matrices nanocóncavas en ambos tipos de Al para diferentes electrolitos ácidos.

(< 0 °C) y el mantenimiento de condiciones de anodización estables para evitar la descomposición o quemaduras no deseadas en la AAP debido al ataque de los ácidos corrosivos ante campos eléctricos intensos. Entre los electrolitos más comunes usados en este tipo de procesos se encuentran: el ácido sulfúrico (H_2SO_4) [131, 132], oxálico ($C_2H_2O_4$) [133–135], fosfórico (H_3PO_4) [136–139], malónico ($C_4H_6O_6$) [140–142], cítrico ($C_6H_8O_7$) [128–130], acetilendicarboxílico o butinodioico ($C_4H_2O_4$) [143],

selénico (H_2SeO_4) [144–148], etidróico [149–151], entre otros.

La desventaja de usar algunos de estos ácidos es que, son de difícil acceso y están limitados a voltajes de anodizado menores de 400 V, por lo que los parámetros geométricos de la AAP también están limitados; aunado a los sofisticados sistemas de enfriamiento para alcanzar temperaturas menores a 0°C y mantener estable el proceso de anodizado. Una de las aportaciones más importantes de este trabajo es que, como se mencionó anteriormente en la parte experimental, se lograron sintetizar películas de AAP con disposición de poros ordenados usando altos voltajes a temperatura ambiente sin la necesidad de recurrir a sistemas complejos y/o sofisticados de enfriamiento (Ver Figura 5.6), manteniendo estable el proceso de anodizado durante tiempos prolongados.

Sin ser repetitivo, el anodizado electroquímico de Al es una técnica de bajo costo y altamente escalable para la fabricación de nanomateriales estructuralmente bien controlados en comparación con otras técnicas costosas como la litografía [152], pero el alto costo del sustrato de Al de alta pureza necesario para este tipo de proceso es otro problema. Sin embargo, la mayoría de los estudios realizados utilizan Al de alta pureza (más del 99.99%) como materiales óptimos para la fabricación de estructuras porosas altamente ordenadas, aunque desde el punto de vista de algunas aplicaciones prácticas, el alto orden de poros no es estrictamente necesario [153, 154]. Es por ello que, uno de los objetivos de este trabajo fue la utilización de materiales de baja pureza para fabricación de nanoestructuras para posibles aplicaciones plasmónicas, aprovechando su costo relativamente bajo.

Para obtener mejores estadísticas sobre los parámetros geométricos de las matrices nanocóncavas de Al, se realizó un análisis basado en la Transformada Rápida de Fourier (FFT por sus siglas en inglés) (Ver Figura 6.6 (a)) utilizando micrografías SEM en cada caso. De acuerdo a este análisis, se obtuvo el Índice de Regularidad (RR), que es un parámetro relacionado con la disposición de las nanoconcavidades, utilizando siguiente expresión [155]:

$$RR = \frac{H}{W_{1/2}} \cdot n \quad (6.1)$$

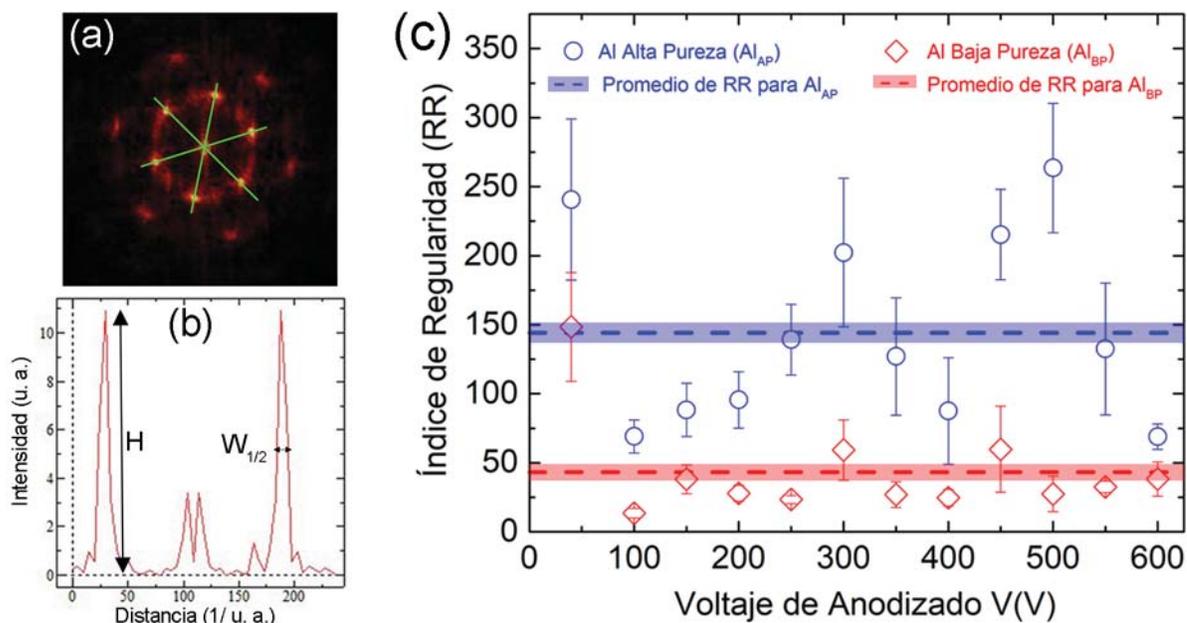


Figura 6.6 (a) Transformada Rápida de Fourier (FFT) obtenida a partir de una micrografía SEM de matrices nanocóncavas en Al_{AP}. (b) Perfil de intensidad FFT obtenido a partir de (a). (c) Relación del Índice de Regularidad (RR) en función del voltaje de anodizado aplicado para matrices nanocóncavas en ambos tipos de Al.

Tabla 6.2 Valores de RR para las matrices de nanoconcavidades en ambos tipos de Al con su correspondiente voltaje de anodizado.

Voltaje (V)	Índice de Regularidad (RR)	
	Al Alta Pureza (Al_{AP})	Al Baja Pureza (Al_{BP})
40	240.7±58.4	148.4±39.4
100	69.1±11.9	13.4±3.5
150	88.4±19.3	38.1±10.4
200	95.5±20.4	27.9±5.7
250	139.2±25.7	23.4±2.9
300	202.3±53.9	59.2±21.9
350	127.0±42.6	26.9±9.4
400	87.5±38.7	24.7±5.9
450	215.3±32.8	59.8±31.1
500	263.5±47.0	27.4±12.9
550	132.4±47.7	32.6±4.1
600	69.0±9.2	38.2±12.4

donde n es el número de nanoconcavidades en la imagen analizada, H es el valor de intensidad máxima del perfil FFT y $W_{\frac{1}{2}}$ es el ancho del perfil de la intensidad en la mitad de su altura (Ver Figura 6.6 (b)). La relación RR para las matrices nanocóncavas en función del voltaje aplicado después del primer anodizado en ambos tipos Al se presenta en la Figura 6.6 (c).

Las imágenes FFT de las muestras fabricadas con Al_{AP} (Figura 6.1) muestran seis puntos formando un hexágono, lo que confirma una buena disposición hexagonal de las matrices nanocóncavas. En el caso de las muestras fabricadas con Al_{BP} (Figura 6.2), los puntos en la imagen FFT son más borrosos/difusos, lo que sugiere un menor grado de orden de las matrices nanocóncavas. Un análisis cuantitativo de la disposición realizado por FFT muestra que efectivamente las muestras fabricadas con Al_{AP} tienen una mejor organización de matrices nanocóncavas. Este hecho se ve reflejado en los valores correspondientes de RR que se muestran en la Figura 6.6 (c) y en la Tabla 6.2, donde un valor mayor en RR indica un mejor orden en la disposición de las matrices nanocóncavas. Aunque si bien hay una dispersión en los datos, se obtuvo un promedio de RR para ambos tipos de Al. Para el Al_{AP} , el promedio fue de 144.2 ± 69.0 , mientras que para el Al_{BP} fue 43.3 ± 35.8 . Algunos reportes informan estudios de poros desordenados en películas de AAP utilizando láminas de Al con diferentes purezas. Este desorden en los poros es atribuido principalmente a la disolución anódica y/o química de las impurezas presentes en las láminas de Al [156,157].

Es bien sabido que, al aplicar altos voltajes durante un proceso de anodización (también conocido como Anodización Fuerte (Hard Anodization)), estos generan calor muy rápidamente causado por los campos eléctricos intensos, que da como resultado quemaduras o grietas macroscópicas observables en la superficie de la AAP. Además da lugar a arreglos de poros más desordenados [158], es decir, mientras más alto sea el voltaje de anodizado mayor será el desorden de los poros. Por lo que, la fabricación rápida y mecánicamente estable de películas de AAP usando altos voltajes sigue siendo un gran desafío.

6.1.2 Substratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades de Ag

Otro tipo de nanoestructuras que se pueden obtener a partir de nanoconcavidades de Al son matrices nanocóncavas de Ag como se muestran en la Figura 6.7. Para ello, se les depositaron películas de Ag por evaporación térmica. Se puede observar a partir de las micrografías SEM, que la película de Ag es continua y sigue la misma morfología del las nanoconcavidades de Al. Por otro lado, al igual que en el caso de las matrices nanocóncavas sintetizadas con Al_{AP} , sus imágenes FFT también muestran seis puntos formando hexágonos, confirmando su buena disposición hexagonal como era de esperarse. Los valores del D_p , la D_c y el RR para este tipo de nanoestructuras resultan ser los mismos que en el caso de las nanoconcavidades de Al_{AP} , ya que éstas últimas sirvieron como sustratos.

Es importante mencionar que el espesor de la película de Ag es un parámetro importante, ya que si ésta es muy delgada, se puede obtener información acerca del sustrato en el cual está depositada; mientras que si es demasiada gruesa, se puede perder la morfología del sustrato obteniendo así una película continua.

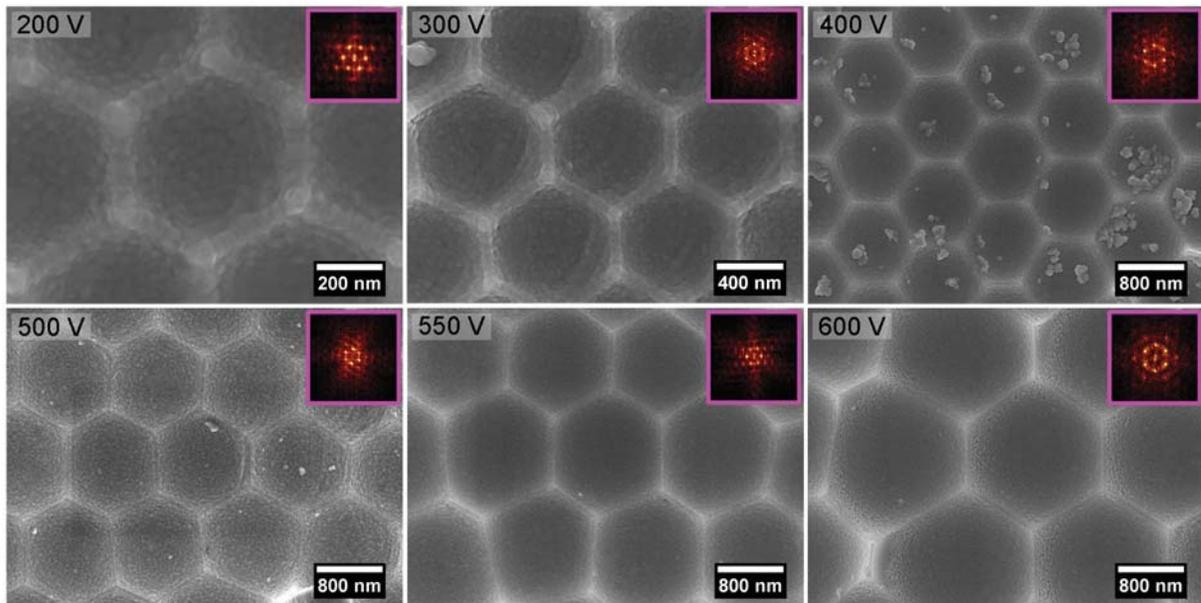


Figura 6.7 Micografías SEM de películas de Ag depositadas por evaporación térmica sobre nanoconcavidades de Al_{AP} con sus respectivas imágenes FFT. El voltaje mostrado fue el aplicado durante el proceso de anodizado.

6.1.3 Substratos nanoestructurados formados por nanodomos y nanoporos de Al

Para el caso de los nanodomos (Figura 6.8) y nanoporos (Figura 6.9), se realizó un análisis análogo al de las nanoconcavidades.

De acuerdo con las micrográficas SEM e imágenes FFT en ambos casos, se puede confirmar nuevamente que estas nanoestructuras también presentan una buena disposición hexagonal de sus elementos. Sus parámetros geométricos D_p y D_c (Ver Tabla 6.3) en función del voltaje de anodizado también guardan una relación lineal como se observa en la Figura 6.10 (a) y (b), respectivamente. El parámetro geométrico D_p para el caso de las nanoestructuras porosas, como se dijo anteriormente en la parte experimental, está delimitado por el tiempo de ensanchamiento de poro, por lo que entre más dure dicho proceso, éste estará mejor definido y tendrá mayores dimensiones.

Los valores de RR para matrices nanodómicas y nanoporosas se presentan en la Tabla 6.3. Éstos valores en función del voltaje de anodizado se muestran en la Figura 6.10 (c). Al igual que en el caso de las matrices nanocóncavas, éstos valores presentan dispersión. El promedio de RR para el caso de nanodomos fue de 123.2 ± 59.1 , mientras que para el caso de los poros fue de 160.0 ± 60.6 ; ambos representados por líneas horizontales punteadas de la misma figura.

Por otro lado, se puede observar de la Figura 6.8 y Figura 6.9 que, la morfología de la películas de Al depositadas en ambas nanoestructuras es más compleja, es decir, no son tan homogéneas y continuas como en el caso de las películas de Ag (ver Figura 6.7), presentando una apariencia granular debido a la presencia de nanocristales del material evaporado.

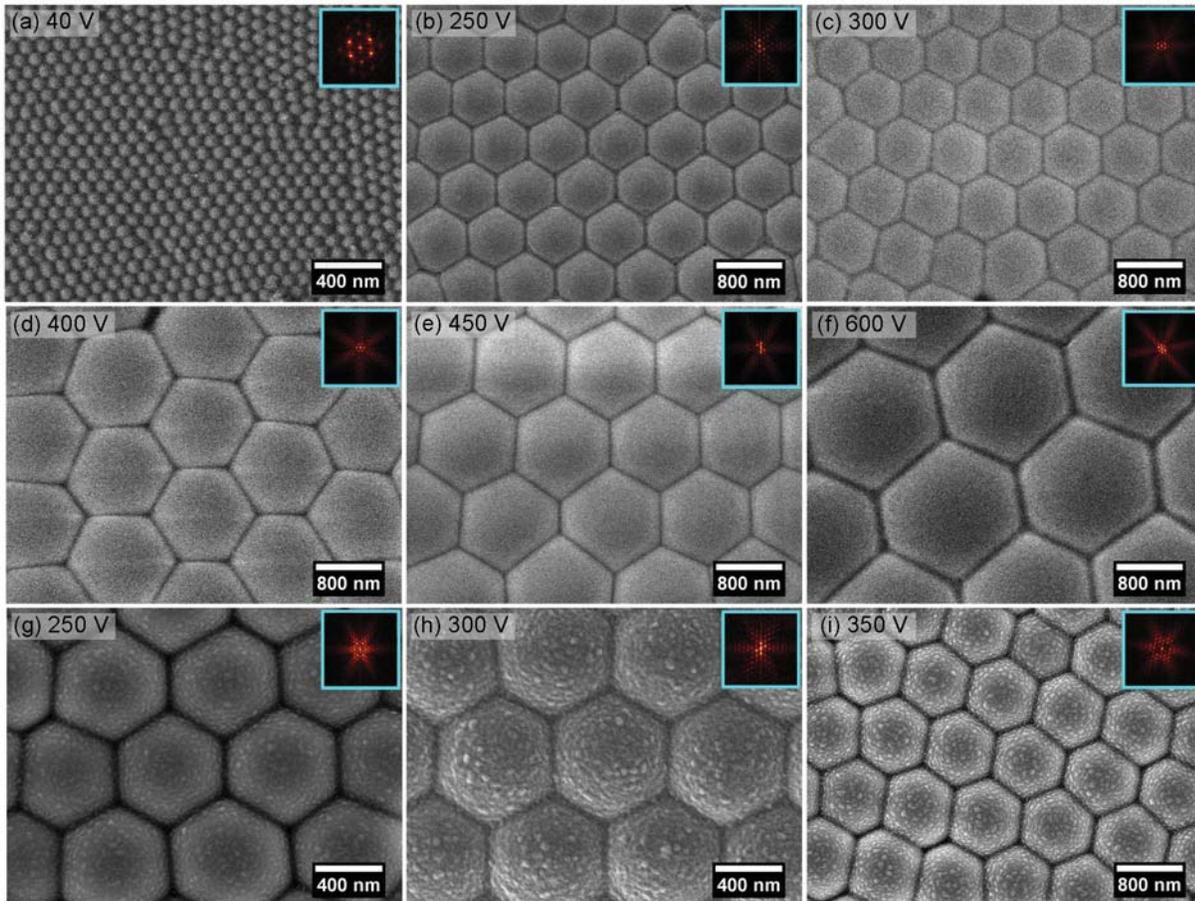


Figura 6.8 Micrográficas SEM de nanoestructuras nanodómicas sin ((a)-(f)) y con ((g)-(i)) película de Al depositada por evaporación térmica con sus respectivas imágenes FFT. El voltaje mostrado fue el aplicado durante el proceso de anodizado.

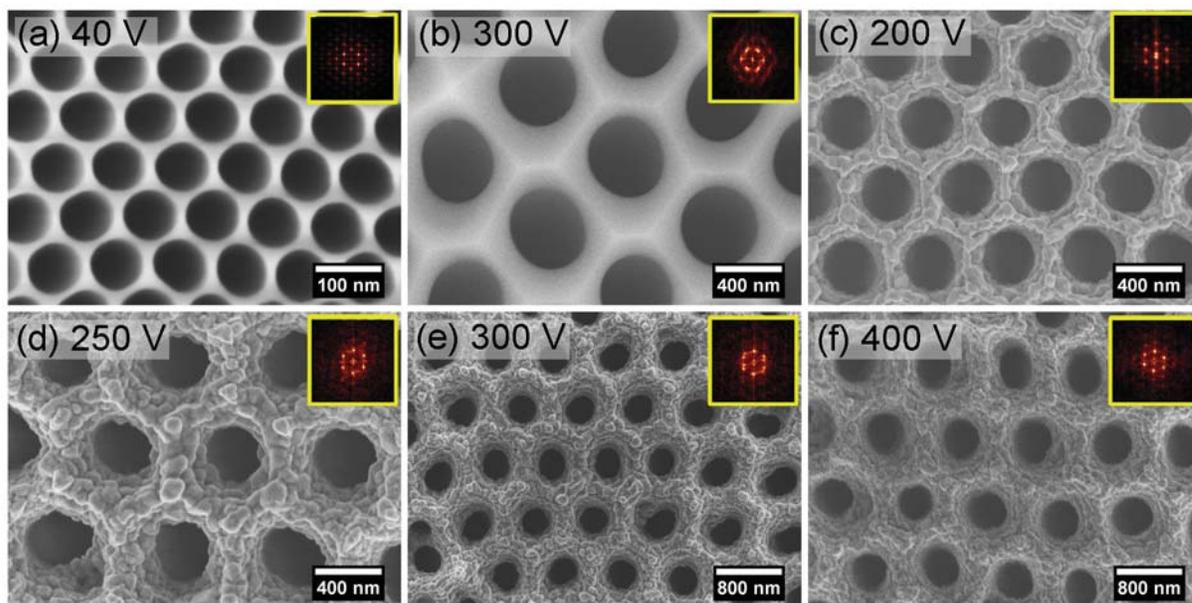


Figura 6.9 Micrografías SEM de nanoestructuras porosas sin ((a)-(b)) y con ((c)-(f)) película de Al depositada por evaporación térmica con sus respectivas imágenes FFT. El voltaje mostrado fue el aplicado durante el proceso de anodizado.

Tabla 6.3 Valores de diámetro de nanodomo y nanoporo (D_p), distancia interdomo e interporo (D_c), e índice de regularidad (RR) para matrices formadas por nanodomos y nanoporos.

Nanodomos				Nanoporos			
Voltaje (V)	D_p (nm)	D_c (nm)	RR	Voltaje (V)	D_p (nm)	D_c (nm)	RR
40	74.8±7.1	98.8±10.6	236.4±60.5	40	80.0±3.0	94.3±4.0	215.9±55.8
130	308.3±43.7	415.5±57.8	65.8±12.9	200	322.3±18.3	502.2±22.0	95.3±16.0
140	334.4±68.2	411.8±61.0	74.4±14.3	250	386.6±47.5	729.5±55.4	205.5±60.7
150	331.2±64.8	425.7±66.4	88.9±17.2	300	373.2±29.6	769.7±72.4	190.0±67.5
160	294.8±39.6	449.7±50.1	67.0±0.4	400	517.5±55.7	937.5±59.8	93.4±19.0
180	403.7±50.9	518.9±71.5	80.5±17.3				
190	477.4±59.7	582.2±83.6	70.4±17.9				
200	490.9±57.2	562.4±68.8	92.8±25.8				
250	710.1±46.0	730.0±48.5	193.0±44.7				
300	819.6±141.7	801.8±77.1	203.4±50.9				
350	964.8±77.1	976.5±49.6	150.7±40.0				
400	1285.9±143.1	1294.1±93.4	100.8±23.3				
450	1187.0±72.7	1218.8±76.8	198.4±50.1				
550	1604.9±109.7	1535.9±153.0	144.3±35.8				
600	1697.6±58.3	1722.3±63.4	80.6±23.5				

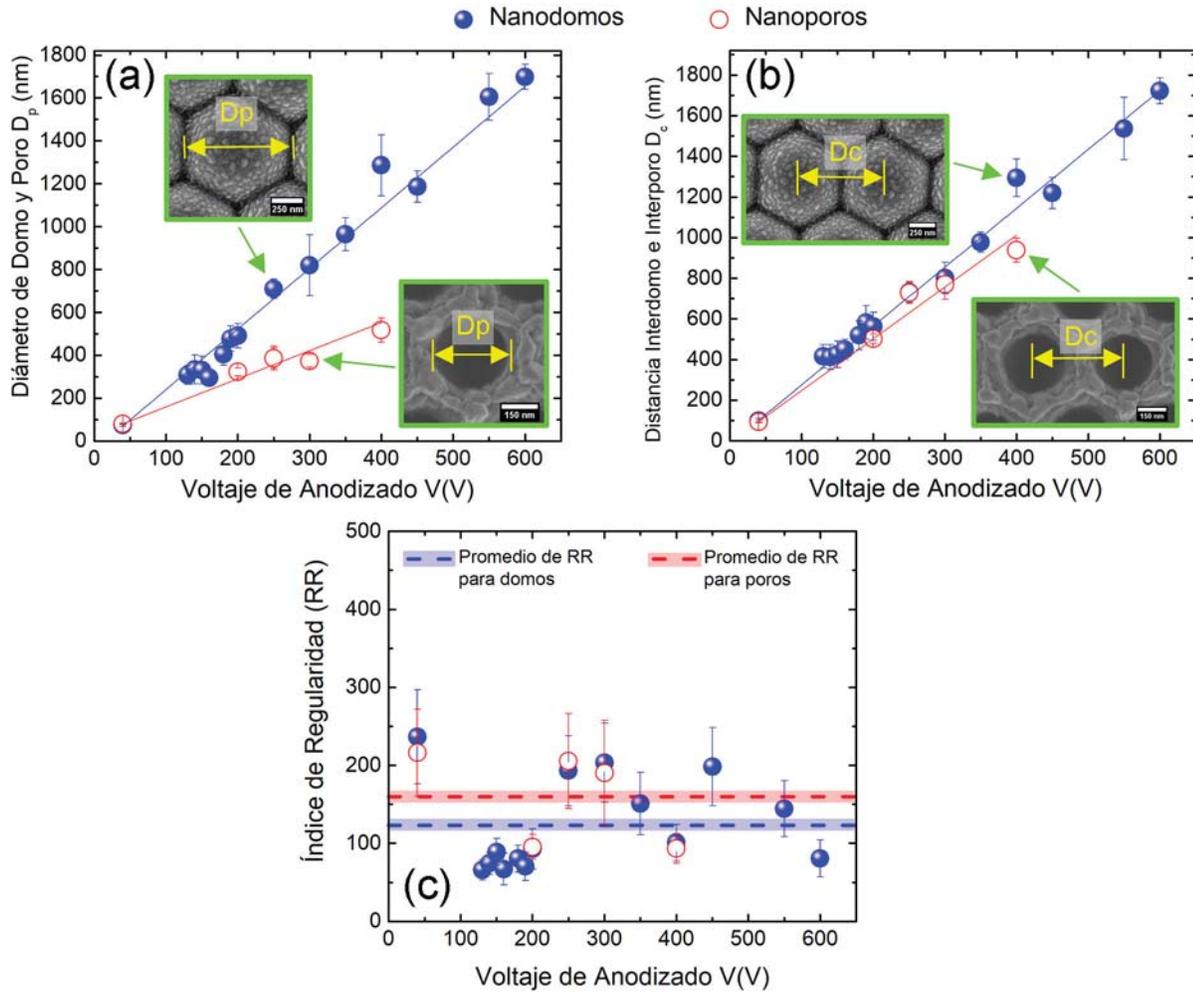


Figura 6.10 Relación entre (a) diámetro de nanodomo y nanoporo (D_p), (b) distancia interdomo e interporo (D_c), (c) índice de regularidad (RR) y el voltaje de anodizado en matrices nanodómicas y nanoporosas.

6.2 Respuesta plasmónica de nanoestructuras metálicas por medio de Espectroscopía UV-Vis

6.2.1 Substratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades de Al de alta y baja Pureza

Se realizó un estudio de la respuesta plasmónica de matrices nanocóncavas mencionadas en la sección 6.1.1, a partir de espectroscopía UV-Visible por medio de reflectancia especular. Los espectros de reflectancia en función de la longitud de onda de la luz para las matrices nanocóncavas en los dos tipos de Al se muestran en la Figura 6.11. Se puede observar en todos los casos la existencia un mínimo significativo a 826 nm (~ 1.5 eV) identificado con una flecha vertical de color púrpura. Este hecho está relacionado con las transiciones interbanda (TI) de los electrones en el aluminio cristalino en bulto (Ver Figura 3.4), especialmente con transiciones de un par de bandas paralelas a lo largo del eje Σ en el plano Γ -K-W-X (Ver Figura 3.5 y Figura 3.6).

Además de la transición interbanda, aparecen otros mínimos en la reflectancia en comparación con substratos usados como referencia (placa de Al electropulido y película de Al obtenida por evaporación térmica), identificados con flechas verdes verticales. En las muestras anodizadas con Al_{AP} y voltajes dentro del rango de 100-600 V, los mínimos en la reflectancia se encontraron el rango de longitud de onda de entre 283-1043 nm; mientras que los mínimos en las muestras anodizadas con Al_{BP} y voltajes dentro del rango de 100-250 V se encontraron entre 262-581 nm. Para el caso de muestras anodizadas con Al_{BP}

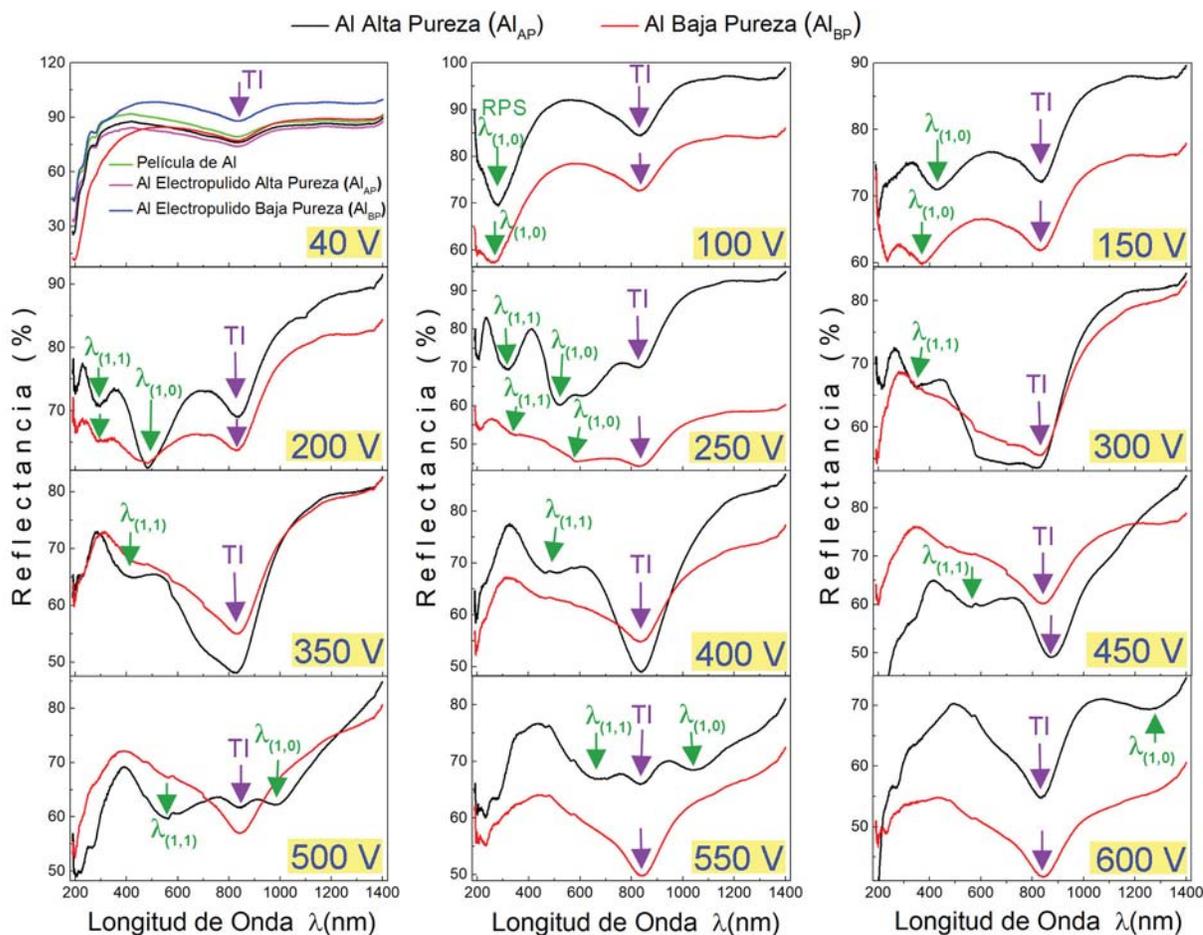


Figura 6.11 Espectros de reflectancia de matrices nanocóncavas en ambos tipos de Al. Resultados de placa de Al electropulido y de película de Al obtenida por evaporación térmica se muestran para su comparación. El valor del voltaje mostrado fue el usado durante el proceso de anodizado.

en el rango de 300-600 V, ningún mínimo es evidente. El espectro de reflectancia de muestras sintetizadas usando voltajes de anodizado de 40 V en ambos tipos de Al, tampoco presentaron mínimos evidentes dentro del rango espectral de análisis, siendo estos similares al de los substratos usados como referencia.

Estos mínimos son atribuidos a Resonancias Plasmónicas Superficiales (RPS) de primer orden y órdenes superiores [41, 159]. Las RPS se manifiestan como mínimos en el espectro de reflectancia en la región Ultravioleta-Visible (UV-Vis) como se observa en la Figura 6.12 (a); lo que significa que la luz incidente se acopla con las SPR ubicadas en matrices nanocóncavas de Al. La posición de los mínimos depende de las dimensiones de las matrices nanocóncavas, especialmente de la distancia interconcauidad (D_c).

Se puede observar en la Figura 6.11 que mientras D_c aumenta, los mínimos correspondientes a RPS se recorren a longitudes de onda mayores, y cuando se aproximan a los mínimos de reflectancia relacionados con las transiciones interbanda del Al ya no son evidentes. Las transiciones interbanda del Al causan un efecto de amortiguamiento de cualquier resonancia plasmónica con energías iguales a las cuales ocurren dichas transiciones; ocasionando un fenómeno competitivo entre la excitación colectiva de electrones (plasmones) y los electrones que contribuyen a las transiciones interbanda [160]. Es por ello que, en algunas muestras de la Figura 6.11 (anodizadas con voltajes de entre 300-450 V) el mínimo característico a las transiciones interbanda es más pronunciado. Las matrices nanocóncavas proporcionan el momento adicional \mathbf{G} necesario para cumplir con las condiciones de resonancia (Figura 6.12 (b)), dando lugar a los mínimos en los espectros de reflectancia. Como se mencionó en la sección 2.5, una forma de proporcionar el momento \mathbf{G} que falta para acoplar la luz incidente y los Plasmones Superficiales (PS) es precisamente por medio de matrices periódicas.

Usando como primera aproximación un modelo ideal para RPS, el acoplamiento de fotones con matrices periódicas hexagonales (nanoconcauidades) proporcionan RPS o mínimos en espectros de reflectancia, cuya posición a determinada longitud de onda a incidencia normal está dada por la ec. (2.69) [41, 159]:

$$\lambda_{RPS} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m(\lambda_{RPS})}{\epsilon_d + \epsilon_m(\lambda_{RPS})}}$$

donde a_0 es el período de la matriz (en nuestro caso, la distancia interconcauidad D_c), ϵ_m y ϵ_d son las respectivas funciones dieléctricas del metal y el material dieléctrico en contacto con el metal; i, j son los órdenes de dispersión de la matriz. En este modelo, las variaciones en el espesor del metal, el tamaño y la forma de las nanoestructuras no se consideran. En el caso de de matrices nanocóncavas de Al_{BP} al no presentar periodicidad, se considero como D_c la distancia entre primeros vecinos, es decir, entre centro y centro de nanoconcauidades más cercanas.

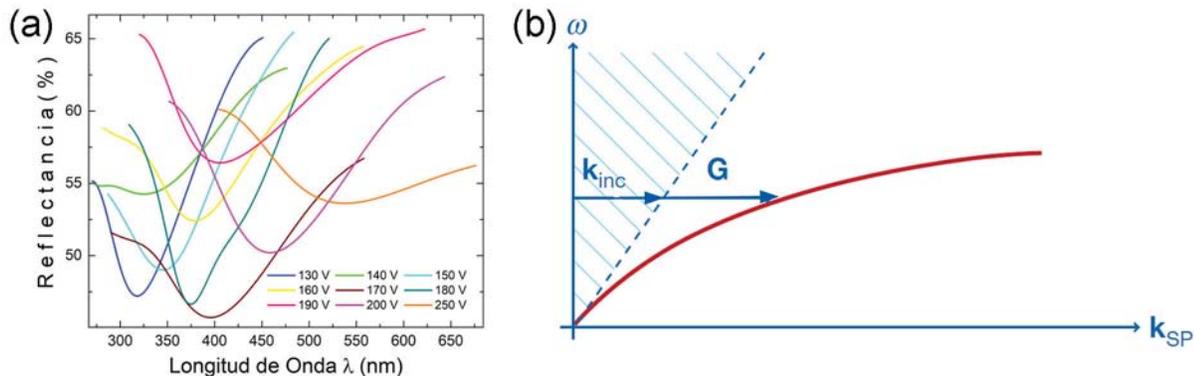


Figura 6.12 (a) Mínimos en espectros de reflectancia correspondientes a RSP en matrices nanocóncavas de Al_{AP} sintetizadas con voltajes de anodizado de entre 130-250 V. (b) Relación de dispersión para un Plasmón Superficial (PS). La línea punteada corresponde a la línea de luz. k_{inc} es la componente transversal del vector de onda incidente y \mathbf{G} corresponde al momento necesario para acoplarse al PS. Fuente: imagen tomada de C. Genet and T. W. Ebbesen (2007) [159].

Tabla 6.4 Valores de la posición del mínimo RPS para los modos primer ($\lambda_{(1,0)}$) y segundo orden ($\lambda_{(1,1)}$) para diferentes distancias interconcavidad (D_c) en ambos tipos de Al.

Al Alta Pureza (Al _{AP})			Al Baja Pureza (Al _{BP})		
Distancia Interconcavidad	RPS 1er. Orden	RPS 2do. Orden	Distancia Interconcavidad	RPS 1er. Orden	RPS 2do. Orden
D_c (nm)	$\lambda_{(1,0)}$ (nm)	$\lambda_{(1,1)}$ (nm)	D_c (nm)	$\lambda_{(1,0)}$ (nm)	$\lambda_{(1,1)}$ (nm)
101.6±5.8	139	–	105.6±10	139	–
298.0±37.7	283	–	257.1±37.1	266	–
320.3±30.1	318	200	425.5±76.2	370	–
392.7±58.2	325	225	637.6±32.4	482	289
442.7±45.6	427	230	679.3±72.5	576.5	326
429.5±30.3	379	233	763.5±110.3	–	–
486.7±47.7	396	238	944.7±141.9	–	–
469.6±29.9	375	233	949.4±136.1	–	–
486.1±43.3	406	262	1124.1±157.4	–	–
597.1±62.2	483	294	1220.1±175.1	–	–
620.1±44.5	522	316.5	1274.0±228.8	–	–
727.6±65.2	586	350	1628.7±223.9	–	–
941.1±85.4	–	427.5			
964.5±99.2	–	507			
1258.5±153.6	–	594			
1223.5±97.0	983	598			
1395.2±162.7	1043	683			
1640.0±153.4	1254	–			

Los mínimos más pronunciados en los espectros de reflectancia se pueden atribuir a RPS $(i,j) = (1,0)$ o primer orden $\lambda_{(1,0)}$ de acuerdo con la ec. (2.69). Un segundo mínimo presente en algunos espectros puede atribuirse a un modo de RPS de orden superior $(i,j) = (1,1)$ o segundo orden $\lambda_{(1,1)}$. Sustituyendo valores $(i,j) = (1,0)$ y $(i,j) = (1,1)$ en la ec. (2.69) se tiene:

$$\lambda_{(1,0)} = \frac{\sqrt{3}a_0}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\lambda_{RPS})}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\lambda_{RPS})}} \quad (6.2)$$

$$\lambda_{(1,1)} = \frac{a_0}{2} \sqrt{\frac{\varepsilon_d \varepsilon_m(\lambda_{RPS})}{\varepsilon_d + \varepsilon_m(\lambda_{RPS})}} \quad (6.3)$$

La Figura 6.13 (a) muestra datos experimentales de los mínimos en la reflectancia observados y las curvas teóricas para el modelo de RPS con la periodicidad descritas por las ec. (6.2) y (6.3).

Para realizar los cálculos, se resolvió la parte real de la ecs. (6.2) y (6.3) utilizando los valores experimentales de la función dieléctrica compleja del Al $\varepsilon_m(\lambda) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ [53] y tomando $\varepsilon_d = 1$ para el aire. En la Figura 6.13 (a) se observa que las curvas analíticas para los modos $\lambda_{(1,0)}$ y $\lambda_{(1,1)}$ se ajustan de manera aceptable a los mínimos de reflectancia experimentales dentro del rango de 257-1395 nm de D_c (Ver Tabla 6.4). Utilizando la predicción del modelo RPS, para las muestras sintetizadas con ácido oxálico con $D_c = (101.6 \pm 5.8)$ nm y $D_c = (105.6 \pm 10.0)$ nm para Al_{AP} y Al_{BP} respectivamente, la resonancia plasmónica se ubicaría a una longitud de onda de aproximadamente $\lambda_{RPS} = 139$ nm, que se encuentra fuera del rango experimental de mediciones; y esta puede ser la razón por la cual no se observa ningún mínimo en este tipo de muestras.

Sin embargo, de la ec. (2.68) se puede observar que la excitación de RPS está en función del ángulo. Para ello, se realizó un análisis considerando diferentes ángulos de incidencia distintos a 0°

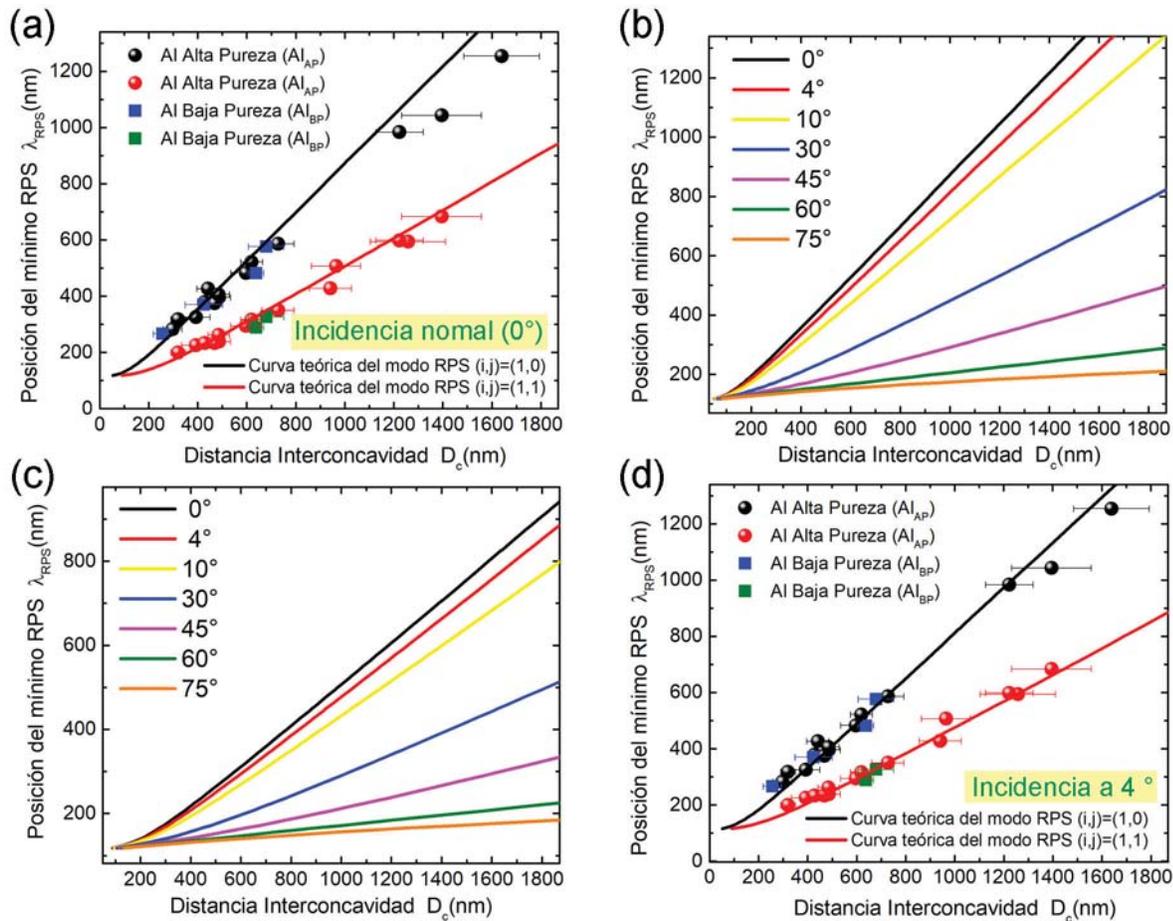


Figura 6.13 (a) Comparación de mínimos RPS experimentales para matrices nanocóncavas en diferentes tipos de Al y curvas teóricas del modelo RPS para los modos fundamentales $(i,j) = (1,0)$ y $(i,j) = (1,1)$ a incidencia normal (0°). Curvas teóricas del modelo RPS para los modos fundamentales (b) $(i,j) = (1,0)$ y (c) $(i,j) = (1,1)$ a diferentes ángulos de incidencia. (d) Comparación de mínimos RPS experimentales y curvas teóricas del modelo RPS para los modos fundamentales $(i,j) = (1,0)$ y $(i,j) = (1,1)$ a incidencia 4° .

(incidencia normal). En la Figura 6.13 (b) y (c) se muestran las curvas teóricas de RPS a determinada longitud de onda (λ_{RPS}) en función de la distancia interconcauidad D_c para los modos $(i,j) = (1,0)$ y $(i,j) = (1,1)$ respectivamente, a diferentes ángulos de incidencia. En ambos casos, las curvas teóricas indican que mientras el ángulo de incidencia de la onda de luz sea mayor a determinada D_c , la posición del mínimo RPS se recorrerá a longitudes de onda menores con respecto a la posición del mínimo a incidencia normal. Usando este hecho, se ajustaron las curvas teóricas de ambos modos a incidencia de 4° (ángulo de incidencia debido a la configuración óptica del espectrómetro UV-Vis) a los datos experimentales obtenidos (Ver Figura 6.13 (d)). Se puede observar que el ajuste es más aceptable en comparación con el de incidencia normal (Figura 6.13 (a)), especialmente a D_c mayores a 1200 nm; aunque el modelo a incidencia normal es una buena aproximación para ángulos pequeños.

Aunque si bien, los ajustes de las curvas teóricas a los datos experimentales son aceptables, existen discrepancias. Estas pueden estar relacionadas con la formación de la capa nativa de alúmina (Al_2O_3) ($\sim 3 - 5$ nm), que aparece en la superficie de Al cuando se expone al aire y que actúa como una capa protectora evitando así la oxidación adicional. La oxidación en nanoestructuras de Al ha sido estudiada a fondo, demostrando que la respuesta plasmónica de Al es notablemente sensible al porcentaje de óxido en las muestras [161–163]. En otros trabajos, se propone que la discrepancia con el modelo puede

atribuirse al hecho de que las nanocavidades se terminan con bordes muy definidos (Ver Figura 6.14) que pueden soportar Resonancias Plasmónicas Superficiales Localizadas (RPSL) y que la interacción entre los modos RPS y RPSL puede causar cambios en los mínimos correspondientes a excitaciones plasmónicas

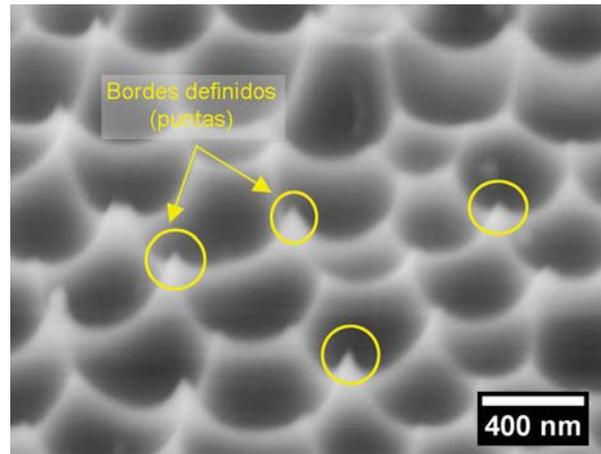


Figura 6.14 Micrografía SEM de matrices nanocóncavas de Al_{AP} desde una perspectiva diferente a la vista superior.

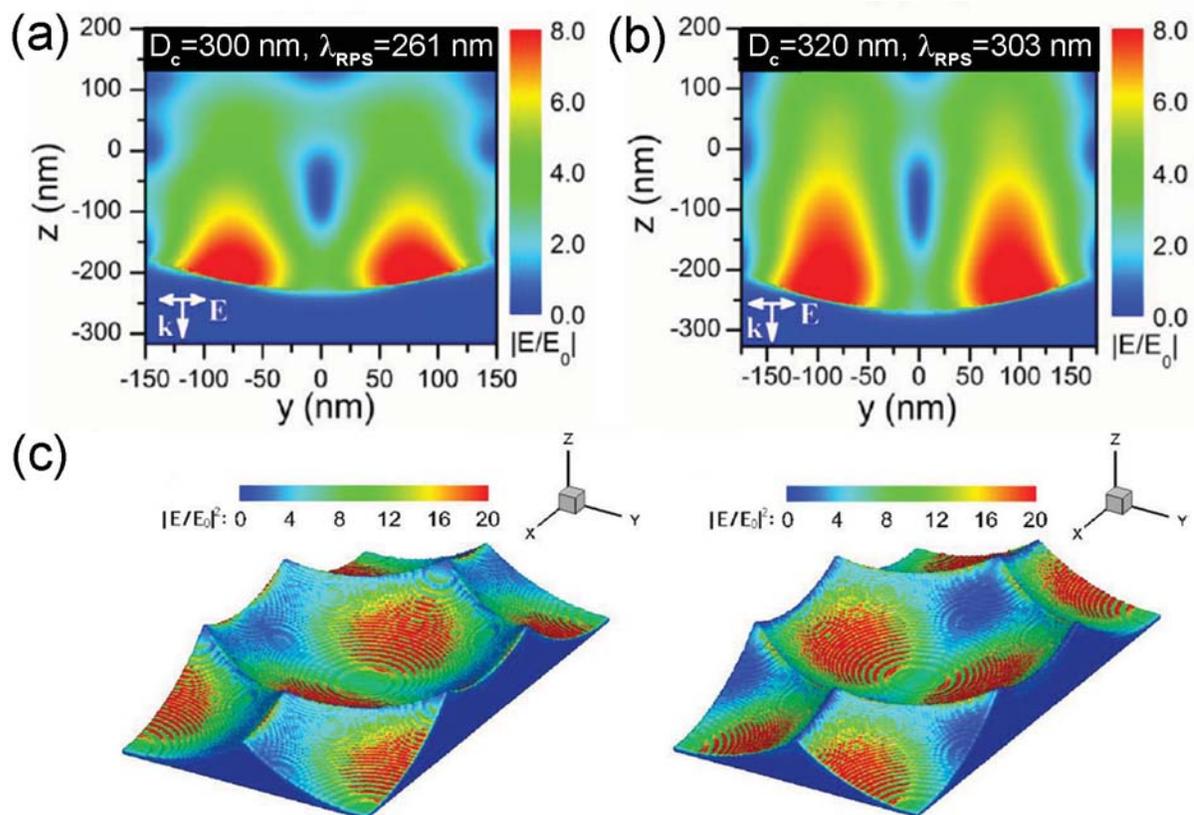


Figura 6.15 (a) - (b) Diagramas de sección transversal en donde se muestran distribuciones de campo eléctrico normalizado $\left| \frac{E}{E_0} \right|$ cerca de la superficie de matrices nanocóncavas de Al con diferentes periodos (D_c). (c) Distribuciones de campo eléctrico 3D normalizado $\left| \frac{E}{E_0} \right|^2$ en la superficie de matrices nanocóncavas con periodo $D_c = 300$ nm. Fuente: imagen editada de L. Cheng, et al. (2015) [167].

[164,165].

Algunos autores reportan resultados de distribuciones de campo eléctrico para modos excitados en sistemas nanocóncavos similares a los presentados aquí, donde el campo eléctrico se encuentra en la superficie de las nanoconcavidades y presenta la distribución típica de campo de onda estacionaria (Ver Figura 6.15), confirmando que los mínimos en la reflectancia a incidencia normal corresponde a modos RPS [166–168].

La Figura 6.15 muestra resultados obtenidos por el método de Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD por sus siglas en inglés) de la sección transversal y la distribución en 3D del campo eléctrico normalizado en matrices nanocóncavas de Al [167]. Se observa que el campo eléctrico se encuentra en zonas específicas (periferia) de la superficie de las matrices nanocóncavas, confirmando modos RPS. Los resultados indican que la distribución de campos eléctricos totales en la superficie de las nanoconcavidades se ve mejorada al aumentar el periodo (D_c), por lo que, a mayores D_c la distribución de campos eléctricos será mejor. Aunque si bien L. Cheng, et al. [167], reportan sistemas nanocóncavos de Al, su rango de respuesta plasmónica está limitada en la región del UV del espectro electromagnético.

Es bien sabido que la periodicidad no es esencial para la excitación de RPS y que la irregularidad en la superficie (rugosidad) es la característica importante de la regla para la conservación del momento. Aunque la ec. (2.69) fue desarrollada históricamente para matrices periódicas de nanoagujeros [159] (en nuestro caso nanoconcavidades) que soportan RPS, vale la pena mencionar que para generar RPS no es necesario un orden de largo alcance. H. Raether [25] ha demostrado que los Plasmones Superficiales (PS) también se pueden excitar en superficies rugosas, y que la rugosidad es la característica importante para este proceso. Por otro lado, D. Pacifici et. al [169] han demostrado que el orden a corto alcance en lugar de largo alcance en sistemas de matrices periódicas y cuasiperiódicas de nanoagujeros de plata es responsable de una modulación de transmisión espectral significativa (Transmisión extraordinaria) relacionada con RPS [170]; de modo que, las RPS también pueden generarse en estructuras cuasiperiódicas.

De los resultados presentados en la Figura 6.13 (a) y (d) se puede afirmar que también se pueden excitar resonancias plasmónicas en sistemas desordenados, tal como es el caso de nanoconcavidades sintetizadas con Al_{BP} , en donde existe un desorden evidente tal y como se muestra en la Figura 6.2 y en los valores de RR presentados en la Tabla 6.2. Este hecho permite hacer uso de Al_{BP} como materia prima para fabricar substratos plasmónicos desordenados (en nuestra situación actual, el Al_{BP} es aproximadamente 1,300 veces más barato que el Al_{AP}).

6.2.2 Sistemas híbridos formados por nanoconcavidades de Al de alta pureza y multicapas de grafeno

Por otro lado, se colocó MG sobre las matrices nanocóncavas para estudiar la interacción entre ambos sistemas en dos casos diferentes: (1) el efecto del MG en la posición de las RPS (λ_{RPS}) en las matrices y (2) los cambios en las bandas Raman del MG producidas por las matrices nanocóncavas.

Para el caso (1), las RPS al ser oscilaciones colectivas de carga, éstas pueden ser modificadas por un medio circundante (en nuestro caso grafeno y aire); mientras que para el caso (2) como se mencionó en la sección 4.2, se puede presentar un efecto SERS mediante un mecanismo electromagnético proveniente de resonancias plasmónicas superficiales (RPS) o localizadas (RPSL), ocasionando un aumento significativo en la intensidad Raman de las bandas características del MG como se verá más adelante (ver sección 6.3).

En el primer caso, los espectros de reflectancia de matrices nanocóncavas de Al_{AP} con MG se muestran en la Figura 6.16. Se observa una disminución significativa en la intensidad de la reflectancia a 269 nm

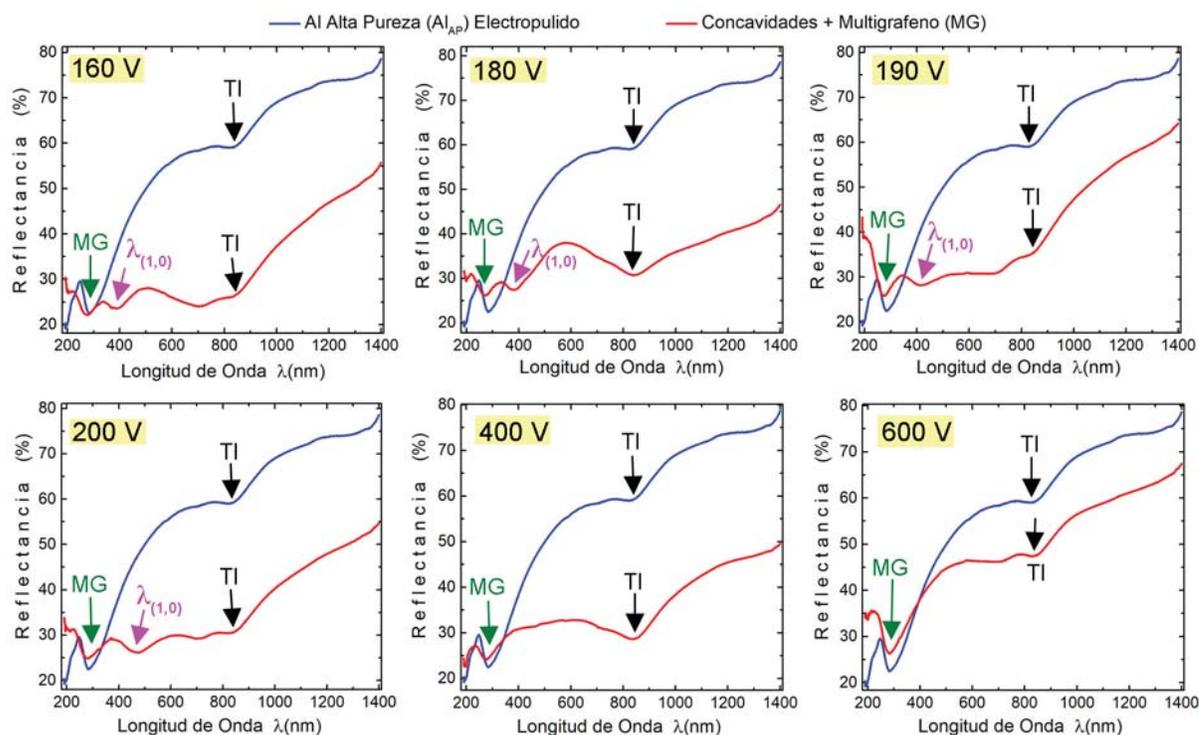


Figura 6.16 Espectros de reflectancia de MG depositado en la parte superior de matrices nanocóncavas de Al de Alta Pureza (Al_{AP}). Los resultados para una lámina de Al electropulido con MG se muestran para su comparación.

Tabla 6.5 Valores de la posición del mínimo RPS en matrices nanocóncavas de Al_{AP} para el modo ($\lambda_{(1,0)}$) (primer orden) sin y con Multigrafeno (MG) para diferentes D_c .

Distancia Interconcavidad D_c (nm)	Posición del mínimo RPS λ_{RPS} (nm)	
	Sin MG	Con MG
429.5±30.3	379	385
486.7±47.7	396	393
469.6±29.9	375	381
486.1±43.4	406	416
597.1±62.2	459	470
727.6±65.2	538	530

(~ 4.6 eV) en todas las muestras (flechas verticales en color verde), además de los mínimos correspondientes a RPS (flechas verticales en color rosa) y transiciones interbanda (flechas verticales en color negro).

El mínimo alrededor de 269 nm corresponde al MG y está asociado a la transición óptica $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\sim 4.5-4.6$ eV) en el grafeno [171] (ver Figura 6.17 (a)), tal como es evidente en la medición de transmitancia del MG sobre un sustrato de cuarzo mostrada en la Figura 5.16 (a) de la sección experimental (sección 5.3). La Figura 6.17 (b) muestra la posición de los mínimos en la reflectancia atribuidos a RPS de primer orden ($\lambda_{(1,0)}$) en matrices nanocóncavas con y sin MG. Se observa que los resultados experimentales no muestran ningún cambio significativo en las resonancias plasmónicas de las matrices nanocóncavas de Al cuando se les pone MG (ver Tabla 6.5). Pero se observa una disminución general de la intensidad de reflectancia después de colocar MG sobre ellas, lo que puede atribuirse a la absorción de las capas de grafeno [20].

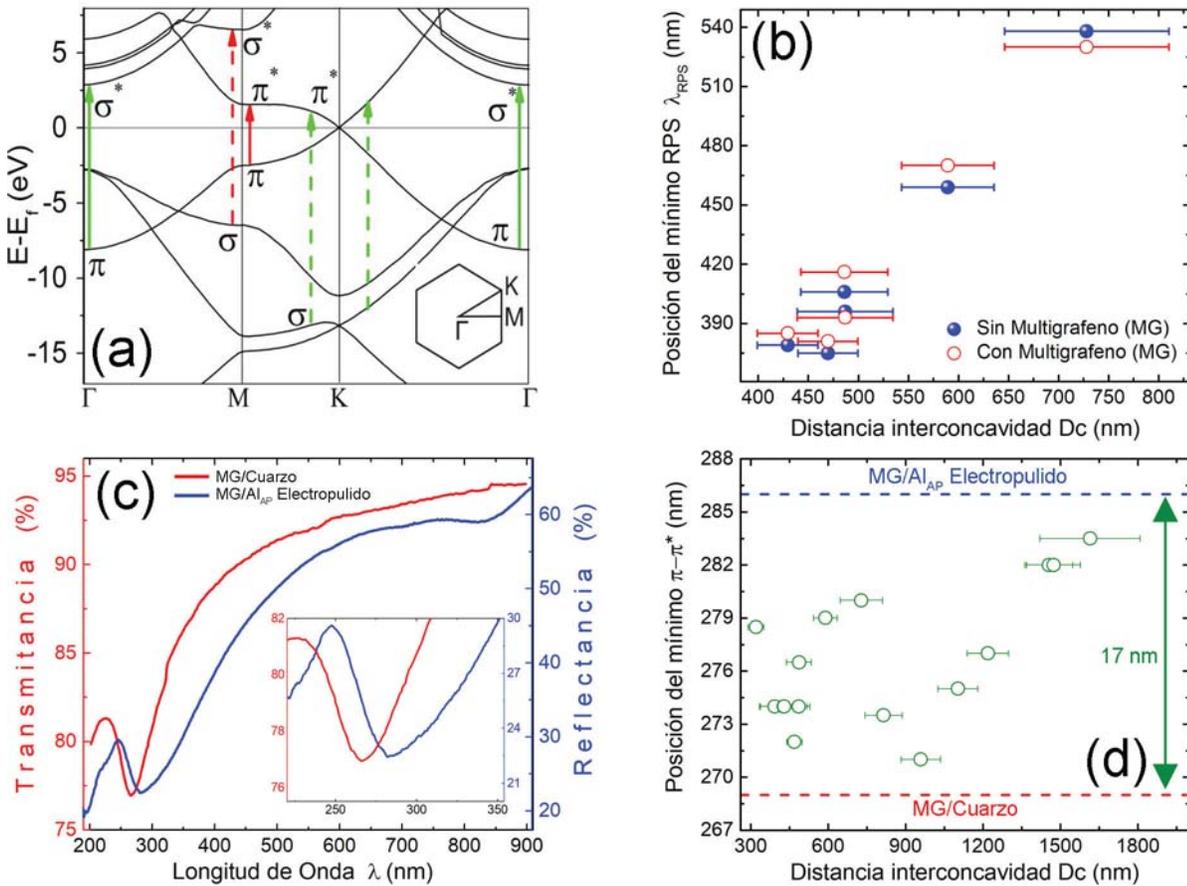


Figura 6.17 (a) Estructura electrónica de bandas del grafeno calculada a lo largo del eje de la alta simetría Γ - M - K - Γ para la primera zona de Brillouin (esquina inferior derecha). Las flechas verticales muestran las transiciones entre bandas de valencia y bandas de conducción. Fuente: imagen tomada de O. V. Sedelnikova1, L. G. Bulusheva, and A. V. Okotrub (2011) [171]. (b) Comparación de mínimos plasmónicos de matrices nanocóncavas de Al_{AP} sin MG (círculos rellenos) y con MG (círculos vacíos). (c) Espectros de transmitancia y reflectancia de Multigrafeno (MG) sobre cuarzo y Al_{AP} electropulido. (d) Posición del mínimo $\pi \rightarrow \pi^*$ del MG depositado sobre nanoconcavidades con diferentes valores de D_c . Las líneas horizontales punteadas corresponden a la posición de dicho mínimo en sustratos usados como referencia (cuarzo y Al_{AP} electropulido).

Otro resultado interesante observado experimentalmente fue la existencia de un corrimiento (de ~ 17 nm) del mínimo correspondiente a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$ del MG cuando éste estuvo depositado sobre substratos usados como referencias (cuarzo y Al electropulido). Para el caso de MG sobre cuarzo (MG/cuarzo), la posición de dicho mínimo se encontró en ~ 269 nm; mientras que para el caso del MG sobre Al de Alta pureza electropulido (MG/Al_{AP} electropulido) se encontró en ~ 286 nm (ver Figura 6.17 (c)).

Por otro lado, la Figura 6.17 (d) muestra las posiciones del mínimo $\pi \rightarrow \pi^*$ del MG sobre nanoconcavidades de Al en función de la D_c . Se puede observar que también existen corrimientos cuando el MG se encuentra sobre substratos nanoestructurados en comparación con MG/cuarzo. Aunque si bien existe una dispersión en los datos, se obtuvo un corrimiento promedio de $\sim (7.6 \pm 3.8)$ nm con respecto al substrato de cuarzo usado como referencia.

Aún se está tratando de averiguar estos hechos, pero es bien sabido que, el efecto del substrato en el cual el grafeno está depositado puede modificar significativamente sus propiedades [172].

6.2.3 Substratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades de Ag

La respuesta plasmónica de otro tipo de nanoestructuras formadas por películas de Ag depositadas por evaporación térmica sobre matrices nanocóncavas de Al_{AP} también fue estudiada, esto debido a que las matrices nanocóncavas de Al pueden ser utilizadas como substratos para controlar propiedades plasmónicas de otros metales como la Ag.

Los espectros de reflectancia para matrices nanocóncavas de Al_{AP} y Ag se muestran en la Figura 6.18. Se observan nuevamente mínimos significativos en la intensidad de reflectancia en todas las muestras a 318 nm (~ 3.9 eV) para el caso de la Ag (flechas verticales en color verde). Ésta característica también está relacionada respectivamente con transiciones interbanda (IT) de los electrones en la Ag [30]. Para el caso de matrices nanocóncavas de Al_{AP} , los espectros de reflectancia muestran las mismas características anteriormente discutidas.

Además de la transición interbanda, al igual que en el caso de las matrices nanocóncavas de Al, en el caso de la Ag también aparecen otros mínimos en la reflectancia (flechas verticales en color púrpura). Para este último caso, los mínimos en la reflectancia aparecen en el rango de longitud de onda de entre 343-1077 nm, mientras que para el Al se encuentran entre 263-1028 nm. Estos mínimos también son atribuidos a Resonancias Plasmónicas Superficiales (RSP) de primer y segundo orden ($\lambda_{(1,0)}$ y $\lambda_{(1,1)}$). En la Tabla 6.6 se muestran los valores de la posición de los mínimos a determinada longitud de onda correspondientes a RPS (λ_{RPS}) para diferentes D_c .

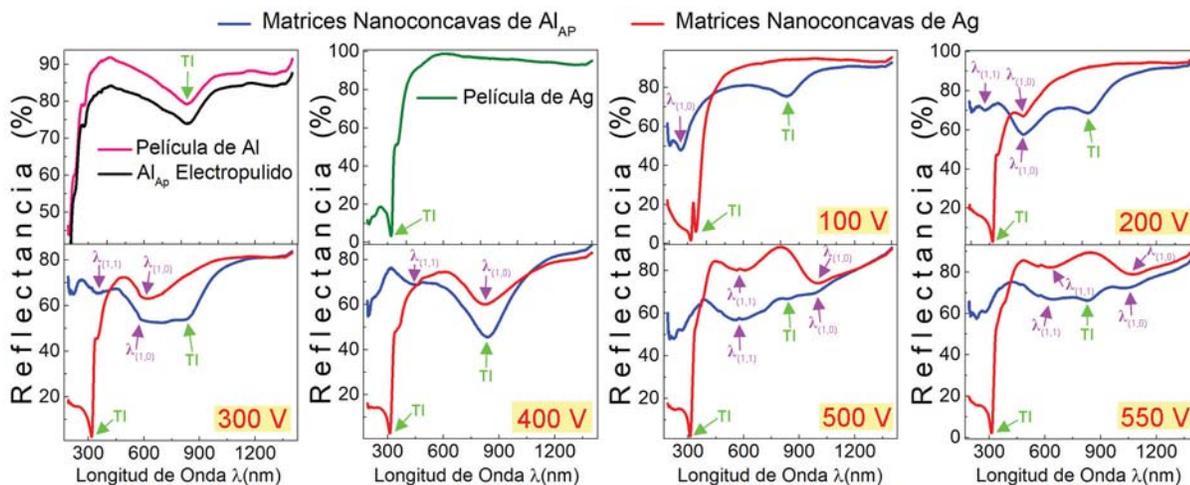


Figura 6.18 Espectros de reflectancia de matrices nanocóncavas de Al y Ag con sus respectivos voltajes de anodizado. Los resultados para una lámina de Al_{AP} electropulido, película de Al y Ag obtenidas por evaporación térmica se muestran para su comparación.

Tabla 6.6 Valores de la posición del mínimo RPS para los modos primer ($\lambda_{(1,0)}$) y segundo orden ($\lambda_{(1,1)}$) para diferentes distancias interconcavidad (D_c) en matrices nanocóncavas de Al_{AP} y Ag.

Distancia Interconcavidad D_c (nm)	Posición del mínimo RPS (λ_{RPS})			
	Al_{AP}		Ag	
	$\lambda_{(1,0)}$ nm	$\lambda_{(1,1)}$ nm	$\lambda_{(1,0)}$ nm	$\lambda_{(1,1)}$ nm
298.0±37.7	262		343	
597.1±62.2	483	276	482	
727.2±65.2	588	352	627	
964.5±99.2		463	821	
1223.5±97.0	989	577	1001	597
1395.2±162.7	1028	641	1077	639.5

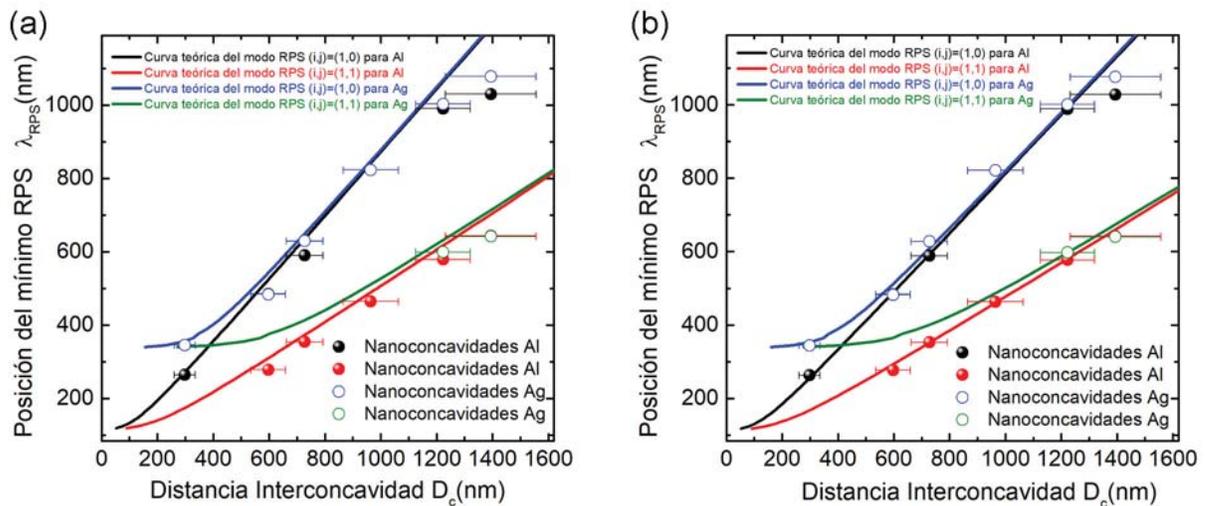


Figura 6.19 Comparación de mínimos RPS experimentales en matrices nanocóncavas de Al y Ag con curvas analíticas para el modelo RPS para los modos fundamentales $(i,j) = (1,0)$ y $(i,j) = (1,1)$ a (a) incidencia normal y (b) a 4° .

La Figura 6.19 muestra los datos experimentales de los mínimos de reflectancia observados y las curvas teóricas para el modelo RPS a incidencia normal y a 4° descrito por las ecs. (2.68), (6.2) y (6.3) para los modos $(i,j) = (1,0)$ y $(i,j) = (1,1)$. Para el cálculo de las curvas teóricas, se utilizaron nuevamente valores experimentales para la función dieléctrica compleja de la Ag [53]. Se observa que las curvas teóricas para los modos $\lambda_{(1,0)}$ y $\lambda_{(1,1)}$ se ajustan de manera más aceptable a los mínimos experimentales de reflectancia dentro del rango de $D_c = 298 - 1396$ nm a incidencia de 4° (Figura 6.19 (b)) en comparación con incidencia normal (Figura 6.19 (a)).

Debido a que las aplicaciones plasmónicas requieren materiales con una permitividad real negativa, los metales han sido tradicionalmente los materiales elegidos para la plasmónica debido a sus grandes frecuencias de plasma y alta conductividad eléctrica. La plata es probablemente uno de los materiales más importantes en la plasmónica. Por otro lado, el aluminio también ha atraído mucha atención debido a las aplicaciones potenciales recientes en materiales plasmónicos. En términos de plasmónica, es importante elegir un metal que pueda soportar plasmones de superficie (PS) en la longitud de onda de resonancia deseada. La Ag puede hacerlo en todo el espectro dentro de Vis-IR, mientras que el aluminio lo hace dentro de UV-IR.

A partir de los resultados obtenidos hasta el momento, podemos decir que las propiedades plasmónicas de matrices nanocóncavas de Al se excluyen en regiones de longitud de onda de $\sim 650-980$ nm; mientras que para matrices nanocóncavas de Ag se excluyen en regiones menores a 318 nm, ambas debido a las transiciones interbanda, donde los electrones pasan a niveles de energía más altos desocupados o vacíos causado por la absorción de fotones incidentes, ocasionando pérdidas de energía importantes en materiales a frecuencias ópticas. Estos sistemas pueden ser útiles en rangos de longitud de onda del UV-IR (Al) y del Vis-IR (Ag), de acuerdo al rango de interés de estudio. Por lo que de manera general, las matrices nanocóncavas de Al pueden ser utilizadas para controlar propiedades plasmónicas de otros metales.

6.2.4 Substratos nanoestructurados formados por nanodomos de Al

La Figura 6.20 muestra los espectros de reflectancia de las matrices de nanodomos de Al. El mínimo en la intensidad de reflectancia relacionada con las transiciones interbanda en el Al alrededor de 826 nm en estas nanoestructuras es menos evidente en comparación con las matrices nanocóncavas y películas de Al. Además, también se observan mínimos en la región visible de UV en el rango de 422 nm a 896 nm atribuidos a RPS. Por otro lado, en este tipo de nanoestructuras no se observan mínimos atribuidos a RPS para los modos $(i,j) = (1,1)$ o segundo orden.

La Figura 6.21 (a) muestra las curvas teóricas para el modo $(i,j) = (1,0)$ del modelo RPS con diferentes ángulos de incidencia y los mínimos experimentales obtenidos, observando un ajuste aceptable entre ambos resultados. El mejor ajuste se da entre los datos experimentales y la curva teórica a incidencia normal, caso contrario al de las matrices nanocóncavas de Al y Ag, por lo que, el modelo RPS sigue siendo una buena aproximación en este tipo de nanoestructuras. La discrepancia en el ajuste puede estar relacionada con la geometría más compleja de este tipo de sistemas, que incluye el espesor de la película de Al y la de los medios dieléctricos circundantes (aire y película de AAP), o por la textura que aparece naturalmente en la película de Al al ser depositada sobre las matrices de nanodomos (ver Figura 6.8 (g)-(i)).

R.D. Rodriguez et al. [175] y J. Wang et al. [176], muestran resultados de simulaciones por el método de elementos finitos (FEM por sus siglas en inglés) y FDTD de sistemas de Ag similares a las matrices de nanodomos aquí presentadas (ver Figura 6.21 (b) y (c)). Usando como una guía estos resultados, podemos inferir los resultados obtenidos en nuestras nanoestructuras. La Figura 6.21 (b) muestra que la distribución de los campos eléctricos es más intensa en los sitios donde se unen dos estructuras esféricas vecinas. La Figura 6.21 (c) muestra la intensidad del campo eléctrico local $\left| \frac{E_{loc}}{E_0} \right|^2$ para películas delgadas de Ag formadas por nanopartículas de diferentes tamaños depositadas por evaporación de haz de electrones sobre substratos nanodómicos iguales a los aquí presentados. Para tamaños de partículas pequeñas (menores a 30 nm) (figura derecha), se observa que la distribución del campo eléctrico es más intenso en cada una de las partículas individuales que forman la película; mientras que para tamaños de partículas grandes (mayores a 30 nm) (figura izquierda), la distribución del campo eléctrico se concentra en los sitios en donde se unen dos nanodomos vecinos, confirmando los resultados de la Figura 6.21 (b).

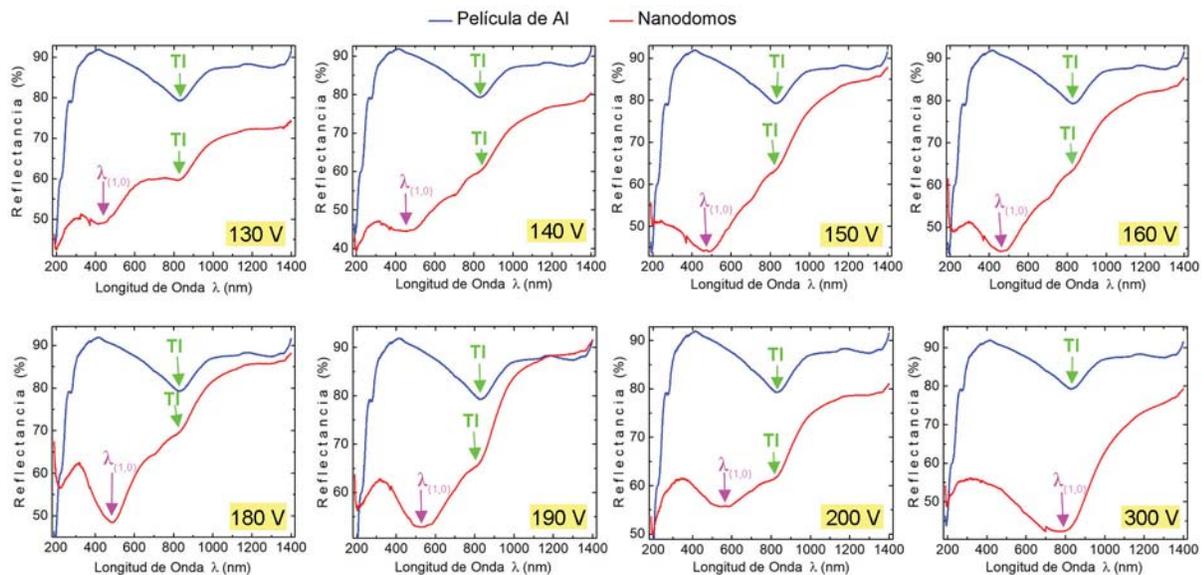


Figura 6.20 Espectros de reflectancia de matrices de nanodomos de Al con sus respectivos voltajes de anodizado. Los resultados para una película de Al obtenida por evaporación térmica se muestran para su comparación.

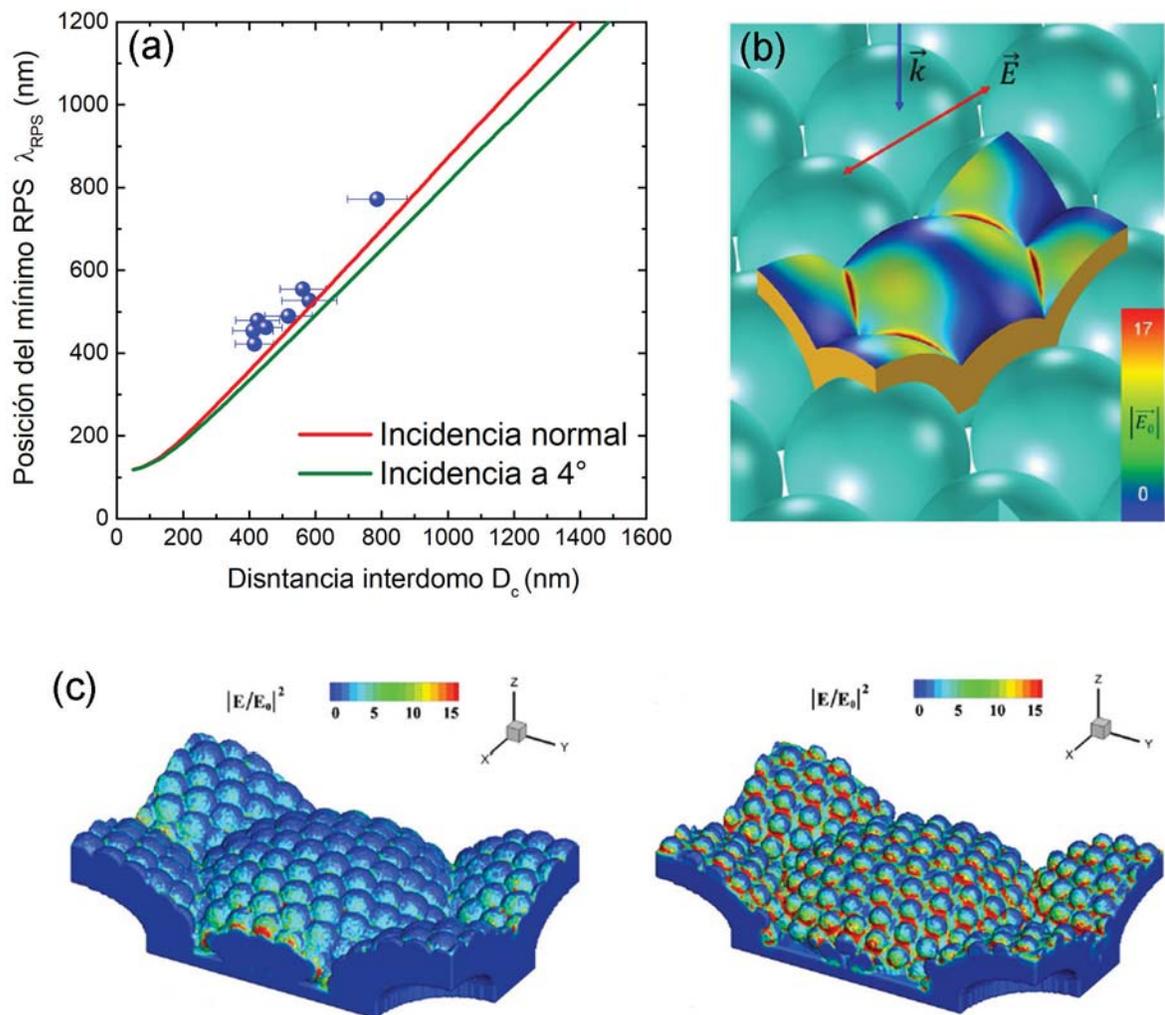


Figura 6.21 (a) Ajuste de mínimos RPS experimentales en matrices de nanodomos de Al y curvas analíticas para el modelo RPS para el modo fundamental $(i,j) = (1,0)$ a incidencia normal y a 4° . (b) Simulación FEM en 3D de distribución del campo eléctrico para una película de Ag depositada en matrices nanoesféricas. Fuente: imagen tomada de R. D. Rodriguez, et al. (2018) [175]. (c) Simulación FDTD en 3D de la distribución local de la intensidad del campo eléctrico para una película de Ag formada por nanopartículas de ~ 22 nm (derecha) y ~ 40 nm (izquierda) depositada sobre matrices de nanodomos. Fuente: imagen tomada de J. Wang, et al. (2012) [176].

Por otra parte, estas nanoestructuras al estar formadas por tres medios diferentes: dieléctrico (aire)/metal (Película de Al)/dieléctrico (Película de AAP), pueden soportar modos RPS más complejos conocidos como simétricos y antisimétricos [173, 174]. Cuando la película metálica en un sistema dieléctrico-metal-dieléctrico es lo suficientemente gruesa, los modos RPS generados en las interfaces respectivas no son relevantes entre sí. Se propagan independientemente a lo largo de la interfaz dieléctrico-metal. Cuando la película es suficientemente delgada, los dos modos RPS se acoplan entre sí. Este acoplamiento generará dos modos diferentes de RPS, es decir, modos simétricos y antisimétricos, los cuales se describen en términos de las componentes del campo eléctrico transversal. Un modo RPS simétrico surge de la superposición de dos modos RPS en fase, mientras que modo RPS antisimétrico resulta de la superposición de dos modos RPS fuera de fase. Este último tiene una distribución simétrica de la densidad de carga en ambas caras de la película metálica, mientras que el modo RPS simétrico tiene una distribución

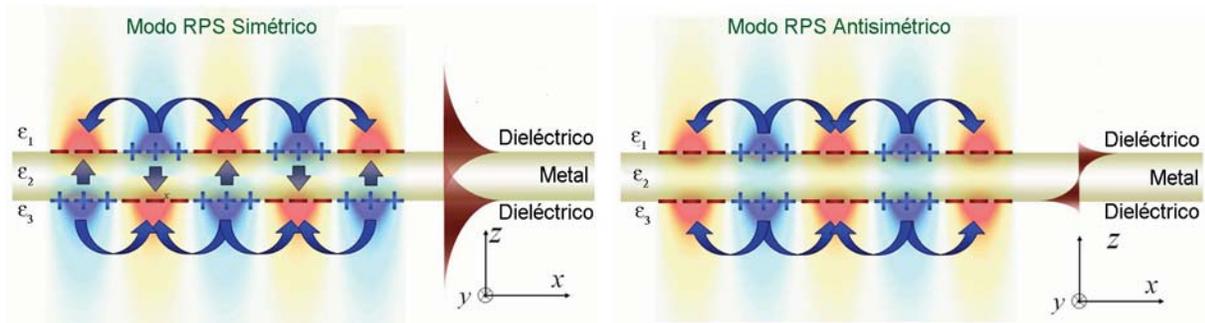


Figura 6.22 RPS propagándose a lo largo de la interfaz dieléctrico/metal formando modos simétricos y antisimétricos en un sistema formado por dieléctrico-metal-dieléctrico.

antisimétrica de la densidad de carga, como se indica en la Figura 6.22.

6.2.5 Respuesta plasmónica en películas delgadas de Al con nanoagujeros

Como último caso, se estudió la respuesta plasmónica en películas delgadas de Al con nanoagujeros usando como sustrato AAP. La Figura 6.23 muestra espectros de reflectancia de matrices nanoporosas (AAP) sin y con películas de Al. Se observa que, los espectros para AAP sin Al presentan mínimos en ~ 700 nm, atribuidos a la composición química externa de la PAA con contaminantes ácidos de iones radicales correspondientes a fosfatos y citratos de los electrolitos usados para su síntesis (ver Tabla 5.1). Además aparecen otros mínimos en el rango de longitud de onda entre 680-1100 nm que también fueron atribuidos a RPS de primer y segundo orden. La Figura 6.24 (a) muestra el ajuste entre los datos experimentales y las curvas teóricas para los modos $(i,j) = (1,0)$ y $(i,j) = (1,0)$ a ángulos de incidencia normal y 4° . Si bien en este caso, el ajuste de las curvas teóricas a los datos experimentales no es tan aceptable en comparación con el de las nanoconcavidades y nanodomos, si mantienen la misma relación lineal entre sus parámetros λ_{RPS} y D_c .

Sin embargo, las propiedades ópticas de este tipo de sistemas son más complicadas, ya que como lo propone T. Sannomiya et al. [177], éstos no sólo soportan RPS en la superficie continua, sino también RPSL dentro de los agujeros como se observa esquemáticamente en la Figura 6.24 (b). Atribuye que los máximos en espectros de absorbancia (mínimos en espectros de reflectancia) corresponden a la excitación de modos RPS, mientras que la excitación de modos RPSL dentro de los agujeros conduce a mínimos adicionales en espectros de absorbancia (máximos en espectros de reflectancia). La Figura 6.24 (c) muestra la distribución de campos eléctricos para los modos RPS y RPSL en una película delgada de Al de 15 nm de espesor con agujeros. Se puede observar que para los modos RPSL, los campos eléctricos más intensos

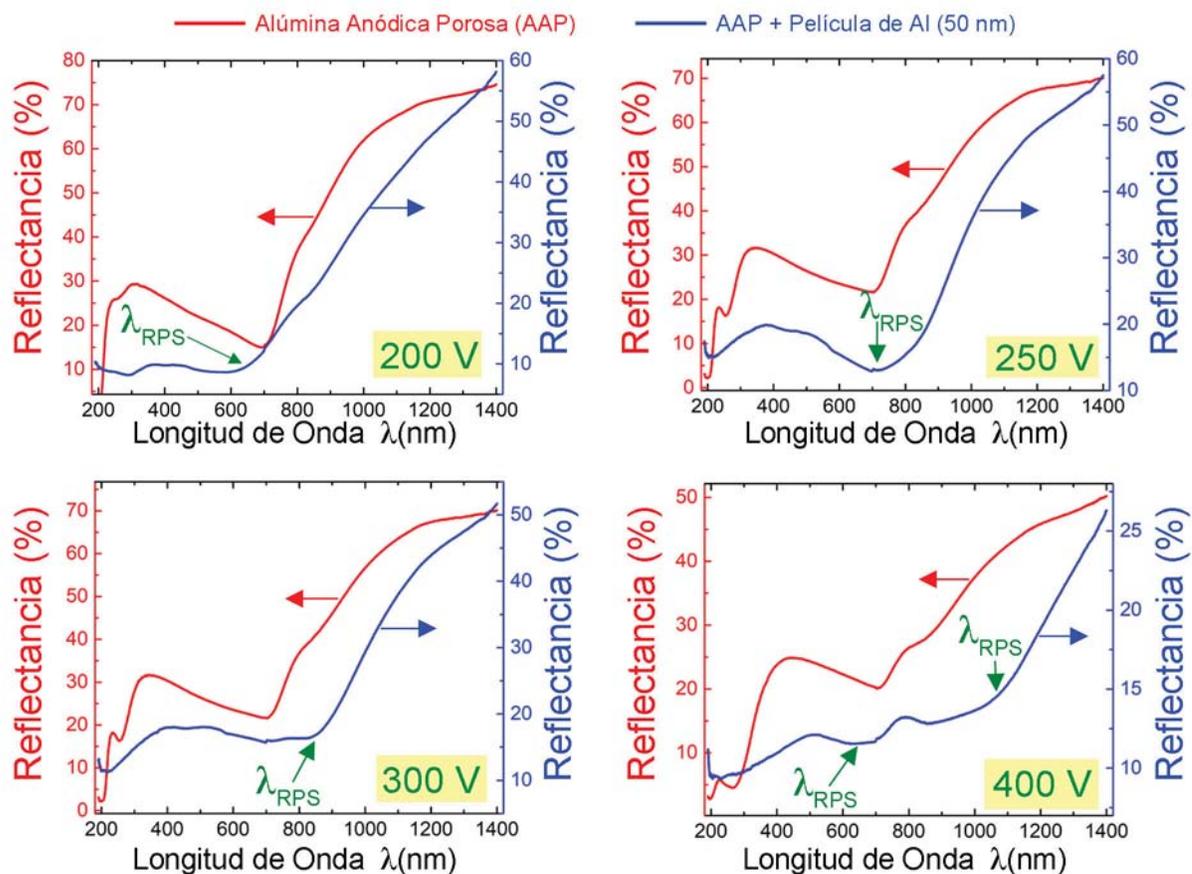


Figura 6.23 Espectros de reflectancia de matrices nanoporosas de Al con sus respectivos voltajes de anodizado. Los resultados de películas de AAP sin Al se muestran para su comparación.

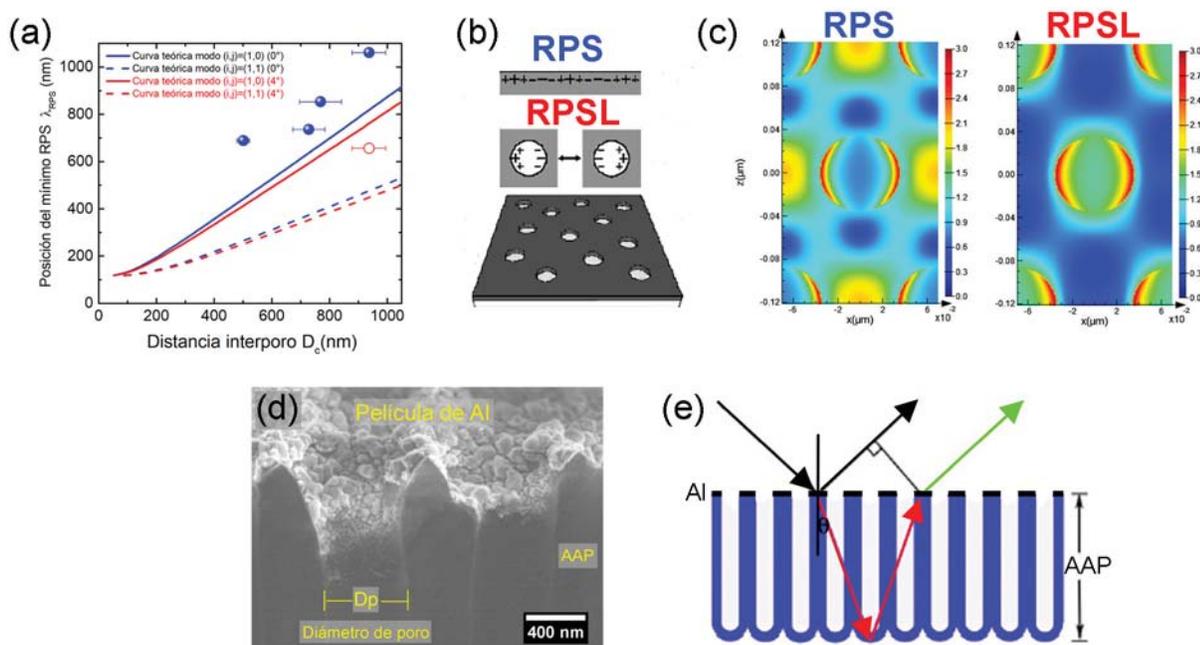


Figura 6.24 (a) Ajuste de curvas teóricas para el modelo RPS y mínimos RPS experimentales para los modos fundamentales $(i,j) = (1,0)$ y $(i,j) = (1,1)$ a diferentes ángulos de incidencia para matrices nanoporosas. (b) Distribución de carga esquemática para los modos RPS y RPSL presentes en una película metálica con agujeros. Fuente: imagen editada de M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zorić (2013) [178]. (c) Simulación FDTD de distribución de campos eléctricos para una película delgada de Al de 15 nm de espesor con agujeros de distancias entre centro y centro (D_c) de 140 nm. Fuente: imagen editada de T. M. Schmidt, et al. (2014) [179]. (d) Micrografía SEM de sección transversal de una película de Al de 50 nm de espesor depositada sobre AAP. (e) Diagrama esquemático del fenómeno de interferencia óptica en una película de AAP sin sustrato de Al. Fuente: imagen editada de Q. Xu, et al. (2012) [180].

están confinados en los bordes de los agujeros; mientras que para los modos RPS, además de campos eléctricos intensos en la superficie metálica entre agujeros, también existen en los bordes de éstos.

Por otro lado, el sustrato elegido para el depósito de la película de Al también puede influir de manera significativa en la respuesta plasmónica del sistema de estudio. En nuestro caso, se puede observar de acuerdo a la micrografía SEM mostrada en la Figura 6.24 (d), que el material usado para el depósito de la película (Al) no sólo se encuentra en la superficie de la AAP, sino que parte de él también se introdujo en los canales que la forman. Otro aspecto importante a considerar es el fenómeno de interferencia óptica entre la luz reflejada en la superficie de la AAP y la luz reflejada en el fondo de ella, donde el cambio en la diferencia de fase de las dos reflexiones se suma a la diferencia de fase debida a las diferencias de caminos ópticos (ver Figura 6.24 (e)).

Aún falta realizar más estudios exhaustivos para la comprensión de este tipo de sistemas.

6.3 Respuesta plasmónica en nanoestructuras de Al y multicapas de grafeno mediante Espectroscopía Raman

Como se mencionó anteriormente, se colocó MG sobre matrices nanocóncavas de Al para estudiar la interacción entre ambos sistemas en dos casos diferentes: (1) el efecto del MG en la posición de los mínimos atribuidos a resonancias plasmónicas y, (2) el efecto de las resonancias plasmónicas sobre el MG (principalmente en sus bandas Raman). Para el primer caso se encontró que, las propiedades plasmónicas de las matrices nanocóncavas no muestran cambios evidentes por la presencia del MG en el rango UV-Vis del espectro electromagnético (ver Figura 6.17 (b)). En esta sección, se realiza una discusión del efecto de la respuesta plasmónica en matrices nanoestructuradas (nanoconcavidades y nanodomos) en las bandas Raman del Grafeno y MG mediante espectroscopía Raman.

6.3.1 Dispersión Raman mejorada en superficie (SERS) en sistemas híbridos formados por grafeno y nanoconcavidades de Al de alta y baja pureza

La Figura 6.25 (a) y (b) muestra los espectros Raman de Al electropulido; Al nanoestructurado (con matrices nanocóncavas); grafeno sobre SiO₂(~306 nm)/Si; grafeno sobre Al electropulido y grafeno sobre matrices nanocóncavas de Al_{AP} y Al_{BP} con diferentes D_c , respectivamente.

Los espectros de sustratos utilizados como referencias (Al electropulido y nanoestructurado) no presentan ninguna banda Raman dentro del rango de 1350–3500 cm⁻¹, mientras que el grafeno presenta sus bandas características D, G y 2D (ver Figura 6.25 (c)). Una característica de las muestras de grafeno es que, la intensidad de la banda 2D es mayor que la de la banda G, además, la banda 2D exhibe un ajuste de una única Lorentziana, que es la firma característica del grafeno (ver Figura 6.25 (d)).

En la Figura 6.25 (c) se observa que la intensidad de la señal Raman de las bandas G y 2D características del grafeno aumentan significativamente en el caso cuando se encuentra depositado sobre las matrices nanocóncavas de Al en comparación con sustratos utilizados como referencias.

Para el caso de muestras anodizadas con Al_{AP} y grafeno sobre las matrices nanocóncavas (ver Figura 6.26 (a)), los máximos factores de mejora obtenidos fueron de ~32 veces para la banda G y ~21 veces para la 2D banda comparada con grafeno sobre Al electropulido; ~19 veces para la banda G y ~20 veces para la banda 2D en comparación con el grafeno sobre SiO₂/Si correspondiente a la muestra con $D_c=620$ nm y $\lambda_{RPS}=522$ nm experimental. Para el caso de muestras anodizadas utilizando Al_{BP} (ver Figura 6.26 (b)), los máximos factores de mejora obtenidos fueron de ~10 veces para la banda G y ~10 veces para la 2D banda comparada con grafeno sobre Al electropulido; ~6 veces para la banda G y ~10 veces para la banda 2D en comparación con el grafeno sobre SiO₂/Si correspondiente a la muestra con $D_c=638$ nm y $\lambda_{RPS}=482$ nm experimental.

Curiosamente, como se muestra en el eje horizontal superior en color rojo de la Figura 6.26 (a) y (b), la máxima mejora de las bandas del grafeno se logró cuando la resonancia plasmónica (λ_{RPS}) casi coincidió con la longitud de onda de la sonda láser de excitación del sistema Raman ($\lambda_{exc}=532$ nm, ver línea verde en color vertical), que de acuerdo con la ec. (6.2), correspondería idealmente a muestras con $D_c=607$ nm. En esta condición, los campos eléctricos correspondientes a modos plasmónicos electromagnéticos mejoran la señal Raman produciendo el efecto denominado Dispersión Raman Mejorada en Superficie (SERS).

Debido a la configuración geometría espacial y a las propiedades de simetría de las nanoconcavidades de Al, el grafeno se ubica en el plano con la intensidad de campo eléctrico más alta en este tipo de nanoestructuras metálicas de acuerdo con simulaciones reportadas por X. Zhu et al. [166] (ver Figura 6.27), lo que lleva a un mejoramiento del Señal de Raman. Por otro lado, la mejora del espectro Raman de grafeno sobre las muestras con λ_{RPS} lejos de λ_{exc} aún es considerable cuando se compara con la del grafeno sobre sustratos utilizados como referencias.

Es bien sabido que cuando la longitud de onda de excitación está cerca de la posición de la resonancia plasmónica, la señal SERS será la más intensa [181–183]. Sin embargo, lograr que la resonancia

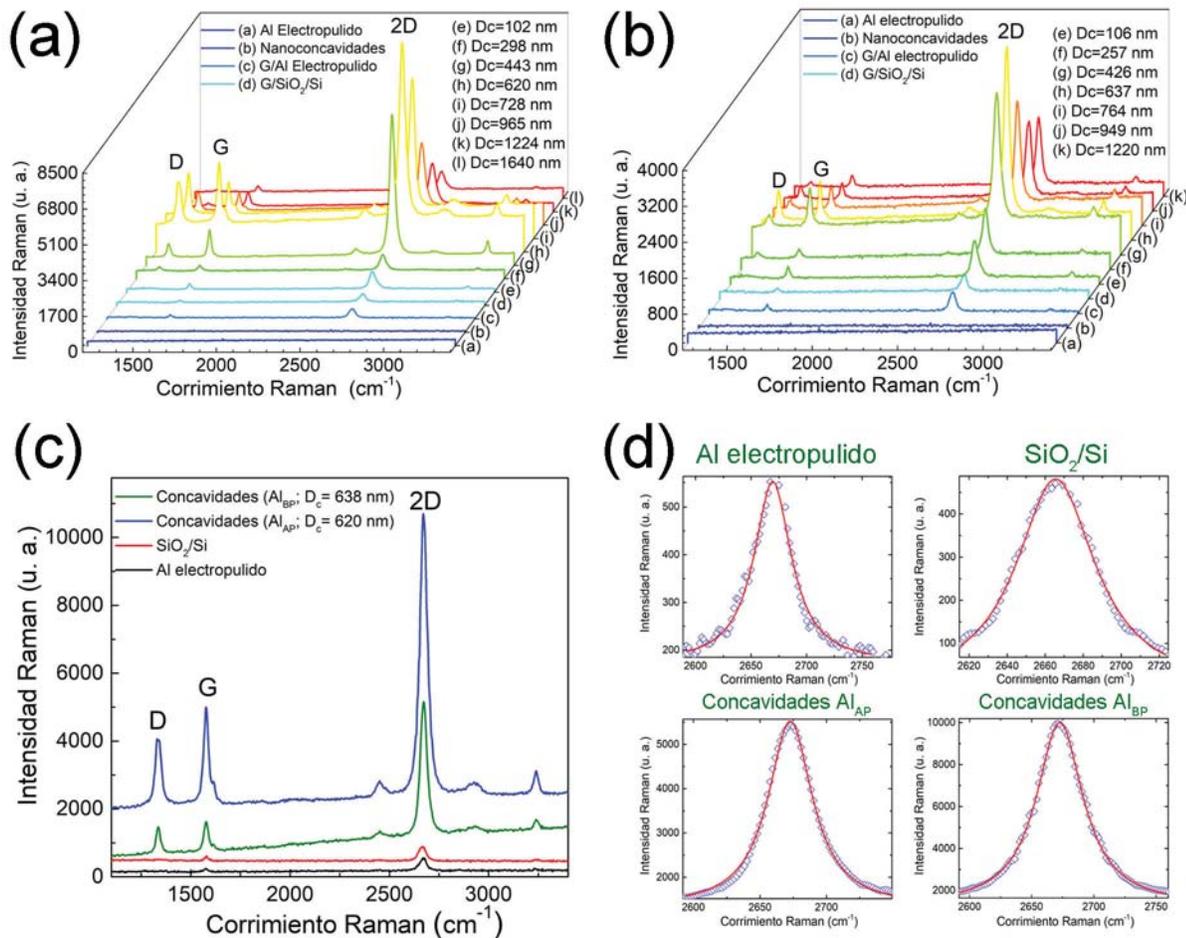


Figura 6.25 Comparación de espectros Raman de grafeno sobre matrices nanocóncavas en (a) Al_{AP} y (b) Al_{BP} con diferentes D_c . Se muestran resultados para una lámina de Al electropulido; Al nanoestructurado (con matrices nanocóncavas); grafeno sobre SiO_2 (~ 306 nm)/Si y grafeno sobre Al electropulido para su comparación. Todas las mediciones se realizaron utilizando una longitud de onda de láser de excitación de 532 nm, con un objetivo de 100X (tamaño de punto $\sim 4 \mu m$) y 3.85 mW de potencia incidente. (c) Evolución del espectro Raman de grafeno depositado en diferentes sustratos. (d) Ajuste de Lorentzianas a la banda 2D del grafeno sobre diferentes sustratos.

plasmónica coincida o esté cerca de la posición de la longitud de onda de excitación sigue siendo un problema debido a la falta de métodos efectivos para controlar las resonancias plasmónicas. Mediante el anodizado electroquímico del Al aquí propuesto, se puede lograr fácilmente cambiando el tamaño de las matrices nanocóncavas a través de los electrolitos y voltajes de anodizado apropiados.

Los sensores basados en RPS desempeñan un papel importante en diversas aplicaciones de detección. Como se mencionó anteriormente en la sección 4.2, el efecto SERS es una poderosa técnica analítica que utiliza la mejora de la señal de Raman para caracterizar y obtener información detallada sobre la identidad de las moléculas químicas y biológicas. Dado que las propiedades plasmónicas son un factor importante para el rendimiento SERS, la fabricación de nanoestructuras con propiedades plasmónicas controlables son cruciales en los estudios SERS.

Usando este hecho, aunque el factor de mejora en el Al de alta pureza es mayor en comparación con el de baja pureza (~ 3 veces más alto), se pueden fabricar sustratos SERS utilizando Al de baja pureza con costos 1300 veces menores en comparación con el Al de alta pureza.

Por otro lado, se ha mencionado que el grafeno también se ha utilizado como un sustrato para mejorar

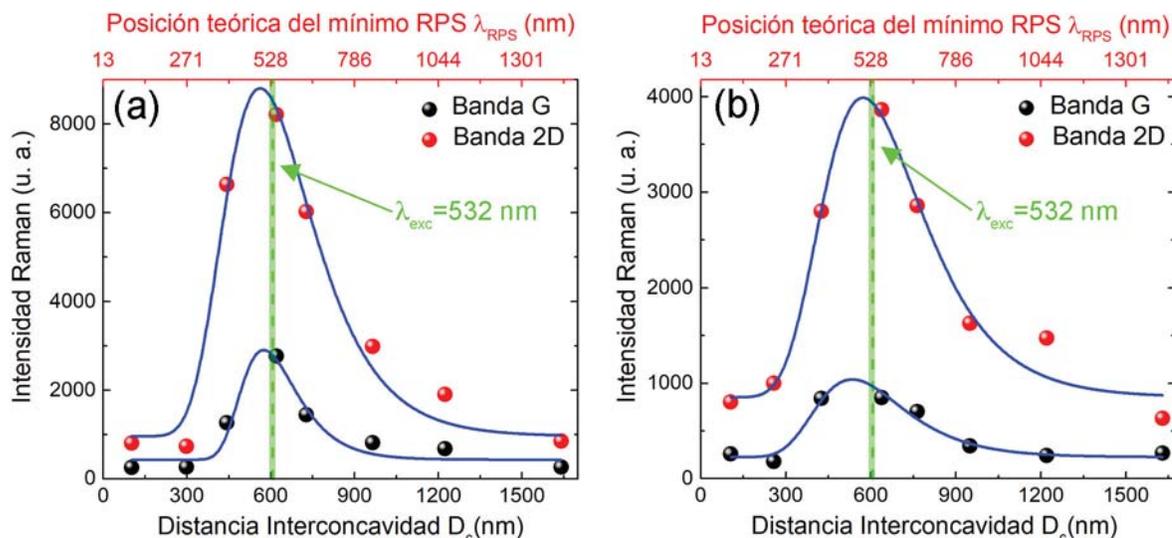


Figura 6.26 Cambios en la intensidad Raman para las bandas G y 2D de grafeno sobre matrices nanocón-cavas en (a) Al_{AP} y (b) Al_{BP} en función de D_c . La escala horizontal superior en color rojo se obtuvo a partir de la ec. (6.2). La línea vertical de color verde corresponde a la longitud de onda de la sonda laser de excitación del sistema Raman. Las curvas continuas en color azul son una guía para los ojos.

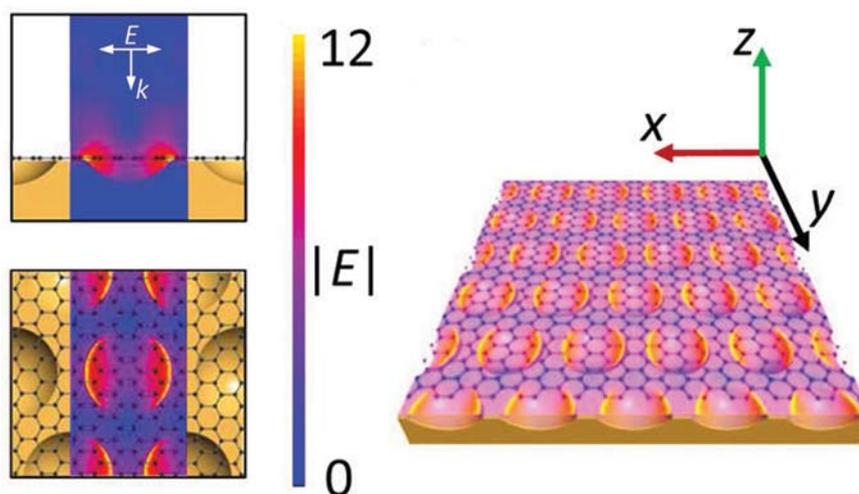


Figura 6.27 Simulación de distribución de campo eléctrico para modos correspondientes a RPS en nanocavidades de Au cubiertas con grafeno (izquierda). Ilustración esquemática de matrices nanocón-cavas de Au cubiertas con grafeno (derecha). Fuente: imagen editada de X. Zhu, et al. (2013) [166].

la dispersión Raman, fenómeno conocido como Dispersión Raman Mejorada con Grafeno (GERS). En comparación con técnicas de mejora de Raman convencionales como el SERS, en el que la mejora de Raman se debe esencialmente al mecanismo electromagnético, el GERS se basa principalmente en un mecanismo químico y, por lo tanto, muestra una selectividad molecular única como se discutirá más adelante.

6.3.2 Efecto SERS en sistemas híbridos formados por multicapas de grafeno sobre nanoconcavidades y nanodomos de Al

Otro estudio basado en el efecto SERS-GERS fue el de colocar MG sobre matrices nanocóncavas de Al_{AP} y en matrices de nanodomos.

En la Figura 6.28 (a) y (b) se muestran los espectros Raman de Al_{AP} electropulido, Al nanoestructurado (con nanoconcavidades y nanodomos respectivamente), MG sobre SiO_2 (~ 306 nm)/Si; MG sobre Al_{AP} electropulido y MG sobre Al nanoestructurado con diferentes D_c . Los espectros de los sistemas utilizados como referencia (Al_{AP} electropulido y Al nanoestructurado), al igual que en los sistemas anteriormente discutidos, no presentan ninguna banda Raman dentro del rango de 1350 - 3500 cm^{-1} , mientras que el MG presenta sus bandas características D, G y 2D. Hay que tener en cuenta que la intensidad de la banda G es mayor que la de la banda 2D, que es una característica de las muestras de MG. Un análisis detallado de la forma de la banda 2D del espectro Raman (ver Figura 5.16 (b)-(d)) mostró que las muestras consistían en cuatro capas de grafeno, que es consistente con el valor de la transmitancia medida en el rango visible usando la regla general de 2.3 % de absorbancia por capa de grafeno como se muestra en el espectro de transmitancia de la Figura 5.16 (a).

En la Figura 6.28 (c) y (d) se observa que la intensidad de la señal Raman de las bandas G y 2D

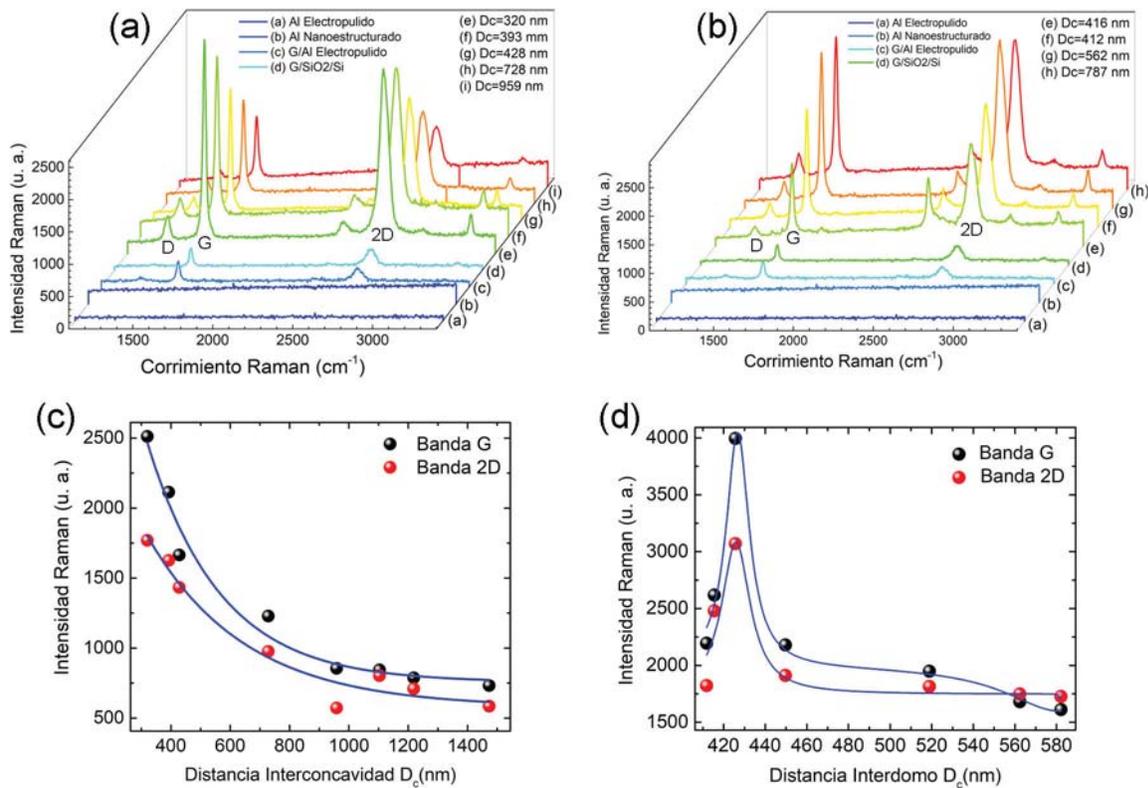


Figura 6.28 Comparación de espectros Raman de MG sobre (a) matrices nanocóncavas de Al_{AP} y (b) matrices de nanodomos de Al con diferentes D_c . Se muestran resultados para una lámina de Al electropulido; Al nanoestructurado (con matrices nanocóncavas y nanodomos); MG sobre SiO_2 (~ 306 nm)/Si y MG sobre Al electropulido para su comparación. Todas las mediciones se realizaron utilizando una longitud de onda de láser de excitación de 532 nm, con un objetivo de 10X (tamaño de punto ~ 5 μm) y 0.784 mW de potencia incidente. Cambios en la intensidad Raman para las bandas G y 2D de MG sobre (c) matrices nanocóncavas y (d) matrices de nanodomos en función de D_c . Las curvas continuas en color azul son una guía para los ojos.

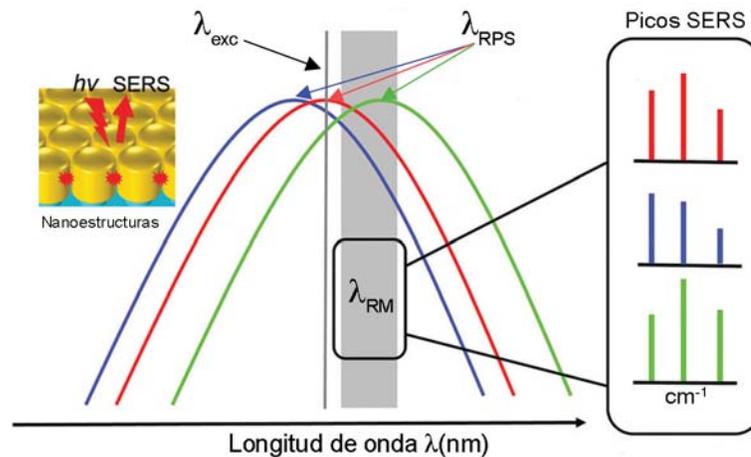


Figura 6.29 Ilustración esquemática que las condiciones necesarias para lograr la máxima mejora SERS. Fuente: imagen editada de [187].

características del MG también aumenta significativamente cuando está sobre las nanoconcavidades y nanodomos de Al respectivamente, con diferentes D_c en comparación con los substratos utilizados como referencias. Para el valor más pequeño de D_c , el MG sobre matrices nanocóncavas muestra un factor de mejora de ~ 10 veces para la banda G y ~ 9 para la banda 2D en comparación con MG sobre Al electropulido; ~ 9 veces para la banda G y ~ 7 veces para la banda 2D en comparación con MG sobre SiO_2 (~ 306 nm)/Si.

Para el caso de MG sobre matrices de nanodomos de Al, se obtuvo un máximo factor de mejora de ~ 15 veces para la banda G y ~ 16 para la banda 2D en comparación con MG sobre Al electropulido; ~ 13 veces para la banda G y ~ 12 veces para la banda 2D en comparación con MG sobre SiO_2 (~ 306 nm)/Si, correspondiente a la muestra con $D_c=426$ nm. Los resultados obtenidos en este tipo de nanoestructuras son consistentes con los descritos en la sección 6.3.1, es decir, siguen la misma tendencia y la existencia de un máximo en la intensidad Raman en muestras cuyas resonancias plasmónicas se encuentra cerca de la longitud de onda de excitación del sistema Raman. Es importante mencionar que la diferencia entre los resultados discutidos en este manuscrito y los reportados en [184], es atribuida a nuevos análisis complementarios derivados de nuevas muestras sintetizadas posteriores a la publicación de [184]. Para el caso de nanoconcavidades con MG, no se fabricaron muestras con D_c en donde sus resonancias se encontraran cerca de la longitud de onda de excitación, pero creemos que puede existir un máximo en la intensidad Raman, tal y como se presentan en los casos de grafeno sobre nanoconcavidades y MG sobre nanodomos.

Por otro lado, los substratos nanoestructurados formados por nanodomos muestran mayores factores de mejora en comparación con los formados por nanoconcavidades. Este hecho puede estar relacionado como se dijo anteriormente, con la geometría más compleja de los nanodomos, que incluye el espesor de la película de Al y los medios dieléctricos circundantes; además de la textura que aparece naturalmente en la película de Al al ser depositada sobre ellos (ver Figura 6.8 (g)-(i)).

También se cree que el comportamiento decreciente en la intensidad de la señal Raman de las bandas del MG en función de D_c , puede estar relacionada directamente con el número de nanoconcavidades y nanodomos por unidad de área o de los llamados puntos calientes (hot spots), en comparación cuando se usa grafeno. Los puntos calientes son regiones altamente localizadas de campos locales intensos mejorados causados por resonancias plasmónicas [185]. Por otro lado, estudios demuestran que el número de capas de Grafeno influye de manera significativa en el efecto de mejora de la señal Raman [97].

Por otro lado, algunos autores proponen que la máxima mejora se logra cuando la longitud de onda de la resonancia plasmónica de la nanoestructura (λ_{RPS}) (en nuestro caso nanoconcavidades y nanodomos) se encuentra entre la longitud de onda de excitación (λ_{exc}) y la longitud de onda de la señal Raman (λ_{RM}) del

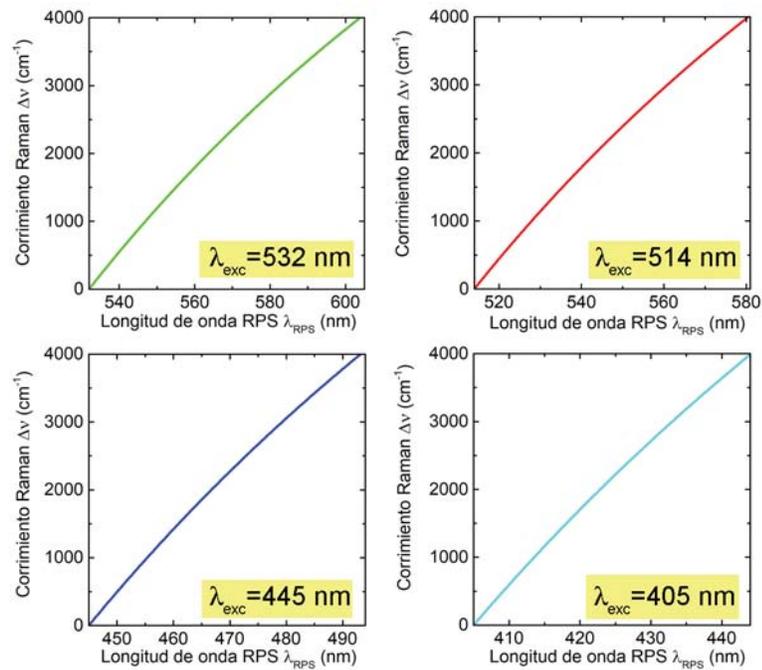


Figura 6.30 Corrimiento Raman ($\Delta\nu$) en función de la longitud de onda SPR (λ_{RPS}) para diferentes longitudes de onda de excitación (λ_{exc}) comúnmente utilizadas en espectroscopía de Raman.

analito (en nuestro caso Grafeno y MG) (ver Figura 6.29) [186,187]; mientras que otros autores proponen que la mejora máxima se produce cuando λ_{RPS} es igual al promedio de λ_{exc} y λ_{RM} [181,188–191], es decir:

$$\lambda_{RPS} = \frac{\lambda_{exc} + \lambda_{RM}}{2} \quad (6.4)$$

Utilizando la ec. (4.1) y (6.4), se puede obtener una expresión que permita calcular el corrimiento Raman ($\Delta\nu$) a partir de los parámetros conocidos λ_{RPS} y λ_{exc} :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda_{exc}} - \frac{1}{2\lambda_{RPS} - \lambda_{exc}} \quad (6.5)$$

La Figura 6.30 muestra el corrimiento Raman calculado ($\Delta\nu$) como una función de la longitud de onda RPS (λ_{RPS}) para diferentes longitudes de onda de excitación (λ_{exc}). La ventaja de este tipo de sistemas nanoestructurados de Al (nanoconcavidades y nanodornos) como sustratos SERS es que pueden cambiar su λ_{RPS} a voluntad aplicando el voltaje de anodizado apropiado; y con la λ_{exc} apropiada es posible realizar estudios Raman de analitos en cualquier región de número de onda deseada, incluso en espectroscopía Raman de número de onda alto, donde el máximo corrimiento Raman puede alcanzar los 4000 cm^{-1} [192,193]. Utilizando los resultados de la Figura 6.30, se pueden elegir los parámetros apropiados para una adecuada caracterización SERS.

6.3.3 Efecto SERS-GERS en moléculas de rodamina 6G depositadas en sistemas híbridos de Grafeno y nanoestructuras de Al

Usando los resultados discutidos hasta el momento, se iniciaron pruebas de principio para estudiar de manera efectiva el rendimiento de la señal Raman mejorada de sistemas híbridos formados por nanoestructuras plasmónicas (nanoconcavidades y nanodomos) y grafeno como substratos SERS, utilizando Rodamina 6G (R6G) como analito de prueba. Para ello, se usó el hecho encontrado aquí experimentalmente en donde la máxima mejora se logra cuando la longitud de la resonancia plasmónica (λ_{RPS}) se sitúa cerca de longitud de onda de la sonda láser de excitación del sistema Raman (λ_{exc}). Tomando en cuenta esto, se sintetizaron muestras que cumplieran dichas características.

Las condiciones experimentales idóneas para la síntesis de las muestras fueron: voltajes de anodizado de 163 V y 227 V para nanodomos y nanoconcavidades, respectivamente; $D_c = (456.4 \pm 48.4)$ nm para nanodomos y $D_c = (697.7 \pm 63.1)$ nm para nanoconcavidades, ambas con RPS experimentales en ~ 532

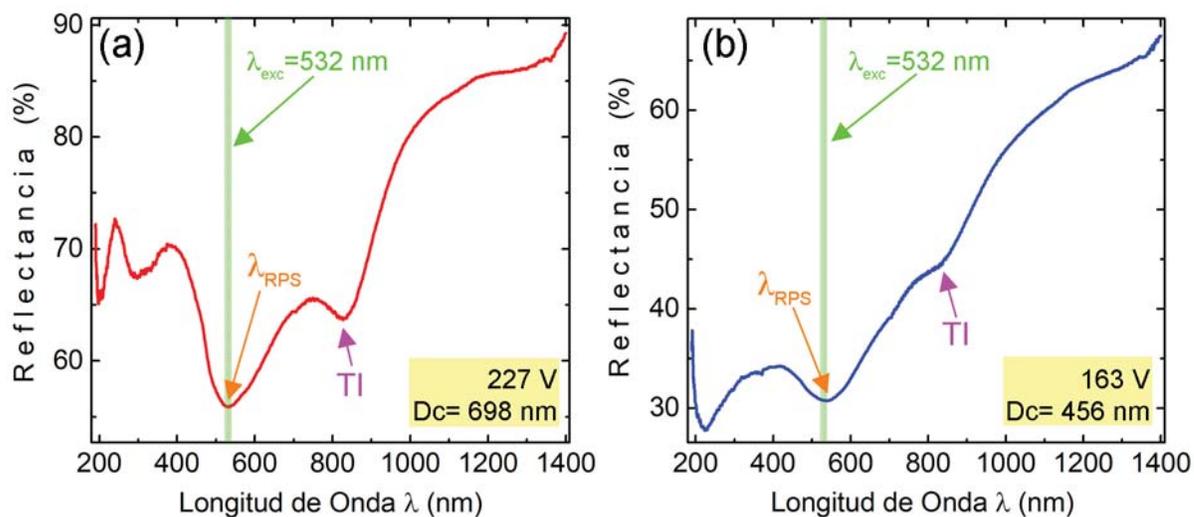


Figura 6.31 Espectros de reflectancia de (a) matrices nanocóncavas de Al_{AP} y (b) matrices de nanodomos con sus respectivas D_c y voltajes de anodizado.

Tabla 6.7 Asignación de bandas Raman para moléculas de R6G [197].

Corrimiento Raman (cm^{-1})	Asignación
611	Flexión del anillo $C - C - C$
659	
773	Flexión $C - H$ fuera del plano
1088	
1127	Flexión $C - H$ en el plano
1183	
1276	Estiramiento $C - O - C$
1310	Estiramiento aromático $C - C$
1360	Estiramiento aromático $C - C$
1420	
1507	Estiramiento aromático $C - C$
1573	Estiramiento aromático $C - C$
1595	
1648	Estiramiento aromático $C - C$

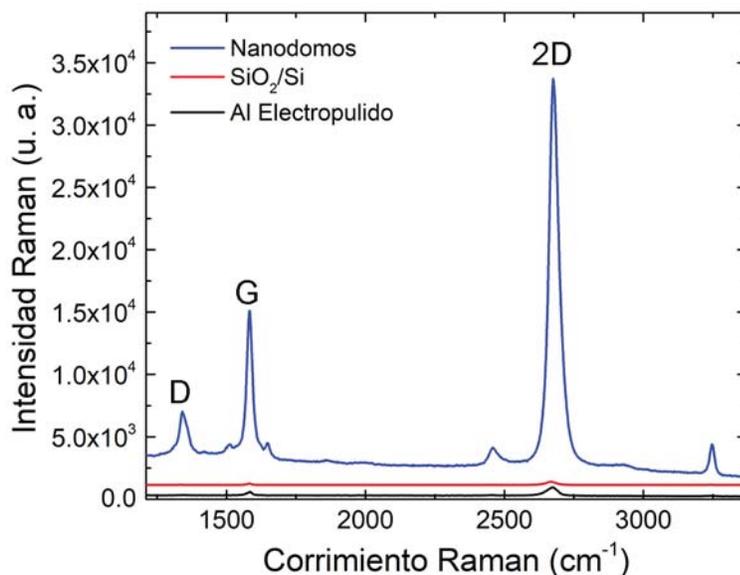


Figura 6.32 Evolución del espectro Raman del grafeno depositado sobre matrices de nanodomos de Al. Los espectros de grafeno sobre Al electropulido y sobre SiO₂/Si se muestran para su comparación.

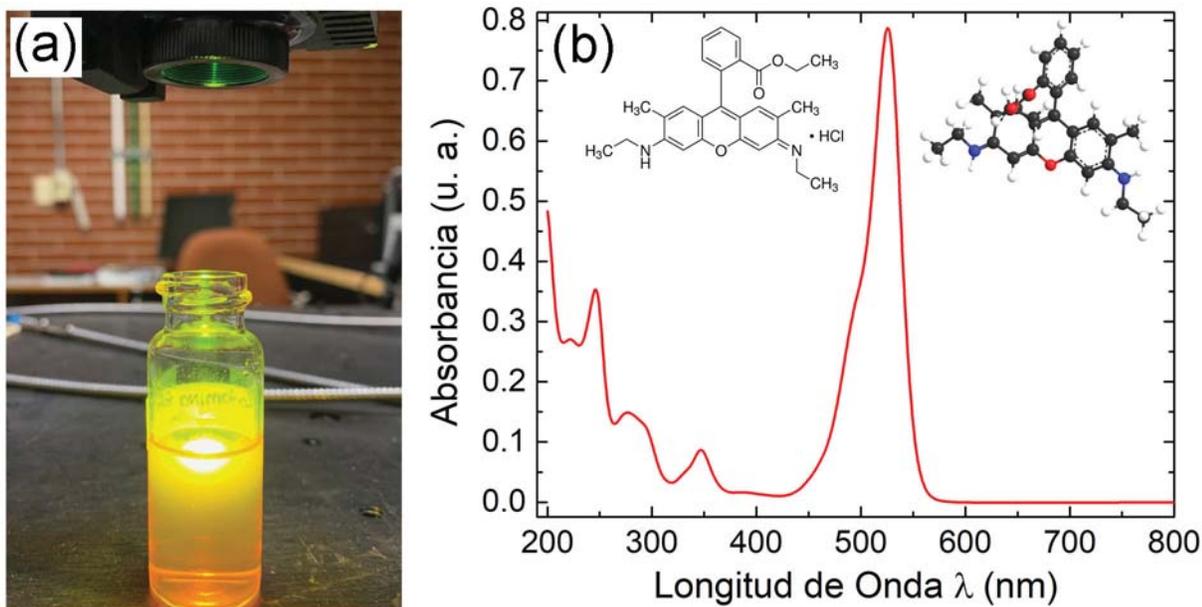


Figura 6.33 (a) Fluorescencia en una solución de R6G (1×10^{-4} mol/L) al ser excitada con luz láser verde ($\lambda_{exc}=532$ nm). (b) Espectro de absorción de R6G en solución a una concentración de 1×10^{-6} mol/L con sus respectiva fórmula estructural y en 3D.

nm ($\lambda_{RPS} \approx 532$ nm). La Figura 6.31 muestra los espectros de reflectancia de ambos sistemas.

En la Figura 6.32 se observa que la intensidad de la señal Raman de las bandas G y 2D características del grafeno también aumentan significativamente cuando se encuentra depositado sobre las matrices de nanodomos en comparación con sustratos utilizados como referencia. En este caso, los máximos factores de mejora obtenidos bajo estas condiciones fueron de ~ 40 veces para la banda G y ~ 48 veces para la banda 2D comparada con grafeno sobre Al electropulido; ~ 44 veces para la banda G y ~ 50 veces para la banda 2D en comparación con el grafeno sobre SiO₂/Si.

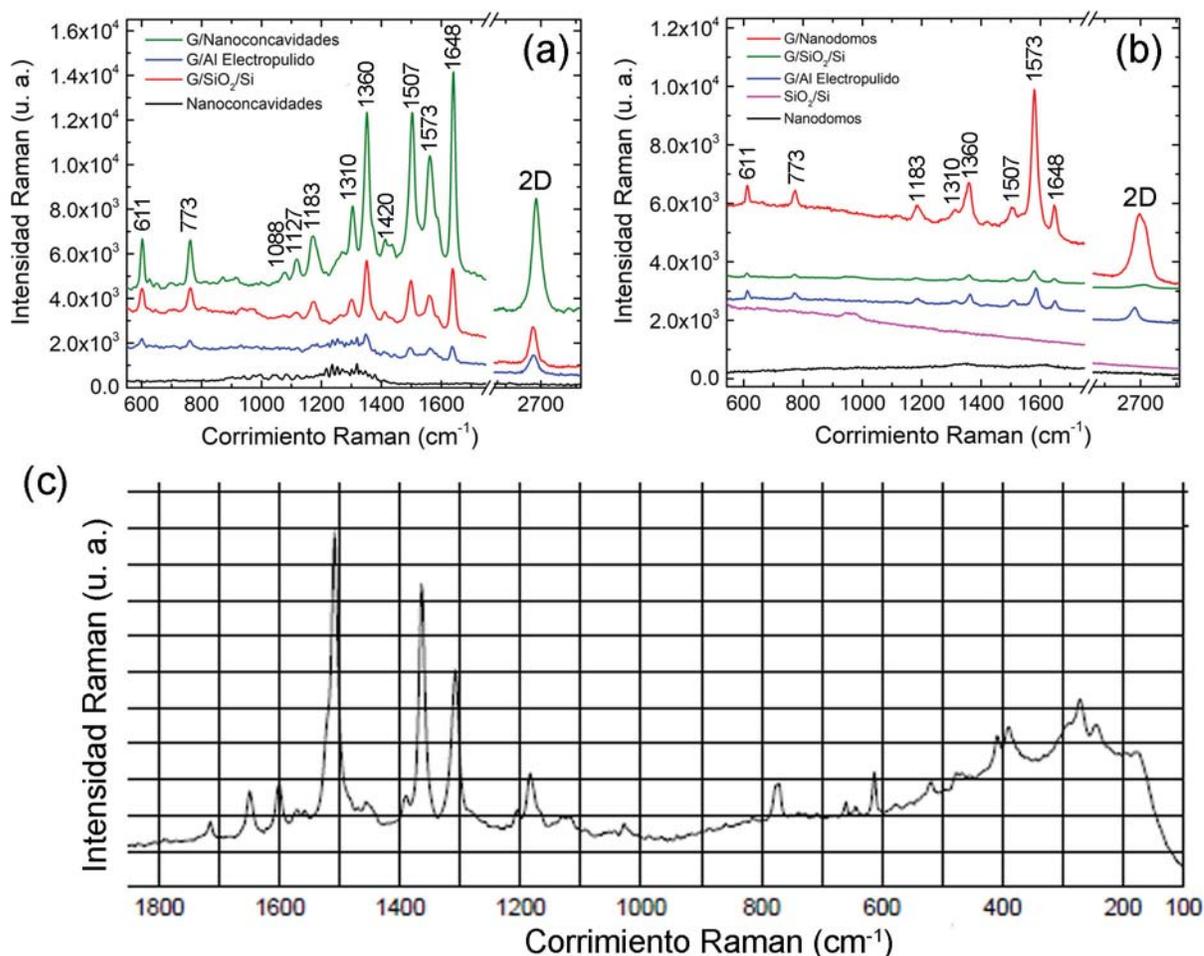


Figura 6.34 Espectros Raman de moléculas de R6G bajo una concentración de 1×10^{-6} mol/L, depositadas sobre sistemas híbridos formados por (a) matrices nanocóncavas y (b) matrices de nanodomos con grafeno. Los resultados usados como referencia se muestran para su comparación. (c) Espectro Raman de R6G provisto por el fabricante (Sigma-Aldrich, USA).

Se eligió como analito de prueba R6G, ya que es ampliamente utilizada para probar la eficiencia de substratos SERS debido a sus interesantes propiedades ópticas. Es una molécula fluorescente extremadamente fuerte y de fácil detección cuando es excitada por radiación visible (ver Figura 6.33 (a)), por lo que no se observa efecto Raman normal, excepto con la excitación del infrarrojo cercano. Se utiliza ampliamente en aplicaciones biotecnológicas, tales como: microscopía de fluorescencia, citometría de flujo, espectroscopía de correlación de fluorescencia, en ensayos ELISA, entre otros [194,195]. Tiene una absorción en el rango de longitud de onda de entre 500–550 nm, con un máximo en 530 nm (Figura 6.33 (b)). Por otro lado, su región de fluorescencia se encuentra en el rango de entre 550-590 nm, con un máximo en 565 nm [196].

La Figura 6.34 (a) y (b) muestra espectros Raman de R6G a una concentración de 1×10^{-6} mol/L sobre sistemas híbridos formados por nanoconcavidades, nanodomos y grafeno, respectivamente. Resultados para R6G sobre substratos usados como referencia se muestran para su comparación. La Figura 6.34 (c) muestra el espectro Raman de la R6G proporcionado por el fabricante para comparar con los resultados aquí obtenidos.

Se observan picos intensos en 611, 773, 1127, 1183, 1310, 1360, 1507, 1573 y 1648 cm⁻¹, correspondientes a los modos activos propios de la molécula de R6G (ver Tabla 6.7). El pico en 611 cm⁻¹ indica la vibración de flexión del anillo C – C – C en el plano, el pico en 773 cm⁻¹ es la vibración de flexión C – H

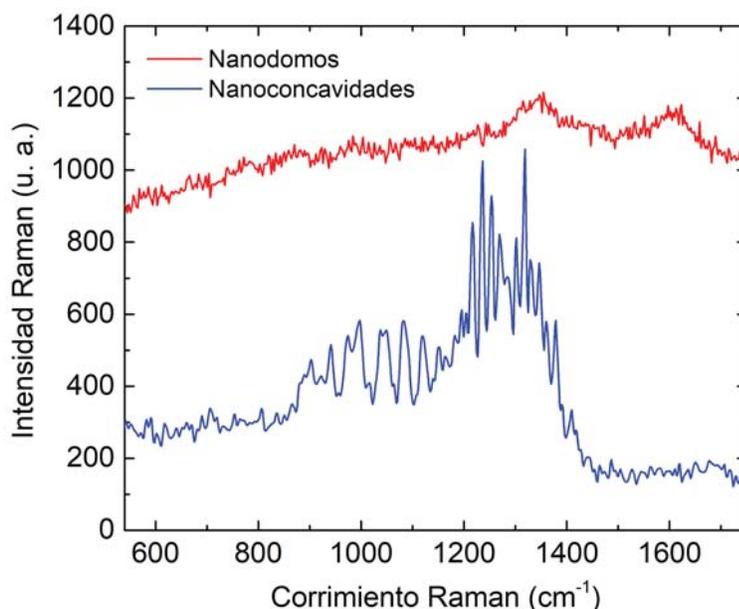


Figura 6.35 Espectros Raman de moléculas de R6G bajo una concentración de 1×10^{-6} mol/L, depositadas directamente sobre matrices nanocóncavas y matrices de nanodomos.

fuera del plano y el pico en 1127 cm^{-1} corresponde a la vibración de flexión $C-H$ en el plano. Los picos en 1310 , 1360 , 1507 , 1573 y 1648 cm^{-1} corresponden a vibraciones de estiramiento aromático [197]. Se puede notar que las bandas D y G del grafeno se ven afectadas (encubiertas) debido a que se encuentran dentro del rango de las bandas características de la R6G, mientras que la banda 2D permanece intacta.

Por otro lado, en ambos casos se puede apreciar el evidente aumento de la señal Raman de la molécula de R6G cuando se encuentra sobre los sistemas híbridos en comparación con substratos usados como referencia. Para el caso de moléculas de R6G depositadas sobre nanoconcavidades y grafeno, el factor de mejora de la banda localizada en 1648 cm^{-1} fue de ~ 14 veces con respecto a grafeno sobre Al electropulido, y ~ 5 veces con respecto a grafeno sobre SiO_2/Si ; mientras que para nanodomos con grafeno, el factor de mejora de la banda localizada en 1573 cm^{-1} fue de ~ 7 veces con respecto a grafeno sobre Al electropulido, y ~ 13 veces con respecto a grafeno sobre SiO_2/Si .

Para el caso de matrices nanocóncavas con grafeno (Figura 6.34 (a)), la intensidad de las bandas características de la molécula es mayor en comparación con el caso de matrices de nanodomos y grafeno, donde las bandas son más débiles e incluso no aparecen (Figura 6.34 (b)). La señal Raman para el caso en el que las moléculas están directamente sobre las matrices metálicas nanoestructuradas (sin grafeno) es más difusa (ver Figura 6.35). Este hecho puede estar relacionado con factores como la transferencia de carga entre las moléculas y el sustrato; efectos fotoquímicos como la fotocarbonización y reacciones secundarias catalizadoras, ya que el Al es catalizador natural [198, 199] para muchos tipos de reacciones de oxidación/reducción.

Por otro lado, el grafeno se ha empleado ampliamente para eliminar la fluorescencia de ciertas moléculas [200, 201]. El término Quenching fluorescente o Desactivación fluorescente hace referencia a cualquier proceso que produzca una disminución en la intensidad de la fluorescencia emitida por una determinada sustancia. Una gran variedad de procesos pueden provocar una desactivación fluorescente, tales como reacciones en estado excitado, transferencia de energía, formación de complejos y quenching por colisiones moleculares.

Para el caso en el que una molécula fluorescente se encuentra cerca de una superficie metálica, la emisión del fluoróforo (componente de una molécula que hace que ésta sea fluorescente) excitado se ve alterada por la interacción con el campo eléctrico en la superficie metálica; por lo que el grafeno es buen candidato para eliminar la fluorescencia, ya que es considerado como un semimetal, y en donde la

fluorescencia de algunas moléculas ópticamente excitadas se pueden extinguir mediante transferencia de energía resonante a través de la excitación de pares de electrones en él.

Los resultados obtenidos hasta el momento demuestran la excelente sensibilidad de los substratos híbridos aquí propuestos para ser utilizados en pruebas SERS. Esto se debe principalmente a la generación de RPS en las nanoestructuras metálicas, y el factor de mejora químico adicional suministrado por el grafeno; además de que este último es un material que puede suprimir de manera efectiva la fluorescencia, permitiendo la detección de la señal Raman de moléculas altamente fluorescentes. Puede aislar completamente a las moléculas del substrato metálico, previniendo en gran medida daños fotoinducidos como la fotocarbonización, así como la absorción y deformación química.

De manera general, usando las propiedades plasmónicas de las matrices nanoestructuradas de Al (nanoconcavidades y nanodornos), es posible diseñar substratos SERS formados a partir de la combinación de grafeno y nanoestructuras metálicas denominados “substratos SERS mediados por grafeno (substratos G-SERS)”, cuyas ventajas son: pueden actuar como mediadores SERS multifuncionales; el grafeno puede ser una superficie de apoyo plana para la organización de moléculas de una manera más controlable, además de que puede ser un espaciador que sirva para separar la molécula del metal; pueden presentar efectos estabilizadores tanto para el substrato como para las moléculas bajo exposiciones a radiación láser, por lo que estos substratos G-SERS puede ser superiores a otros substratos SERS convencionales.

7 Experimentos Adicionales

En este capítulo se presentan algunos experimentos y resultados adicionales a los objetivos planteados inicialmente para el desarrollo de esta investigación.

7.1 Coloración en muestras de Al nanoestructurado

Es interesante notar que todas las muestras de nanoconcavidades y nanodomos presentan un color estructural iridiscente que depende del ángulo de observación y de sus dimensiones como se observa en la Figura 7.1. Las superficies nanoestructuradas muestran claramente tonos en azul, verde, naranja y violeta. Esta apariencia colorida no se puede explicar con mecanismos de coloración estructurales conocidos, ya que son incompatibles con las dimensiones y la geometría de estas nanoestructuras.

La hipótesis aquí propuesta es que, los plasmones superficiales decaen radiativamente en fotones en el rango visible del espectro electromagnético; este proceso se debe al fuerte acoplamiento de plasmones y

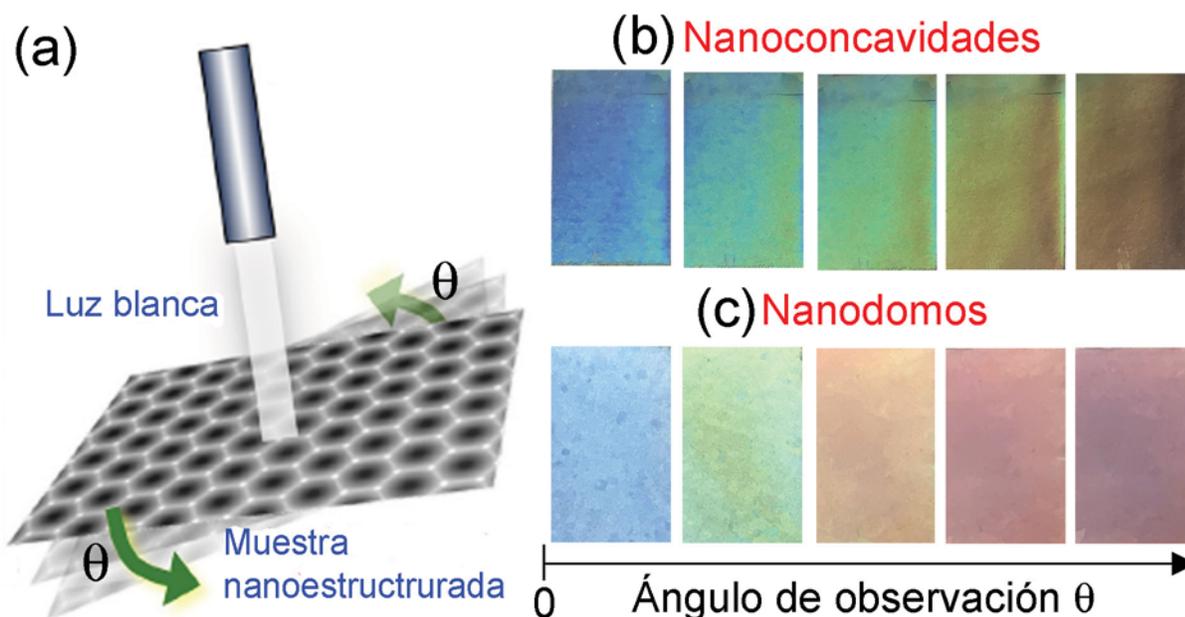


Figura 7.1 (a) Ilustración esquemática de luz incidente en muestras nanoestructuradas de Al a diferentes ángulos de inclinación. Colores estructurales iridiscentes obtenidos en muestras de (b) nanoconcavidades y (c) nanodomos de Al desde diferentes ángulos de visión.

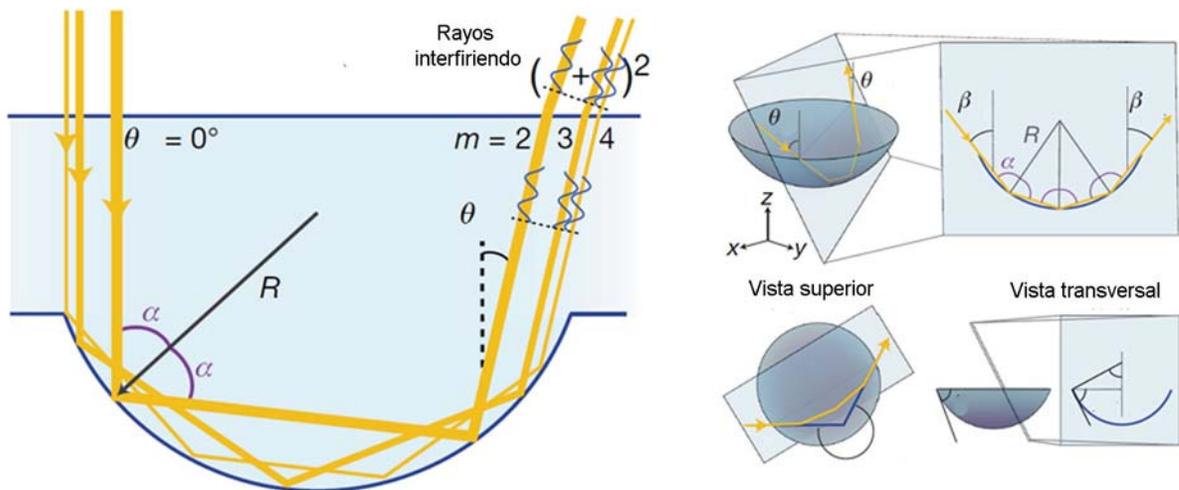


Figura 7.2 Modelo bidimensional óptico para la generación de color estructural mediante reflexión total interna en sistemas cóncavos. Se muestra el trazado de rayos interfiriendo entre sí tomando diferentes trayectorias a lo largo de la estructura cóncava, causando la coloración observada. Fuente: imagen editada de A. E. Goodling, et al. (2019) [204].

fotones a través de las irregularidades presentes en la superficie de las muestras, por lo que este fenómeno merece una investigación más cuidadosa.

Es bien sabido que existen varios mecanismos físicos para la obtención de color, entre los cuales se encuentran: la absorción de luz mediante pigmentos y colorantes, difracción e interferencia de luz en estructuras periódicas a escala nanométrica y micrométrica; y finalmente por medio de resonancias plasmónicas en nanoestructuras metálicas [202–204]. Las nanoestructuras metálicas han atraído gran interés recientemente, ya que pueden funcionar como sistemas ópticos con aplicaciones en ingeniería basada en color plasmónico. En particular, éstas pueden concentrar la energía de las ondas de luz para mejorar en gran medida las interacciones entre la luz y la materia, lo que las convierte en candidatos ideales como elementos ópticos aplicados en pantallas a color.

A. E. Goodling et al. [204], proponen que la coloración estructural iridiscente en estructuras nanocóncavas, se debe principalmente a que la luz viaja a lo largo de diferentes trayectorias, produciendo reflexión total interna en este tipo de nanoestructuras, que puede interferir para generar patrones brillantes de color (ver Figura 7.2). Sin embargo, aunque la hipótesis de la reflexión total interna explica cómo la luz se refleja, por sí sola no puede explicar las variaciones del color observadas. La dispersión de las nanoestructuras tampoco puede describir con precisión la separación angular del color ni la dependencia del tamaño en un modelo simple de trazado de rayos.

En general, los colores estructurales iridiscentes son causados por la interferencia de ondas de luz que toman diferentes caminos a través de un material. En los cristales fotónicos, dicha interferencia se crea a través de la periodicidad de la superficie o el volumen del orden de la longitud de onda de la luz. En nuestro caso, la periodicidad no es evidente en sistemas de matrices nanocóncavas sintetizadas con Al de baja pureza, en donde también presentan apariencia coloreada (ver Figura 7.3 (a)).

La respuesta del color obtenido de muestras de nanonoconcavidades de Al de alta y baja pureza, y de nanodomos iluminadas con luz blanca a incidencia normal fue graficada en un diagrama de cromaticidad de la Comisión Internacional de Iluminación (CIE)¹ [205], cuyas coordenadas cromáticas o coordenadas

¹ El diagrama de cromaticidad CIE 1931 es un espacio de color definido matemáticamente, cuyos parámetros están basados en la distribución de energía espectral de la luz emitida por un objeto coloreado. Fue establecido en 1931 por la Comisión Internationale de l'Éclairage (CIE).

de cromaticidad están dadas por:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad z = \frac{Z}{X+Y+Z} \quad (7.1)$$

donde X , Y y Z están en función de las coordenadas RGB mediante las siguientes expresiones:

$$\begin{aligned} X &= 2.7689R + 1.7517G + 1.1302B \\ Y &= R + 4.5907G + 0.0601B \\ Z &= 0.0565G + 5.5943B \end{aligned} \quad (7.2)$$

Con ayuda del programa Adobe Photoshop se obtuvieron las coordenadas RGB para cada muestra y por medio de las ecs. (7.1) y (7.2), se graficaron los resultados en un diagrama de cromaticidad CIE 1931 como se observa en la Figura 7.3 (c).

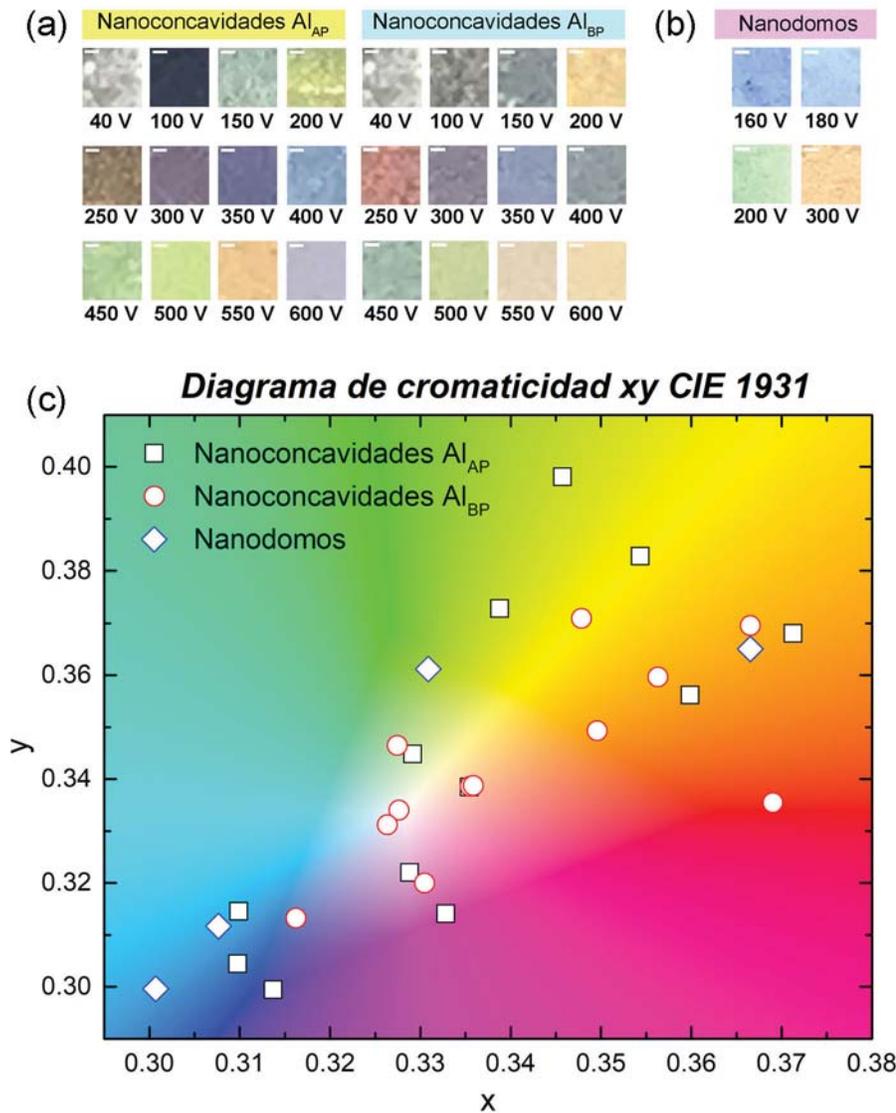


Figura 7.3 Apariencia coloreada de (a) matrices nanocóncavas de Al de alta y baja pureaza, y (b) matrices de nanodomos con sus respectivos voltajes de anodizado. La escala de la barra mostrada en la parte superior izquierda es de 0.5 mm. En ambos casos, todas las imágenes fueron tomadas a un ángulo normal. (c) Diagrama de cromaticidad xy CIE 1931 que compara los colores obtenidos en cada una de las nanoestructuras mostradas en (a) y (b).

De la Figura 7.3 (a) y (b) se observa que la apariencia de color de las muestras varía de acuerdo con el voltaje de anodizado, el cual está relacionado directamente con las dimensiones de las nanoestructuras. Usando este hecho, se pueden diseñar nanoestructuras metálicas de Al con diferentes geometrías, composiciones y dimensiones para resonar en diferentes frecuencias ópticas y producir colores en todo el espectro visible a partir de resonancias plasmónicas.

El creciente interés en la plasmónica para aplicaciones basadas en color se debe a las ventajas que tienen las estructuras plasmónicas sobre las tecnologías convencionales basadas en pigmentos e impresión. Estos beneficios incluyen una ultra alta resolución espacial, una reducción en la complejidad de los procesos de impresión y el potencial para reducir el impacto ambiental mediante el uso de materiales reciclables y abundantes, como el Al.

7.2 Patrones ópticos obtenidos en muestras de Al nanoestructurado

Por otro lado, otras pruebas cualitativas realizadas en sistemas nanocóncavos de Al sintetizados con diferentes voltajes de anodizado (200, 250 y 500 V) se describen a continuación. Se les hizo incidir luz láser a un ángulo de 70° usando diferentes longitudes de onda ($\lambda_{exc} = 445, 532$ y 680 nm). La luz reflejada de manera especular se recolectó en una pantalla blanca (hoja de papel). Los patrones obtenidos a partir de la luz reflejada se muestran en la Figura 7.4. En todos los casos, los patrones presentan como una primera aproximación formas de parábolas, en donde los focos corresponden a la luz del punto láser reflejada de manera especular, mientras que las parábolas mismas pueden atribuirse al complemento de la luz reflejada debida a la estructura geométrica de las nanoconcavidades.

Se observa que mientras las dimensiones de las nanoconcavidades aumentan (parámetros relacionados directamente con el voltaje de anodizado) el lado recto de las parábolas también aumenta, provocando que éstas tiendan a abrirse. Para el caso de muestras anodizadas con voltajes altos (500 V), la existencia de más de una parábola es evidente.

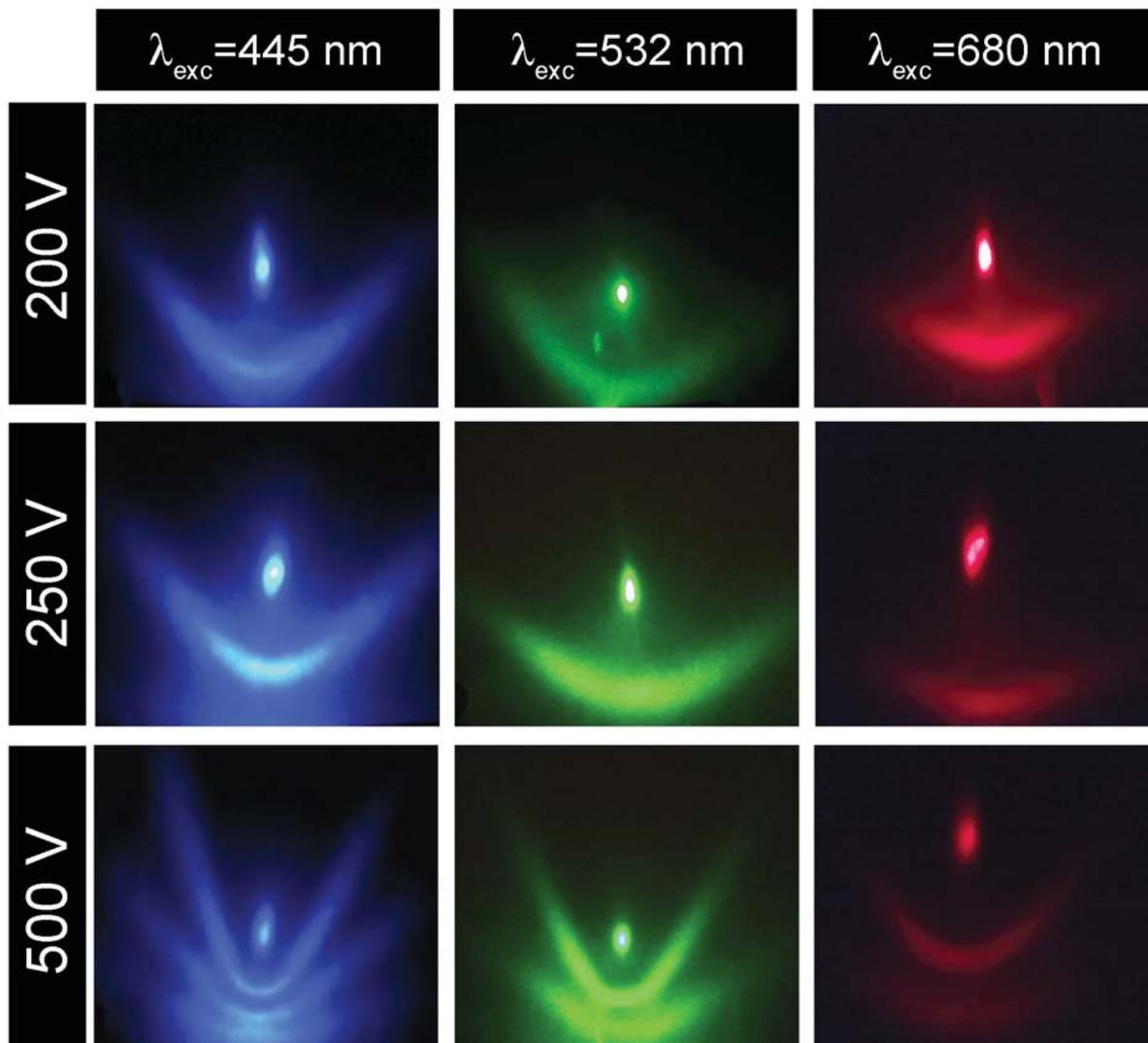


Figura 7.4 Imágenes directas de patrones obtenidos a partir de la incidencia de luz láser a 70° sobre matrices nanocóncavas de Al. Se muestran los valores de las longitudes de onda (λ_{exc}) y de los voltajes de anodizado utilizados en las pruebas.

H. L. Offerhaus et al. [206], proponen que este tipo de patrones parabólicos (ver Figura 7.5 (a)) se deben a la excitación de plasmones enfocados mediante ajuste de fase no colineal en matrices periódicas.

A. Giannattasio and W. L. Barnes [207] observan patrones (circulares) similares a los aquí mostrados (ver Figura 7.5 (b)), que atribuyen a la emisión direccional de la radiación electromagnética producida por la desintegración radiativa de resonancias plasmónicas de superficie en estructuras periódicas, permitiendo así visualizar directamente la dispersión de estos modos en el espacio k . Aunque si bien este estudio es interesante, aún es necesaria una investigación más cuidadosa.

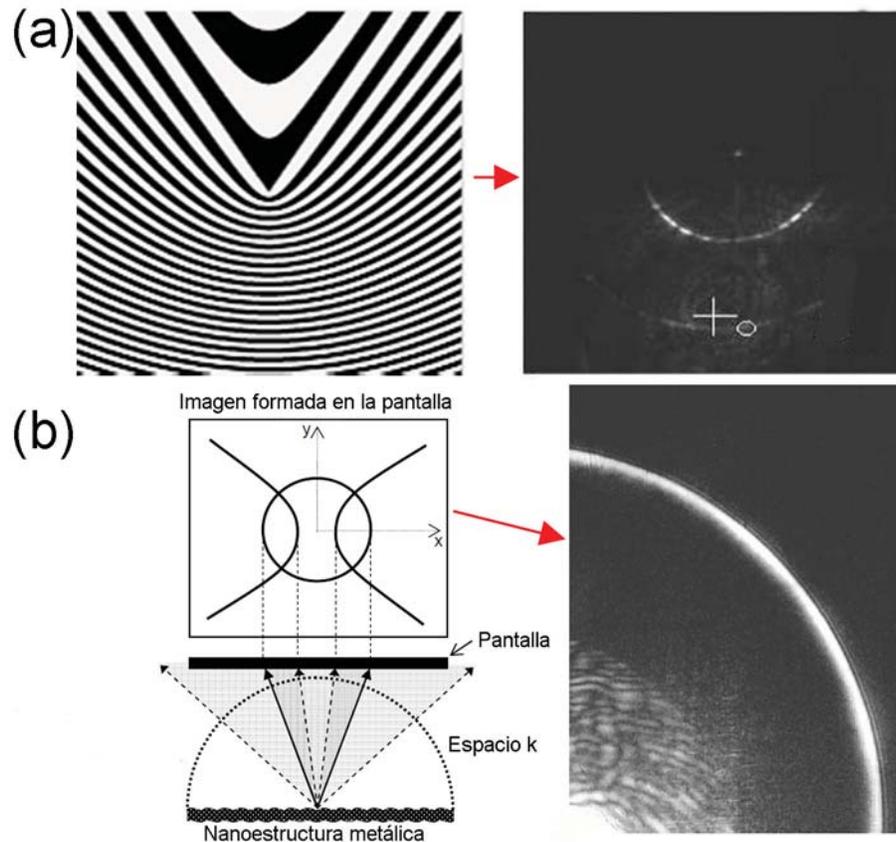


Figura 7.5 (a) Patrones esquemáticos (izquierda) y patrones reales (derecha) obtenidos a partir de plasmones enfocados a través de sincronización de fase no colineal en nanoestructuras periódicas. Fuente: imagen editada de H. L. Offerhaus, et al. (2005) [206]. (b) Diagrama esquemático experimental (izquierda) para la desintegración radiativa de resonancias plasmónicas de superficie en estructuras periódicas proyectadas en una pantalla. Imagen resultante del proceso descrito en (b) representando el espacio k (derecha). Fuente: imagen editada de Armando Giannattasio and William L. Barnes (2005) [207].

7.3 Aumento anómalo en la intensidad Raman de la banda G* en películas de carbono

Otro hecho interesante que resultó del estudio de las propiedades plasmónicas de matrices nanoestructuradas (nanoconcavidades y nanodomos) en las bandas Raman de películas de carbono, fue el aumento anómalo en la intensidad Raman de la banda D+D'' o también conocida como G*, situada en $\sim 2450 \text{ cm}^{-1}$ como se observa en la Figura 7.6. Este fenómeno fue observado durante las mediciones Raman en condiciones de iluminación ambiental provenientes de las lámparas del laboratorio donde fueron realizadas.

La Figura 7.6 muestra un comparativo entre espectros Raman tomados en condiciones sin y con luz ambiental de muestras de MG sobre nanoconcavidades y nanodomos fabricadas con voltajes de anodizado de 600 V. Se observa un evidente aumento en la intensidad de la banda G* para el caso de luz ambiental, incluso mayor que la intensidad de la banda 2D para el caso de nanodomos, además de corrimientos de $\sim 18 \text{ cm}^{-1}$ hacia números de onda menores; mientras que para el caso contrario (sin luz ambiental), ésta banda permanece invariante. Cabe mencionar que este efecto sólo fue observado con el objetivo 10X.

Hasta donde sabemos, no hay ningún informe reportado en donde se observe dicho efecto o algo similar. P. Venezuela et al. [208] proponen que ésta banda es atribuida a un proceso de dos fonones que involucran la contribución de un fonón óptico transversal (TO) y un acústico longitudinal (LA): $TO \rightarrow D + LA \rightarrow D'' = D + D''$, mientras que P. May et al. [209] proponen que la principal contribución de esta banda se origina a partir de los llamados procesos internos, es decir, fonones desde la dirección $K\Gamma$.

Para descartar cualquier efecto relacionado con el equipo Raman que pudiera contribuir de manera directa al fenómeno observado, se realizaron pruebas usando sustratos de referencia (SiO_2/Si , Al electropulido y AAP) con las mismas condiciones experimentales.

La Figura 7.7 indica que todas las muestras usadas como referencia en ambas condiciones experimentales (sin y con luz ambiental) no presentan el aumento anómalo en la banda G*. De hecho, los espectros para el MG sobre Al electropulido y SiO_2/Si son muy similares; mientras que para el caso MG sobre

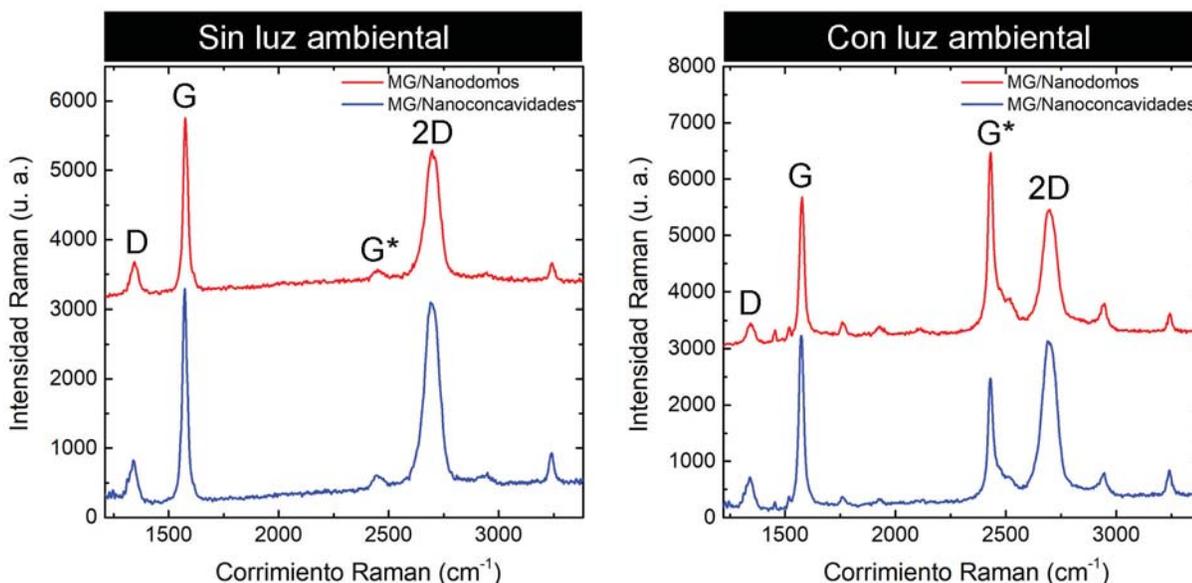


Figura 7.6 Espectros Raman de MG sobre sustratos nanoestructurados de Al formados por nanoconcavidades y nanodomos en diferentes condiciones experimentales: sin luz ambiental (izquierda) y con luz ambiental producida por las lámparas de iluminación del laboratorio (derecha), longitud de onda láser de excitación de 532 nm, objetivo 10X (tamaño de punto $\sim 4 \mu\text{m}$) y 3.85 mW de potencia incidente.

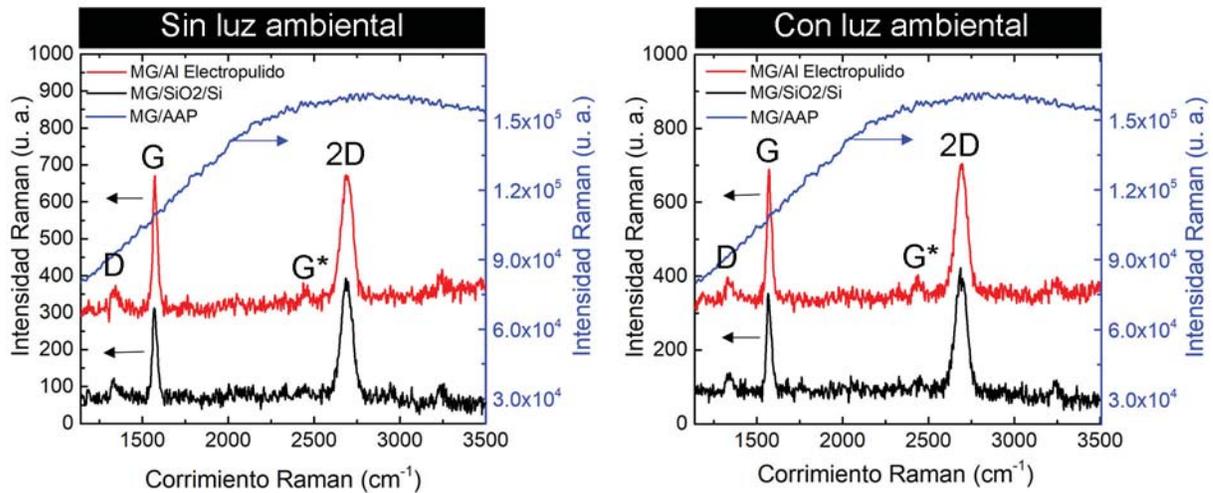


Figura 7.7 Espectros Raman de MG sobre sustratos usados como referencia: Al electropulido, SiO₂/Si y AAP. Las condiciones experimentales fueron las mismas que las mencionadas en la Figura 7.6.

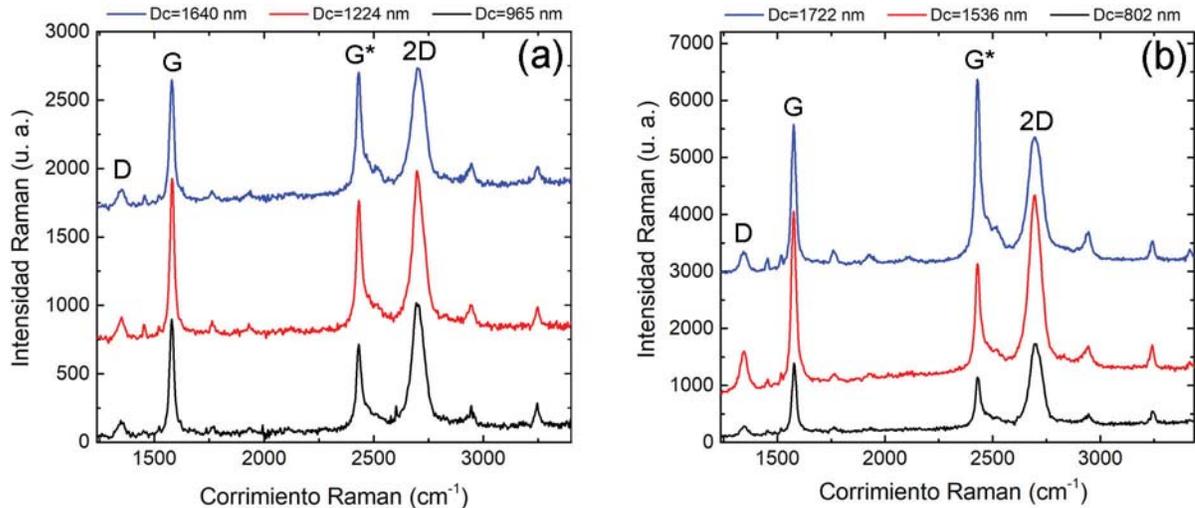


Figura 7.8 Espectros Raman de MG sobre sustratos nanoestructurados de (a) nanoconcavidades y (b) nanodomos de Al con diferentes D_c obtenidos en condiciones de luz ambiental.

AAP, no se observa espectro alguno debido a la influencia de la fluorescencia que presenta la AAP. En un principio se pensó que la morfología de los sustratos era el principal factor en el aumento de la intensidad de la banda G^* , caso análogo al aumento de las intensidades de las bandas G y 2D debido a resonancias plasmónicas, pero de acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 7.6 y Figura 7.7, este hecho fue descartado.

Por otra parte, más pruebas fueron realizadas para tratar de explicar este fenómeno, encontrando que la intensidad de la banda G^* depende de las dimensiones de las nanoestructuras (o del voltaje de anodizado). De la Figura 7.8 se muestra los espectros Raman del MG cuando está depositado en sustratos nanoestructurados formados por nanoconcavidades (Figura 7.8 (a)) y nanodomos (Figura 7.8 (b)) con diferentes D_c en condiciones de iluminación ambiental. Se puede observar en ambos casos que, la intensidad de la banda G^* aumenta cuando el MG se encuentra sobre nanoestructuras con D_c mayores.

Finalmente como última prueba, zonas de grafeno y MG (4 capas) fueron analizadas con el objetivo 100X bajo las mismas condiciones experimentales (sin y con luz ambiental), para investigar si en este caso también existe el aumento anómalo en la intensidad de la banda G^* y comparar con lo obtenido

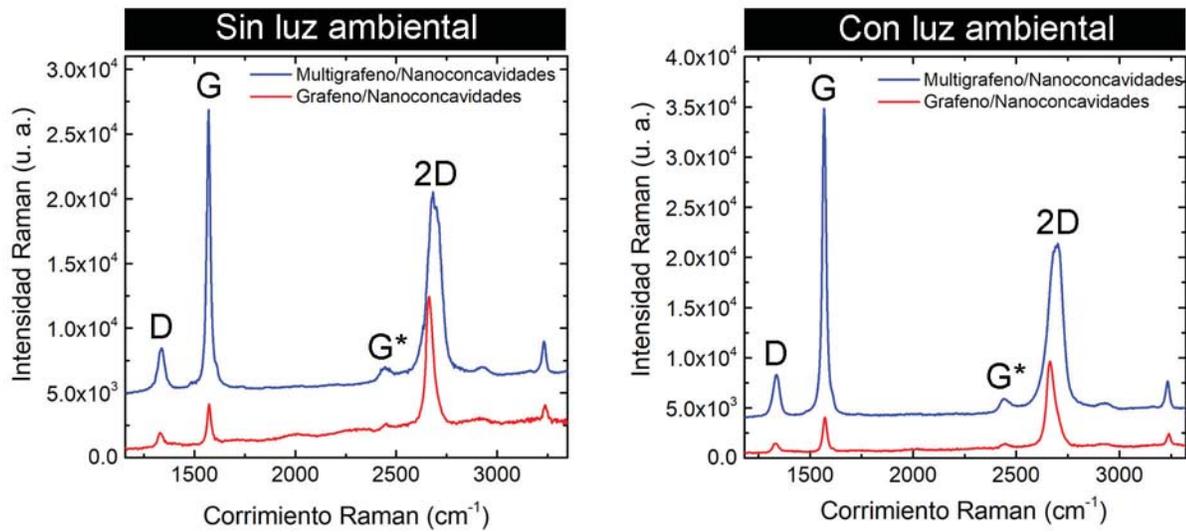


Figura 7.9 Espectros Raman de MG sobre sustratos nanoestructurados de Al formados por nanoconcavidades y nanodomos en diferentes condiciones experimentales: sin luz ambiental (izquierda) y con luz ambiental (derecha), longitud de onda láser de excitación de 532 nm, objetivo 100X (tamaño de punto $\sim 4 \mu m$) y 3.85 mW de potencia incidente.

anteriormente (con el objetivo de 10X). La Figura 7.9 muestra los espectros Raman de grafeno y MG depositados en sustratos nanoestructurados de Al formados por nanoconcavidades sintetizadas con voltajes de anodizado de 600 V. Se observa que la intensidad de la banda G* no es evidente en ninguno de los casos (sin y con luz ambiental) y en ninguna de las muestras analizadas. Creemos que este hecho puede estar relacionado directamente con la distancia que existe entre la muestra y los objetivos utilizados en las pruebas. Para el objetivo de 10X, la distancia entre éste y la muestra es mayor, provocando que la luz ambiental entre e incida en mayor proporción en la muestra en comparación con el objetivo de 100X.

Como primera hipótesis, creemos que este fenómeno se debe a alguna línea espectral específica de la luz proveniente de la lámpara que activa únicamente a la banda G*. Aunque si bien, las pruebas experimentales anteriormente mencionadas son preliminares, y los resultados discutidos son de manera cualitativa, creemos que vale la pena realizar más pruebas para tratar de explicar este hecho, por ejemplo, utilizando diferentes fuentes de iluminación (láseres con diferentes longitudes de onda, fuentes de luz con líneas espectrales bien caracterizadas, etcétera), sustratos nanoestructurados con diferentes dimensiones, e incluso, realizar mediciones Raman en otros equipos bajo las mismas condiciones experimentales para descartar cualquier efecto propio del equipo en el que fueron realizadas las pruebas iniciales.

8 Conclusiones

Las conclusiones obtenidas de la presente investigación se resumen a continuación:

- Se lograron sintetizar nanoestructuras plasmónicas con diferentes morfologías y tamaños controlables mediante anodización electroquímica de Al, cuyas respuestas plasmónicas se encuentran dentro de la región de Ultravioleta-Visible-Infrarrojo (UV-Vis-IR) del espectro electromagnético.
- La anodización electroquímica del Al es una técnica alternativa en comparación de otras técnicas como la litografía, que permite la fabricación de nanoestructuras con un amplio rango de dimensiones y diferente respuesta plasmónica si se elige apropiadamente el electrolito y el voltaje de anodizado.
- Fue posible encontrar condiciones de anodización estables para la fabricación de sistemas altamente ordenados usando altos voltajes (> 400 V) a temperatura ambiente, sin la necesidad de recurrir a sistemas complejos de enfriamiento.
- Las nanoconcavidades de Al de alta pureza son una alternativa útil para ajustar la respuesta plasmónica de metales como la Ag.
- La pureza del Al influye considerablemente en el orden y la morfología de las películas de AAP, por lo que, entre mayor sea la pureza del Al mayor será el orden en las muestras. Para el caso de matrices nanocóncavas en Al de baja pureza (con un costo de 1300 veces menos en comparación con Al de alta pureza), se pudo obtener mejoras significativas de la señal Raman característica del grafeno de ~ 10 veces más en comparación con substratos utilizados como referencias.
- La mejora máxima de la señal Raman se puede lograr haciendo coincidir la resonancia plasmónica con la longitud de onda de la sonda láser de excitación del sistema Raman.
- Por medio de las propiedades de las nanoestructuras plasmónicas de Al y grafeno, se pueden fabricar sistemas híbridos que pueden ser una gran promesa en estudios SERS-GERS para la detección y caracterización de moléculas de interés químico y/o biológico; tal como se demostró en este trabajo empleando Rodamina 6G como prueba de principio.

Bibliografía

- [1] A. F. Koenderink, A. Alù and Albert Polman, *Science*, 2015, **348**, 516-521.
- [2] C. P. Bean and J. D. Livingston, *Journal of Applied Physics*, 1959, **30**, 120S-129S.
- [3] B. T. Matthias, T. H. Geballe and V. B. Compton, *Rev. Mod. Phys.*, 1963, **35**, 414.
- [4] F. W. Wise, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 773-780.
- [5] W. A. Murray and W. L. Barnes, *Adv. Mater.*, 2007, **35**, 414.
- [6] D. R. Smith, J. B. Pendry and M. C. K. Wiltshire, *Science*, 2004, **305**, 788-792.
- [7] F. J. García Vidal and L. Martín Moreno, *Investigación y Ciencia*, 2008, **385**, 66-76.
- [8] E. Hutter and J. H. Fendler, *Adv. Mater.*, 2004, **16**, 1685-1706.
- [9] E. Ozbay, *Science*, 2006, **311**, 189-193.
- [10] M. L. Brongersma and V. M. Shalaev, *Science*, 2010, **328**, 440-441.
- [11] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao and R. P. Van Duyne, *Nature Materials*, 2008, **7**, 442-453.
- [12] B. Sharma, R. R. Frontiera, A. Henry, E. Ringe and R. P. Van Duyne, *materialstoday*, 2012, **15**, 16-25.
- [13] E. Fort and S. Gresillon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2008, **41**, 013001.
- [14] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nature Materials*, 2007, **6**, 183-191.
- [15] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone, *Science*, 2008, **321**, 385-388.
- [16] J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead and P. L. McEuen, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 2458-2462.
- [17] I. Meric, M. Y. Han, A. F. Young, B. Ozyilmaz, P. Kim and K. L. Shepard, *Nature Nanotechnology*, 2008, **3**, 654-659.
- [18] A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao and C. N. Lau, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 902-907.
- [19] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, *Nature*, 2005, **438**, 197-200.

- [20] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres and A. K. Geim, *Science*, 2008, **320**, 1308.
- [21] A. N. Grigorenko, M. Polini and K. S. Novoselov, *Nature Photonics*, 2012, **6**, 749-758.
- [22] Z. Fei, A. S. Rodin, G. O. Andreev, W. Bao, A. S. McLeod, M. Wagner, L. M. Zhang, Z. Zhao, M. Thiemens, G. Dominguez, M. M. Fogler, A. H. Castro Neto, C. N. Lau, F. Keilmann and D. N. Basov, *Nature*, 2012, **487**, 82-85.
- [23] F. D'Ápuzzo, A. R. Piacenti, F. Giorgianni, M. Autore, M. C. Guidi, A. Marcelli, U. Schade, Y. Ito, M. Chen and S. Lupi, *Nature Communications*, 2017, **8**, 14885.
- [24] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*, **Springer Verlag**, New York, 2007.
- [25] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, **Springer Verlag**, New York, 1988.
- [26] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 8th ed.*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2007.
- [27] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics, 4th ed.*, **Pearson Education, Inc.**, U.S.A, 2013.
- [28] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar and M. L. Majewski, *Applied Optics*, 1998, **37**, 5271-5283.
- [29] M. R. Beversluis, A. Bouhelier and L. Novotny, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 115433.
- [30] H. U. Yang, J. D'Árchangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman and M. B. Raschke, *Phys. Rev. B*, 2015, **91**, 235137.
- [31] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics, 1st ed.*, **Saunders College Publishing**, Orlando, FL, 1976.
- [32] M. P. Marder, *Condensed Matter Physics, 2nd ed.*, **John Wiley & Sons, Inc.**, New York, 2000.
- [33] P. B. Johnson and R. W. Christy, *Phys. Rev. B*, 1972, **6**, 4370.
- [34] M. Li, S. K. Cushing and N. Wu, *Analyst*, 2015, **140**, 386-406.
- [35] E. Le Ru and P. Etchegoin, *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects, 1st ed.*, **Elsevier Science**, UK, 2009.
- [36] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.*, 1957, **106**, 874-881.
- [37] C. J. Powell and J. B. Swan, *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 640-643.
- [38] Alexandre Dmitriev, *Nanoplasmonic Sensors, 1st ed.*, **Springer-Verlag**, New York, 2012.
- [39] E. Kretschmann and H. Raether, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 1968, **23**, 2135-2136.
- [40] A. Otto, *A. Z. Physik*, 1968, **216**, 398-410.
- [41] E. T. Papaioannou, V. Kapaklis, E. Melander, B. Hjörvarsson, S. D. Pappas, P. Patoka, M. Giersig, P. Fumagalli, A. Garcia-Martin, and G. Cistis, *Optics Express*, 2011, **19**, 23867-23877.
- [42] X. Huang and M. A. El-Sayed, *Alexandria Journal of Medicine*, 2011, **47**, 1-9.
- [43] N. J. Hogan, A. S. Urban, C. Ayala-Orozco, A. Pimpinelli, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 4640-4645.

- [44] S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L. V. Brown, J. Cheng, J. B. Lassiter, E. A. Carter, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 240–247.
- [45] P.R. West, S. Ishii, G.V. Naik, N.K. Emani, V.M. Shalaev, and A. Boltasseva, *Laser Photonics Rev.*, 2010, **4**, 795–808.
- [46] V. P. Drachev, U. K. Chettiar, A.V. Kildishev, H. K. Yuan, W. Cai, and V. M. Shalaev, *Opt. Exp.*, 2008, **16**, 1186–1195.
- [47] M. G. Blaber, M. D. Arnold, and M. J. Ford, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, **22**, 143201.
- [48] S. Roberts, *Phys. Rev.*, 1960, **118**, 1509.
- [49] H. Ehrenreich and H. R. Philipp, *Phys. Rev.*, 1962, **128**, 1622.
- [50] M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zorić, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 1743–1750.
- [51] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall, *Phys. Rev.*, 1963, **132**, 1918–1928.
- [52] A. J. Hughes, D. Jones, and A. H. Lettington, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1969, **2**, 102–103.
- [53] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids, Vol. 2.*, **Academic**, New York, 1985.
- [54] D. Gérard and S. K. Gray, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, **48**, 180301.
- [55] J. Martin and J. Plain, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, **48**, 184002.
- [56] D. Gérard and S. K. Gray, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2015, **48**, 184001.
- [57] M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, *ACS Nano*, 2014, **8**, 834–840.
- [58] W. Li, K. Ren, and J. Zhou, *Trends in Analytical Chemistry*, 2016, **80**, 486–494.
- [59] J. Zhou, Y. Wang, L. Zhang, and X. Li, *Chinese Chemical Letters*, 2018, **29**, 54–60.
- [60] M. Bass, E. W. Van Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe, *Handbook of Optics, Vol. 2.*, **McGraw-Hill**, New York, 1994.
- [61] T. Y. Jeon, D. J. Kim, S. Park, S. Kim, and D. Kim, *Nano Convergence*, 2016, **2**, 1–20.
- [62] E. C. Le Ru, E. Blackie, M. Meyer, and P. G. Etchegoin, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 13794–13803.
- [63] A. Wokaun, *Solid State Physics*, 1984, **38**, 223–294.
- [64] A. Champion and P. Kambhampati, *Chem. Soc. Rev.*, 1998, **27**, 241–250.
- [65] D. Wu, S. Duan, B. Ren, and Z. Tian, *Journal of Raman Spectroscopy*, 2005, **36**, 533–540.
- [66] N. Guillot and M. Lamy de la Chapelle, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2012, **113**, 2321–2333.
- [67] S. Nie and S. R. Emory, *Science*, 1997, **275**, 1102–1106.
- [68] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, and M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1667.
- [69] V. Georgakilas, J. A. Perman, J. Tucek, and R. Zboril, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 4744–4822.

- [70] A. A. Popov, S. Yang, and L. Dunsch, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 5989–6113.
- [71] J. Shinar, *Optical and Electronic Properties of Fullerenes and Fullerene-Based Materials, 1st ed.*, CRC Press, N. Y., 1999.
- [72] J. Catalan, and J. Elguero, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 9249–9252.
- [73] K. Palewska, J. Sworakowski, H. Chojnacki, E. C. Meister, and U. P. Wild, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 12167–12172.
- [74] D. Mendoza and R. Escudero, *Solid State Communications*, 1996, **100**, 507–511.
- [75] E. T. Thostenson, Z. Ren, and Tsu-Wei Chou, *Composites Science and Technology*, 2001, **61**, 1899–1912.
- [76] P. R. Bandaru, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2007, **7**, 1239–1267.
- [77] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, 2005, **438**, 201–204.
- [78] K. Bolotin, K. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H. Stormer, *Solid State Communications*, 2008, **146**, 351–355.
- [79] N. Savage, *Nature*, 2012, **483**, S30–S31.
- [80] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.*, 2009, **81**, 109–162.
- [81] T. Ando, *NPG Asia Materials*, 2009, **1**, 17–21.
- [82] L. A. Falkovsky, *Phys.-Usp.*, 2008, **51**, 887–897.
- [83] N. Rouhi, S. Capdevila, D. Jain, K. Zand, Y. Y. Wang, E. Brown, L. Jofre, and P. Burke, *Nano Research*, 2012, **5**, 667–678.
- [84] S. Bae, H. Kim, Y. Lee, X. Xu, J. Park, Y. Zheng, J. Balakrishnan, T. Lei, H. R. Kim, Y. Song, Y. Kim, K. S. Kim, B. Özyilmaz, J. Ahn, B. H. Hong, and S. Iijima, *Nature Nanotechnology*, 2010, **5**, 574–578.
- [85] A. C. Ferrari and D. M. Basko, *Nature Nanotechnology*, 2013, **8**, 235–246.
- [86] Syahril Siregar, *Master Thesis: Double resonance Raman spectra of G' and G^* bands of graphene*, 2015, Department of Physics, Tohoku University.
- [87] M.S. Dresselhaus, A. Jorio, and R. Saito, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2010, **1**, 89–108.
- [88] Claudia Bautista Flores, *Tesis Doctoral: Transferencia de Carga y Modificación de las Propiedades Ópticas y Eléctricas de Grafeno y Multicapas de Grafeno*, 2016, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, IIM-UNAM.
- [89] R. Beams, L. G. Cançado, and L. Novotny, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2015, **27**, 083002.
- [90] L. M. Malard, M.A.Pimenta, G.Dresselhaus, and M.S.Dresselhaus, *Physics Reports*, 2009, **473**, 51–87.
- [91] Y. Huang, H. Zhu, G. Liu, D. Wu, B. Ren, and Z. Tian, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 9244–9246.
- [92] N. Zhang, L. Tong, and J. Zhang, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 6426–6435.

- [93] X. Ling and J. Zhang, *Small*, 2010, **6**, 2020–2025.
- [94] W. Xu, X. Ling, J. Xiao, M. S. Dresselhaus, J. Kong, H. Xu, Z. Liu, and J. Zhang, *PNAS*, 2012, **109**, 9281–9286.
- [95] H. Lai, F. Xu, Y. Zhang, and L. Wang, *J. Mater. Chem. B*, 2018, **6**, 4008–4028.
- [96] S. Huang, X. Ling, L. Liang, Y. Song, W. Fang, J. Zhang, J. Kong, V. Meunier, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 2892–2901.
- [97] X. Ling, J. Wu, L. Xie, and J. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 2369–2376.
- [98] X. Ling, L. G. Moura, M. A. Pimenta, and J. Zhang, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 25112–25118.
- [99] X. Ling, L. Xie, Y. Fang, H. Xu, H. Zhang, J. Kong, M. S. Dresselhaus, J. Zhang, and Z. Liu, *Nano Lett.*, 2010, **10**, 553–561.
- [100] L. Kang, J. Chu, H. Zhao, P. Xu, and M. Sun, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 9024–9037.
- [101] J. E. Weis, J. Vejpravova, T. Verhagen, Z. Melnikova, S. Costa, and M. Kalbac, *J. Raman Spectrosc.*, 2018, **49**, 168–173.
- [102] W. Xu, N. Mao, and J. Zhang, *Small*, 2013, **9**, 1206–1224.
- [103] M. C. Dalfovo, G. I. Lacconi, M. Moreno, M. C. Yappert, G. U. Sumanasekera, R. C. Salvarezza, and F. J. Ibañez, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 6384–6391.
- [104] E. B. Barros and M. S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B*, 2014, **90**, 6035443.
- [105] X. Ling, J. Wu, W. Xu, and J. Zhang, *Small*, 2012, **8**, 1365–1372.
- [106] D. Losic and A. Santos, *Nanoporous Alumina. Fabrication, Structure, Properties and Applications*, **Springer Series in Materials Science**, New York, 2015.
- [107] C. T. Sousa, D. C. Leitao, M. P. Proenca, J. Ventura, A. M. Pereira, and J. P. Araujo, *Applied Physics Reviews*, 2014, **1**, 031102.
- [108] G. E. J. Poinern, R. Shackleton, S. I. Mamun, and D. Fawcett, *Nanotechnology, Science and Applications*, 2011, **4**, 11–24.
- [109] C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú, and D. Mendoza, *Applied Physics Letters*, 2014, **105**, 191116.
- [110] J. R. Lim, J. F. Whitacre, J. P. Fleurial, C. K. Huang, M. A. Ryan, and N. V. Myung, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 1488–1492.
- [111] M. S. Salem and K. Nielsch, *Materials Science and Engineering: B*, 2017, **223**, 120–124.
- [112] G. G. Gorokh, A. A. Lozovenko, and L. P. Bulat, *Semiconductors*, 2017, **51**, 850–853.
- [113] F. E. Atalay, H. Kaya, and S. Atalay, *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 2017, **30**, 1795–1800.
- [114] A. H. Montazer, A. Ramazani, M. Almasi Kashi, and J. Zavasnik, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2016, **49**, 445001.
- [115] H. Masuda and K. Yasui, K. Nishio, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1031–1033.
- [116] T. Kondo, T. Yanagishita, and H. Masuda, *ECS Transactions*, 2015, **69**, 235–239.

- [117] W. Liu, X. Wang, R. Xu, X. Wang, K. Cheng, H. Ma, F. Yang, and J. Li, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2013, **16**, 160-164.
- [118] L. Wang, K. Nagato, S. Iwasaki, T. Hamaguchi, and M. Nakao, *Microelectronic Engineering*, 2015, **141**, 62-67.
- [119] H. Asoh, K. Fujihara, and S. Ono, *Nanoscale Research Letters*, 2013, **8**, 410.
- [120] M. Mohajerian, H. Akbarpourb, and V. Karimkhani, *Materials Today: Proceedings*, 2017, **4**, 4906-4911.
- [121] M. R. Haase, Noe. T. Alvarez, R. Malik, M. Schulz, and V. Shanov, *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, **17**, 359.
- [122] N. J. Ke, A. J. Downard, and V. B. Golovko, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 25747-25754.
- [123] J. Zuidema, X. Ruan, and T. S. Fisher, *Optics Express*, 2013, **21**, 22053-22062.
- [124] R. Mangu, S. Rajaputra, P. Clore, D. Qian, R. Andrews, and V. P.Singh, *Materials Science and Engineering: B*, 2010, **174**, 2-8.
- [125] J. Yao, Z. Liu, Y. Liu, Y. Wang, C. Sun, G. Bartal, A. M. Stacy, and X. Zhang, *Science*, 2008, **321**, 930.
- [126] J. Yao, Y. Wang, K. Tsai, Z. Liu, X. Yin, G. Bartal, A. M. Stacy, Y. Wang, and X. Zhang, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 2011, **369**, 3434-3446.
- [127] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, *Nano Letters*, 2002, **2**, 677-680.
- [128] X. Chen, D. Yu, L. Cao, X. Zhu, Y Song, H. Huang, L. Lu, and X. Chen, *Materials Research Bulletin*, 2014, **57**, 116-120.
- [129] Q. Wang, Y. Long and B. Sun, *Journal of Porous Materials*, 2013, **20**, 785-788.
- [130] Y. Ma, Y. Wen, J. Li, Y. Li, Z. Zhang, C. Feng, and R. Sun, *Scientific Reports*, 2016, **6**, 39165.
- [131] H. Masuda, F. Hasegawa, and S. Ono, *J. Electrochem. Soc.*, 1997, **144**, L127-L130.
- [132] A. P. Li, F. Müller, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gösele, *Journal of Applied Physics*, 1998, **84**, 6023.
- [133] O. Jessensky, F. Müller, and U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **72**, 1173.
- [134] L. Zaraska, W. J. Stępniewski, M. Jaskuła, and G D. Sulka, *Applied Surface Science*, 2014, **305**, 650-657.
- [135] S. Shingubara, K. Morimoto, H. Sakaue, and T. Takahagi, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2004, **7**, E15-E17.
- [136] H. Masuda, K. Yada and A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1998, **37**, L1340-L1342.
- [137] R. Zhang, K. Jiang, and G. Ding, *Thin Solid Films*, 2010, **518**, 3797-3800.
- [138] Y. Li, M. Zheng, L. Ma, and W. Shen, *Nanotechnology*, 2016, **17**, 5101.
- [139] Y. Xu, H. Liu, X. Li, W. Kang, B. Cheng, and X. Li, *Materials Letters*, 2015, **151**, 79-81.
- [140] G. Knörnschild, A.A. Poznyak, A.G. Karoza, and A. Mozalevd, *Surface and Coatings Technology*, 2015, **275**, 17-25.

- [141] B. Suna, J. Li, X. Jin, C. Zhou, Q. Hao, and X. Gao, *Electrochimica Acta*, 2013, **112**, 327–332.
- [142] A. Santos, M. Alba, M. M. Rahman, P. Formentín, J. Ferré-Borrull, J. Pallarès, and L. F. Marsal, *Nanoscale Research Letters*, 2012, **7**, 228.
- [143] T. Kikuchiz, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *ECS Electrochem. Lett.*, 2014, **3**, C25-C28.
- [144] O. Nishinaga, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *Scientific Reports*, 2013, **3**, 2748.
- [145] Y. Nazarkina, K. Kamnev, A. Dronov, A. Dudin, A. Pavlov, and S. Gavrilov, *Electrochimica Acta*, 2017, **231**, 327–335.
- [146] Y. Nazarkina, S. Gavrilov, H. Terryn, M. Petrova, and J. Ustarroz, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, E166-E172.
- [147] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *Electrochimica Acta*, 2014, **137**, 728-735.
- [148] S. Akiya, T. Kikuchi, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, E244-E250.
- [149] T. Kikuchi, A. Takenaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *Surface and Coatings Technology*, 2017, **326**, 72-78.
- [150] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *Electrochimica Acta*, 2015, **156**, 235-243.
- [151] T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, and R. O. Suzuki, *Applied Surface Science*, 2015, **341**, 19–27.
- [152] W. Yue¹, Z. Wang, Y. Yang, L. Chen, A. Syed, K. Wong, and X. Wang, *J. Micromech. Microeng.*, 2012, **22**, 125007.
- [153] M. He, J. Yao, Z. Low, D. Yu, Y. Feng, and H. Wang, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 7634-7639.
- [154] A. Escosura-Muñiz and A. Merkoçi, *Small*, 2011, **5**, 675-682.
- [155] W. J. Stępniewski, D. Zasada, and Z. Bojar, *Surface and Coatings Technology*, 2011, **206**, 1416-1422.
- [156] S.-Z. Kure-Chu, K. Osaka, H. Yashiro, H. Segawa, K. Wada, and S. Inoueb, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, C24-C34.
- [157] M. Michalska-Domańska, W. J. Stępniewski, and L. R. Jaroszewicz, *Journal of Porous Materials*, 2017, **24**, 779–786.
- [158] C. Cheng, *Electro-Chemo-Mechanics of Anodic Porous Alumina Nano-Honeycombs: Self-Ordered Growth and Actuation*, **Springer Theses**, New York, 2015.
- [159] C. Genet and T. W. Ebbesen, *Nature*, 2007, **445**, 39–46.
- [160] K. S. B. De Silva, V. J. Keast, A. Gentle and M. B. Cortie¹, *Nanotechnology*, 2017, **28**, 095202.
- [161] M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, *ACS Nano*, 2014, **8**, 834-840.
- [162] S. Ayas, A. E. Topal, A. Cupallari, H. Güner, G. Bakan, and A. Dana, *ACS Photonics*, 2014, **1**, 1313-1321.
- [163] G. H. Chan, J. Zhao, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 13958-13963.
- [164] M. Norek, M. Włodarski, and P. Matysik, *Current Applied Physics*, 2014, **14**, 1514-1520.

- [165] M. Norek, M. Włodarski, and W. J. Stepniowski, *Applied Surface Science*, 2014, **314**, 807-814.
- [166] X. Zhu, L. Shi, M. S. Schmidt, A. Boisen, O. Hansen, J. Zi, S. Xiao, and N. A. Mortensen, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 4690-4696.
- [167] L. Cheng, L. Huang, X. Li, J. Wu, Y. Zhang, J. Wang, L. Cheng, Y. Liu, X. Feng, W. Zhang, and Y. Cai, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 14304-14311.
- [168] T. A. Kelf, Y. Sugawara, R. M. Cole, J. J. Baumberg, M. E. Abdelsalam, S. Cintra, S. Mahajan, A. E. Russell, and P. N. Bartlett, *Phys. Rev. B*, 2006, **74**, 245415.
- [169] D. Pacifici, H. J. Lezec, L. A. Sweatlock, R. J. Walters, and H. A. Atwater, *Optics Express*, 2008, **16**, 9222-9238.
- [170] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio, and P. A. Wolff, *Nature*, 1998, **391**, 667-669.
- [171] O. V. Sedelnikova¹, L. G. Bulusheva, and A. V. Okotrub, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 244707.
- [172] J. A. Robinson, K. A. Trumbull, M. LaBella III, R. Cavaleiro, M. J. Hollander, M. Zhu, M. T. Wetherington, M. Fanton, and D. W. Snyder, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **98**, 222109.
- [173] E. N. Economou, *Phys. Rev.*, 1969, **182**, 539-554.
- [174] J. J. Burke, G. I. Stegeman, and T. Tamir, *Phys. Rev. B*, 1986, **33**, 5186-5201.
- [175] R. D. Rodriguez, E. Sheremet, M. Nesterov, S. Moras, M. Rahaman, T. Weiss, M. Hietschold, and D. R.T. Zahn, *Sensors and Actuators B*, 2018, **262**, 922-927.
- [176] J. Wang, L. Huang, L. Zhai, L. Yuan, L. Zhao, W. Zhang, D. Shan, A. Hao, X. Feng, and J. Zhu, *Applied Surface Science*, 2012, **261**, 605-609.
- [177] T. Sannomiya, O. Scholder, K. Jefimovs, C. Hafner, and A. B. Dahlin, *Small*, 2011, **7**, 1653-1663.
- [178] M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zorić, *Nano Lett.*, 2013, **13**, 1743-1750.
- [179] T. M. Schmidt, V. E. Bochenkov, J. D. A. Espinoza, E. C. P. Smits, A. M. Muzafarov, Y. N. Kononevich, and D. S. Sutherland, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 2138-2145.
- [180] Q. Xu, Y. Yang, J. Gu, Z. Li, and H. Sun, *Materials Letters*, 2012, **74**, 137-139.
- [181] A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 11279-11285.
- [182] S. H. Lee, K. C. Bantz, N. C. Lindquist, S. Oh, and C. L. Haynes, *Langmuir*, 2009, **25**, 13685-13693.
- [183] G. Liu, Y. Li, G. Duan, J. Wang, Changhao, Liang, and W. Cai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2012, **4**, 1-5.
- [184] R. González-Campuzano, J. M. Saniger, and D. Mendoza, *Nanotechnology*, 2017, **28**, 465704.
- [185] X. Wang, M. Li, L. Meng, K. Lin, J. Feng, T. Huang, Z. Yang, and B. Ren, *ACS Nano*, 2014, **8**, 528-536.
- [186] C. L. Haynes, C. R. Yonzon, X. Zhang, and R. P. Van Duyne, *J. Raman Spectrosc.*, 2005, **36**, 471-484.
- [187] Y. Huang, X. Zhang, E. Ringe, L. Ma, X. Zhai, L. Wang, and Z. Zhang, *Nanoscale*, 2018, **10**, 4267-4275.

- [188] M. Kahraman, P. Daggumati, O. Kurtulus, E. Seker, and S. Wachsmann-Hogiu, *Scientific Reports*, 2013, **3**, 3396.
- [189] J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, J.-L. Bijeon, P.-M. Adam, A. Vial, and P. Royer, *Phys. Rev. B*, 2005, **72**, 033407.
- [190] C. L. Haynes and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 7426-7433.
- [191] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J. R. Krenn, M. Salerno, G. Schider, B. Lamprecht, A. Leitner, and F. R. Aussenegg, *Phys. Rev. B*, 2002, **65**, 075419.
- [192] E. Brindha, R. Rajasekaran, P. Aruna, D. Koteeswaran, and S. Ganesan, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, **171**, 52-59.
- [193] J. Mo, W. Zheng, J. J. H. Low, J. Ng, A. Ilancheran, and Z. Huang, *Anal. Chem.*, 2009, **81**, 8908-8915.
- [194] R. W. Sabnis, *Handbook of Fluorescent Dyes and Probes, 1st ed.*, **John Wiley & Sons, Inc.**, Hoboken, New Jersey, 2015.
- [195] R.M.Christie, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Vol. 1, 1st ed.*, **Woodhead Publishing**, Philadelphia, USA, 2011.
- [196] M. Sakai, T. Ohmori, and M. Fujii, *Handai Nanophotonics*, 2007, **3**, 189-195.
- [197] P. Hildebrandt and M. Stockburger, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 5935-5944.
- [198] U. Aslam, V. G. Rao, S. Chavez, and S. Linic, *Nature Catalysis*, 2018, **1**, 656–665.
- [199] L. Zhou, C. Zhang, M. J. McClain, A. Manjavacas, C. M. Krauter, S. Tian, F. Berg, H. O. Everitt, E. A. Carter, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.*, 2016, **16**, 1478-1484.
- [200] L. Xie, X. Ling, Y. Fang, J. Zhang, and Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9890–9891.
- [201] A. Kasry, A. A. Ardakani, G. S. Tulevski, B. Menges, M. Copel, and L. Vyklicky, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 2858-2862.
- [202] D. Oller, G. E. Fernandes, S. Siontas, J. Xu, and D. Pacifici, *Materials Research Bulletin*, 2016, **83**, 556-562.
- [203] A. Kristensen, J. K. W. Yang, S. I. Bozhevolnyi, S. Link, P. Nordlander, N. J. Halas, and N. A. Mortensen, *Nature Reviews Materials*, 2016, **2**, 16088.
- [204] A. E. Goodling, S. Nagelberg, B. Kaehr, C. H. Meredith, S. I. Cheon, A. P. Saunders, M. Kolle, and L. D. Zarzar, *Nature*, 2019, **566**, 523–527.
- [205] J. Schanda, *Colorimetry: Understanding the CIE System, 1st ed.*, **John Wiley & Sons, Inc.**, Hoboken, New Jersey, 2007.
- [206] H. L. Offerhaus, B. van den Bergen, M. Escalante, F. B. Segerink, J. P. Korterik, and N. F. van Hulst, *Nano Lett.*, 2005, **5**, 2144-2148.
- [207] Armando Giannattasio and William L. Barnes, *Optics Express*, 2005, **13**, 428-434.
- [208] P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri, *Phys. Rev. B*, 2011, **84**, 035433.
- [209] P. May, M. Lazzeri, P. Venezuela, F. Herziger, G. Callsen, J. S. Reparaz, A. Hoffmann, F. Mauri, and J. Maultzsch, *Phys. Rev. B*, 2013, **87**, 075402.

Publicaciones

1. R. González-Campuzano and D. Mendoza, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019, **1221**, 012001.
2. R. González-Campuzano, M. E. Mata-Zamora, S. López-Romero, and D. Mendoza, *Appl. Phys. Lett.*, 2018, **113**, 221604.
3. R. González-Campuzano, J. M. Saniger, and D. Mendoza, *Nanotechnology*, 2017, **28**, 465704.
4. R. González-Campuzano and D. Mendoza, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2017, **792**, 012077.

Excitation of plasmons in self-ordered arrays of aluminum and silver nanoconcaves within UV–IR spectral range

R González-Campuzano and D Mendoza

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Coyoacán, Ciudad de México.

E-mail: naedra_9999@hotmail.com and doroteo@unam.mx

Abstract. Large-scale hexagonally aluminum nanoconcave arrays were synthesized by electrochemical anodization of aluminum using oxalic acid and mixtures of phosphoric acid and citric acid; which, in turn, were used as nanostructured substrates to control the plasmonic resonances of silver. Plasmonic properties of both systems were investigated based on specular reflectivity in the ultraviolet–visible–infrared range. We found that their optical reflectance was dramatically reduced as compared with unstructured films deposited by thermal evaporation that were used as references. At the same time pronounced reflectance dips were detectable in the 262–1077 nm wavelength range, which were ascribed to plasmonic resonances of first and higher orders. We propose that the use of nanostructured aluminum as a substrate can be extended for the control of plasmonic properties of other metals.

1. Introduction

The growing interest for the study of plasmonic nanostructures has increased due to their interesting physical properties[1-3] and multiple applications[4-6]. Various metals such as aluminum (Al), gold (Au), silver (Ag) and copper (Cu) are potential candidates for low-loss plasmonic materials in the ultraviolet-infrared (UV-IR) spectral range[7]. In general, Al, Au and Ag are most often used because they are air stable materials, while Cu is more reactive.

Although Al presents an interband transition around 826 nm (1.5 eV) [8] it offers the possibility of the fabrication of plasmonic structures to access the ultraviolet–visible–infrared (UV–Vis–IR) region of the electromagnetic spectrum [9]. Besides, Al offers additional advantages such as its relatively low cost, high natural abundance and high stability because the formation of native layer of aluminum oxide (Al_2O_3) (~2.5-3 nm) [10] on its surface which acts as a passivation layer preventing further oxidation. Al has been used in plasmonics for Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy (LSPR) [11], Surface Plasmon Polariton (SPP) propagation [12], Surface-Enhanced Fluorescence (SEF) [13], and Surface Enhanced Raman Scattering (SERS)[9,14].

On the other hand, Ag is one the predominantly preferred material for plasmonic applications [15-17] due to its high electrical conductivity and its relatively low loss in the visible and Near Infrared (NIR) ranges.



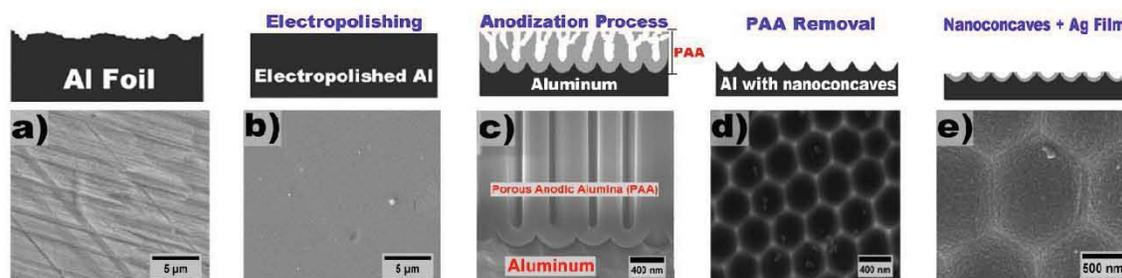


Figure 1. Upper panel shows schematic representation of the experimental procedure for the synthesis of nanoconcave arrays, lower panel shows SEM images of the real material. **a)** Al foil surface after clean and pre-treatments. **b)** Al foil surface after electrochemical polishing. **c)** Transversal PAA film corresponding to the anodization process. **d)** Top surface of Al foil after removal PAA film formed during the anodization process, evidencing the nanoconcave arrays. **e)** Top nanoconcave arrays surface after Ag film was deposited.

In this work we present an easy electrochemical method to fabricate regular and hexagonally aluminum nanoconcave arrays, which by themselves are plasmonic structures, but now we use them as a nanostructured substrate to control the plasmonic resonances of silver operating in Vis-IR region of the electromagnetic spectrum. This method allowed the preparation of nanoconcave arrays with well-controlled geometrical parameters such as nanoconcave diameter (D_p), interconcave distance (D_c), and therefore, well-controllable plasmonic resonances. The optical properties of the nanoconcave arrays were investigated through specular reflectance measurements. We found that plasmon are excited both in Al and Ag nanoconcave arrays, and those plasmonic resonances in nanoconcave arrays with Ag film show shifts to higher wavelengths respect to Al nanoconcave arrays with same interconcave distance.

2. Experimental details

High-purity aluminum foil (Sigma-Aldrich 0.25 mm thick, 99.999% purity) were cut in 1 cm X 2 cm samples. Before the anodization process the Al foils were annealed at 600 °C for 6 h in an atmosphere of H_2 at ambient pressure. Subsequently they were cleaned in solutions of 0.25M Na_2CO_3 at 80 °C for 3 min and 35% wt HNO_3 for 30 s (Figure 1. a)). The samples were electropolished in a mixture of perchloric acid (70%) and ethanol (1:5 vol.) under constant voltage of 18 V for 2 min at 3 °C (Figure 1. b)).

For the anodization of the samples oxalic acid ($C_2H_2O_4$) and mixtures of phosphoric acid (H_3PO_4) and citric acid ($C_6H_8O_7$) as electrolytes at ambient temperature for 24 h were used (Figure 1. c)). The anodizing voltage and the corresponding electrolyte are in Table 1. The solutions were continuously stirred to homogenize both the electrolyte and its temperature. Ethylene glycol (EG) acts as a heat exchanger in the electrochemical cell and also to reduce the breakdown effect.

After anodization, the samples were immersed in a mixture of 1.8 wt% CrO_3 and 6 wt% H_3PO_4 at 60 °C for 12 h to selectively dissolve the porous anodic alumina (PAA), with this procedure an array of nanoconcaves is observed in the remaining Al surface corresponding to the negative shape of the bottom of the PAA (Figure 1. d)).

Finally, Ag (Electronic Space Products International shot 3-6 mm, 99.9% purity) film of 50 nm thickness was deposited by thermal evaporation on top of Al nanoconcave arrays (Figure 1. e)).

The morphology of nanoconcave arrays was evidenced by using field-emission scanning electron microscope (SEM) JEOL 7600F equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). The structural features and geometric parameters of nanoconcave arrays were evaluated directly from SEM images by using WSxM[18] and Image J[19] software.

Table 1. Anodizing conditions used for the fabrication of nanoconcave arrays.

Voltage (V)	Electrolyte
100	30 ml of 0.3M H ₂ C ₂ O ₄ +60 ml of EG
200	90 ml of 0.01M H ₃ PO ₄ +10 ml of 1M C ₆ H ₈ O ₇
300	20 ml of 0.01M H ₃ PO ₄ +80 ml of 1M C ₆ H ₈ O ₇
400	15 ml of 0.01M H ₃ PO ₄ +40 ml of 1M C ₆ H ₈ O ₇ +50 ml of EG
500	3 ml of 0.01M H ₃ PO ₄ +45 ml of 0.5M C ₆ H ₈ O ₇ +45 ml of EG
550	1 ml of 0.01M H ₃ PO ₄ +50 ml of 0.1M C ₆ H ₈ O ₇ +50 ml of EG

The optical properties of the nanoconcave arrays were investigated based on specular reflectivity. Reflectivity measurement was performed using UV–vis spectrophotometer (UV-2600 Shimadzu Corporation). The probe was set at normal angle and reflectance spectra were collected using integrating sphere in the 190–1400 nm wavelength range. For comparison purposes, Al and Ag films on glass substrates obtained by thermal evaporation were also measured.

3. Results and discussion

After anodization and thorough removal of the resulting AAP, an array of nanoconcaves appears on the Al sample, which is an exact replica of the morphology of the AAP pore bottoms. In Figure 2 representative top view SEM images of Al and Ag nanoconcave arrays synthesized at different voltages are shown.

The geometric parameters such as nanoconcave diameter (D_p) and pore interconcave distance (D_c) of these nanostructures were estimated from SEM micrographs for each sample using Image J software. The values for D_p were within 260-1140 nm, while for D_c were in 298-1395 nm, as shown in Figure 3. a) and b) respectively. An FFT analysis was also performed from SEM micrographs, shown six distinct points in the corners of a hexagon, confirming good hexagonal arrangement of the nanoconcave arrays (see lower inset of figure 2).

Reflectance spectrums as a function of light wavelength of Al and Ag nanoconcave arrays are shown in Figure 4. Significant dips in the reflectance intensity in all samples at 826 nm (~ 1.5 eV) for the case of Al and at 318 nm (~ 3.9 eV) for the case of Ag are observed. This features are respectively related with interband transitions (IT) of electrons in the crystalline aluminum and silver [20,21].

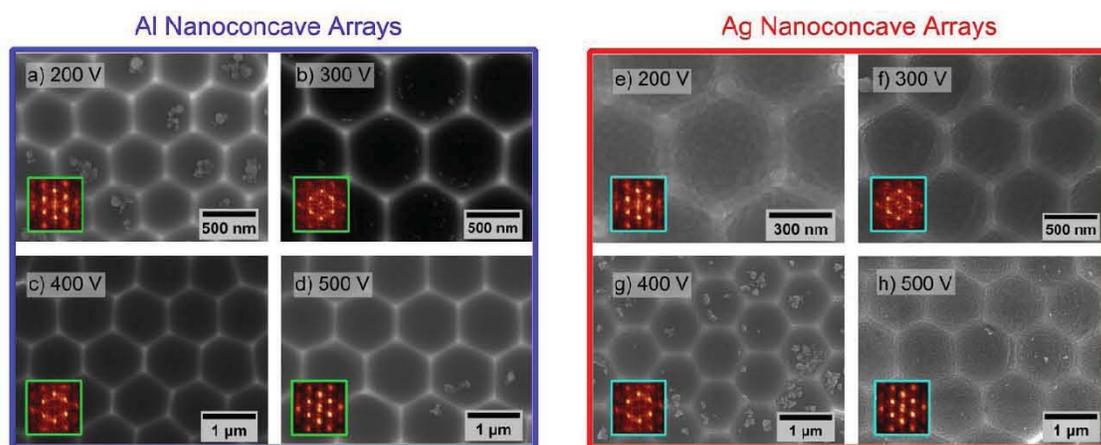


Figure 2. Some SEM micrographs of a)-d) Al and e)-h) Ag nanoconcave arrays. The value of the shown voltage is the one used for anodization, with their respective FFT images (insets).

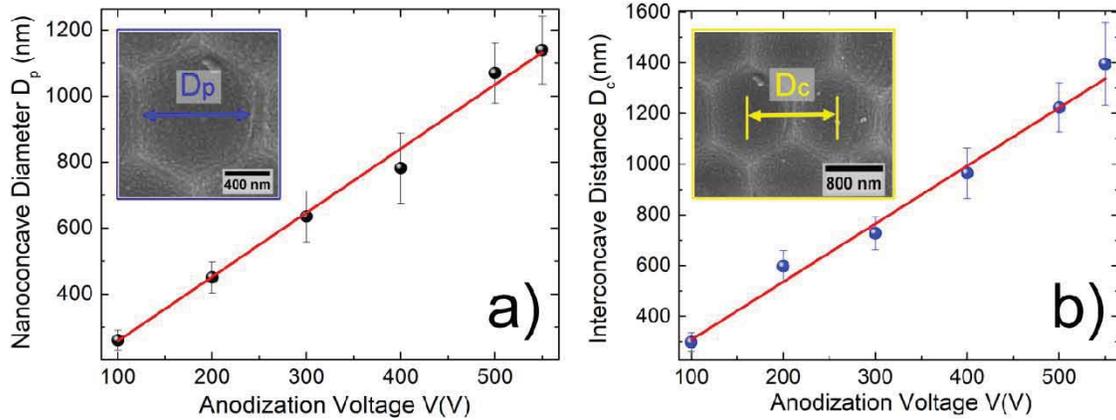


Figure 3. The relation between the **a)** nanoconcave diameter (D_p) and **b)** interconcave distance (D_c) of nanoconcave arrays and the applied anodization voltage.

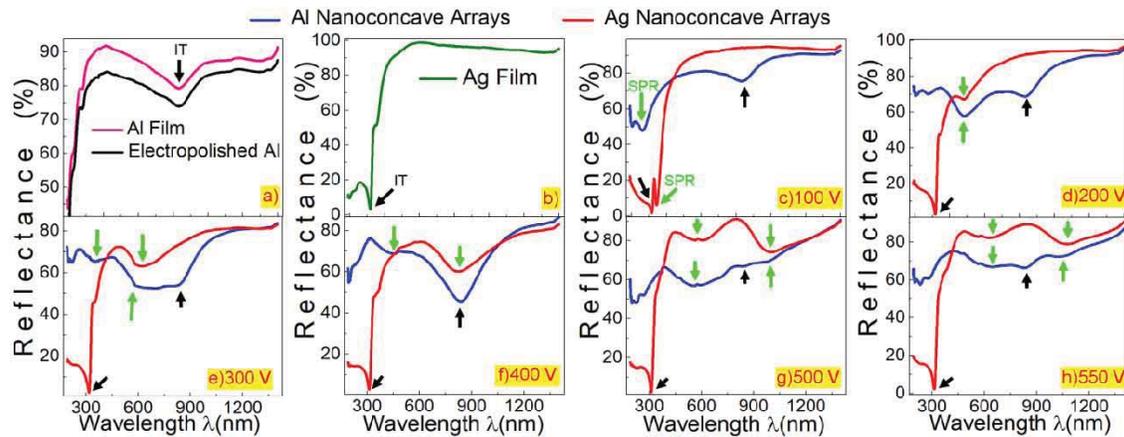


Figure 4. Reflectance spectrums of Al and Ag nanoconcave arrays with their respective anodization voltages. Results for electropolished Al foil, Al and Ag films obtained by thermal evaporation are shown for comparison.

Apart of the interband transition, other minima in the reflectance appear (vertical green arrow). In the samples with Al nanoconcave arrays, dips in the reflectance in the 263nm-1028 nm wavelength range appear, while in samples with Ag nanoconcave arrays, the dips appear in the range of 343nm-1077 nm depending on the nanoconcave dimensions.

The dips are related with surface plasmons resonance (SPR) of first order and higher orders[9,22].The SPR manifest themselves as minima in reflectance spectrum in UV-visible region, which means that the incident light couples with SPR located at nanoconcave arrays.

The SPR are directly associated with the periodicity of the nanoconcave arrays (in this case D_c) and to the optical properties of metals (Al and Ag). Using as a first approximation for SPR an ideal model, coupling of photons with 2-dimensional hexagonal periodic array gives at normal incidence SPR or minimum of the reflectance at the wavelength given by[9]:

$$\lambda_{SPR} = \frac{D_c}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\lambda_{SPR})\epsilon_d}{\epsilon_m(\lambda_{SPR}) + \epsilon_d}} \quad (1)$$

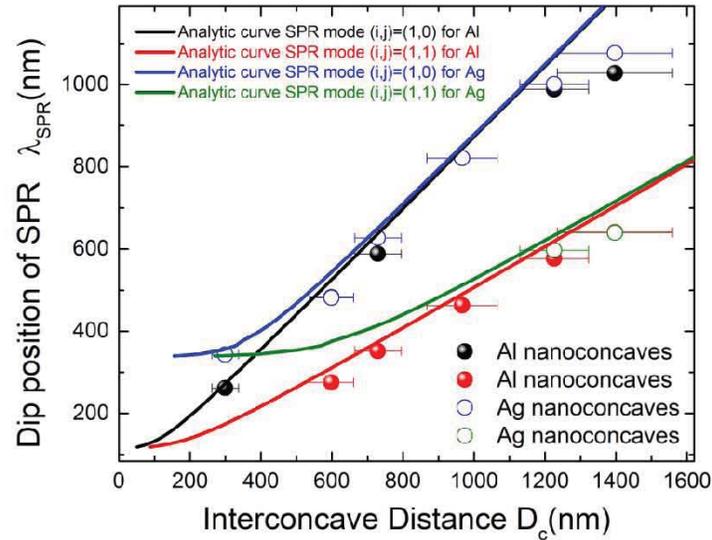


Figure 5. Comparison of experimental data dip for Al and Ag nanoconcave arrays and analytical curves for the SPR model for the fundamental modes $(i,j)=(1,0)$ and $(i,j)=(1,1)$.

where D_c is the period of the array, ϵ_m and ϵ_d are respectively the dielectric constants of the metal and the dielectric material in contact with the metal and i, j are the scattering orders of the array.

The most pronounced dips in the reflectance spectra can be ascribed to the $(i,j)=(1,0)$ or first order ($\lambda_{(1,0)}$) according to eq. (1). A second dip present in some spectra of nanoconcave arrays synthesized with different voltages may be attributed to a higher order SPR mode $(i,j)=(1,1)$ or second order ($\lambda_{(1,1)}$).

Figure 5 shows experimental data of the observed reflectance dips and theoretical curve for the SPR model with periodicity described by Eq. (1).

For calculations, the real part of eq. (1) was solved using experimental values for the complex dielectric function of Al and Ag [23] $\epsilon_m(\lambda) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ and taking $\epsilon_d = 1$ for air. It is observed in Figure 5 that the analytical curves for the $\lambda_{(1,0)}$ and $\lambda_{(1,1)}$ modes fit acceptably to the experimental reflectance dips within the 298-1395 nm range of D_c .

Because plasmonic applications require materials with negative real permittivity, metals have traditionally been the materials of choice for plasmonics due to their large plasma frequencies and high electrical conductivity. Silver is probably one the most important material in plasmonics. On the other hand, aluminum also has attracted a lot of attention due to recent potential applications in plasmonic materials. In terms of plasmonics, it is important to choose a metal that can support surface plasmons (SP) at the desired resonance wavelength. Silver is able to do so across the spectrum within Vis-IR, while aluminum does it within UV-IR.

4. Conclusion

In summary, the reported nanoconcave arrays are simple to fabricate compared to other expensive techniques such as lithography and their plasmonic properties can easily be tuned by changing their size through the appropriate electrolyte and anodization voltage. The plasmonic properties of Al nanocave arrays are excluded in wavelength regions within 650-980 nm (around 826nm), while for Ag nanocave arrays are excluded for wavelength regions smaller than 318 nm, both because of interband transitions, where electrons jump to higher empty energy levels caused by absorption of incident

photons; which is a significant loss mechanism in materials at optical frequencies. These systems can be useful in the ultraviolet-infrared (aluminum) and visible-infrared (silver) wavelength ranges. Our proposal is that taking advantage of the easy process of electrochemical anodization, nanostructured aluminium substrates can be used to control the plasmonic properties of other metals.

Acknowledgements. We thank O. Novelo (SEM) and M. A. Canseco (UV-Vis) of IIM-UNAM for their valuable assistance.

References

- [1] T W Ebbesen, H J Lezec, H F Ghaemi, T Thio, and P A Wolff 1998 *Nature* **391** 667–669.
- [2] A Kristensen, J K W Yang, S I Bozhevolnyi, S Link, P Nordlander, N J Halas, and N A Mortensen 2016 *Nature Reviews Materials* **2** 16088.
- [3] A E Miroshnichenko, S Flach, and Y S Kivshar 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 2257.
- [4] M Moskovits 2005 *J. Raman Spectrosc.* **36** 485–496.
- [5] C Williams, G Rughoobur, A J Flewitt, and T D Wilkinson 2017 *Scientific Reports* **7** 7745.
- [6] H A Atwater, and A Polman 2010 *Nature Materials* **9** 205–213.
- [7] P R West, S Ishii, G V Naik, N K Emani, V M Shalaev, and A Boltasseva 2010 *Laser Photonics Rev.* **4** 795–808.
- [8] H Ehrenreich, H R Philipp, and B Segall 1918 *Phys. Rev.* **132** 1918-1928.
- [9] R González-Campuzano, J M Saniger, and D Mendoza 2017 *Nanotechnology* **28** 465704.
- [10] C Langhammer, M Schwind, B Kasemo, and I Zorić 2008 *Nano Lett.* **8** 1461–1471.
- [11] G H Chan, J Zhao, G C Schatz, and R P Van Duyne 2008 *J. Phys. Chem. C*, **112** 13958–13963.
- [12] J C Quail, J G Rako, and H J Simon 1983 *Optics Letters* **8** 377-379.
- [13] M H Chowdhury, K Ray, S K Gray, J Pond, and J R Lakowicz 2009 *Anal. Chem.* **81** 1397–1403.
- [14] C L Lay, C S L Koh, J Wang, Y H Lee, R Jiang, Y Yang, Z Yang, I Y Phang, and X Y Ling 2018 *Nanoscale* **10** 575-581.
- [15] S M Novikov, V N Popok, A B Evlyukhin, M Hanif, P Morgen, J Fiutowski, J Beermann, H Rubahn, and S I Bozhevolnyi 2017 *Langmuir* **33** 6062–6070.
- [16] Y Jiang, S Pillai, and M A Green 2016 *Scientific Reports* **6** 30605.
- [17] C M Cobley, S E Skrabalak, D J Campbell, and Y Xia 2009 *Plasmonics* **4** 171–179.
- [18] I Horcas and R Fernández 2007 *Review of Scientific Instruments* **78** 013705.
- [19] C A Schneider, W S Rasband, and K W Eliceiri 2012 *Nature Methods* **9** 671–675.
- [20] H Ehrenreich, H R Philipp, and B Segall 1963 *Phys. Rev.* **132** 1918-1928.
- [21] H U Yang, J D'Archangel, M L Sundheimer, E Tucker, G D Boreman, and M B Raschke 2015 *Phys. Rev. B* **91** 235137.
- [22] R G Campuzano and D Mendoza 2017 *J. Phys.: Conf. Ser.* **792** 012077.
- [23] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids vol 2* (New York: Academic).

Excitation of plasmonic resonances within UV-Vis wavelength range using low-purity aluminum nanoconcave arrays

R. González-Campuzano,^{1,a)} M. E. Mata-Zamora,² S. López-Romero,¹ and D. Mendoza^{1,a)}

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-360, Ciudad de México 04510, Mexico

²Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-186, Ciudad de México 04510, Mexico

(Received 20 September 2018; accepted 10 November 2018; published online 30 November 2018)

Size-controllable aluminum nanoconcave arrays were synthesized by electrochemical anodization of high and low-purity aluminum foils using oxalic, phosphoric, and citric acids. The plasmonic properties of the nanoconcave arrays in the two types of Al were investigated based on the specular reflectance in the 190–1400 nm wavelength range. We found that their optical reflectance was dramatically reduced as compared with unstructured Al. At the same time, pronounced reflectivity dips were detectable in the 280–1250 nm wavelength range for the case of high-purity aluminum, while for low-purity aluminum, they were within 260–580 nm, which were ascribed to plasmonic resonances of first and second orders. As a proof of principle of an application, we placed graphene on top of the nanoconcave arrays and observed a Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) effect that resulted in an intensity increase in the characteristic G and 2D bands of graphene induced by the plasmonic properties of Al nanoconcave arrays. The maximum increase was achieved when the plasmonic resonance almost matched with the wavelength of the excitation laser probe of the Raman system. This study is important since we used low purity aluminum at a low cost to design and fabricate SERS substrates which can be used in practical applications.

Published by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/1.5059556>

Plasmonics is an emerging field that has attracted great attention over the last few years due to the alluring physical phenomena arising from the interaction of light with structures at the nanometer scale.

The characteristics of plasmonic materials stem from resonant oscillations of free electrons as a response to incident electromagnetic waves, known as surface plasmons (SPs). These coupled oscillations can also propagate along an interface called surface plasmon polaritons (SPPs). Other types of oscillations that exist are localized surface plasmon resonances (LSPRs), where light interacts with particles much smaller than the incident wavelength.

Plasmonics takes advantage of the coupling of light to charges like electrons in metals, and allow breaking the diffraction limit by confining light into nanostructures that are smaller than the wavelength of light.

The plasmonic structures are already being incorporated in many applications such as biosensors for sensing chemical and biological molecules,¹ solar cells for light harvesting,² light sources,³ color filters,⁴ among others; in addition to interesting properties as the capacity of exhibit a strong and tunable surface plasmon resonances.⁵

Among the most common metals used as plasmonic materials are silver (Ag) and gold (Au) due to their high conductivity and relatively low loss in the Visible (Vis) and Infrared (IR) ranges. However, these metals have limitations in their intrinsic properties in the UV range, high price, and high process cost.

Contrastingly, a recent study has shown that aluminum (Al) as a plasmonic material offers the possibility to access

the ultraviolet-visible-infrared (UV-Vis-IR) region of the electromagnetic spectrum.^{6,7} That is why attention has been paid to this inexpensive metal, because it possesses attractive properties including high natural abundance and high stability because of the formation of $\sim 2.5\text{--}3\text{ nm}$ Al_2O_3 native oxide layers;⁸ thereby making Al a promising alternative for plasmonic applications.^{9–13}

Some of the main current problems for the synthesis of plasmonic nanostructures are the expensive and complex fabrication techniques. The electrochemical anodization of Al is an alternative technique of low cost and highly scalable for preparing structurally well-controlled materials compared to other expensive techniques such as lithography,¹⁴ but the relatively high cost of the high purity Al substrate needed for this process is still a problem. Although several studies have reported the electrochemical anodization of low-purity Al or Al alloy materials,^{15,16} yet there are very few reports¹⁷ related to the use of low purity aluminum for plasmonic applications taking the advantage of its relatively low cost.

With these motivations, in this paper, we reported a comparative study about the fabrication and optical characterization of size-controlled plasmonic nanostructures (nanoconcave arrays) in high-purity Al and low-purity Al foils. We used electrochemical anodization to synthesize the nanoconcave arrays and the optical properties were evaluated through reflectance measurements. We found that plasmon resonances are excited in both Al high-purity and Al low-purity nanoconcave arrays. On the other hand, as a proof of principle of an application, we placed graphene on top of the nanoconcave arrays and observed a Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) effect where Raman intensities of

^{a)}Electronic addresses: naedra_9999@hotmail.com and doroteo@unam.mx

the G and 2D bands of graphene enhanced when it is on top of these nanostructures.

High-purity aluminum foil (Al_{High}) (Sigma-Aldrich 0.25 mm thick, 99.999% purity) and low-purity aluminum foil (Al_{Low}) [Distribuidora Rodin S. A. de C. V. México, 0.125 mm thick with 0.22% at. Si and 0.07% at. Fe as characterized by Energy Dispersive X-ray Spectrometry (EDS), see [supplementary material](#)] were electrochemically anodized [see Figs. 1(a)–1(c)].

The carbonaceous material was synthesized by the Chemical Vapor Deposition (CVD) method using the same procedure reported in Ref. 18. Carbon films were transferred on top of the nanoconcave arrays [Fig. 1(d)]. Graphene zones were selected for this study.

The morphology and optical properties of nanoconcaves were investigated. For more details of the synthesis process, morphology and optical properties of nanoconcave arrays, see [supplementary material](#).

Figure 2 shows the Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs of the Al nanoconcaves synthesized on Al_{High} and Al_{Low} . These nanostructures appear after anodization and thorough removal of the resulting porous anodic alumina (PAA) film which is an exact replica of the morphology of the PAA film pore bottoms. See all micrographs with increasing anodizing voltage in the range of 40 V–600 V (Fig. S3) in the [supplementary material](#).

Figure 2(a) shows a hexagonal shape of nanoconcave arrays fabricated with Al_{High} with a more regular structure (honeycomb structure) compared to the case of the samples fabricated with Al_{Low} [Fig. 2(b)].

The geometric parameters, nanoconcave diameters (D_p) and interconcave distances (D_c), of these nanostructures were estimated from the SEM micrographs for each sample using Image J software. The values are presented in the [supplementary material](#).

The D_p values of the nanoconcaves in Al_{High} and Al_{Low} are within the interval of 72.7 ± 3.4 to 1431.0 ± 70.3 nm and 76.4 ± 7.0 to 1440.1 ± 161.2 nm, respectively. The discrepancy of D_p in both aluminum types, mainly at high anodization voltages, can be probably connected with the presence of domains boundaries, defects, impurities, regularity, and shape of the nanoconcave arrays.

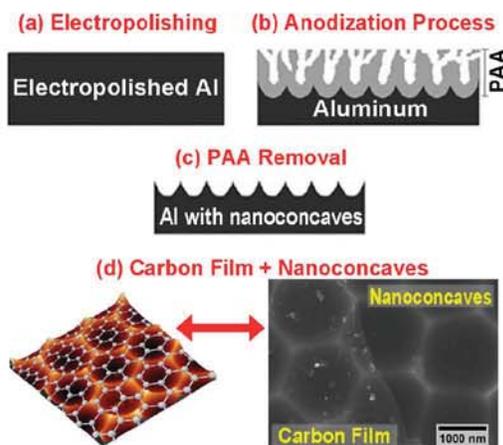


FIG. 1. Schematic representation of the experimental procedure for the synthesis of nanoconcave arrays.

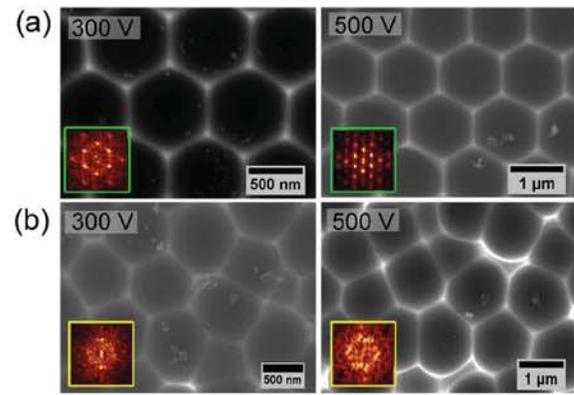


FIG. 2. SEM micrographs of the nanostructured aluminum surface with nanoconcave arrays of (a) high-purity Al and (b) low-purity Al subsequent to selective PAA dissolution, the value of the shown voltage is the one used for anodization, with their respective Fast Fourier Transform (FFT) images (insets).

To get better statistics on the geometrical parameters of Al nanoconcave arrays, a Fast Fourier Transform (FFT) analysis was performed on SEM images. Based on the FFT, the Regularity Ratio (RR) is a parameter that is related to the arrangement of nanoconcave arrays, which was estimated according to the following formula:¹⁹

$$RR = \frac{H}{W_{1/2}} n, \quad (1)$$

where n is the number of nanoconcaves on the analysed image, H is the maximal intensity value of the FFT intensity profile, and $W_{1/2}$ is the width of the intensity profile at half of its height. The regularity ratio of nanoconcave arrays after the first anodization of aluminum as a function of the applied anodization voltage is presented in Fig. S6(c) of the [supplementary material](#).

The FFT images of the samples fabricated with Al_{High} [Fig. 2(a)] demonstrate six distinct points in the corners of a hexagon, confirming good hexagonal arrangement of nanoconcave arrays. In the case of the samples fabricated with Al_{Low} [Fig. 2(b)], the points in the FFT image are more blurred, suggesting a lower degree of nanoconcave array order. A quantitative arrangement analysis made by FFT shows that effectively the samples fabricated with Al_{High} have a best nanoconcave array organization. This fact is reflected in the corresponding values of RR shown in Table S2 of the [supplementary material](#), where a greater value of RR indicates a better order in the arrangement of the nanoconcave arrays. Although there is dispersion in the data, an average of RR for high and low purity Al is 144.2 ± 69.0 and 43.3 ± 35.8 , respectively. Some authors have reported studies of disordered pores in PAA films using Al foils with different purities.^{15,16} This disorder is attributed mainly to anodic and/or chemical dissolution of impurities presents in the Al foils.

A study of the optical properties of the nanoconcave arrays in different types of Al was carried out. Reflectance spectra as a function of light wavelength of nanoconcave arrays in the two types of Al are shown in Fig. 3(a). A significant dip in the reflectance intensity at 826 nm (~ 1.5 eV) is observed in all cases (orange colour vertical arrow), this feature is related to interband transitions (ITs) of electrons in

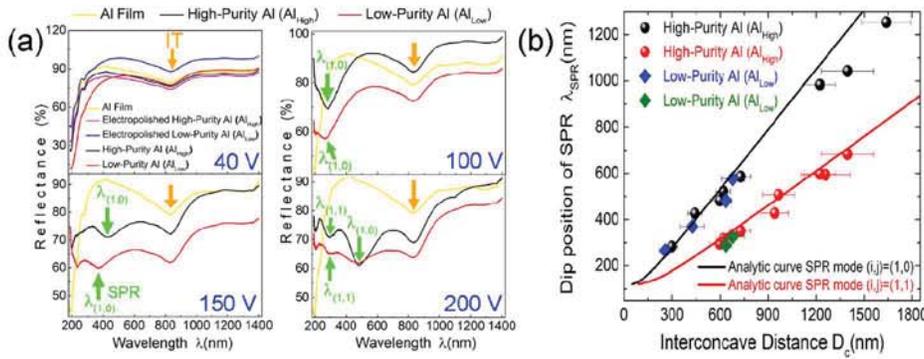


FIG. 3. (a) Reflectance spectra of nanoconcave arrays in the two types of Al. Results for electropolished Al foils and Al film obtained by thermal evaporation are shown for comparison. The value of the shown voltage is the one used for anodization. (b) Comparison of the experimental data dip for concave arrays in different types of aluminum and analytical curves for the SPR model for the fundamental modes $(i,j) = (1,0)$ and $(i,j) = (1,1)$.

the crystalline bulk aluminum, especially with transitions between a pair of parallel bands around the Σ axis on the Γ -K-W-X plane.²⁰

Apart from the interband transition, other minima in the reflectance appear (vertical green arrows). In the samples anodized with Al_{High} and voltages within the 100–600 V range, dips in the reflectance in the 283 nm–1043 nm wavelength range appear, while in samples anodized with Al_{Low} and voltages between 100 and 250 V range, the dips appear in the range of 262 nm–581 nm. For Al_{Low}, no dip is evident in the range of 300–600 V. See Fig. S8 of the [supplementary material](#).

The dips are related to the surface plasmon resonance (SPR) of the first scattering order and higher scattering orders.^{21,22} The SPR manifests itself as minima in the reflectance spectrum in the UV-visible region, which means that the incident light couples with SPR located at Al nanoconcave arrays. The position of the dips depends on the dimensions of the nanoconcave arrays, especially on the interconcave distance D_c . The nanoconcave arrays provide the additional momentum \vec{G} necessary to fulfill the resonance conditions, giving rise to the dips in reflectance spectra. The SPR is directly associated with the periodicity of the nanoconcave arrays (in this case, D_c) and with the optical properties of Al. Using as a first approximation for SPR an ideal model, coupling of photons with a 2-dimensional hexagonal periodic array [see Fig. S6(d) of the [supplementary material](#)] gives SPR or minimum of the reflectance at the wavelength given by^{21,22}

$$\lambda_{SPR} = \frac{D_c}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\lambda_{SPR})\epsilon_d}{\epsilon_m(\lambda_{SPR}) + \epsilon_d}} \quad (2)$$

at normal incidence, where D_c is the period of the array, ϵ_m and ϵ_d are, respectively, the dielectric constants of the metal and the dielectric material in contact with the metal, and i, j are the scattering orders of the array.

The most pronounced dips in the reflectance spectra can be ascribed to the $(i, j) = (1, 0)$ or first order ($\lambda_{(1,0)}$) according to Eq. (2). A second dip present in some spectra of Al nanoconcave arrays synthesized with different voltages may be attributed to a higher order SPR mode $(i, j) = (1, 1)$ or second order ($\lambda_{(1,1)}$).

Figure 3(b) shows the experimental data of the observed reflectance dips and the theoretical curve for the SPR model with periodicity described by Eq. (2).

For calculations, the real part of Eq. (2) was solved using experimental values for the complex dielectric function of Al²³ $\epsilon_m(\lambda) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ and taking $\epsilon_d = 1$ for air. It is observed in Fig. 3(b) that the analytical curves for the $\lambda_{(1,0)}$ and $\lambda_{(1,1)}$ modes fit acceptably to the experimental reflectance dips within the 267–1395 nm range of D_c .

Some authors have reported the results of electrical field distributions for the modes excited in nanoconcave systems similar to those presented here, where the electrical field is pinned at the surface of the nanoconcaves and presents the typical standing wave field distribution, confirming that the dips in reflectance at normal incidence correspond to the SP modes.^{24–26}

In a previous report, we showed that the periodicity is not essential for the excitation of SPR in this range of D_c values and that the irregularity on the surface is an important characteristic for the momentum conservation rule.⁶ Although, Eq. (2) was developed for periodic nanohole arrays^{21,22} (in our case, nanoconcaves) supporting SPR, it is worth mentioning that in order to generate the SPR, a long-range order is not necessary. Raether²⁷ has shown that SPs can also be excited on rough surfaces, and that the corrugation is an important characteristic for this process. On the other hand, Pacifici *et al.*²⁸ have shown that a short-range rather than a long range order in systems of periodic and quasiperiodic silver hole arrays is responsible for significant spectral transmission modulation so that the SPR can also be generated in quasiperiodic structures.

From the results presented in Fig. 3(b), we can say that the previous assertion also applies for the case of disordered systems, which is the case when Al_{Low} is used, because an evident disorder in the nanoconcave arrays is present [see Fig. 2(b) and RR values in the [supplementary material](#)]. This fact allows the use of Al_{Low} to fabricate plasmonic substrates at a low cost: in our present situation, Al_{Low} is approximately 1300 times cheaper than Al_{High}.

On the other side, Raman spectroscopy was used to sense the effect of Al nanoconcave arrays in graphene. In Figs. 4(a) and 4(b), the Raman spectra of electropolished Al, nanostructured Al (with nanoconcave arrays), graphene on top of SiO₂ (306 nm)/Si, on electropolished Al, and on Al nanoconcave arrays with different D_c as substrates for Al_{High} and Al_{Low} foils are shown, respectively.

The spectra of the substrates used as references (electropolished and nanostructured Al) do not present any Raman band within the 1350–3500 cm⁻¹ range, while graphene presents their characteristic D, G, and 2D bands [see Fig. 4(c)].

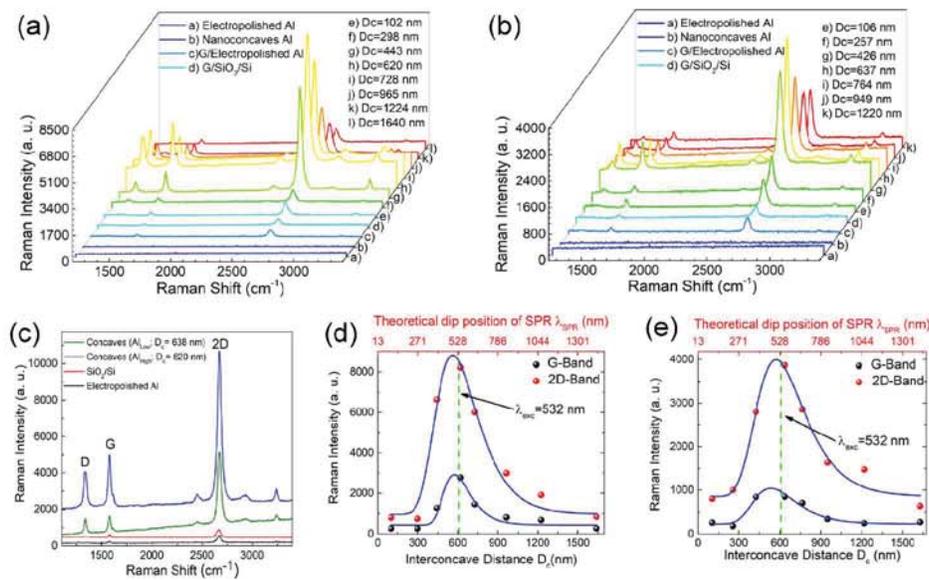


FIG. 4. Comparison of Raman spectra of graphene on the surface of the nanoconcave arrays in (a) Al_{High} and (b) Al_{Low} with different D_c . Results for electropolished Al foil, nanostructured Al (with nanoconcave arrays), graphene on top of $SiO_2(306\text{ nm})/Si$, and electropolished Al are shown for comparison. All the measurements were performed using a excitation laser wavelength of 532 nm, with a 100X objective (spot size $\sim 4\ \mu\text{m}$) and 3.85 mW incident power. (c) Evolution of the Raman spectra of graphene on different substrates. Raman intensity changes for the G and 2D bands depending on the D_c of nanoconcave arrays in (d) Al_{High} and (e) Al_{Low} foils. Upper horizontal scale (red colour) was obtained using Eq. (2). The vertical dotted line (green color) corresponds to the wavelength of the excitation laser probe of the Raman system. The continuous lines are a guide to the eye.

A characteristic of the graphene samples is that the intensity of the 2D band is larger than that of the G band, in addition, the 2D band exhibits a single Lorentzian shape, which is the signature of graphene (see Fig. S9 in the [supplementary material](#)).

We observe in Fig. 4(c) that Raman signal intensity of the characteristic G and 2D bands of graphene significantly increases in the case when it is on top of Al nanoconcave arrays in comparison with substrates used as references.

For the case of samples anodized using Al_{High} foils with graphene on top of Al nanoconcave arrays [see Fig. 4(d)], the best enhancement factors obtained were: ~ 32 -fold for the G band and ~ 21 -fold for the 2D band compared to graphene on top of electropolished Al, and ~ 19 -fold for the G band and ~ 20 -fold for the 2D band compared to graphene on top of SiO_2/Si corresponding to the sample with $D_c = 620\text{ nm}$ and experimental $\lambda_{SPR} = 522\text{ nm}$. For the case of samples anodized using Al_{Low} [see Fig. 4(e)], the best enhancement factors obtained were: ~ 10 -fold for the G band and ~ 10 for the 2D band compared to graphene on top of electropolished Al, and ~ 6 -fold for the G band and ~ 10 -fold for the 2D band compared to graphene on top of SiO_2/Si corresponding to the sample with $D_c = 638\text{ nm}$ and experimental $\lambda_{SPR} = 482\text{ nm}$.

Interestingly, as is shown in the upper horizontal axis of Figs. 4(d) and 4(e) (red color), the maximum enhancement of the graphene bands was achieved when the plasmonic resonance (λ_{SPR}) almost matched with the wavelength of the excitation laser probe of the Raman system ($\lambda_{exc} = 532\text{ nm}$, see the vertical dotted line of green color); which, after Eq. (2), would correspond ideally to samples with $D_c = 607\text{ nm}$. Under this condition, electrical fields corresponding to electromagnetic plasmon modes enhance the Raman signal producing Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS).

Because of the spatial geometry configurations and the symmetry properties of the Al nanoconcave arrays, graphene

is located at the plane with the strongest electric field intensity in this type of metallic nanostructures according to simulations reported in Refs. 24–26, leading to enhancement of the Raman signal.

On the other hand, the enhancement of the Raman spectrum of graphene on top of samples with λ_{SPR} far of λ_{exc} is still considerable when compared with that of the graphene on top of substrates used as references.

It is well-known that when the excitation wavelength is near the plasmonic resonance position, the achieved SERS signal will be the strongest.^{29–31} However, to achieve the accurate matching of plasmonic resonance around the position of the excitation wavelength is still a problem because of lack of effective methods to control the plasmonic resonances. With the method presented in this study, it can be achieved easily by changing the size of nanoconcave arrays through the appropriate electrolytes and anodization voltages.

SPR biosensors play an important role in sensing applications. SERS is a powerful analytical technique that uses the enhancement of the Raman signal to characterize and to obtain detailed information regarding the identity of chemical and biological molecules.^{32–35} Since the plasmonic property is a significant factor for SERS performance, nanostructure fabrication with controllable plasmonic properties is crucial in SERS studies.

Using this fact, although the enhancement factor in high purity Al is higher in comparison with low purity Al (~ 3 time higher), SERS substrates can be fabricated using this type Al with costs 1300 times less in comparison with Al of high-purity.

On the another hand, graphene has also been used as a substrate for enhancing Raman scattering, called Graphene-Enhanced Raman Scattering (GERS).^{36,37} Compared to conventional Raman enhancement techniques, such as SERS, in which the Raman enhancement is essentially due to the

electromagnetic mechanism, GERS mainly relies on a chemical mechanism and therefore shows unique molecular selectivity.

In summary, we have demonstrated that nanoconcave arrays of low purity aluminium can be used as a plasmonic material in the UV-Vis spectral range, and that their plasmonic resonances can easily be controlled by changing the size of nanoconcave arrays through appropriate electrolytes and anodization voltages. Although the plasmonic properties of nanoconcave arrays using Al of low purity compared to Al of high purity, are limited in wavelength regions smaller than 600 nm, that material can be useful in the ultraviolet–visible wavelength range. With the aid of the nanoconcave arrays on low purity aluminum, we find significant enhancement of the characteristic Raman signal of graphene of ~ 10 times in comparison with substrates used as references. The maximum enhancement was achieved when the plasmonic resonance almost matched with the wavelength of the excitation laser probe of the Raman system, thus demonstrating that it has a great potential for future GERS–SERS substrates at a low cost (1300 times less in comparison with Al of high purity) for detection of biological and chemical molecules.

See [supplementary material](#) for details of the synthesis process of aluminum nanoconcave arrays and carbon films; EDS characterization of high and low-purity aluminum; measured values and statistical analysis of the geometric parameters for nanoconcave arrays; and analysis of the 2D Raman band by fitting a single Lorentzian function to determine graphene.

We thank Josué E. Romero and Omar Novelo for the SEM images, Miguel A. Canseco for his assistance with the UV-Vis equipment, Carlos D. Ramos for his help with the evaporation system, Raúl Reyes for his technical support (all of them at IIM-UNAM), and finally the Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-ICAT-UNAM) for the facilities for Raman characterization.

- ¹J. Xavier, S. Vincent, F. Meder, and F. Vollmer, *Nanophotonics* **7**, 1–38 (2018).
- ²H. A. Atwater and A. Polman, *Nat. Mater.* **9**, 205–213 (2010).
- ³K. Okamoto, I. Niki, A. Shvartser, Y. Narukawa, T. Mukai, and A. Scherer, *Nat. Mater.* **3**, 601–605 (2004).
- ⁴W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* **424**, 824–830 (2003).
- ⁵K. Manthiram and A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 3995–3998 (2012).
- ⁶R. González-Campuzano and D. Mendoza, *J. Phys.: Conf. Ser.* **792**, 012077 (2017).
- ⁷R. González-Campuzano, J. M. Saniger, and D. Mendoza, *Nanotechnology* **28**, 465704 (2017).
- ⁸C. Langhammer, M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zorić, *Nano Lett.* **8**, 1461–1471 (2008).

- ⁹J. Martin and J. Plain, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48**, 184002 (2015).
- ¹⁰M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, *ACS Nano* **8**, 834–840 (2014).
- ¹¹W. Li, K. Ren, and J. Zhou, *Trends Analyt. Chem.* **80**, 486–494 (2016).
- ¹²B. Sharma, M. F. Cardinal, M. B. Ross, A. B. Zrimsek, S. V. Bykov, D. Punihaole, S. A. Asher, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Nano Lett.* **16**, 7968–7973 (2016).
- ¹³M. H. Chowdhury, K. Ray, S. K. Gray, J. Pond, and J. R. Lakowicz, *Anal. Chem.* **81**, 1397–1403 (2009).
- ¹⁴R. C. Fumeaux, W. R. Rigby, and A. P. Davidson, *Nature* **337**, 147–149 (1989).
- ¹⁵S.-Z. Kure-Chua, K. Osaka, H. Yashiro, H. Segawa, K. Wada, and S. Inoue, *J. Electrochem. Soc.* **162**, C24–C34 (2015).
- ¹⁶M. Michalska-Domńska, W. J. Stepiński, and L. R. Jaroszewicz, *J. Porous Mater.* **24**, 779–786 (2017).
- ¹⁷K. Appusamy, M. Swartz, S. Blair, A. Nahata, J. S. Shumaker-Parry, and S. Guruswamy, *Opt. Mater.* **6**, 3180–3192 (2016).
- ¹⁸C. Bautista-Flores, R. Y. Sato-Berrú, and D. Mendoza, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 191116 (2014).
- ¹⁹W. J. Stepiński, D. Zasada, and Z. Bojar, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 1416–1422 (2011).
- ²⁰H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall, *Phys. Rev.* **132**, 1918–1928 (1963).
- ²¹C. Genet and T. W. Ebbesen, *Nature* **445**, 39–46 (2007).
- ²²E. T. Papaioannou, V. Kapaklis, E. Melander, B. Hjörvarsson, S. D. Pappas, P. Patoka, M. Giersig, P. Fumagalli, A. Garcia-Martin, and G. Cistis, *Opt. Express* **19**, 23867–23877 (2011).
- ²³E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, New York, 1985), Vol. 2.
- ²⁴X. Zhu, L. Shi, M. S. Schmidt, A. Boisen, O. Hansen, J. Zi, S. Xiao, and N. A. Mortensen, *Nano Lett.* **13**, 4690–4696 (2013).
- ²⁵L. Cheng, L. Huang, X. Li, J. Wu, Y. Zhang, J. Wang, L. Cheng, Y. Liu, X. Feng, W. Zhang, and Y. Cai, *J. Phys. Chem. C* **119**, 14304–14311 (2015).
- ²⁶T. A. Kelf, Y. Sugawara, R. M. Cole, J. J. Baumberg, M. E. Abdelsalam, S. Cintra, S. Mahajan, A. E. Russell, and P. N. Bartlett, *Phys. Rev. B* **74**, 245415 (2006).
- ²⁷H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Modern Physics Vol 111 (Springer, Berlin, 1988).
- ²⁸D. Pacifici, H. J. Lezec, L. A. Sweatlock, R. J. Walters, and H. A. Atwater, *Opt. Express* **16**, 9222–9238 (2008).
- ²⁹A. D. McFarland, M. A. Young, J. A. Dieringer, and R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* **109**, 11279–11285 (2005).
- ³⁰S. H. Lee, K. C. Bantz, N. C. Lindquist, S. Oh, and C. L. Haynes, *Langmuir* **25**, 13685–13693 (2009).
- ³¹G. Liu, Y. Li, G. Duan, J. Wang, C. Liang, and W. Cai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 1–5 (2012).
- ³²P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, and R. P. Van Duyne, *Annu. Rev. Anal. Chem.* **1**, 601–626 (2008).
- ³³S. Schlöcker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **53**, 4756–4795 (2014).
- ³⁴J. Caillauda, C. De Bleye, E. Dumont, P.-Y. Sacré, L. Netchacovitch, Y. Gut, M. Boiret, Y.-M. Ginot, Ph. Hubert, and E. Ziemons, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **147**, 458–472 (2018).
- ³⁵M. A. Fikiet, S. R. Khandasammy, E. Mistek, Y. Ahmed, L. Halámková, J. Bueno, and I. K. Lednev, *Spectrochim. Acta, Part A* **197**, 255–260 (2018).
- ³⁶S. Huang, X. Ling, L. Liang, Y. Song, W. Fang, J. Zhang, J. Kong, V. Meunier, and M. S. Dresselhaus, *Nano Lett.* **15**, 2892–2901 (2015).
- ³⁷X. Ling, J. Wu, L. Xie, and J. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **117**, 2369–2376 (2013).

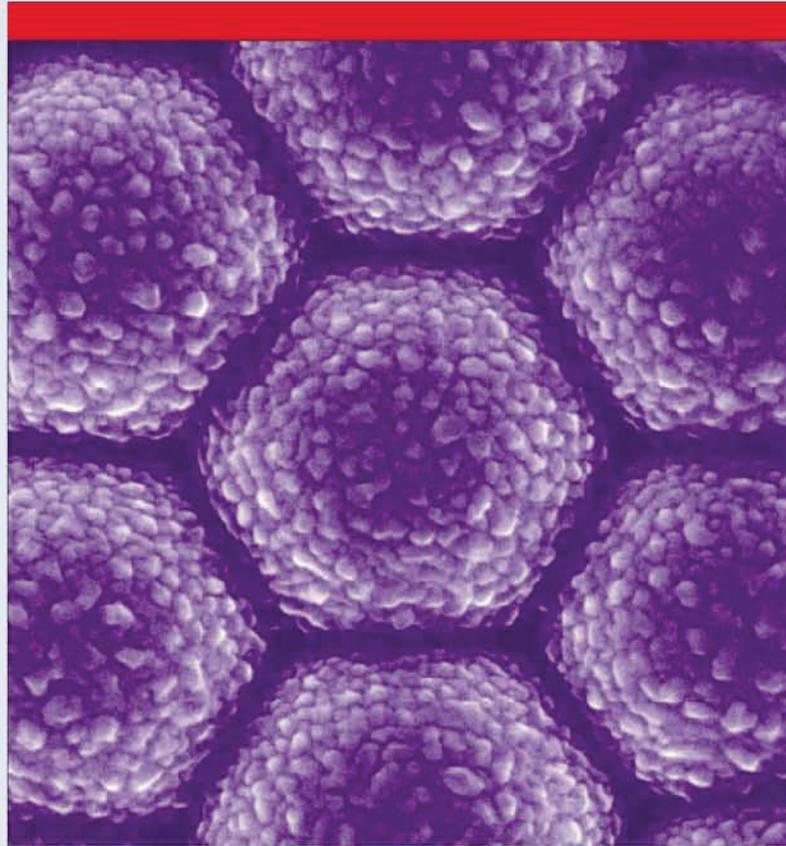
ISSN 0957-4484

Nanotechnology

NANOTECHNOLOGY

VOLUME 28 NUMBER 46 17 NOVEMBER 2017

Vol 28, No 46 46LT01-469501



iopscience.org/nano

Featured article

Plasmonic resonances in hybrid systems of aluminum nanostructured arrays and few layer graphene within the UV-IR spectral range
R González-Campuzano, J M Saniger and D Mendoza

17 November 2017

IOP Publishing

Plasmonic resonances in hybrid systems of aluminum nanostructured arrays and few layer graphene within the UV–IR spectral range

R González-Campuzano^{1,3} , J M Saniger² and D Mendoza¹

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-360, Ciudad de México 04510, México

²Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-186, Ciudad de México 04510, México

E-mail: naedra@ciencias.unam.mx and doroteo@unam.mx

Received 27 August 2017, revised 13 September 2017

Accepted for publication 15 September 2017

Published 23 October 2017



Abstract

The size-controllable and ordered Al nanocavities and nanodomes arrays were synthesized by electrochemical anodization of aluminum using phosphoric acid, citric acid and mixture both acids. Few layer graphene (FLG) was transferred directly on top of Al nanostructures and their morphology were evaluated by scanning electron microscopy. The interaction between FLG and the plasmonic properties of Al nanostructures arrays were investigated based on specular reflectivity in the ultraviolet–visible–infrared range and Raman spectroscopy. We found that their optical reflectivity was dramatically reduced as compared with unstructured Al. At the same time pronounced reflectivity dips were detectable in the 200–896 nm wavelength range, which were ascribed to plasmonic resonances. The plasmonic properties of these nanostructures do not exhibit evident changes by the presence of FLG in the UV–vis range of the electromagnetic spectrum. By contrast, the surface-enhanced Raman spectroscopy of FLG was observed in nanocavities and nanodomes structures that result in an intensity increase of the characteristic G and 2D bands of FLG induced by the plasmonic properties of Al nanostructures.

Supplementary material for this article is available [online](#)

Keywords: plasmonic nanostructures, aluminum, graphene, SERS, GERS, plasmonic properties, plasmonic aluminum

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

In recent years, the physical and chemical properties of plasmonic [1–3] and two-dimensional materials [4–6] have aroused great interest within the scientific community for their many applications.

Surface plasmons (SPs) are collective oscillations of free charges at the interface between two materials, usually metals

and a dielectric material. Control and manipulation of SPs gives us the opportunity to apply them in nanophotonic devices, for example in the confinement of light into nanostructures that are smaller than the wavelength of light, giving novel plasmonic effects such as extraordinary optical transmission in subwavelength hole arrays [7, 8], Fano resonances in metal nanostructures [9], and others.

The use of aluminum in plasmonic nanostructures compared to other noble metals like silver or gold offers new possibilities to access the ultraviolet–visible–infrared (UV–Vis–IR)

³ Author to whom any correspondence should be addressed.

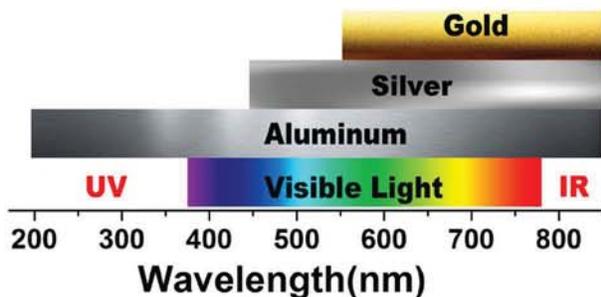


Figure 1. Plasmon tuning ranges of the most common plasmonic materials, Au and Ag, compared with Al.

region of the electromagnetic spectrum (see figure 1), and also by its relatively low cost and high natural abundance.

Recently, due to its high performance Al has been increasingly used in studies and applications in plasmonics, for example as biosensors [10, 11], in surface enhanced fluorescence [12], and surface enhanced Raman scattering (SERS) [13–15].

On the other hand, graphene being a bidimensional material of atomic thickness (0.34 nm) [16] has attracted a lot of attention in different areas of science for its interesting optical [17], thermal [18], electronic [19] and phononic [20] properties. Currently, there are some reports on graphene deposited on thin metal films to be used as a biosensor based on surface plasmons resonance (SPR) [21], furthermore, recent studies show that this material possesses plasmonic properties [22], especially at mid-infrared (MIR) [23] and terahertz (THz) [24] frequencies. With these motivations and combining plasmonic properties of Al nanostructures and graphene, systems with novel properties can be obtained. For example, such hybrid systems could be promising for Raman enhancement phenomenon known as graphene-enhanced Raman scattering (GERS) [25–27], where at the same time SERS phenomena is present.

In this work, we propose and fabricate a novel system based on few layer graphene (FLG) on top of ordered and size-controlled Al nanostructures (nanocavity and nanodome arrays) to study the light–matter interaction in graphene–plasmonic hybrid structures. We used electrochemical anodization to synthesize the nanostructures. FLG synthesized by a chemical vapor deposition (CVD) method was transferred directly on top of Al nanostructures and their interaction with plasmonic Al nanostructures were investigated through reflectance and Raman spectroscopy measurements. We found that plasmon resonances are excited both in nanocavities and in nanodomains arrays, and that the presence of FLG does not significantly affect the plasmonic properties of these nanostructures in the UV–vis range of the electromagnetic spectrum. On the other hand, we observed a SERS effect where Raman intensities of both G and 2D bands of FLG enhanced when it is on top of the nanostructures.

2. Experimental details

High-purity aluminum foil (Sigma-Aldrich 0.25 mm thick, 99.999% purity) was cut in 1 cm × 2.5 cm samples. Before

the anodization process the Al foils were annealed at 600 °C for 6 h in an atmosphere of H₂ at ambient pressure. Subsequently they were cleaned in solutions of 0.25 M Na₂CO₃ at 80 °C for 3 min and 35% wt HNO₃ for 30 s. Various kinds of samples using phosphoric acid (H₃PO₄), citric acid (C₆H₈O₇) and mixture both acids [28] as electrolytes for anodization were obtained (see supplementary material available online at stacks.iop.org/NANO/28/465704/mmedia); voltages in the range of 130–600 V were applied at ambient temperature for 8 h. A graphite plate was used as the counter electrode and the distance between both electrodes was kept 1 cm apart; the solutions were continuously stirred to homogenize both the electrolyte and its temperature.

After anodizing, the samples were immersed in a mixture of 1.8 wt% CrO₃ and 6 wt% H₃PO₄ at 60 °C for 12 h to selectively dissolve the anodic aluminum oxide (AAO), with this procedure an array of concaves is observed in the remaining aluminum surface, see figure 2(a).

Other type of plasmonic structures denominated nanodomains were also explored (see figure 2(b)), namely the bottom surface, called the barrier layer of the AAO was used as a substrate where a thin aluminum film was evaporated (see supplementary material).

Carbonaceous material was synthesized by CVD method using the same procedure reported in [29]. Briefly, for annealing, copper foil was heated to 1000 °C with flowing H₂ during one and a half hour. After this time a gas mixture of H₂ and CH₄ was flowed at ambient pressure for 30 min. Flowing CH₄ was cut off and the furnace was cooled to room temperature in the H₂ atmosphere. Under these conditions of synthesis few layers of graphene were obtained. Copper foil was dissolved in solution of Fe(NO₃)₃, and FLG was transferred on Al nanostructured arrays for optical measurements.

Morphology of the nanostructured Al arrays samples was evidenced by using field-emission scanning electron microscope (SEM) JEOL 7600F. Reflectivity measurement was performed using UV–vis spectrophotometer (UV-2600 Shimadzu Corporation). The probe was set at normal angle and reflectance spectra were collected using integrating sphere in the 190–1400 nm wavelength range. Raman spectroscopy was made using Nicolet Almega XR Spectrometer with 532 nm laser excitation, and 0.784 mW of laser power.

3. Results and discussion

After anodization and thorough removal of the resulting AAO, an array of concaves appears on the Al sample, which is an exact replica of the morphology of the AAO pore bottoms. In figure 3 representative top view SEM images of Al nanocavities arrays synthesized at different voltages are shown.

The geometric parameters such as interconcave distance (D_c) and pore concave diameter (D_p) of these nanostructures were estimated from SEM micrographs for each sample using Image J software. The determined values are presented in table S2 of supplementary material. As can be seen in figure 4, the size of these nanostructures depends on the

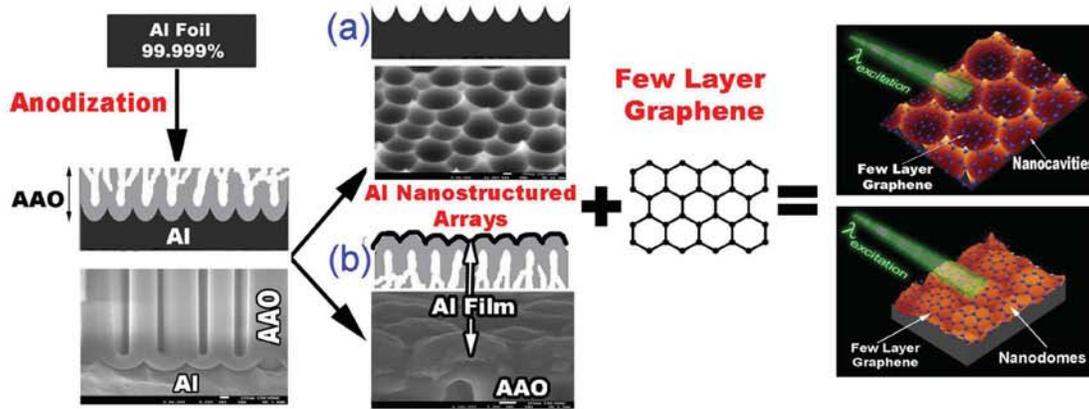


Figure 2. Schematic representation of the experimental procedure for the synthesis of hybrid systems.

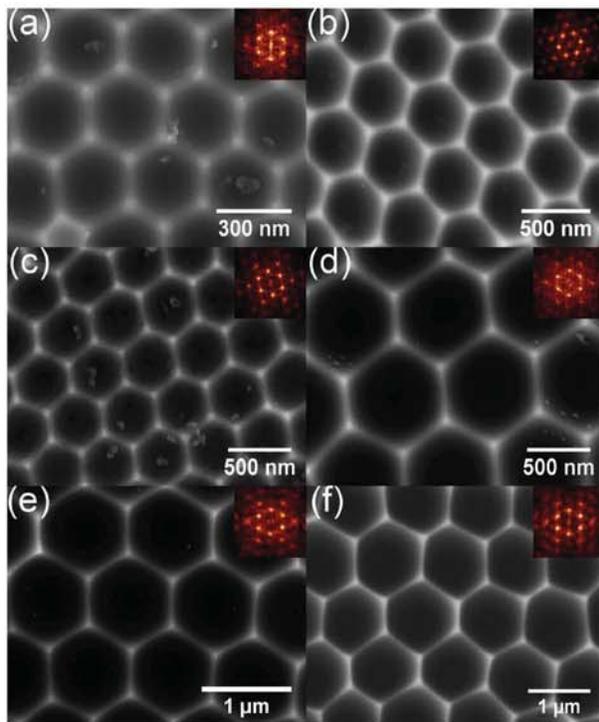


Figure 3. Some SEM micrographs of Al nanocavities arrays fabricated with different voltages: (a) 130 V, (b) 160 V, (c) 180 V, (d) 300 V, (e) 350 V and (f) 400 V with their respective FFT images (insets).

applied voltage, keeping an impressive linear relation between both parameters and the anodization voltage. That is why the process of electrochemical anodization, compared to other expensive techniques such as lithography, is a good alternative because it is possible to obtain desired dimensions by choosing the appropriate electrolyte and anodization voltage. An FFT analysis was also performed from SEM micrographs, shown six distinct points in the corners of a hexagon, confirming good hexagonal arrangement of the nanostructures (see upper inset of figure 3).

Reflectance spectrums as a function of light wavelength of some Al nanostructures are shown in figure 5. A significant

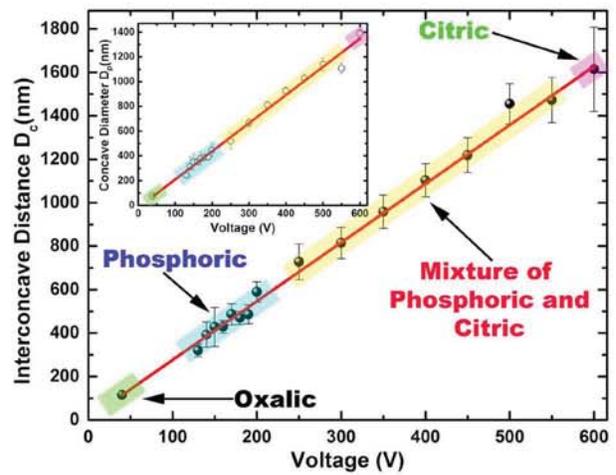


Figure 4. The relation between the interconcave distance (D_c), pore concave diameter (D_p , inset) and the applied anodizing voltage in nanocavities arrays for different acidic electrolytes used in this work.

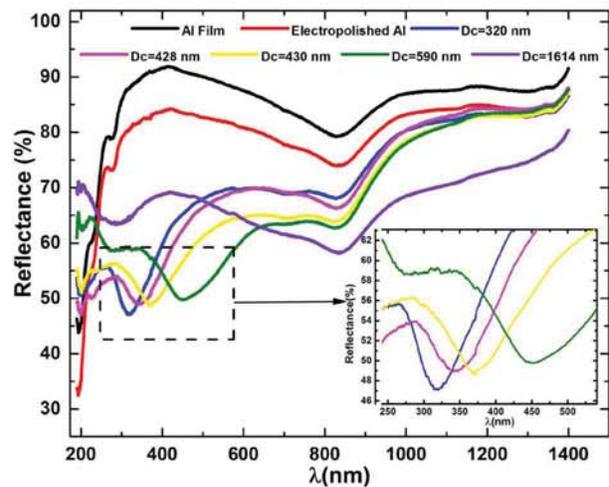


Figure 5. Reflectance spectrum of Al nanocavities. Results for electropolished Al foil and Al film obtained by thermal evaporation are shown for comparison.

dip in the reflectance intensity at 826 nm (~ 1.5 eV) is observed in all cases. This feature is related with interband transitions of electrons in the crystalline aluminum [30, 31]. In the samples with nanocavities arrays with D_c within the 320–728 nm range other dip in the reflectance in the 300–538 nm wavelength range appears (inset figure 5), while in samples with D_c in the 814–1614 nm range this dip is not evident. The SPs excitations manifest themselves as minima in reflectance spectrum in UV–visible region [32], which means that the incident light couples with SPs located at Al nanocavities array.

It is observed that while D_c increases, the plasmon dip moves to longer wavelengths, and when it approaches to the reflectance minima related with interband transitions of Al, the existence of the plasmonic dip is no longer evident. The interband transitions cause damping of any localized surface plasmon resonances (LSPRs) or propagating surface plasmon polaritons (SPPs) that have energies matching those of the interband transitions [33], hence a competitive phenomena between interband transitions and SPs excitations appears [34].

The nanocavities arrays provide the additional momentum \vec{G} necessary to fulfill the resonance conditions, giving rise to the dips in reflectance spectra [8, 32]. The SP resonances are directly associated with the periodicity of the nanocavities arrays and to the optical properties of Al. Using as a first approximation for SPR an ideal model, coupling of photons with two-dimensional hexagonal periodic array gives SPR or minimum of the reflectance at the wavelength given by [8, 35]:

$$\lambda_{\text{SPR}} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\varepsilon_m(\lambda)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\lambda) + \varepsilon_d}} \quad (1)$$

at normal incidence, where a is the period of the array (in our case interconcave distance D_c), ε_m and ε_d are respectively the dielectric constants of the metal and the dielectric material in contact with the metal and i, j are the scattering orders of the array; in this model variations in metal thickness, the size and shape of the nanostructures are not taken into account. Although the equation (1) was developed for periodic arrays, to generate the SPR a long-range order is not necessary [32].

The most pronounced dips in the reflectance spectra can be ascribed to the $(i, j) = (1, 0)$ or first order ($\lambda_{(1,0)}$) according to equation (1). A second dip present in some spectra of Al nanocavities synthesized with different voltages may be attributed to a higher order SPR mode $(i, j) = (1, 1)$ or second order ($\lambda_{(1,1)}$). Figure 6 shows experimental data of the observed reflectance dips and theoretical curve for the SP resonance model with periodicity described by equation (1).

For calculations, the real part of equation (1) was solved using experimental values for the complex dielectric function of Al [36] $\varepsilon_m(\lambda) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ taking $\varepsilon_d = 1$ for air. It is observed in figure 6 that the analytical curves for the $\lambda_{(1,0)}$ and $\lambda_{(1,1)}$ modes fit acceptably to the experimental reflectance dips within the 320–728 nm range of D_c . In a previous report [37] we showed that the periodicity is not essential for the excitation of SPs in this range of D_c values and that the

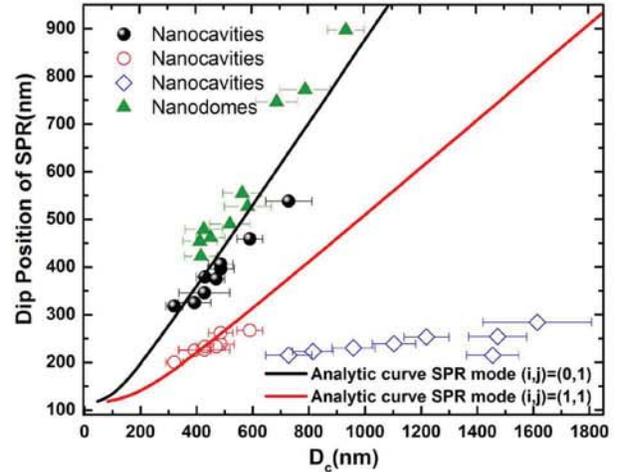


Figure 6. Comparison of experimental data dip for Al nanocavities arrays (open and closed circles), Al nanodomes arrays (closed triangles) and analytical curves for the SPR model for the fundamental modes $(i, j) = (0, 1)$ and $(i, j) = (1, 1)$. Other dips appeared in the nanocavities arrays are shown as open diamonds.

irregularity on the surface is the important characteristic for the momentum conservation rule [32].

The discrepancy in the fit may be related with the formation of native layer of alumina (Al_2O_3) (~ 3 – 5 nm) that appears on the surface of Al when exposed to air which acts as a passivation layer preventing further oxidation. Oxidation in Al nanostructures has been thoroughly studied [38–40], and established that the plasmonic response of Al is remarkably sensitive to the percentage of oxide. In others works [41, 42] it is proposed that the discrepancy with the model may be attributed to the fact that the nanocavities are ended by very sharp edges which can support LSPRs and that the interaction between SPP and LSP modes can cause shifts in minima corresponding to SP excitations.

There are other reflectance dips (diamond open symbols in figure 6), which appear on samples with D_c values higher than 728 nm. Note that these dips completely separate of the tendency of the analytical curves. Our proposal is that these dips are related to other type of electromagnetic modes, namely cavity modes, in this case light is confined within the cavity as standing waves [43, 44]; but these findings deserve further careful investigation.

On the other side, FLG was put on the nanocavity arrays to study the interaction between both systems in two cases: the effect of FLG on the position of the plasmon resonances of the arrays and the changes on the Raman bands of FLG produced by the nanocavities substrates.

In the first case, reflectance spectrums as a function of light wavelength of the Al nanocavities with FLG are shown in figure 7(a). A significant dip in the reflectance intensity at 269 nm (~ 4.6 eV) is observed in all samples in addition to the minima corresponding to SPR. The minimum around 269 nm corresponds to FLG and is associated to the optical transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (~ 4.5 – 4.6 eV) in graphene [45], such as is evident in

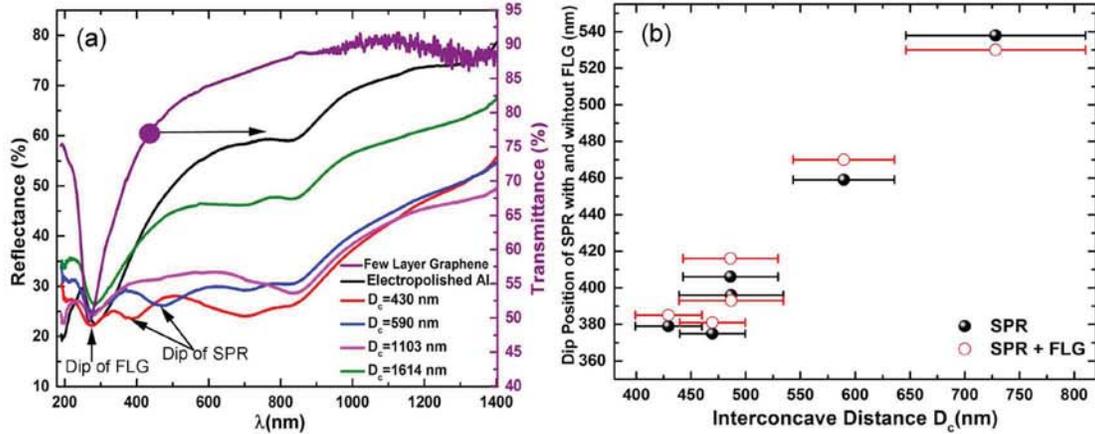


Figure 7. (a) Reflectance spectrum of FLG on top on Al nanocavities. Results for electropolished Al foil with FLG and transmittance spectrum of FLG are shown for comparison. (b) Comparison of plasmonic minima of Al nanocavities (closed symbols) and Al nanocavities with FLG (open symbols).

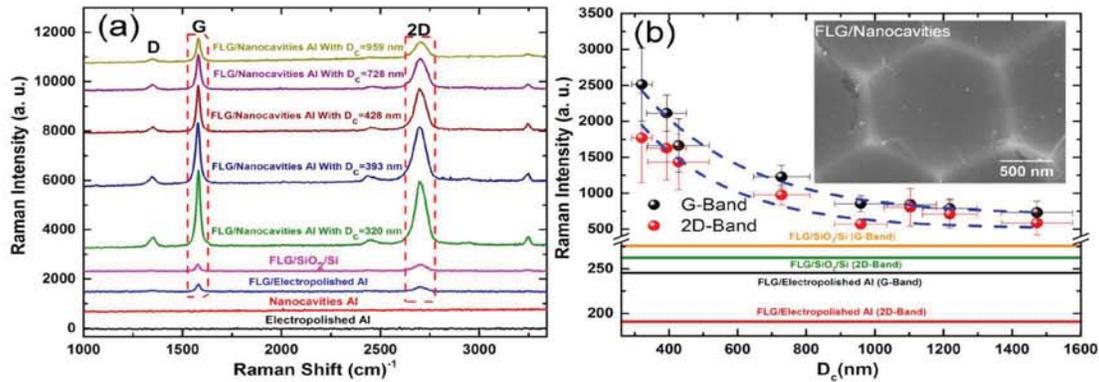


Figure 8. (a) Comparison of Raman spectra of FLG on the surface of the nanocavities with different D_c . Results for electropolished Al foil, nanostructured Al (with nanocavities), FLG on top of SiO_2 (306 nm)/Si and electropolished Al are shown for comparison. All the measurements were performed using an excitation laser wavelength of 532 nm, with a $10\times$ objective (spot size $\sim 5 \mu\text{m}$) and 0.784 mW incident power. (b) Raman intensity changes for the G and 2D band depending on the D_c of nanocavities. The horizontal lines show the Raman intensity of substrates used as reference. SEM image of FLG on top of Al nanocavities arrays (inset).

the transmittance measurements of FLG on quartz substrate shown in the same figure.

Figure 7(b) shows the position of the first order plasmonic minima in the reflectance intensity of nanocavities with and without FLG. Our experimental results do not show any evident systematic change on the plasmonic resonances of the Al nanocavities when FLG is put on these substrates. But an overall decrease of the reflectance intensity after placing FLG on top of Al nanocavities is observed, which can be ascribed to the absorption of the graphene layers [17].

In the second case, Raman spectroscopy was used to sense the effect of Al nanocavities in FLG. A detailed analysis of the shape of the 2D band of Raman spectrum (see supplementary material) showed that the samples consisted of four layers of graphene, which is consistent with the value of the measured transmittance in the visible range using the general rule of 2.3% of absorbance per graphene layer as is shown in the transmittance spectrum of figure 7(a).

In figure 8(a) Raman spectra of electropolished Al, nanostructured Al (with nanocavities), FLG on top of SiO_2

(306 nm)/Si, on electropolished Al and on Al nanocavities with different D_c as substrates are shown. The spectrums of the systems used as references (electropolished and nanostructured Al) do not present any Raman band within the $1350\text{--}3500 \text{ cm}^{-1}$ range, while FLG present their characteristic D, G and 2D bands. Note that the intensity of the G band is larger than that of the 2D band, which is characteristic of the FLG samples.

We observe in figure 8(b) that Raman signal intensity of the characteristic G and 2D peaks of FLG significantly increases when is on top of Al nanocavities with different D_c in comparison with substrates used as references. At the lower D_c , FLG on top of Al nanocavities display an enhancement factor of ~ 10 -fold for the G peak and ~ 9 for the 2D peak compared to FLG on top of electropolished Al and ~ 9 -fold for the G peak and ~ 7 -fold for the 2D peak compared to FLG on top of SiO_2/Si . This fact may be related to a SERS effect produced by the nanocavities arrays.

The decreasing behavior in the Raman signal intensity as a function of D_c can be directly related with the number of

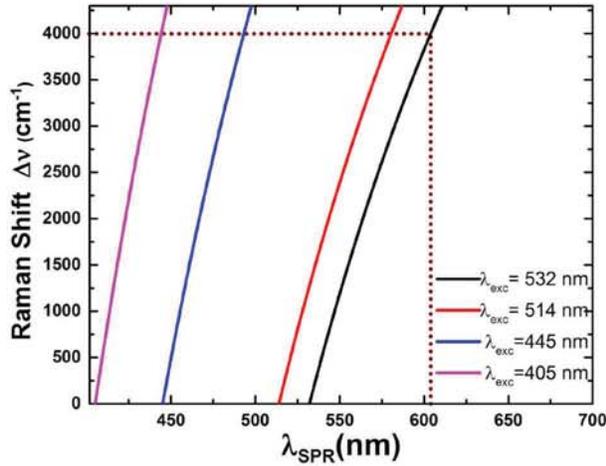


Figure 9. Raman shift ($\Delta\nu$) as a function of wavelength of the SPR (λ_{SPR}) for different excitation wavelengths (λ_{exc}) commonly used in Raman spectroscopy.

nanocavities per unit area or so-called hotspots. The hot spots are highly localized regions of intense local field enhancement believed to be caused by SPR [46].

It is known that the SERS enhancement is strongly related to the plasmonic properties of the nanostructures and that the maximum enhancement is achieved when the wavelength of the SPR of the nanostructure (λ_{SPR}) (in our case Al nanocavities) is located between the excitation wavelength (λ_{exc}) and the wavelength of Raman signal (λ_{RS}) of analyte [47] (in our case FLG).

Theoretical and experimental results [48–52] demonstrated that the maximum enhancement occurs when the λ_{SPR} is equal to the average of the λ_{exc} and the λ_{RS} ; that is:

$$\lambda_{\text{SPR}} = \frac{\lambda_{\text{exc}} + \lambda_{\text{RS}}}{2}. \quad (2)$$

Using equation (2) we can obtain an expression that allows us to calculate the Raman shift ($\Delta\nu$) from the known parameters λ_{SPR} and λ_{exc} :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\lambda_{\text{exc}}} - \frac{1}{2\lambda_{\text{SPR}} - \lambda_{\text{exc}}}. \quad (3)$$

Figure 9 shows the calculated Raman shift ($\Delta\nu$) as a function of wavelength of the SPR (λ_{SPR}) for different excitation wavelengths (λ_{exc}). The advantage of using Al nanocavities as SERS substrates is that one can change λ_{SPR} at will by applying the selected anodization voltage (see figures 4 and 6), and with the appropriate λ_{exc} it is possible to perform Raman studies of analytes in any desired wavenumbers region. The maximum Raman shift, even in the so called high wavenumber Raman spectroscopy [53, 54], is 4000 cm^{-1} ; then, using the results presented in figure 9, one can choose the appropriate parameters for SERS characterization.

A limitation of Al nanocavities arrays to be used as SERS substrates in regions smaller than 4000 cm^{-1} with an excitation wavelength of 532 nm (used in this work) is that λ_{SPR} should be located between 532 and 604 nm according to figure 9. The experimental results obtained in the present

study indicated that λ_{SPR} is limited to a maximum of around 538 nm (see figure 6). Due to this limitation, it is explored the other kind of plasmonic nanostructures denominated nanodomos (see figures 2(b), 10(a) and supplementary material for details of fabrication).

Figure 10(b) shows the reflectance spectra of Al nanodomos arrays. The dip in the reflectance intensity related with interband transitions in Al around 826 nm in these nanostructures is less evident compared to Al nanocavities arrays. In addition, minima in the UV–visible region in the range of 422–896 nm corresponding to SPs excitations are also observed (see figure 6), where an acceptable fit of the theoretical curve with the experimental results is observed. Due to this wide range of plasmonic resonances, and according to figure 9, Al nanodomos arrays may be better candidates to be used as SERS substrates in comparison to Al nanocavities using an excitation light with 532 nm wavelength.

In figure 10(c) Raman spectra of FLG on top of Al nanodomos arrays with different D_c as substrates are shown. It is also observed that Raman signal intensity of the characteristic peaks of FLG significantly increased when is on top of Al nanodomos arrays with different D_c in comparison with substrates used as references. Figure 10(d) shows Raman signal intensities changes for the G and 2D bands of FLG when is on top of Al nanodomos arrays with different D_c . For the minimum value of D_c explored in this work, FLG on top of Al nanodomos arrays display enhancement factors of ~ 15 -fold for the G peak and 16 for the 2D peak compared to FLG on top of unstructured Al and ~ 13 -fold for the G peak and ~ 12 -fold for the 2D peak compared to FLG on top of SiO_2/Si . This type of nanostructures show enhancement factors in G and 2D peaks greater than those of the Al nanocavities arrays. This fact may be related to the more complex geometry of this system that includes the thickness of the Al film and the surrounding dielectric media or to a texture that naturally appears in the Al film deposited on the nanodomos (see figures 10(a) and S1).

Using the plasmonic properties of the Al nanocavities arrays and the extended SPR spectral range of Al nanodomos arrays, it is possible to design SERS substrates similar to those reported in [55, 56], formed by FLG and metallic nanostructures combinations called graphene-mediated SERS (G-SERS) substrate. Some advantages of graphene on top of Al nanocavities and Al nanodomos arrays are: can act as a multifunctional ‘SERS mediator’, a flat supporting surface to arrange molecules in a more controllable way, a spacer to separate the metal-molecule contact, additional effects like a stabilizer of both the substrate and the molecules under laser exposure; so this G-SERS substrate may be superior of others typical SERS substrates. In addition, graphene presents by itself an enhanced Raman effect (GERS) [29].

4. Conclusions

In summary, these nanostructures are simple to fabricate compared to other expensive techniques such as lithography

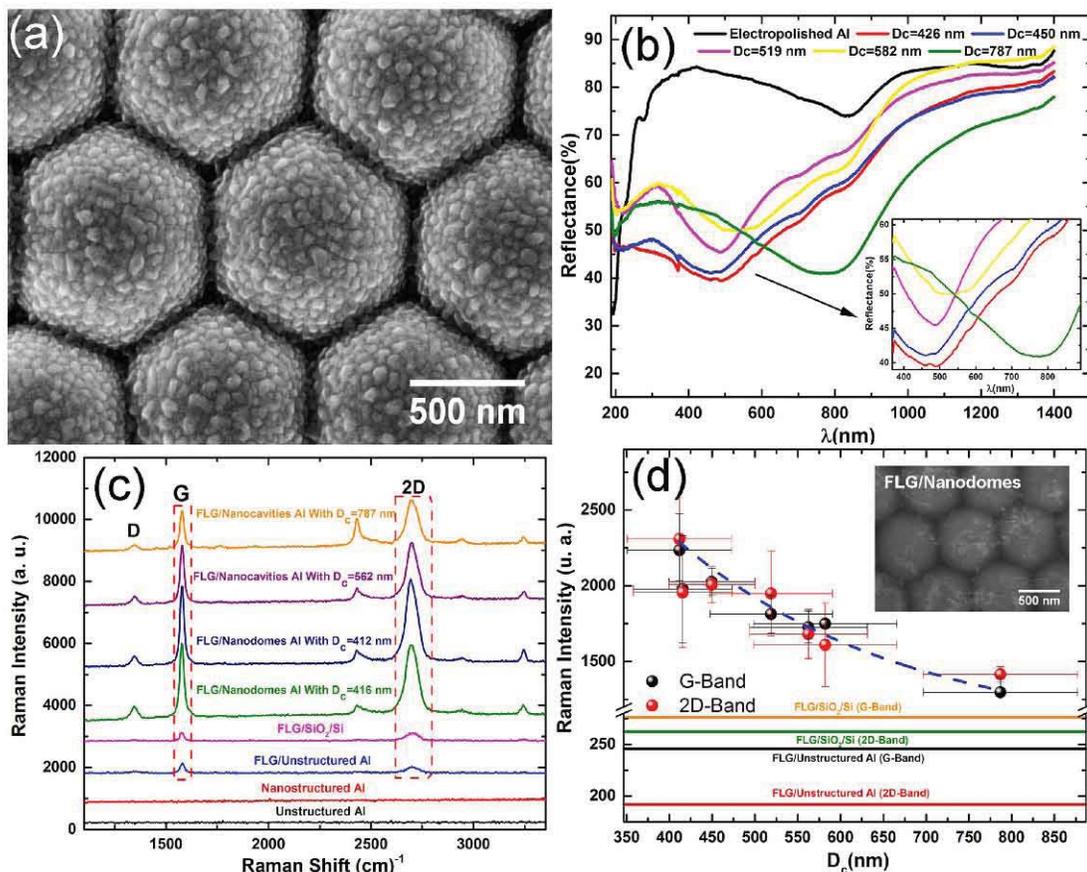


Figure 10. (a) SEM image of top view of Al nanodomes arrays. (b) Reflectance spectrum of Al nanodomes arrays. (c) Comparison of Raman spectra of FLG on the surface of the Al nanodomes arrays with different D_c . Results for unstructured Al foil, nanostructured Al, FLG on top of SiO₂ (306 nm)/Si and unstructured Al are shown for comparison. All the measurements were performed using the same conditions as in figure 8(a). (d) Raman intensity changes for the G and 2D band depending on the D_c of Al nanodomes arrays. The horizontal lines show the Raman intensity of substrates used as reference.

and their plasmonic properties can easily be tuned by changing their size through the appropriate electrolyte and anodization voltage. These characteristics combined with the properties of multilayer graphene can offer great promise for their use in GERS–SERS studies for sensing and characterization of biological and chemical molecules. Although the plasmonic properties of Al nanocavities, compared to other metals such as Au and Ag, are limited in wavelength regions smaller than 830 nm because of interband transitions, that system can be useful in the ultraviolet–visible wavelength range. But the nanodomes nanostructures offer an alternative for higher wavelengths and then expanding to the UV–Vis–IR region of the electromagnetic spectrum.

Acknowledgments

We thank Dra Ma Esther Mata (CCADET-UNAM) for her assistance in the synthesis of Al nanostructures, Josué E Romero (IIM-UNAM) for SEM images, Miguel A Canseco (IIM-UNAM) for his assistance in the UV–Vis equipment, Professor Stephen Muhl of IIM-UNAM for his laboratory

facilities, Dra Claudia Bautista (CCADET-UNAM) for her suggestions in the analysis of the Raman spectra, Raúl Reyes of IIM-UNAM for his technical support and finally to Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica (LUCE-CCADET-UNAM) for facilities in Raman characterization.

ORCID iDs

R González-Campuzano  <https://orcid.org/0000-0003-2783-3961>

References

- [1] Liu Z, Fu G, Huang Z, Chen J, Pan P, Yang Y X and Liu Z M 2017 Aluminum and silicon hybrid nano-cavities for four-band, near-perfect light absorbers *Mater. Lett.* **194** 13–5
- [2] Jiang D and Yang W 2017 Refractory material based frequency selective emitters/absorbers for high efficiency and thermal stable thermophotovoltaics *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **163** 98–104

- [3] Shevchenko K G, Cherkasova V R, Tregubov A A, Nikitin P I and Nikitin M P 2017 Surface plasmon resonance as a tool for investigation of non-covalent nanoparticle interactions in heterogeneous self-assembly & disassembly systems *Biosens. Bioelectron.* **88** 3–8
- [4] Liu Y, Bartal G and Zhang X 2008 All-angle negative refraction and imaging in a bulk medium made of metallic nanowires in the visible region *Opt. Express* **16** 15439–48
- [5] Yao J, Liu Z, Liu Y, Wang Y, Sun C, Bartal G, Stacy A M and Zhang X 2008 Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires *Science* **321** 930
- [6] Zhu A Y, Kuznetsov A I, Luk'yanchuk B, Engheta N and Genevet P 2017 Traditional and emerging materials for optical metasurfaces *Nanophotonics* **6** 452–71
- [7] Ebbesen T W, Lezec H J, Ghaemi H F, Thio T and Wolff P A 1998 Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays *Nature* **391** 667–9
- [8] Genet C and Ebbesen T W 2007 Light in tiny holes *Nature* **445** 39–46
- [9] Miroschnichenko A E, Flach S and Kivshar Y S 2010 Fano resonances in nanoscale structures *Rev. Mod. Phys.* **82** 2257
- [10] Li W, Qiu Y, Zhang L, Jiang L, Zhou Z, Chen H and Zhou J 2016 Aluminum nanopillar array with tunable ultraviolet–visible–infrared wavelength plasmon resonances for rapid detection of carbohydrate antigen 199 *Biosens. Bioelectron.* **79** 500–7
- [11] Liu C S, Sun C X, Tian J Y, Wang Z W, Ji H F, Song Y, Zhang S, Zhang Z H, He L H and Du M 2017 Highly stable aluminum-based metal-organic frameworks as biosensing platforms for assessment of food safety *Biosens. Bioelectron.* **91** 804–10
- [12] Chowdhury M H, Ray K, Gray S K, Pond J and Lakowicz J R 2009 Aluminum nanoparticles as substrates for metal-enhanced fluorescence in the ultraviolet for the label-free detection of biomolecules *Anal. Chem.* **81** 1397–403
- [13] Zhang X, Zhao J, Whitney A V, Elam J W and Van Duyne R P 2006 Ultrastable substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy: Al₂O₃ overlayers fabricated by atomic layer deposition yield improved anthrax biomarker detection *J. Am. Chem. Soc.* **128** 10304–9
- [14] Martínez-García M M, Cardoso-Avila P E and Pichardo-Molina J L 2016 Concave gold nanocubes on Al-6063 alloy as a simple and efficient SERS substrate *Colloids Surf. A* **493** 66–73
- [15] Sharma B, Cardinal M F, Ross M B, Zrimsek A B, Bykov S V, Punihaole D, Asher S A, Schatz G C and Van Duyne R P 2016 Aluminum film-over-nanosphere substrates for deep-UV surface-enhanced resonance Raman spectroscopy *Nano Lett.* **16** 7968–73
- [16] Geim A K and Novoselov K S 2007 The rise of graphene *Nat. Mater.* **6** 183–91
- [17] Nair R R, Blake P, Grigorenko A N, Novoselov K S, Booth T J, Stauber T, Peres N M R M R and Geim A K 2008 Fine structure constant defines visual transparency of graphene *Science* **320** 1308
- [18] Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F and Lau C N 2008 Superior thermal conductivity of single-layer graphene *Nano Lett.* **8** 902–7
- [19] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Katsnelson M I, Grigorieva I V, Dubonos S V and Firsov A A 2005 Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene *Nature* **438** 197–200
- [20] Pandya A and Jha P K 2017 Electron transport parameters study for transition metal-doped armchair graphene nanoribbon via acoustical phonon interactions *J. Electron. Mater.* **46** 2340–6
- [21] Szunerits S, Maalouli N, Wijaya E, Vilcot J P and Boukherroub R 2013 Recent advances in the development of graphene-based surface plasmon resonance (SPR) interfaces *Anal. Bioanal. Chem.* **405** 1435–43
- [22] Grigorenko A N, Polini M and Novoselov K S 2012 Graphene plasmonics *Nat. Photon.* **6** 749–58
- [23] Fei Z *et al* 2012 Gate-tuning of graphene plasmons revealed by infrared nano-imaging *Nature* **487** 82–5
- [24] D'Apuzzo F, Piacenti A R, Giorgianni F, Autore M, Guidi M C, Marcelli A, Schade U, Ito Y, Chen M and Lupi S 2017 Terahertz and mid-infrared plasmons in three-dimensional nanoporous graphene *Nat. Commun.* **8** 14885
- [25] Huang S, Ling X, Liang L, Song Y, Fang W, Zhang J, Kong J, Meunier V and Dresselhaus M S 2015 Molecular selectivity of graphene-enhanced Raman scattering *Nano Lett.* **15** 2892–901
- [26] Zhang N, Tong L and Zhang J 2016 Graphene-based enhanced Raman scattering toward analytical applications *Chem. Mater.* **28** 6426–35
- [27] Ling X, Wu J, Xie L and Zhang J 2013 Graphene-thickness-dependent graphene-enhanced Raman scattering *J. Phys. Chem. C* **117** 2369–76
- [28] Chen X, Yu D, Cao L, Zhu X, Song Y, Huang H, Lu L and Chen X 2014 Fabrication of ordered porous anodic alumina with ultra-large interpore distances using ultrahigh voltages *Mater. Res. Bull.* **57** 116–20
- [29] Bautista-Flores C, Sato-Berrú R Y and Mendoza D 2014 Charge transfer in the fullerene C60-few layer graphene system and the existence of negative photoconductivity *Appl. Phys. Lett.* **105** 191116
- [30] Hughes A J, Jones D and Lettington A H 1969 Calculation of the optical properties of aluminium *J. Phys. C: Solid State Phys.* **2** 102–3
- [31] Ehrenreich H, Philipp H R and Segall B 1963 Optical properties of aluminum *Phys. Rev.* **132** 1918–28
- [32] Raether H 1988 Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings *Springer Tracts in Modern Physics* vol 111 (Berlin: Springer)
- [33] De Silva K S B, Keast V J, Gentle A and Cortie M B 2017 Optical properties and oxidation of α -phase Ag–Al thin films *Nanotechnology* **28** 095202
- [34] Maier S A 2007 *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Berlin: Springer)
- [35] Papaioannou E T, Kapaklis V, Melander E, Hjörvarsson B, Pappas S D, Patoka P, Giersig M, Fumagalli P, Garcia-Martin A and Cstis G 2011 Surface plasmons and magneto-optic activity in hexagonal Ni anti-dot arrays *Opt. Express* **19** 23867–77
- [36] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* vol 2 (New York: Academic)
- [37] Gonzalez-Campuzano R and Mendoza D 2017 Plasmonic resonances in ordered and disordered aluminum nanocavities arrays *J. Phys.: Conf. Ser.* **792** 012077
- [38] Knight M W, King N S, Lifei L, Everitt H O, Nordlander P and Halas N J 2014 Aluminum for plasmonics *ACS Nano.* **8** 834–40
- [39] Ayas S, Topal A E, Cupallari A, Güner H, Bakan G and Dana A 2014 Exploiting native Al₂O₃ for multispectral aluminum plasmonics *ACS Photon.* **1** 1313–21
- [40] Chan G H, Zhao J, Schatz G C and Van Duyne R P 2008 Localized surface plasmon resonance spectroscopy of triangular aluminum nanoparticles *J. Phys. Chem. C* **112** 13958–63
- [41] Norek M, Włodarski M and Matysik P 2014 UV plasmonic-based sensing properties of aluminum nanoconcave arrays *Curr. Appl. Phys.* **14** 1514–20
- [42] Norek M, Włodarski M and Stepniowski W J 2014 Tailoring of UV/violet plasmonic properties in Ag, and Cu coated Al concaves arrays *Appl. Surf. Sci.* **314** 807–14
- [43] Kang G, Wang J, Li P, Zang J, Meng X and Tan X 2016 Modes manipulation within subwavelength metallic gratings *Plasmonics* **11** 1169–74

- [44] Sun G and Zheng J 2005 Investigation of some electromagnetic modes in the metal-dielectric system by the absorption spectrum *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** 848–54
- [45] Bulusheva L G, Sedelnikova O V and Okotrub A V 2016 Many-body effects in optical response of graphene-based structures *Int. J. Quantum Chem.* **116** 270–81
- [46] Kumar C S S R 2012 *Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization* (New York: Springer)
- [47] Haynes C L, Yonzon C R, Zhang X and Van Duyne R P 2005 Surface-enhanced Raman sensors: early history and the development of sensors for quantitative biowarfare agent and glucose detection *J. Raman Spectrosc.* **36** 471–84
- [48] Kahraman M, Daggumati P, Kurtulus O, Seker E and Wachsmann-Hogiu S 2013 Fabrication and characterization of flexible and tunable plasmonic nanostructures *Sci. Rep.* **3** 3396
- [49] Grand J, Lamy de la Chapelle M, Bijeon J-L, Adam P-M, Vial A and Royer P 2005 Role of localized surface plasmons in surface-enhanced Raman scattering of shape-controlled metallic particles in regular arrays *Phys. Rev. B* **72** 033407
- [50] Haynes C L and Van Duyne R P 2003 Plasmon-sampled surface-enhanced Raman excitation spectroscopy *J. Phys. Chem. B* **107** 7426–33
- [51] Féliđj N, Aubard J, Lévi G, Krenn J R, Salerno M, Schider G, Lamprecht B, Leitner A and Aussenegg F R 2002 Controlling the optical response of regular arrays of gold particles for surface-enhanced Raman scattering *Phys. Rev. B* **65** 075419
- [52] McFarland A D, Young M A, Dieringer J A and Van Duyne R P 2005 Wavelength-scanned surface-enhanced Raman excitation spectroscopy *J. Phys. Chem. B* **109** 11279–85
- [53] Brindha E, Rajasekaran R, Aruna P, Koteeswaran D and Ganesan S 2017 High wavenumber Raman spectroscopy in the characterization of urinary metabolites of normal subjects, oral premalignant and malignant patients *Spectrochim. Acta A* **171** 52–9
- [54] Mo J, Zheng W, J H Low J, Ng J, Ilancheran A and Huang Z 2009 High wavenumber Raman spectroscopy for *in vivo* detection of cervical dysplasia *Anal. Chem.* **81** 8908–15
- [55] Xu W, Ling X, Xiao J, Dresselhaus M S, Kong J, Xu H, Liu Z and Zhang J 2012 Surface enhanced Raman spectroscopy on a flat graphene surface *Proc. Natl Acad. Sci.* **109** 9281–6
- [56] Zhu X, Shi L, Schmidt M S, Boisen A, Hansen O, Zi J, Xiao S and Mortensen N A 2013 Enhanced light–matter interactions in graphene-covered gold nanovoid arrays *Nano Lett.* **13** 4690–6

Plasmonic resonances in ordered and disordered aluminum nanocavities arrays.

R. G. Campuzano¹, D. Mendoza²

Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, Coyoacán, Ciudad de México.

E-mail: ¹naedra_9999@hotmail.com, ²doroteo@unam.mx

Abstract. Nanocavities arrays were synthesized by electrochemical anodization of aluminum using oxalic and phosphoric acids as electrolytes. The morphology and topography of these structures were evaluated by SEM and AFM. Plasmonic properties of Al cavities arrays with different ordering and dimensions were analysed based on specular reflectivity. Al cavities arrays fabricated with phosphoric acid dramatically reduced the optical reflectivity as compared with unstructured Al. At the same time pronounced reflectivity dips were detectable in the 300nm-400nm range, which were ascribed to (0,1) plasmonic mode, and also a colored appearance in the samples is noticeably depending on the observation angle. These changes are not observed in samples made with oxalic acid and this fact was explained, based on a theoretical model, in terms that the surface plasmons are excited far in the UV range.

1. Introduction

Nano metallic objects derive their interesting optical properties from an ability to support collective electron excitations known as surface plasmons (SPs). Localized surface plasmon resonance (LSPR) confines light to nanostructures that are smaller than the wavelength of light, thereby enabling a family of novel plasmonic effects, such as extraordinary optical transmission (EOT) in subwavelength hole arrays [1-4] caused by a resonant coupling of light and surface plasmons.

In nanoscale systems, the plasmons of silver and gold (the most common plasmonic metals) are only tailored across the visible range, extending into the infrared regions and have their inherent drawbacks limits for extended applications [5,6]. Contrastingly, the plasmons of Aluminum are tailored in the ultraviolet-visible-near-infrared (UV-vis-NIR) region of the electromagnetic spectrum. That is why it has been paid attention to this simple metal, because it possesses attractive properties including high natural abundance, low cost, high stability (because of the surface oxide layer); thereby making Al a promising alternative to conventional noble plasmonic materials. Recently, Al plasmonic has been increasingly used in studies and applications for its high performance as biosensors [7], Surface Enhanced Fluorescence (SEF) [8], and Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) [9].

In this work we present an electrochemical method [10,11] to fabricate regular and irregular arrays of aluminum concaves using oxalic acid and phosphoric acid, and their optical characterization by reflectance measurements. The main results are that plasmon resonances are excited in ordered as well



as in disordered array of concaves, and also the existence of colored appearance of the samples; the last result to our knowledge has not been reported yet.

2. Experimental details

High-purity aluminum foil (Sigma-Aldrich 0.25 mm thick, 99.999% purity) was cut in 1cmX2.5cm samples. Before the anodization process the Al foils were mechanically polished (mirror finish) and ultrasonically degreased in deionized water, acetone and ethanol and subsequently electropolished in a 1:4 mixture of 70% HClO₄ and 96% CH₃CH₂OH at a constant voltage of 18V for 2 min at 3 °C. Two kinds of samples using oxalic and phosphoric acids as electrolytes for anodization were used. In one case, 0.3 M oxalic acid solution at 40 V for 7 h and for the second type, 0.1 M phosphoric acid solution at 130V and 160V at ambient temperature, and 150 V and 170 V at 3 °C for 7 h were employed. A large aluminum plate (99.99% purity) was used as the counter electrode and the distance between both electrodes was kept 1cm apart, and the solution was continuously stirred to homogenize both the electrolyte and its temperature.

After anodizing, the samples were immersed in a mixture of 1.8 wt% CrO₃ and 6 wt% H₃PO₄ at 60 °C for 12 h to selectively dissolve the anodic aluminum oxide (AAO), with this procedure an array of concaves is observed in the remaining aluminum surface. Morphology of the nanostructured aluminum samples and microanalysis of chemical composition was made using field-emission scanning electron microscope (SEM) JEOL 7600F FESEM equipped with energy dispersive X-ray spectrometer (EDS). Topography analysis was made with an Atomic Force Microscope JEOL Scanning Probe Microscope JSPM-4210.

To obtain geometrical parameters of the fabricated Al concaves Fast Fourier Transforms (FFTs) were generated based on SEM images using WSxM [12,13] and Image J software [14]. Reflectivity measurement was performed using UV-VIS Spectrophotometer (UV-2600 Shimadzu Corporation). The probe was set at normal angle and reflectance spectra were collected at 190-1400 nm wavelength range at an angle of 8 °. For comparison purposes, electropolished Al foil and Al film obtained by thermal evaporation were also measured.

3. Results and discussion

After anodization and thorough removal of the resulting AAO an array of concaves appear on the Al sample, which is an exact replica of the morphology of the AAO pore bottoms and their size depends on the applied voltage. SEM and AFM images of Al concave arrays fabricated in different electrolytes are shown in Fig. 1. The profiles show that the depths of the concavities made from phosphoric acid at 130V, 150 V, 160 V and 170 V were 210 nm, 250 nm, 310 nm and 360 nm respectively, and for oxalic acid was 20 nm.

To get better statistics on the geometrical parameters of Al concaves, the FFT analysis was performed on SEM images (Fig. 1). Based on FFT, the regularity ratio (RR) is a parameter that is related to the arrangement of concavities, which was estimated according to the following formula [15]:

$$RR = \frac{H}{W_{1/2}} \cdot n \quad (1)$$

where n is the number of concaves on the analyzed image, H the maximal intensity value of the FFT intensity profile, and $W_{1/2}$ is the width of the intensity profile at half of its height. The average interconcave distance (D_c) and pore concave diameter (D_d) were estimated from SEM images for each sample using Image J software. The determined values are presented in Table 1.

Table 1. Concave diameter (D_p), interconcave distance (D_c), regularity ratio (RR), and the wavelength where the minimum in reflectance appears (λ) values for the samples anodized with different acids.

Acid	Voltage (V)	Temperature	D_p (nm)	D_c (nm)	RR	λ (nm)
Oxalic	40	ambient	73.3±2.5	114.8±4.4	26.1±0.3	--
Phosphoric	130	ambient	240.9±12.6	357.1±4.4	25.3±0.9	317
Phosphoric	150	3 °C	236.56±89.7	438.0±60.6	13.8±3.5	342
Phosphoric	160	ambient	353.2±27.3	417.1±18.6	25.98±1.6	371
Phosphoric	170	3 °C	358.9±54.8	481.1±61.8	14.3±4.7	395

The FFT images of the samples fabricated at ambient temperature demonstrates six distinct points in the corners of a hexagon, confirming good hexagonal arrangement of concaves. In the case of the samples anodized at 3 °C, the points in the FFT image are more blurred, suggesting lower degree of concaves order. In accordance with [15,16] the greater RR a better order in the arrangement of the concavities. As can be observed, the hexagonal concaves arrangement of the samples produced at ambient temperature is much better than the ones fabricated at 3 °C, and this fact is reflected in the corresponding values of RR shown in Table 1.

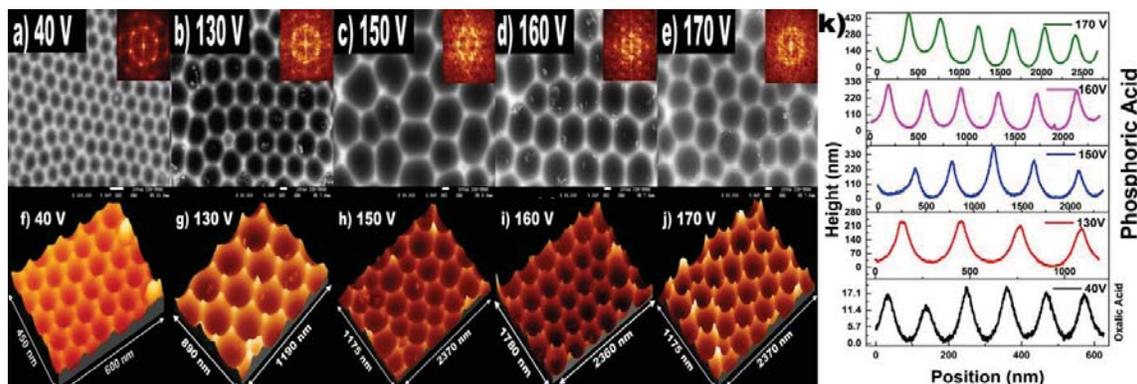


Fig. 1. SEM images of Al concaves fabricated using a) oxalic acid and b)-e) phosphoric acid with their respective FFT images (insets). AFM characterization of aluminum concaves in f) oxalic acid and g)-j) phosphoric acid. k) Concaves profiles obtained by AFM are shown for different acids.

Reflectance spectrum as a function of light wavelength of the Al nanoconcaves are shown in Fig. 2. Results for Al film obtained by thermal evaporation and electropolished aluminum are shown for comparison. A significant dip in the reflectivity intensity at 826 nm (~1.5 eV) is observed in all cases. This feature is related with interband transitions of electrons in the crystalline aluminum [17,18]. Additionally, a pronounced dip in the reflectivity in the 300nm-400nm range is observed in all the samples with concaves arrays obtained using phosphoric acid as the electrolyte. Note that the additional dip in the reflectivity of the sample made with oxalic acid does not appear within the worked spectral range.

The minima in UV region is a signature of SPs excitations [19], which means that the incident light couples with surface plasmons located at Al concaves. The concave arrays provide the additional

momentum G necessary to fulfill the resonance conditions, giving rise to the dips in reflectivity spectra [3, 19].

The surface plasmon resonances are directly associated with the periodicity of the concave arrays and to the optical properties of Al. At normal incidence, coupling of photons with 2-dimensional hexagonal periodic array gives SP resonances or minimum of the reflectivity at the wavelength given by [3,20]:

$$\lambda = \frac{P}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\lambda)\epsilon_d}{\epsilon_m(\lambda) + \epsilon_d}} \quad (2)$$

where P is the period of the array (in our case interconcave distance D_c), ϵ_m and ϵ_d are respectively

the dielectric constants of the metal and the dielectric material in contact with the metal and i, j are the scattering orders of the array. Although the eq. (2) was developed for periodic arrays supporting SPPs resonances, to generate the SPPs a long-range order is not necessary; such as are shown in Fig. 2 for samples with disordered array of concaves.

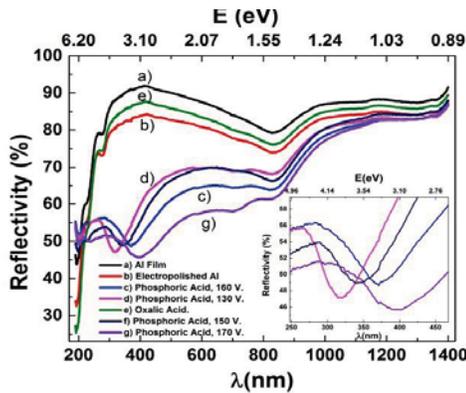


Fig. 2. Reflectivity spectrum of Al concaves fabricated with different acids. Results for electropolished Al foil and Al film obtained by thermal evaporation are shown for comparison.

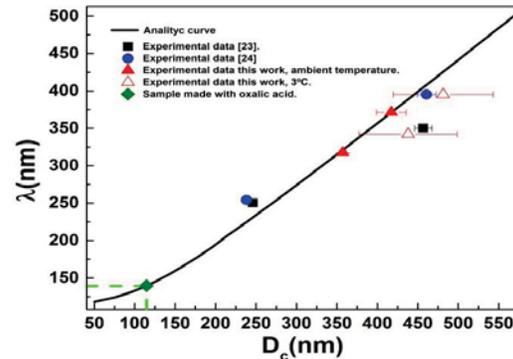


Fig. 3. Comparison of experimental data dip of this work and other works, and analytical curve for the surface plasmon resonance model for the fundamental mode $(i, j)=(0,1)$. The green symbol marks the position for the wavelength where the dip in reflectance would locate for the sample made with oxalic acid.

Fig. 3 shows a comparison of experimental data of the reflectivity dip observed in this work and reported in other works [23,24], and theoretical curve for the surface plasmon resonance model with periodicity described by Eq. (2). For calculations, Eq. 2 was solved using experimental values for the

dielectric function of aluminum $\epsilon_m(\lambda)$ [21,22] and taking $\epsilon_d = 1$ for air. Experimental data of the samples made with the conditions here presented and also for data reported for other authors fit well with the theoretical curve. Note that the results for the samples with a disordered array of concaves are also well reproduced by the theoretical model, which may be interpreted as that the periodicity is not essential for the excitation of surface plasmons and that the irregularity on the surface is the important characteristic for the momentum conservation rule. As a predicting capability of the model, we can say that for the sample made with oxalic acid with interconcave distance of 114 nm, the plasmonic resonance would locate at a wavelength of around 139 nm; which is out of the experimental range of measurements, and this may be the reason for which no dip is observed for this kind of samples (see Figure 2).

The SPR model as shown in Eq. (2) is limited in that it does not account for variations in metal thickness or hole (concave) size. Resonant optical modes are known to shift to shorter wavelengths and decrease in bandwidth with increasing metal thickness [4]. It has also been shown that the resonant optical modes increase in magnitude, shift to longer wavelengths, and increase in bandwidth with an increase in hole size [25].

Finally, it is interesting to note that the samples made with phosphoric acid show a colored appearance depending on the observation angle, regardless the order in the concaves array, but not observed in the samples made with oxalic acid (see figure 4). Our hypothesis is that the surface plasmons decay radiatively emitting photons in the visible range in the case of samples made with phosphoric acid, and in the far-UV range for the samples made with oxalic acid; this process because the strong coupling of plasmons and photons through the irregularities on the aluminum surface [19]. But this observed phenomenon deserves further careful investigation.



Fig.4. Colored appearance of samples anodized with a) phosphoric acid for different angles and b) oxalic acid.

4. Conclusión

Aluminum concave arrays were prepared by electrochemical anodization using oxalic and phosphoric acid as electrolytes. Geometrical order was determined by FFTs analysis. Plasmonic properties of Al arrays of concaves with different periodicities and dimensions were analyzed based on reflectivity measurements. It was found that, regardless the periodicity, the arrays of Al concaves obtained with phosphoric acid dramatically change the optical reflectivity of the surface compared with flat unstructured Al surface. The modified aluminum surface present a pronounced reflectivity dip as well as a colored appearance. These changes are not observed in samples made with oxalic acid and were explained, based on a theoretical model, in terms that the surface plasmons are excited far in the UV range. The order and geometrical dimensions of the concaves can be simply changed by manipulation of operational parameters, such as voltage, temperature or anodization time.

Acknowledgements. We thank Josue Esau (SEM), Carlos Flores (AFM), M. A. Canseco (UV-Vis) for their valuable assistance and Prof. E. Geffroy for kindly providing us with deionized water, all them at IIM-UNAM.

5. References

- [1] Ebbesen T W 1998, et. al. *Nature* **391** 667-9.
- [2] Coe J V, Heer J M 2008, et. al. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59** 179–202.
- [3] Genet C, Ebbesen T W 2007 Light in tiny holes. *Nature* **445** 39–46.
- [4] Martín-Moreno L 2001, et. al. *Phys. Rev. Lett.* **86** 1114–17.
- [5] Samuel E and Lohse 2014, et. al. *Chem. Mater.* **26** 34–43.
- [6] Matthew N O'Brien 2014, et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 136 (21) 7603–06.
- [7] Wanbo Li 2016, et. al. *Biosensors and Bioelectronics* 79 500–7.
- [8] Mustafa H. Chowdhury 2009, et. al. *Anal. Chem.* 81 (4) 1397–1403
- [9] Xiaoyu Zhang 2006. et. al. *J. Am. Chem. Soc.* 128 (31) 10304–09.
- [10] Hideki Masuda 1995, et. al. *Science* **268** 1466-68.
- [11] Sousa C T 2014, et. al. *Applied Physics Reviews* **1**, 031102

- [12] Horcas I 2007, et. al. *Rev. Sci. Instrum.* **78** 8, 013705.
- [13] WSxM, <http://www.wsxmsolutions.com/>
- [14] ImageJ, <https://imagej.nih.gov/ij/>
- [15] Wojciech J. 2011 et. al. *Surf. Coat. Technol.* **206** 1416–22.
- [16] Wojciech J and Stępniewski. 2014 et. al. *Materials Characterization.* **91** 1–9.
- [17] Hughes A. 1969 et. al. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **2**, 102.
- [18] H. Ehrenreich 1963 et. al. *Phys. Rev.* **132** 1918-28.
- [19] Heinz Raether 1988 *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings.* Springer
- [20] *Tracts in Modern Physics*, Vol. 111, Springer Berlin
- [20] E.T. Papaioannou, et. al. *Opt. Express* **19** (2011) 23867-877.
- [21] Rakic A D 1998, et. al. *Appl. Opt.* **37** (5271-83).
- [22] Weaver J H, et. al. *Optical Properties of Metals II: Noble Metals, Aluminum, Lanthanides, and Actinides, 0.1-500 eV*, Zentralstelle für Atomkernenergie-Dokumentation, ZAED, 1981, 320 pp.
- [23] Małgorzata Norek 2014, et. al. *Current Applied Physics* **14** 1514-20.
- [24] Małgorzata Noreka, 2014 et. al. *Applied Surface Science* **314** 807–14.
- [25] Van Der Molen K L 2004, et. al. *Appl. Phys. Lett.*, **85** 4316–18.