



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

DISEÑO Y FABRICACIÓN DE CAVIDADES ÓPTICAS
ABIERTAS ACOPLADAS CON EMISORES CUÁNTICOS

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Físico

PRESENTA:

Francisco Javier Peña Espinoza

DIRECTOR DE TESIS:

Giuseppe Pirruccio



Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Peña

Espinoza

Francisco Javier

55 12 36 72 98

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

417061672

2. Datos del tutor

Dr.

Giuseppe

Pirruccio

3. Datos del sinodal 1

Dr.

César Leonardo

Ordoñez

Romero

4. Datos del sinodal 2

Dr.

Alejandro

Reyes

Coronado

5. Datos del sinodal 3

Dr.

Augusto

García

Valenzuela

6. Datos del sinodal 4

Dra.

Bertha

Molina

Brito

7. Datos del trabajo escrito

Diseño y fabricación de cavidades ópticas abiertas acopladas con emisores cuánticos

62 páginas

2023

Agradecimientos

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT). Con apoyo de los proyectos UNAM-DGAPA-PAPIIT IA103621 y IA101923.

Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos para Innovar y Mejorar la Educación (PAPIME). Con apoyo del proyecto UNAM-DGAPA-PAPIME PE101223.

Investigación realizada gracias al apoyo proporcionado al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) con los proyectos 1564464 y 1098652.

Agradezco el apoyo financiero para la realización de mediciones y fabricación de muestras en CEITEC Nano Research Infrastructure mediante el proyecto CzechNanoLab LM2018110 financiado por MEYS CR.

Agradezco personalmente al Dr. David Ley Domínguez por el apoyo proporcionado en la preparación de algunas de mis muestras, a la Dra. Yesenia Angélica García Jomaso por el apoyo en la medición de las muestras presentadas en este trabajo y por permitirme el utilizar algunas de sus figuras en el presente trabajo, a la Dra. Brenda Cassandra Vargas Rocha por sus consejos y apoyo en la fabricación de películas poliméricas, a la M. en C. Elizabeth Mendoza Sandoval por explicarme el cómo utilizar el software COMSOL Multiphysics[®] y discutir la validez de mis simulaciones. Asimismo, quiero agradecer al Dr. Giuseppe Pirruccio por su acompañamiento, paciencia y apoyo en la realización de este trabajo, sobre todo paciencia para esperar mis avances y revisarlos de forma exhaustiva. Tiene mi admiración y respeto. Agradezco a todos los investigadores e investigadoras que he tenido oportunidad de conocer en mi corta estancia en el Instituto de Física, entre ellos al Dr. Arturo Camacho y la Dra. Rebeca Díaz por su insistencia y consejos para la culminación de mi tesis. También quiero agradecer a los doctores Hugo Lara y César Ordoñez por sus consejos, apoyo, confianza y calidez, siempre dispuestos a explicarme detalles de sus proyectos de investigación y de invitarme a participar en éstos.

Agradezco a mi madre (Norma) y a mi padre (Javier) por su apoyo y enseñanzas, todo lo que soy es gracias a ustedes. Gracias por el amor incondicional, por motivarme a alcanzar mis sueños y a ser resiliente sin importar lo adverso que luzca el camino. Gracias a mis hermanas (Norma y Bárbara) por todo su cariño, por su amor y apoyo; sé que todas sus preocupaciones y regañones son sólo una forma más de decirme “te quiero”. Valoro enormemente cada detalle, cada apapacho. Estoy muy orgulloso de ustedes, ojalá pueda en algún momento inspirarles lo mismo. Agradezco a

mis amigos, de forma especial a Xavier por siempre estar presente para escucharme y brindarme sus consejos, por estar cuando lo he necesitado. Agradezco a Cari por su paciencia y apoyo, por escucharme cuando ni siquiera sabía que lo necesitaba, por mostrarme la calidez de su familia como si se tratase de la mía. Espero que veas realizados todos tus sueños. Tienes mi admiración, cariño y respeto.

Declaración de autenticidad

Por la presente declaro que, salvo cuando se haga referencia específica al trabajo de otras personas, el contenido de esta tesis es original y no se ha presentado total o parcialmente para su consideración para cualquier otro título o grado en esta o cualquier otra Universidad. Esta tesis es resultado de mi propio trabajo y no incluye nada que sea el resultado de algún trabajo realizado en colaboración, salvo que se indique específicamente en el texto.

Francisco Javier Peña Espinoza. Ciudad Universitaria, Ciudad de México, 2023

“To each individual, the world will take on a different connotation of meaning—the importance lies in the desire to search for an answer.”

T. S. Eliot

Resumen/Abstract

La interacción luz-materia puede ser amplificada a través de la utilización de cavidades ópticas abiertas y cerradas. Éstas se caracterizan por la existencia de resonancias que modifican las propiedades ópticas de emisores cuánticos como moléculas fluorescentes o puntos cuánticos colocados en la proximidad de la cavidad. Bajo esta definición un cristal plasmónico se puede considerar, como una cavidad óptica abierta en el sentido que no se compone de dos espejos planos y paralelos como una cavidad convencional (cerrada), sino que es accesible desde el exterior sobre toda su superficie. Por esta razón, es de particular interés el estudio de las resonancias ópticas en cristales plasmónicos excitadas mediante la incidencia de luz.

El presente trabajo consiste en el diseño y fabricación de este tipo de estructuras mediante la técnica de litografía por haz de electrones (*electron beam lithography*, *EBL* por sus siglas en inglés). Con respecto al diseño, las estructuras fabricadas fueron previamente simuladas numéricamente en el software comercial COMSOL Multiphysics[®], éste, mediante el método de elementos finitos proporciona la respuesta electromagnética que tendrá la estructura al haz incidente. Las estructuras fabricadas consisten en nanocilindros de aluminio en una matriz de vidrio, organizados en redes triangulares (*honeycomb*). Al ser la distancia interpartícula comparable con la longitud de onda de la radiación incidente se excitan modos de difracción, así, estos modos junto con la contribución de los plasmones localizados debido a las nanopartículas aisladas que conforman la red dan origen a resonancias plasmónicas híbridas (*surface lattice resonances*, *SLR* por sus siglas en inglés).

Los arreglos de nanopartículas (cristales plasmónicos) fueron fabricados en las instalaciones del CEITEC (*Central European Institute of Technology*) en Brno, República Checa. Posteriormente, la respuesta óptica de las cavidades fabricadas fue medida en el Laboratorio de Nanofotónica Avanzada del Instituto de Física de la UNAM, en donde, se midió la respuesta en reflexión para una gama de ángulos en polarizaciones s y p del haz incidente.

Índice general

Agradecimientos	III
Abstract	XI
Introducción	1
1. Teoría electromagnética: fundamentos	3
1.1. Campos electromagnéticos y materia	3
1.2. Función dieléctrica de un metal: modelo de Drude	7
2. Teoría de plasmones superficiales: fundamentos	9
2.1. Plasmones polaritones de superficie	9
2.2. Plasmones de superficie localizados	11
2.3. Resonancias superficiales de red	15
3. Arreglos periódicos de nanopartículas metálicas: cristales plasmónicos	19
3.1. Difracción por estructuras periódicas	19
4. Fabricación de cristales plasmónicos	25
4.1. Sustratos	25
4.1.1. Preparación de sustratos	26
4.2. <i>Spin-coating</i>	28
4.2.1. Resinas	28
4.2.2. Película protectora	31
4.3. Litografía	33
4.3.1. Litografía por haz de electrones (<i>EBL</i>)	34
4.3.2. Otros métodos de nanolitografía	36
4.3.3. <i>Focused Ion Beam Lithography</i>	37
4.4. Revelado	38
4.5. Deposición de nanopartículas metálicas	39
4.6. <i>Lift-off</i>	40

4.7. Verificación de muestras fabricadas	41
5. Simulaciones computacionales	45
5.1. COMSOL Multiphysics [®] : generalidades	45
6. Mediciones	53
Conclusiones	59

Introducción

La plasmónica ha surgido como un campo de investigación con una vasta gama de aplicaciones dentro de distintos campos de la ciencia e ingeniería [1, 2], debido a esto es necesario el contar con métodos de fabricación que permitan el desarrollo de, investigación en este campo. Con esta como premisa principal es natural el preguntarse sobre la escalabilidad y factibilidad de los métodos de producción actuales para arreglos ordenados de nanopartículas (cristales plasmónicos), ¿es posible sintetizar sistemas nanométricos con los parámetros deseados? Si bien, la respuesta en general es “sí”, falta abordar los detalles técnicos, aquellos problemas logísticos que surgen al llevar a cabo dicha tarea y detallar el cómo se le dará solución puntualmente.

Algunos de los factores a tomar en consideración para la fabricación de esta clase de estructuras (cristales plasmónicos) corresponden en ocasiones a problemas de logística no necesariamente técnicos como la accesibilidad a los equipos necesarios para fabricar este tipo de muestras. En el presente trabajo, las muestras presentadas fueron fabricadas por litografía por haz de electrones (*Electron Beam Lithography*), *EBL* por sus siglas en inglés. No obstante, es importante que se tenga en mente la (afortunada) diversidad de métodos existentes para lograr este cometido. Por mencionar algunos, están las técnicas *nanoimprinting* [3, 4], *Extreme Ultraviolet Lithography* [3, 4], *Focused Ion Beam Lithography*[3-5], *Substrate Conformal Imprint Lithography* [4] entre otros, cada uno de éstos con determinadas ventajas y desventajas respecto a los demás.

En cuanto a lo que fabricación de circuitos integrados se refiere, no sólo la micro y nanolitografía han sido la principal tecnología impulsora en la industria de los semiconductores, sino que también desempeñan un papel cada vez más importante en la fabricación de dispositivos comerciales de microsistemas electromecánicos (MEMS) [4], así como en la fabricación de prototipos en el área de nanociencias, nanotecnología e ingeniería [4]. La relevancia de estos dispositivos en la ciencia actual radica en el hecho de que se espera que éstos mejoren significativamente la calidad de vida de la sociedad actual de muchas maneras, desde dispositivos electrónicos hasta dispositivos médicos especializados y dispositivos para el cuidado y prevención de enfermedades enfocados a los pacientes. Algunos ejemplos de productos MEMS comerciales incluyen acelerómetros MEMS empleados en automóviles y dispositivos electrónicos de consumo [4], dispositivos de microespejos digitales (DMD, *digital micromirror device*) para aplicaciones de visualización en pantallas de todo tipo y mayormente televisores [4], y sensores de presión *MEMS* para detectar presiones en neumáticos de automóviles y vasos sanguíneos [4]. Además, la nanociencia y la ingeniería han contribuido cada vez más a las tecnologías convencionales al abrir rutas alternativas para superar las barreras técnicas actuales. Por nombrar algunos ejemplos: la nanoelectrónica para una computación más densa y rápida, la nanomedicina para el diagnóstico y tratamiento de muchas

enfermedades, incluido el cáncer [4], cardiopatías y Alzheimer [4], sistemas nanoelectromecánicos para detección y manipulación de alta sensibilidad y alta resolución, y nanobiosensores para detección de concentraciones ultrabajas y moléculas únicas.

Teoría electromagnética: fundamentos

La física del estado sólido y de la materia condensada describen a la naturaleza a partir del entendimiento de propiedades fundamentales de la materia. Por otro lado, los fenómenos electromagnéticos se describen a través de un compendio breve y elegante de ecuaciones: las ecuaciones de Maxwell, las cuales describen la interacción luz-materia vía la respuesta óptica del material.

1.1. Campos electromagnéticos y materia

La interacción entre campos electromagnéticos y materia, en particular con metales, es el punto de partida de este trabajo. Ésta puede entenderse vía las ecuaciones de Maxwell, es decir, en un marco clásico. Sin importar que los sistemas que se analizarán en este trabajo son de dimensiones menores a la longitud de onda de la luz que se le incide (es decir, del orden de decenas de nanómetros), la teoría electromagnética proporciona una plataforma que los describe sin necesidad de una extensión cuántica debido a la gran densidad de portadores de carga libres, lo cual resulta en espaciamentos mínimos entre niveles de energía (electrónicos), comparados con las excitaciones térmicas de energía $k_B T$ a temperatura ambiente [2]. O bien, puede verse que los sistemas típicos en el dominio de la electrodinámica cuántica poseen dimensiones (de longitud) comparables con la longitud de onda de Compton o el radio de Bohr, que son cantidades varios órdenes de magnitud debajo de las dimensiones (espaciales) de los sistemas analizados en este trabajo (decenas de nanómetros). Las ecuaciones de Maxwell para sistemas macroscópicos, en su forma diferencial son:

Ecuaciones de Maxwell

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho_{tot}}{\epsilon_0} \quad (\text{Ley de Gauss eléctrica}) \quad (1.1a)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{Ley de Gauss magnética}) \quad (1.1b)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (\text{Ley de Faraday-Lenz}) \quad (1.1c)$$

$$\nabla \times \mathbf{B} = \mu_0 \mathbf{J}_{tot} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (\text{Ley de Ampère-Maxwell}) \quad (1.1d)$$

Introduciendo los campos auxiliares \mathbf{D} y \mathbf{H} , que más adelante se relacionarán con los campos \mathbf{E} y \mathbf{B} respectivamente, se llega a las siguientes relaciones:

Ecuaciones de Maxwell		
$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_{ext}$	(Ley de Gauss eléctrica)	(1.2a)
$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$	(Ley de Gauss magnética)	(1.2b)
$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$	(Ley de Faraday-Lenz)	(1.2c)
$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_{ext} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$	(Ley de Ampère-Maxwell)	(1.2d)

Estas ecuaciones relacionan a los cuatro campos macroscópicos \mathbf{E} (campo eléctrico), \mathbf{D} (desplazamiento eléctrico), \mathbf{B} (campo magnético) y \mathbf{H} (campo H) con las densidades de carga ρ_{ext} y corriente \mathbf{J}_{ext} externas. Para fines de este trabajo se ha optado por dividir las densidades de carga y corriente en internas (ρ, \mathbf{J}) y externas ($\rho_{ext}, \mathbf{J}_{ext}$) en lugar de la división entre ligadas y libres adoptada en textos como [6]. La anterior elección se realiza en concordancia con la referencia [2]. Siendo esta elección arbitraria, la fenomenología física descrita es exactamente la misma independientemente de la división que se elija. Bajo este esquema se tiene entonces que $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho$, y, análogamente $\mathbf{J}_{tot} = \mathbf{J}_{ext} + \mathbf{J}$, donde el conjunto externo impulsa al sistema mientras que el interno responde a los estímulos externos. Asimismo, los cuatro campos electromagnéticos anteriormente mencionados están relacionados vía la magnetización (\mathbf{M}) y la polarización (\mathbf{P})

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}, \quad (1.3a)$$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0} \mathbf{B} - \mathbf{M}. \quad (1.3b)$$

Dado que en el presente trabajo se considerarán medios no magnéticos, la magnetización no jugará un rol importante en la descripción de la interacción de los campos electromagnéticos con materia. Por otro lado, la polarización describe el momento dipolar eléctrico por unidad de volumen dentro del material, éste producido por la alineación de dipolos microscópicos constituyentes de la materia que se alinean con el campo eléctrico externo. La polarización está relacionada con la densidad de carga interna por medio de la relación:

$$-\nabla \cdot \mathbf{P} = \rho. \quad (1.4)$$

Esto tiene como clara ventaja que el campo eléctrico macroscópico incluye todos los efectos de la polarización, es decir, tanto la densidad de carga interna y la externa están contenidas en esta expresión, como puede verse al aplicar (1.3a) en (1.2a), lo que lleva a recuperar (1.1a). Además de lo anterior, otro punto importante es el hecho de que la conservación de la carga (ecuación de continuidad) $\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$ impone una relación entre las densidades de carga y corriente internas dada por:

$$\mathbf{J} = \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \quad (1.5)$$

Se ha introducido una relación entre los campos macroscópicos para las ecuaciones de Maxwell

en el vacío y en medios materiales, en el caso de interés, es decir medios lineales, homogéneos e isótropos la ecuación (1.3a) puede expresarse como

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (1.6a)$$

$$\mathbf{B} = \mu_0 \mu \mathbf{H} \quad (1.6b)$$

A estas relaciones se les denomina *relaciones constitutivas*. Una descripción más intuitiva para partículas metálicas en presencia de campos eléctricos es mediante el uso del vector de polarización. Éste es *grosso* modo el nombre empleado para referirse a la función que caracteriza el reordenamiento de carga interna cuando la materia se encuentra en presencia de carga eléctrica [7]. En el caso de interés se tiene la relación lineal

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi_e \mathbf{E} \quad (1.7)$$

Se ha introducido la *susceptibilidad eléctrica*, χ_e . La susceptibilidad es la cuantificación para el cambio de una propiedad extensiva debido a la variación de una propiedad intensiva. De forma análoga, en el caso de la magnetización \mathbf{M} , se introduce una susceptibilidad magnética. Sin embargo, para efectos de este trabajo, no es necesario considerar esta formulación, de forma que se omitirá. Otra relación constitutiva importante para este trabajo es la ley de Ohm, ésta expresa el vector densidad de corriente \mathbf{J} , en términos del campo eléctrico, \mathbf{E} , y de la conductividad eléctrica, σ , y tiene la forma

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.8)$$

Es importante en este punto señalar que las relaciones dadas en (1.6a) y (1.8) son válidas solamente para medios lineales que no muestren dispersión espacial o temporal. No obstante, dado que la respuesta óptica de los metales depende claramente de la frecuencia y posiblemente también del vector de onda debe de considerarse la no localidad de estas cantidades espacial y temporalmente, esto puede hacerse mediante las relaciones

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}, t) = \varepsilon_0 \int d\mathbf{r}' dt' \varepsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') \quad (1.9a)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r}' dt' \sigma(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t') \mathbf{E}(\mathbf{r}', t') \quad (1.9b)$$

con esta definición $\varepsilon \varepsilon_0$ y σ describen de forma adecuada la respuesta impulsiva de sus respectivas relaciones lineales [2].

Las ecuaciones presentadas en (1.9a) y (1.9b) se simplifican al considerar la transformada de Fourier, ya que contienen convoluciones en el espacio real (dominio espacio-temporal), las cuales en el espacio recíproco toman la forma de productos. De esta manera obtenemos expresiones lineales dependientes de la frecuencia, ω , y del vector de onda, \mathbf{k} , de la siguiente manera

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (1.10a)$$

$$\mathbf{J}(\mathbf{k}, \omega) = \sigma(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (1.10b)$$

La dependencia de $\varepsilon(\mathbf{k}, \omega)$ en ω es llamada *dispersión*, mientras que la dependencia en \mathbf{k} es llamada *dispersión espacial* [3]. Empleando las relaciones (1.3a), (1.5) y (1.10) y considerando el hecho de que en el dominio de Fourier el operador $\frac{\partial}{\partial t}$ se transforma como $\frac{\partial}{\partial t} \rightarrow -i\omega$ se llega a la relación

$$\varepsilon(\mathbf{k}, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(\mathbf{k}, \omega)}{\varepsilon_0\omega} \quad (1.11)$$

Para la interacción de luz con metales la respuesta general de la función dieléctrica puede simplificarse al límite de la respuesta *espacialmente local* como $\varepsilon(\mathbf{k} = 0, \omega) = \varepsilon(\omega)$. Dicha simplificación cobra validez debido al hecho de que la longitud de onda asociada a la luz incidente es significativamente mayor a cualquiera de las dimensiones características del sistema como son el tamaño de la celda unitaria de la red cristalina del metal en cuestión o el camino libre medio de los electrones en éste. Adicionalmente, no consideraremos distancias entre nano-objetos del orden de un nanómetro. Esta simplificación es válida en la región del espectro de interés: el visible, no obstante, sigue siendo válida para algunas frecuencias en el ultravioleta. Nótese que, en contraste con (1.6a), no se ha obviado la dependencia de la función dieléctrica y de la conductividad eléctrica en la frecuencia y en el vector de onda. Algunos textos emplean un cambio de grafía para definir al producto $\varepsilon_0\varepsilon = \epsilon$ tal como sucede en la referencia [6], asimismo, existe otra definición útil para simplificar las expresiones que relaciona al cociente de ε y ε_0 , de forma que se define $\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$ como la función dieléctrica relativa de un determinado material [6, 7]. La relación (1.11) muestra cierta arbitrariedad en la distinción de cargas entre ligadas y libres, lo cual es mera convención. A bajas frecuencias ε es usualmente utilizado para describir la respuesta de las cargas ligadas a un campo externo, dando lugar a una polarización eléctrica, mientras que σ describe la contribución de las cargas libres al flujo de corriente. A frecuencias ópticas esta distinción entre cargas libres y ligadas desaparece.

En general, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ y $\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega)$ son funciones complejas de la frecuencia ω [2, 7]. Para frecuencias ópticas ε puede ser determinado experimentalmente mediante estudios de reflectividad [2] y elipsometría. Es común definir el índice de refracción complejo como

Índice de Refracción

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\mu\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_0\mu_0}} \quad (1.12)$$

donde para la mayoría de los materiales se tiene que $\mu \cong \mu_0$ [6], de forma que se puede simplificar aún más la expresión (1.12) como

$$n(\omega) \cong \sqrt{\varepsilon_r(\omega)}. \quad (1.13)$$

De esta forma, el índice de refracción puede expresarse como

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i\kappa(\omega) \quad (1.14)$$

κ es llamado *coeficiente de extinción* y describe la absorción óptica y el esparcimiento de las ondas electromagnéticas propagándose a través del medio. Ambos fenómenos entran en la ley de *Beer-Lambert*. A pesar de que índice de refracción y permitividad dieléctrica están relacionadas matemáticamente, es importante resaltar que es la parte imaginaria de la función dieléctrica que determina la absorción dentro del medio material.

1.2. Función dieléctrica de un metal: modelo de Drude

Sobre un amplio rango de frecuencias las propiedades ópticas de los metales pueden ser descritas satisfactoriamente por un modelo de plasma, donde un gas de electrones libres no interactuantes se mueve con respecto a un fondo de núcleos positivos. Para metales alcalinos este rango se extiende hasta el ultravioleta [2], siendo esto entendible debido a que en su nivel energético más externo poseen un único electrón que puede ser considerado esencialmente como un electrón libre [8]. Por otro lado, para metales nobles la presencia de transiciones interbanda a frecuencias visibles limita la validez de este acercamiento. En este modelo se considera que los electrones oscilan en respuesta a un campo electromagnético aplicado y su movimiento es amortiguado debido a colisiones que ocurren con una frecuencia característica $\gamma = \frac{1}{\tau}$, donde τ se conoce como el tiempo de relajación del gas de electrones libres y es típicamente del orden de 10^{-14} s a temperatura ambiente, lo que corresponde a $\gamma = 100$ THz. Así, para el modelo de Drude se tiene la función dieléctrica compleja

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.15)$$

donde la cantidad ω_p , que es denominada **frecuencia de oscilación de plasma**, corresponde a la frecuencia de oscilación colectiva de los electrones en el bulto (volumen) del metal.

Es importante resaltar el hecho de que si bien la dependencia del tiempo de relajación y del factor de amortiguamiento γ en la frecuencia ω no se ha hecho explícita, ésta sí está presente y debería de presentarse como $\gamma(\omega) = \frac{1}{\tau(\omega)}$. Otro detalle importante es el hecho de que γ es un parámetro fenomenológico, que describe la contribución de los mecanismos internos de disipación del material debido a impurezas, dispersión con fonones, defectos, interacciones electrón-electrón, entre otras. Para el caso de metales nobles (tales como oro, plata o cobre) se requiere hacer una extensión de este modelo para la región $\omega > \omega_p$ donde la respuesta es dominada por los electrones libres de los orbitales s dado que la banda d (llena) cerca de la superficie de Fermi produce un ambiente altamente polarizado. Esta polarización residual debido al fondo de nucleos positivos puede ser descrita al añadir el término $\mathbf{P}_\infty = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1)\mathbf{E}$ a la ecuación (1.3a), donde \mathbf{P} ahora representa únicamente la polarización $\mathbf{P} = -\frac{ne^2}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)}\mathbf{E}$ debida a los electrones libres, este efecto es descrito por la función dieléctrica ε_∞ (donde, usualmente $1 \leq \varepsilon_\infty \leq 10$) y se puede reescribir el modelo de Drude (modificado) como

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (1.16)$$

Teoría de plasmones superficiales: fundamentos

El término *plasmón de superficie* es utilizado tanto para referirse a la oscilación de la polarización de nanopartículas metálicas como para referirse a ondas electromagnéticas propagándose a lo largo de una interfase plana entre un metal y un dieléctrico y que decae exponencialmente a lo largo de dicha frontera. Desde el punto de vista de la electrodinámica los plasmones de superficie son un caso particular de ondas superficiales, mientras que, por otra parte, desde el punto de vista del estado sólido un plasmón es una excitación colectiva de electrones [3]. De esta forma es como en el siguiente capítulo se verá cómo la frecuencia de plasma puede verse como la frecuencia de oscilación natural de los electrones en una película delgada. Este punto de vista permitirá el modelar los plasmones de bulto en un gas de electrones, dicho análisis permitirá introducir el concepto de **polaritón**¹, una onda electromagnética acoplada a la excitación de polarización en un material. Aquí se hará uso del punto de vista de la electrodinámica macroscópica, es decir, las ecuaciones de Maxwell para derivar la relación de dispersión de las ondas superficiales, lo que llevará a estudiar los plasmones polaritones de superficie (SPP o *Surface Plasmon Polaritons*).

2.1. Plasmones polaritones de superficie

Como punto de partida considérese una película metálica delgada, el metal es descrito por un modelo muy simple, asúmase que hay n electrones libres e independientes por unidad de volumen, de modo que la red cristalina es modelada por un fondo positivamente cargado (fijo). A este modelo se le conoce como el modelo de la *gelatina* [3]. Si se considera que un campo eléctrico estático homogéneo es aplicado en la dirección $\hat{\mathbf{x}}$, normal a la interfaz, una fuerza $-eE_{ext}\hat{\mathbf{x}}$ es ejercida sobre los electrones de modo que éstos son desplazados por x unidades. Así, una densidad superficial estática negativa nex aparecerá en el lado izquierdo de la interfase y una densidad superficial de carga estática positiva en el lado derecho de igual magnitud. Estas

¹Otros autores como [9] definen al polaritón como el cuanto (*quantum*) del campo de onda transversal del acoplamiento fonón-fotón; de forma similar [10] menciona que en cristales polares, el acoplamiento de las bandas vibracionales ópticas (-fonónicas) con el campo electromagnético lleva al concepto de la *cuasipartícula* fonón-fotón conocida como *polaritón*. En [11] se define como el acoplamiento entre ondas electromagnéticas y mecánicas transversales. Estas definiciones son claramente equivalentes entre sí.

cargas superficiales dan origen a un campo estático que cancela el campo externo en el metal. Asumiendo que el campo externo es inmediatamente retirado al tiempo $t = 0$ los electrones serán acelerados por el campo que ya no está balanceado. Cuando éstos regresen a sus posiciones iniciales habrán adquirido un momento lineal, de tal forma que continuarán moviéndose a lo largo del eje x pero en la dirección opuesta a la configuración anterior, generando un campo eléctrico de signo opuesto. El proceso anterior se repetirá produciendo una oscilación. Es sencillo el describir cuantitativamente este fenómeno aplicando la segunda ley de Newton a un electrón individual

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -eE_x \quad (2.1)$$

donde se ha hecho la simplificación de omitir la fuerza magnética por simplicidad. Utilizando el teorema de Gauss (1.1a), puede mostrarse que el campo eléctrico generado por una lámina con densidad de carga superficial $\sigma = nex$ es $\frac{nex}{2\epsilon_0} \hat{\mathbf{u}}$ [3, 6, 7] en donde $\hat{\mathbf{u}}$ es el vector normal unitario (saliente) a la lámina. Asimismo, puede verse que el campo total producido tiene magnitud $E_x = \frac{nex}{\epsilon_0}$ donde aparece un factor 2 debido a la presencia de dos interfases, de forma que la ecuación (2.1) se transforma en

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{ne^2}{m\epsilon_0}x = 0. \quad (2.2)$$

Esta sencilla construcción permite el introducir la **frecuencia de oscilación de plasma**, ω_p , en términos de constantes fundamentales y variables del sistema

Frecuencia de Oscilación de Plasma

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \quad (2.3)$$

De modo que, la oscilación es producida por un campo eléctrico aplicado a todos los electrones del sistema, y por ello que se llama oscilación colectiva. Con este argumento se ha capturado la esencia del plasmón: la oscilación natural colectiva de los electrones caracterizada por la frecuencia de plasma.

Dos casos de interés para el siguiente trabajo son los referentes a una interfaz plana y a una nanoesfera. El primero es equivalente a considerar que el espesor de la película se vuelve infinitamente grande, así la fuerza es debida sólo a la densidad de carga de una sola interfaz, en este caso la frecuencia de oscilación es simplemente $\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$. Para fines del presente trabajo, hemos omitido la derivación de la relación de dispersión completa del plasmón polariton de superficie (SPP). La frecuencia de plasma renormalizada corresponde a la frecuencia asintótica del SPP. Una característica fundamental del SPP es que su curva de dispersión se encuentra fuera del cono de luz, es decir no es accesible directamente de forma radiativa. Por ello es necesario utilizar una rejilla de difracción o un prisma para compensar el momento lineal faltante a los fotones incidentes.

Así, se ha revisado el caso de una película delgada y de una interfase metal-dieléctrico

plana, un ejemplo de particular interés resultaría el estudiar interfaces con curvatura, como el caso de una esfera metálica embebida en un material dieléctrico, así, en la sección siguiente se desarrollará un análisis del problema simplificado de una esfera con dimensiones mucho menores a la longitud de onda, lo que permite despreciar los efectos de retardación [1-3, 12], asimismo, este problema usual en electromagnetismo permite emplear la forma del campo eléctrico generada por un campo de polarización uniforme, P_x , de la partícula dado por $E_x = -\frac{P_x}{3\epsilon_0}$. Insertando la expresión anterior en la ecuación 2.1 lleva a encontrar que la frecuencia de resonancia del plasmón en la esfera está dada por $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$. Este resultado se argüirá con mayor detalle en la sección siguiente.

2.2. Plasmones de superficie localizados

Como se ha visto en la sección anterior los SPP son ondas electromagnéticas propagantes y dispersivas acopladas al plasma electrónico de un conductor en la interfase con un dieléctrico. Por otro lado, los plasmones de superficie localizados (LSP) son excitaciones no propagantes resultantes del acoplamiento de los electrones de conducción de nanoestructuras metálicas tridimensionales con el campo electromagnético. En este apartado se verá cómo estos modos surgen naturalmente del problema de una nanopartícula metálica inmersa en un medio dieléctrico en presencia de un campo electromagnético oscilante. En este problema la fuerza restitutiva de los electrones impulsados, da lugar a una resonancia que conlleva una amplificación del campo tanto dentro de la nanopartícula como en la proximidad de ésta. Esta resonancia es llamada *plasmón de superficie localizado* (LSP por sus siglas en inglés), o bien, *resonancia plasmónica localizada*. Otra consecuencia derivada de la superficie curva de las nanopartículas reside en el hecho de que este tipo de excitaciones pueden producirse por iluminación directa, en contraste con las SPPs que requieren de técnicas más elaboradas para ser observadas.

Para realizar un análisis sencillo de este tipo de excitaciones como se ha mencionado en líneas anteriores es provechoso el escoger una forma de partícula con alta simetría como una esfera metálica. Como primera simplificación de este problema considérese el límite de la aproximación *cuasiestática*. Esto es, si las dimensiones características de la nanopartícula son lo suficientemente pequeñas en comparación con la longitud de onda incidente (en este caso dado que se trata de una esfera se debe de satisfacer para el diámetro d que $d \ll \lambda$ [2, 3]. Estrictamente hablando no existe un límite duro de esta aproximación pero como primera aproximación se tiene una validez suficiente para partículas con diámetro por debajo de los 100 nm [2]). Bajo la aproximación cuasiestática la fase del campo electromagnético oscilante es constante en todo el volumen de la nanopartícula a un determinado tiempo. Eso implica que se puede reducir este problema al cálculo de la distribución espacial del campo para el problema simplificado de una partícula en presencia de un campo electrostático.

Considérese entonces una esfera metálica homogénea e isotrópica de radio a (Figura 2.1a) en presencia de un campo eléctrico constante $\mathbf{E} = E_0\hat{\mathbf{z}}$. La esfera se encuentra inmersa en un medio dieléctrico homogéneo no absorbente con función dieléctrica (constante) ϵ_m , es decir, $\text{Im}[\epsilon_m] = 0$. Considérese también la respuesta dieléctrica de la esfera dada por la función $\epsilon(\omega)$, así, bajo las condiciones mencionadas en el párrafo anterior la solución de este problema se reduce a resolver la ecuación de Laplace $\nabla^2\Phi = 0$ para el potencial Φ y con éste encontrar el campo eléctrico en todo

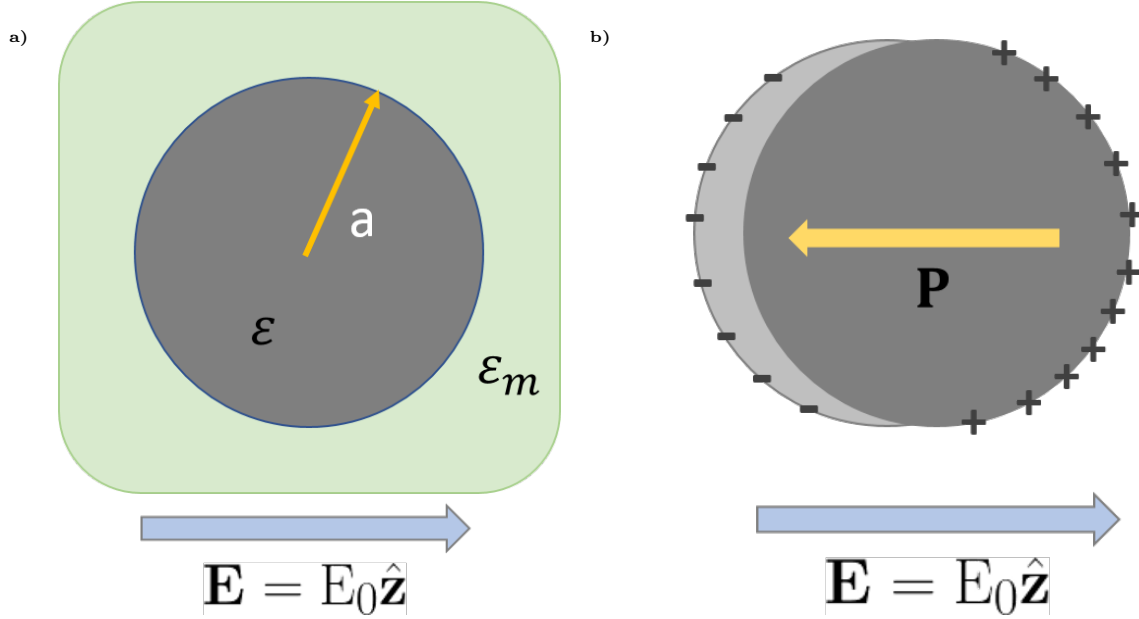


Fig. 2.1: 2.1a) Esquema de una nanopartícula metálica (corte transversal, radio a) en presencia de un campo electrostático $\mathbf{E} = E_0 \hat{\mathbf{z}}$. Este es el problema simplificado que resulta aplicando la aproximación cuasiestática. 2.1b) Representación esquemática de la polarización inducida en la nanopartícula debido al campo externo. Se introduce el vector de polarización como la contribución total de los dipolos atómicos que componen la partícula.

el espacio mediante la ecuación $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$. El sistema elegido goza de una alta simetría azimutal, lo que lleva a la solución general como serie en términos de los polinomios de Legendre [13]

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} \left[A_l r^l + \frac{B_l}{r^{l+1}} \right] P_l(\cos(\theta)). \quad (2.4)$$

El algoritmo para resolver problemas de este tipo consiste en encontrar la solución del potencial dentro y fuera de la esfera y posteriormente mediante las condiciones de contorno llegar a la solución del sistema completo. Posteriormente, utilizando la continuidad de las componentes tangenciales del campo eléctrico se llega a la solución particular del sistema en cuestión. Procediendo como ha sido descrito se tiene

$$\begin{aligned} \Phi_{in}(r, \theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos(\theta)) \\ \Phi_{out}(r, \theta) &= \sum_{l=0}^{\infty} \left[B_l r^l + \frac{C_l}{r^{l+1}} \right] P_l(\cos(\theta)) \end{aligned} \quad (2.5)$$

para las regiones dentro y fuera de la esfera. Dado que el potencial en el interior debe ser finito no se considera el factor de $r^{-(l+1)}$ como una solución física, lo que lleva automáticamente a que el coeficiente de este término sea nulo. Asimismo, se tiene por la condición de que $\Phi_{out} \rightarrow -E_0 r \cos(\theta)$ si $r \rightarrow \infty$, esto claramente lleva a $B_1 = -E_0$ y $B_l = 0$ si $l \neq 1$. Asimismo, se tiene que dada la

continuidad de la componente tangencial del campo eléctrico en la interfase (ecuación 2.6a) [7]

$$\hat{\mathbf{n}}_{out} \times [\mathbf{E}_{in} - \mathbf{E}_{out}] = 0 \quad (2.6a)$$

$$\hat{\mathbf{n}}_{out} \cdot [\mathbf{E}_{in} - \mathbf{E}_{out}] = \frac{\sigma_{ext}}{\epsilon} \quad (2.6b)$$

o lo que es igual $\mathbf{E}_{in}^{\parallel} - \mathbf{E}_{out}^{\parallel} = 0$. Así, dado que $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, la ecuación 2.6a puede escribirse como

$$\left[-\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \right]_{r=a} - \left[-\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \right]_{r=a} = 0. \quad (2.7)$$

De forma similar se tiene por la discontinuidad de la componente normal del desplazamiento eléctrico (ecuación 2.6b, dado que ésta es equivalente a $\mathbf{D}_{in}^{\perp} - \mathbf{D}_{out}^{\perp} = \sigma_{ext}$), y, debido a que no hay densidad de carga superficial en la superficie de una esfera conductora uniformemente cargada [6] se llega a que dicha componente perpendicular (del desplazamiento eléctrico) es continua para este sistema en particular (puesto que $\sigma_{ext} = 0$). Esta condición de contorno puede escribirse en términos del potencial eléctrico como la diferencia de las “derivadas normales”² del potencial evaluadas en la interfase entre ambos medios, es decir, la diferencia de las derivadas parciales del potencial con respecto a la coordenada radial evaluadas en la superficie de la esfera, en símbolos

$$-\epsilon\epsilon_0 \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} + \epsilon_m \epsilon_0 \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a} = 0. \quad (2.8)$$

Aplicando estas condiciones de contorno se llega a $A_l = C_l = 0$ si $l \neq 1$, los únicos coeficientes que contribuyen a la solución son A_1 y C_1 , lo que lleva a las expresiones [13]

$$\Phi_{in} = -\frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 r \cos(\theta) \quad (2.9a)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos(\theta)}{r^2} \quad (2.9b)$$

Es interesante el notar que la solución para el potencial fuera de la esfera en la ecuación 2.9b representa físicamente la superposición del campo externo y una contribución debida a un dipolo puntual situado en el centro de la esfera. Así, esta expresión puede ser reescrita en términos del momento dipolar como

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos(\theta) + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\epsilon_0\epsilon_m r^3} \quad (2.10a)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_m a^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (2.10b)$$

²Es decir, la razón de cambio en la dirección perpendicular a la superficie [6].

2. TEORÍA DE PLASMONES SUPERFICIALES: FUNDAMENTOS

de esta forma es evidente el cómo el campo aplicado induce un momento dipolar dentro de la nanopartícula cuya magnitud es proporcional a $|\mathbf{E}_0|$. Introduciendo la polarizabilidad α definida a través de la expresión $\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$ se llega a la expresión

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (2.11)$$

La expresión anterior (ecuación 2.11) constituye un resultado central para el tratamiento posterior en este trabajo, la polarizabilidad compleja de una esfera con dimensiones por debajo de la longitud de onda de la luz incidente en la aproximación cuasiestática. Es evidente que la polarizabilidad antes mencionada mantiene una resonancia cuando $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ sea un mínimo. Para el caso donde $\text{Im}[\varepsilon]$ es suficientemente pequeño o varía lentamente alrededor de la frecuencia de resonancia, se obtiene como condición resonante

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (2.12)$$

Esta relación es conocida como condición de **Fröhlich** y el modo asociado a ésta se conoce como *dipolo superficial plasmónico* de la nanopartícula metálica. Para el caso particular de una esfera consistente de un metal de Drude (ecuación 1.15) en presencia de aire se satisface el criterio de Fröhlich a $\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$ tal como se había presentado anteriormente para el modelo de la *gelatina*.

La condición $\text{Im}[\varepsilon(\omega)] \neq 0$ restringe la magnitud de α en resonancia limitada por la imposibilidad de anular completamente el denominador en la expresión (2.11).

La distribución de campo eléctrico $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$ se obtiene a partir de las expresiones de los potenciales en (2.9) como

$$\mathbf{E}_{\text{in}} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (2.13a)$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \mathbf{E}_0 + \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \frac{1}{r^3} \quad (2.13b)$$

Como es esperado, la resonancia en α también implica un incremento resonante de los campos dipolares externo e interno.

Desde el punto de vista de la óptica resulta de mayor interés el notar que otra consecuencia de la polarización resonantemente mejorada α es un sobresaliente aumento en la eficiencia con que una nanopartícula metálica absorbe o dispersa luz, para ello pueden analizarse las expresiones de las secciones transversales de dispersión y absorción de ésta [14]

$$C_{\text{sca}} = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad (2.14a)$$

$$C_{\text{abs}} = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right] \quad (2.14b)$$

donde k corresponde al *momentum* de la onda incidente, es decir $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.

Para una partícula pequeña con $a \ll \lambda$, la eficiencia de la absorción escala con un factor de a^3 , ésta es dominante respecto a la eficiencia de dispersión que es proporcional a a^6 . Las ecuaciones (2.14) también muestran el cómo para nanopartículas metálicas tanto la absorción como la dispersión (y por ende la extinción) son resonantemente aumentadas por la resonancia plasmónica de la partícula, es decir, cuando se satisface la condición de Fröhlich (2.12).

2.3. Resonancias superficiales de red

En arreglos de nanopartículas son esperados corrimientos en las frecuencias de resonancia debido a la interacción electromagnética entre los modos localizados de cada partícula, así como la excitación de modos colectivos característicos de la red. Para partículas suficientemente pequeñas estas interacciones son esencialmente de naturaleza dipolar y en consecuencia la red puede ser tratada como formada como un arreglo de dipolos interactuantes [2, 12].

Las nanopartículas metálicas colocadas según un patrón ordenado sobre un sustrato puede experimentar dos mecanismos de acoplamiento: por *campo cercano* y por *campo lejano*, según la distancia relativa a la que se encuentran las nanopartículas. El primer tipo se da cuando $d \ll \lambda$, mientras que el segundo se presenta cuando $d > \lambda$, donde d representa la distancia desde el centro de la nanopartícula al punto de interés en el espacio. El acoplamiento por campo cercano es importante y si ha explotado enormemente en el diseño de metamateriales como pueden ser las metalentes, o para demostrar principio físicos intrigantes como el efecto Rashba fotónico, fases geométricas o el equivalente del efecto espín-orbita. En estos casos el campo se induce de partícula en partícula sin cambiar fase, es decir no hay retraso entre el campo emitido por una partícula y el campo inducido en las partículas cercanas, y la eficiencia de acoplamiento decae rápidamente con la distancia. Por otro lado, el acoplamiento de campo lejano es importante a distancias grandes. En este caso tenemos que considerar al dipolo como un dipolo radiante, esto es, una fuente de ondas electromagnéticas que se propagan en el espacio e iluminan las partículas a varias decenas de lambdas de distancia. Este mecanismo prevé que pueda haber una diferencia de fase entre el campo que excita cada partícula. Cuando las partículas están ordenadas existe una condición particular de radiación que corresponde a la difracción de la luz incidente en el arreglo.

Dado que el presente trabajo considera arreglos de nanopartículas en una red bidimensional se puede dar un tratamiento a este tipo de sistemas mediante el formalismo empleado en cristalografía. Así, cuando el parámetro de red en un arreglo ordenado de partículas con simetría arbitraria es comparable con la longitud de onda λ de la luz incidente, es posible que el campo dispersado por dicho arreglo se superponga (en fase) con la luz incidente. Esto es equivalente a decir que el campo incidente y el inducido en cada partícula de la red están en fase (por algún ángulo de incidencia y frecuencia). Se puede mostrar que esta condición es equivalente a la generación de un *orden de difracción* que matemáticamente corresponde a la **Ley de Bragg** y se expresa como conservación del momento en el plano:

$$\mathbf{k}_{out}^{\parallel} = \mathbf{k}_{in}^{\parallel} + \mathbf{G}_{\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2} \quad (2.15)$$

donde $\mathbf{k}_{out}^{\parallel}$ ($\mathbf{k}_{in}^{\parallel}$) es la componente en el plano del vector de onda dispersado (incidente),

y \mathbf{G}_{m_1, m_2} es un vector de la red recíproca. En esta ecuación es evidente que nos estamos restringiendo a los órdenes de difracción (m_1, m_2) que se propagan en el plano de la red. Más detalles se encuentran en el capítulo subsecuente.

Estos órdenes de difracción corresponden a la propagación eficiente de luz con una cierta frecuencia y vector de onda en el sistema y se conocen también como Anomalías de Rayleigh. En varios contextos se le denomina también como modos fotónicos. Si las nanopartículas metálicas son diseñadas de tal forma que mantienen un LSP a una frecuencia cercana a la del modo fotónico, se puede llevar a cabo un acoplamiento fuerte entre los dos modos, lo que constituye las resonancias (plasmónicas) superficiales de red (*Surface Lattice Resonances, SLR*). Estos son modos ópticos híbridos fotónico-plasmónicos. Esta idea esta esquematizada en Fig. 2.2.

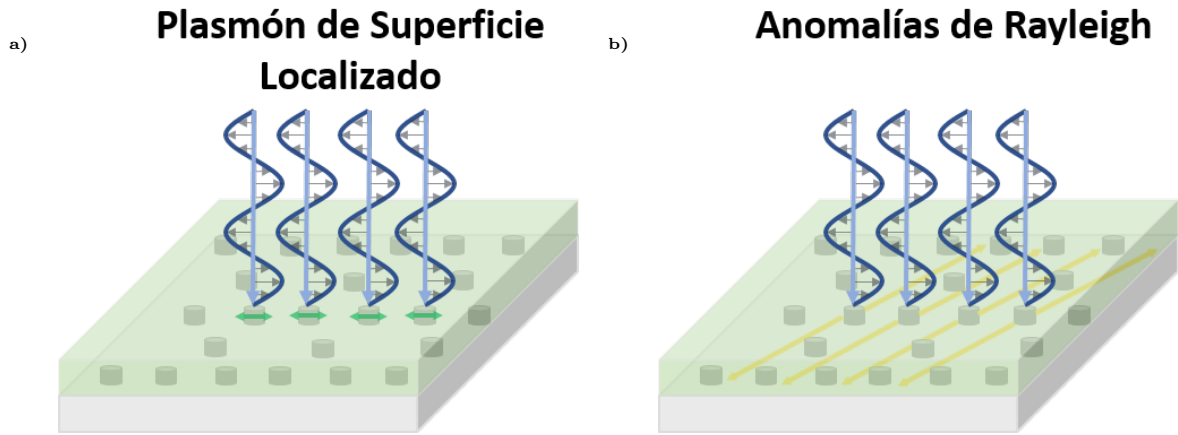


Fig. 2.2: 2.2a) Esquema de la excitación de LSP por iluminación directa. La figura muestra una onda electromagnética incidente en la red y los modos localizados en la superficie de las nanopartículas metálicas (flechas verdes bidireccionales). 2.2b) Al tener un arreglo ordenado de nanopartículas con un parámetro de red comparable con la longitud de onda incidente se excitan modos de difracción (fotónicos) en el plano de la nanoestructura. Al acoplamiento entre los modos plasmónicos (LSP) y fotónicos (anomalías de Rayleigh) da lugar a resonancias superficiales (plasmónicas) de red (SLR).

Siendo los modos fotónicos deslocalizados y débilmente penetrantes en el metal, su factor de calidad en términos de resonancia es alto. Por esta razón las anomalías de Rayleigh se presentan en el plano de dispersión como resonancias muy estrechas y definidas, como veremos en el capítulo 4. Por otro lado, los modos plasmónicos, por su naturaleza, exhiben una penetración considerable del campo en el metal, lo que se traduce en fuertes pérdidas óhmicas y por lo tanto resonancias de baja calidad con ancho de línea muy grande.

Explotando la dependencia de los LSP en la forma, tamaño, material y ambiente dieléctrico de las nanopartículas, es posible diseñar la desintonía en frecuencia entre los modos fotónicos y plasmónicos a un cierto ángulo de incidencia y con ello definir el ancho de línea de las SLRs. Cuando la SLR es predominantemente fotónica, este posee un ancho de línea mas estrecho con respecto a la respuesta de la partícula individual [1], lo que evidentemente representa un aumento en el factor de calidad de ésta.

Como los modos de difracción se extienden sobre un gran número de nanopartículas de la red (campos débilmente confinados), la intensidad del campo eléctrico de la SLR también se extiende por varias celdas unitarias, lo que se traduce en un aumento significativo del numero de nanopartículas acopladas simultáneamente [1, 2]. La combinación de anchos de líneas estrechas y extensión espacial de las SLR confiere al cristal plasmónico las características necesarias y

2.3 Resonancias superficiales de red

suficientes para ser considerado como una cavidad óptica (abierta).

Arreglos periódicos de nanopartículas metálicas: cristales plasmónicos

En el capítulo 2 se mostró cómo bajo ciertas condiciones una partícula metálica de dimensiones nanométricas es capaz de mantener resonancias plasmónicas de superficie cuando se encuentra en presencia de un campo electromagnético. Asimismo, se mencionó el hecho de que arreglos periódicos de éstas pueden dar origen a nuevos modos colectivos que surgen del acoplamiento radiativo de LSPs inducido por órdenes de difracción. Estos ordenes fueron observados primeramente por Wood y sucesivamente descritos por Rayleigh [3] y por esto se denominaron **anomalías de Rayleigh** (véase figura 2.2b). Estas anomalías surgen únicamente debido al arreglo periódico, es decir, están directamente relacionadas con la disposición espacial de las nanopartículas que conforman la red periódica. Dicho de otra forma, éstos son causados por la invariancia traslacional de los elementos que conforman el arreglo, lo que corresponde a la definición de *crystal*. En este caso, el tratamiento que se da para estudiar a estos modos fotónicos es inspirado al empleado para describir arreglos de átomos en cristales bidimensionales.

El análisis de la respuesta óptica de los cristales plasmónicos se realiza de forma natural en el plano de dispersión conformado por los ejes energía y momento (o equivalentemente longitud de onda y ángulo de incidencia). En este plano, cuando las curvas de dispersión asociadas a las resonancias plasmónicas localizadas de superficie (LSP) y a los órdenes de difracción se cruzan pueden excitarse las resonancias superficiales de red (SLRs). Siendo estas últimas resultado del acoplamiento radiativo de un número de celdas unitarias muy grande, se consideran como una propiedad emergente colectiva de la red.

3.1. Difracción por estructuras periódicas

Como se ha mencionado anteriormente las anomalías de Rayleigh dependen directamente de la simetría del arreglo periódico y de su parámetro de red. Si bien, en múltiples trabajos reportados se ha demostrado que ninguna geometría en particular del arreglo presenta una ventaja en cuanto a la excitación de las SLR con respecto a otras [1], resulta interesante estudiar simetrías que ya han demostrado exhibir física interesante a otras escalas espaciales. El ejemplo más famoso

3. ARREGLOS PERIÓDICOS DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS: CRISTALES PLASMÓNICOS

es probablemente el grafeno, un cristal atómico bidimensional con simetría *honeycomb* conocido por sus inusuales propiedades electrónicas emergentes de las degeneraciones en los puntos K de alta simetría de su estructura de bandas. Inspirados por esto, resulta de interés el fabricar arreglos de nanopartículas metálicas y reemplazar la estructura de banda electrónica por una **estructura de bandas fotónicas** [12]. Por estas razones, la simetría elegida para la fabricación y estudio del cristal plasmónico presentado en este trabajo ha sido *honeycomb*.

Este tipo de red puede ser descrita por dos parejas de vectores (como se expone en [10]), los vectores primitivos de la base

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_1 &= a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right) \\ \mathbf{a}_2 &= a \left(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2} \right)\end{aligned}\tag{3.1}$$

y los vectores de traslación

$$\begin{aligned}\mathbf{d}_1 &= a(0, 0) \\ \mathbf{d}_2 &= a \left(0, \frac{1}{\sqrt{3}} \right)\end{aligned}\tag{3.2}$$

donde el coeficiente a corresponde al parámetro de red. Éstos vectores permiten construir la red cristalina mostrada en la figura 3.1, donde la distancia interpartícula (en la celda unitaria) es $a\frac{1}{\sqrt{3}}$.

A partir de los vectores de la base en el espacio real es posible el calcular sus homólogos en el espacio recíproco y con éstos construir la red recíproca, misma que es descrita por los vectores

$$\begin{aligned}\mathbf{G}_1 &= \frac{2\pi}{a} \left(\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right) \\ \mathbf{G}_2 &= \frac{2\pi}{a} \left(-\frac{1}{\sqrt{3}}, 1 \right)\end{aligned}\tag{3.3}$$

Es importante el notar que la simetría de la red se mantiene entre el espacio real y el espacio recíproco puesto que por construcción se han realizado transformaciones continuas como rotaciones y escalamientos.

Así, con los vectores de la red recíproca puede realizarse un análisis de los modos de difracción

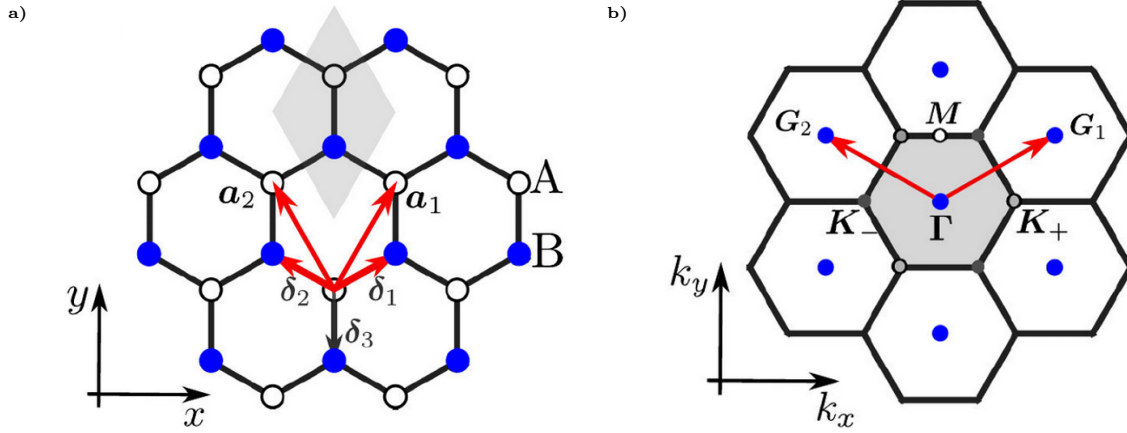


Fig. 3.1: 3.1a) Representación de la red con simetría triangular (*honeycomb*) en el espacio real. Las zonas sombreadas corresponde a la celda primitiva unitaria. 3.1b) Representación de la red con simetría triangular (*honeycomb*) en el espacio recíproco. A los bordes de la zona sombreada se resaltan los puntos de alta simetría. Las flechas rojas describen los vectores de la red real y recíproca. Las trayectorias de alta simetría Γ -K y Γ -M corresponden a $\varphi = 0$ y $\varphi = \frac{\pi}{2}$ respectivamente. Los diagramas 3.1a) y 3.1b) fueron extraídos de la referencia [15].

asociados a la red cristalina. Para ello, considérese la situación mostrada en la figura 3.3 y además considérese el caso de esparcimiento elástico, donde la conservación de energía y momento (en el plano de las nanopartículas) imponen las condiciones

$$|\mathbf{k}_{in}^{\parallel}| = |\mathbf{k}_{out}^{\parallel}| \quad (3.4a)$$

$$\mathbf{G}_{\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2} = \mathbf{k}_{in}^{\parallel} - \mathbf{k}_{out}^{\parallel} \quad (3.4b)$$

donde los subíndices *in* y *out* denotan el vector de onda (momento) incidente y dispersado (paralelos al plano del arreglo de nanopartículas) respectivamente. Asimismo, $\mathbf{G}_{\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2}$ es un vector del espacio recíproco y los índices m_1 y m_2 corresponden a los órdenes de difracción. A la expresión 3.4b se le conoce como **condición de difracción de Laue** [9-11]. Esta última es equivalente a la Ley de Bragg, lo que permite relacionar el patrón de difracción con el estudio del espacio recíproco; además, a partir de ésta puede encontrarse una expresión analítica que modele la forma y ubicación de las anomalías de Rayleigh en el plano de dispersión. Con las expresiones presentadas en (3.4) y asumiendo que el parámetros de red del cristal plasmónico es comparable con la longitud de onda incidente pueden propagarse modos fotónicos (de difracción) que pueden acoplarse a los modos plasmónicos de los LSP. Por conservación de momento en el plano de la red se satisface la ecuación (2.15), es decir, la condición de difracción de Laue. De lo anterior, considerando ahora la expresión (3.4a) y la definición de los vectores de la base en el espacio recíproco para el arreglo con simetría triangular (*honeycomb*) llegamos a la siguiente expresión

$$\left| \frac{2\pi}{\lambda} n_{eff} \right| = \left| \frac{2\pi}{\lambda} n_0 \sin(\theta) \left[\cos(\varphi) \hat{\mathbf{k}}_x + \sin(\varphi) \hat{\mathbf{k}}_y \right] + \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} (m_1 - m_2) \hat{\mathbf{k}}_x + \frac{2\pi}{a} (m_1 + m_2) \hat{\mathbf{k}}_y \right|. \quad (3.5)$$

n_{eff} corresponde al índice de refracción efectivo del medio dieléctrico circundante a las nanopartículas. Éste es un parámetro de ajuste al experimento y tiene un valor promedio entre los índices de refracción reales del sustrato, del metal y del polímero que cubre la nanoestructura. n_0 corresponde al índice de refracción del medio desde el que está incidiendo el haz, en nuestro caso aire. θ corresponde al ángulo de elevación, φ al ángulo azimutal y a es el parámetro de red. La ecuación (3.5) corresponde a una forma implícita de la relación de dispersión. Nótese que el vector $\mathbf{k}_{in}^{\parallel}$ se construye fácilmente como la proyección de un vector (parametrizado en coordenadas esféricas) en el plano del arreglo. En la figura 3.2 se muestra el cálculo de las **Anomalías de Rayleigh** para una red *honeycomb* con parámetro de red de $a = 200\sqrt{3}$ nm y un índice de refracción efectivo del medio dieléctrico $n_{eff} = 1.49$. En 3.2a) se muestra el resultado a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M, mientras que en 3.2b) es el caso de Γ -K. Los números entre paréntesis corresponden a los índices del orden de difracción según la notación en la ecuación (3.4b). Los pares que contienen 0 indican los órdenes de difracción que se propagan en el plano de incidencia, mientras los que no contienen 0 se propagan fuera de él. Por razones de simetría, a incidencia normal todos los órdenes de difracción son degenerados, ya que energicamente son equivalentes. También es claro que al tener un cristal con simetría de traslación debe de existir una simetría de inversión alrededor del eje la longitud de onda. La dispersión de las Anomalías de Rayleigh es la responsable de la dependencia en ángulo y longitud de onda observada para los modos colectivo de red (SLR) y es una herramienta poderosa predicativa para diseñar su dispersión.

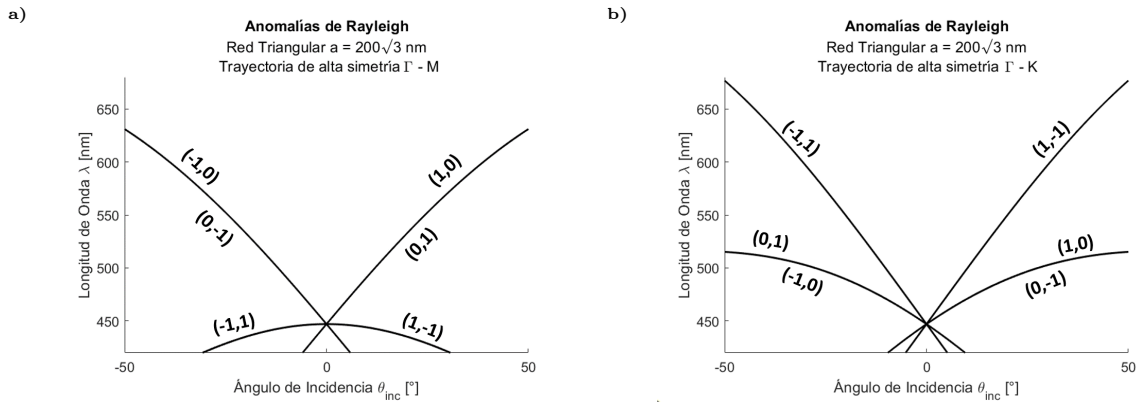


Fig. 3.2: 3.2a) Anomalías de Rayleigh para un arreglo con simetría *honeycomb*, con parámetro de red de $a = 200\sqrt{3}$ nm y un índice de refracción efectivo del medio dieléctrico $n_{eff} = 1.49$ a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M. Se muestran los órdenes de difracción que aparecen para el rango espectral y angular de las mediciones realizadas. 3.2b) Anomalías de Rayleigh para un arreglo con simetría *honeycomb*, con parámetro de red de $a = 200\sqrt{3}$ nm y un índice de refracción efectivo del medio dieléctrico $n_{eff} = 1.49$ a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -K. Se muestran los órdenes de difracción que aparecen para el rango espectral y angular de las mediciones realizadas.

Como se ha dicho anteriormente, la excitación simultánea en la misma estructura de

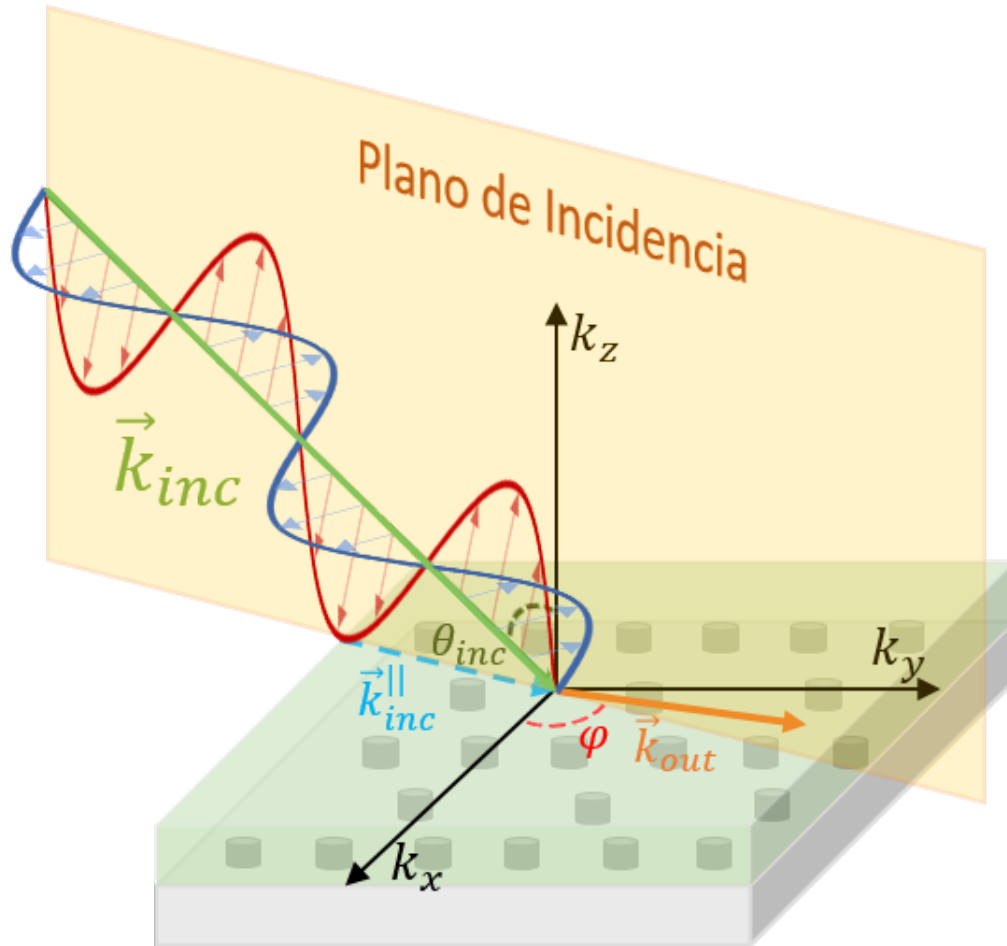


Fig. 3.3: Esquema de la excitación de modos de difracción en el plano del cristal plasmónico por la incidencia oblicua de una onda electromagnética plana. Los órdenes de difracción originados muestran una fuerte dependencia con el ángulo de incidencia (ángulo de elevación θ_{inc}), y, además, la dirección de propagación de éste en general posee una dependencia del ángulo en el plano de la nanoestructura (ángulo azimutal φ).

distintos modos ópticos, plasmónicos y fotónicos, permite la excitación de nuevos modos híbridos con carácter colectivo capaces de confinar y aumentar la intensidad del campo electromagnético en la proximidad de las nanopartículas. Al colocar emisores cuánticos en el campo cercano del cristal, éstos experimentan cambios drásticos en sus propiedades ópticas. En particular adquieren una direccionalidad de emisión, un incremento de la intensidad emitida a ciertas longitudes de onda, una polarización y un cambio en la tasa de decaimiento (**Efecto Purcell**). En este sentido la literatura se refiere a estos cristales como cavidades ópticas abiertas.

Fabricación de cristales plasmónicos

El desarrollo de la microelectrónica y asimismo de las técnicas de fabricación asociadas a ésta como *Electron Beam Lithography* (EBL), han permitido en años recientes un enorme progreso en el control de la interacción de la luz con nanopartículas metálicas o con películas metálicas delgadas nanoestructuradas, así como con las excitaciones elementales conocidas como plasmones-polaritones, mismas que constituyen el eje central del campo de la plasmónica.

Demostrado primero electrones y posteriormente para fotones en cristales fotónicos y ahora para plasmones polaritones, el factor clave es la nanoestructurización. Así, dado que la nanoestructurización es la clave, actualmente existen dos acercamientos principales para lograr ésta, que son el físico y el químico (y la combinación de ambos).

Para confinamiento fotónico la primera técnica de estructuración propuesta fue *rugosificación*. Trabajos iniciales fueron impulsados por espectroscopía de Raman amplificada, reportado hacia 1974 en electrodos electromecánicamente rugosificados [16]. Tan pronto como se atribuyó el efecto a la superficie [17] comenzó una revolución y la dedicación de numerosos esfuerzos al desarrollo de técnicas que permitieran desarrollar o explotar la ingeniería de superficies, uno de los primeros esfuerzos propuestos para este propósito consistió en litografía de nanoesferas (*Nanosphere Lithography*) en 1995 [18] y más tarde, la técnica de litografía por haz de electrones (EBL) [19]. Si bien EBL permite un control total de la forma, el tamaño y la distribución de las nanoestructuras metálicas, la litografía de nanoesferas presenta la ventaja de ser compatible a gran escala, rentable y fácil de implementar, aspectos definitivamente importantes en el campo de la detección (*sensing*).

4.1. Sustratos

Para la realización de las muestras lo primero que hay que considerar es la elección del sustrato, es decir, el material que fungirá de soporte o matriz para nuestra estructura. En este caso, la nanoestructura consiste en un arreglo ordenado de nanopartículas metálicas, que, para exhibir las resonancias (plasmónicas) superficiales de red expuestas en los capítulos anteriores se requiere que dicho sustrato posea características físicas particulares. Una de ellas referente a

sus propiedades eléctricas, es imperativo que se emplee como sustrato a un material dieléctrico¹, asimismo, dado que por las condiciones experimentales las SLR son observables en reflexión, transmisión y en extinción [1-3] dicho sustrato debe de ser transparente en el visible (puesto que éste es el rango espectral de interés). Una elección usual de sustrato que reúne estas características y además resulta muy asequible consiste en vidrio. Este material ni siquiera es necesario el comprarlo específicamente para el experimento en cuestión dado que es ampliamente usado para microscopía, como es el caso de los portaobjetos y cubreobjetos, ambos candidatos ideales para realizar mediciones en reflexión como en transmisión, reflexión y extinción, respectivamente.

Implícitamente en la línea anterior se ha mencionado un factor clave en el diseño experimental: el grosor del sustrato es relevante para la medición que se desee realizar. Otros sustratos que son ampliamente utilizados para este tipo de aplicaciones lo constituyen los óxidos de aluminio α -Al₂O₃ tales como zafiro, rubí y óxidos de aluminio policristalino, asimismo, óxidos de silicio como el cuarzo [20].

Para la utilización de los sustratos es necesario que éstos atraviesen un proceso de limpieza que garantice la adhesión de las nanopartículas en grandes áreas (desde cientos de micras cuadradas hasta milímetros cuadrados) con la menor cantidad de defectos posible, así, la limpieza del sustrato constituye la primera etapa en el proceso de fabricación nanolitográfica.

4.1.1. Preparación de sustratos

El tamaño de muestra típico empleado para este método suele ser de cuadrados de 1 cm². Debido a las capacidades del equipo de *EBL* es posible proceder de dos formas, la primera de ellas consiste en realizar una a una cada muestra sobre trozos de vidrio individuales de 1 cm², es decir, el haz incide y mapea sobre cada trozo de sustrato la nanoestructura a fabricar, o bien, también es posible realizar una serie de muestras sobre una única oblea y posteriormente cortarla. Cada uno de estos acercamientos ofrece ventajas y desventajas, por ejemplo, el realizar todas las muestras (irradiar todos los campos o *writefields*) en un mismo trozo de sustrato (como una oblea de silicio de 6 pulgadas típicamente empleada para fabricar circuitos integrados) reduce significativamente el tiempo de producción, sin embargo, el seccionar dicho sustrato aumenta la posibilidad de dañar significativamente las muestras realizadas. Dada la forma de los sustratos (portaobjetos) y el método de elaboración se procedió a realizar las muestras de de la primera forma descrita, es decir, se seccionaron portaobjetos en trozos de aproximadamente 1 cm².

El procedimiento de corte del vidrio es muy sencillo, éste se marca con un rotulador indeleble en cuadrados de aproximadamente 1 cm de lado sobre el portaobjetos, es decir, se dibuja una rejilla; posteriormente, sobre las marcas realizadas se raya el vidrio con una punta de tungsteno especial para cortar y rotular vidrio. En este punto es importante que el rayón se realice en un único movimiento, de lo contrario el corte no se realiza uniformemente y la fractura del sustrato resulta muy irregular. Existen otros métodos de corte para este tipo de sustratos, es posible utilizar un disco de corte de bajas revoluciones o utilizar un cortador láser. Estos últimos métodos requieren

¹Siempre y cuando la estructura a fabricar consista en arreglos de nanopartículas metálicas, dado que las característica necesarias para exhibir las SLR son esencialmente dos, contar con una estructura periódica y que haya una interfaz metal dieléctrico entre los elementos de la red periódica y el medio de soporte para éstos. En este caso claramente pueden excitarse las SLR para un arreglo periódico de huecos en una película metálica, puede verse esto como una consecuencia directa del principio de Babinet[1]

4.1 Sustratos

tiempos considerablemente más largos para su realización.

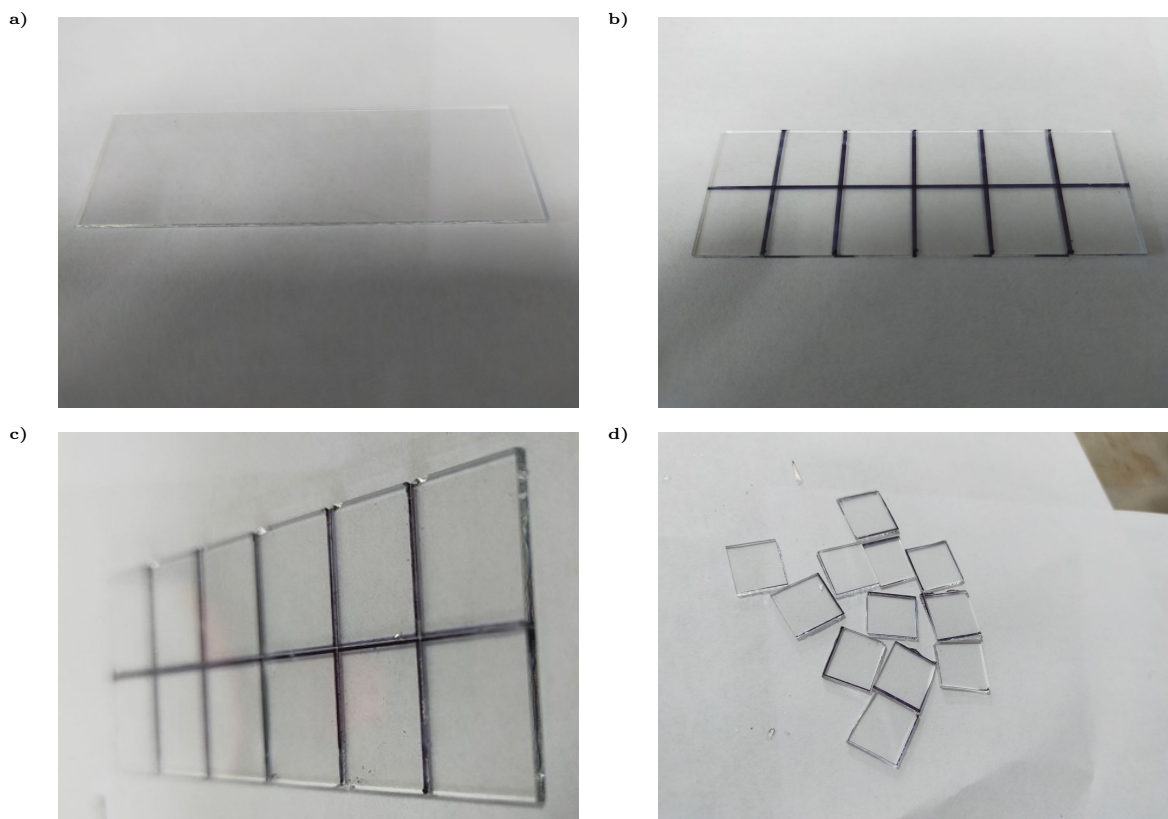


Fig. 4.1: 4.1a) Muestra del proceso de corte de los sustratos, se parte de una oblea (portaobjetos) de vidrio comercial, éste tiene dimensiones de aproximadamente 7.6 cm \times 2.6 cm, por lo cual se puede obtener hasta 12 muestras por oblea. 4.1b) Los trazos de corte en el sustrato son marcados con un rotulador indeleble lo suficientemente fino como para garantizar una homogeneidad en el tamaño de las muestras. 4.1c) Una vez marcada la oblea se realiza un rayado con una punta de tungsteno o con un cortador de vidrio sobre las marcas realizadas, en esta parte del proceso es importante que el rayado quede realizado en un sólo movimiento, de lo contrario la fractura del vidrio llevará a muestras irregulares y difícilmente el total de las éstas serán aptas para fabricar películas poliméricas, puesto que las irregularidades pueden inducir inhomogeneidades en el espesor medio [21, 22] de las películas. 4.1d) Finalmente, aplicando presión se cortan las muestras a partir de la oblea.

Una vez cortadas las muestras individuales se desea que la superficie de éstas sea lo más uniforme posible y que esté libre de cualquier tipo de contaminante, para este propósito se procedió de forma siguiente. Todas estas muestras fueron colocadas en un vaso de precipitados y sumergidas en acetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) por 15 minutos, y, a su vez se utilizó ultrasonido para favorecer la remoción de contaminantes sólidos, no obstante, algo a tener en cuenta es el hecho de que si no se realiza de forma adecuada este proceso es posible que los sustratos sufran de micro-fracturas debido al rozamiento entre superficies durante esta etapa. Si se carece de un soporte especial para colocar las muestras en esta etapa dentro del vaso de forma que se evite la fricción entre superficies, en cuyo caso es preciso el colocar siempre la misma cara del sustrato en contacto con el fondo del vaso de precipitados y así evitar lo más posible tener fallas o errores inducidos en la red de nanopartículas por pérdida de la adherencia debido a estos daños.

Posteriormente al lavado con acetona se colocan los sustratos en otro vaso de precipitados y se repite el proceso pero empleando isopropanol (*IPA*, como acrónimo en inglés) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) en sustitución de la acetona. La acetona es un solvente bastante universal, es decir, puede aplicarse

sobre una amplia variedad de polímeros y disolverlos, sin embargo, ésta suele dejar residuos tras su evaporación en una superficie, evidentes a simple vista por un cambio en la opacidad de una superficie en contacto con esta sustancia. Para ello es que se emplea un isopropanol o en general un alcohol, la elección de éste dependerá de la aplicación puntual, en el caso particular de este trabajo etanol e isopropanol fueron empleados de forma intercambiable sin mostrar una clara ventaja entre uno u otro. La elección de isopropanol se debió a su mayor disponibilidad en el laboratorio. Finalmente los sustratos son colocados en otro vaso de precipitados y se repite el proceso anteriormente descrito, con la variante de que en esta ocasión se procede a emplear agua destilada (de forma similar a como ocurrió con el isopropanol, dependiendo de la situación se sustituye ésta por agua desionizada), manteniendo uso de ultrasonido con las mismas características por el mismo tiempo (15 minutos).

Al finalizar el procedimiento anterior las muestras son secadas con nitrógeno seco y cuidadosamente colocadas en una placa de calentamiento por 10 minutos a 180°C, esta parte del proceso es relevante para promover la adhesión de material sobre el sustrato, dado que con este calentamiento se logra evaporar la mayor cantidad de líquido del mismo, lo que favorece la adhesión de material a la superficie; sin embargo, no es imperativo el realizar este procedimiento en una placa de calentamiento, es posible realizar esta etapa en un horno de convección. La variante anterior se ha utilizado también pero con parámetros distintos, en este caso los sustratos se colocan por 24 horas a una temperatura de 100°C, aunque el fabricante de las resinas reporta que una hora a 150°C proporciona resultados satisfactorios [23].

4.2. *Spin-coating*

La técnica de *spin-coating* es ampliamente usada para la fabricación de películas delgadas de distintos materiales [22, 24, 25], comúnmente empleada para producir recubrimientos de resina (polímeros) durante la producción de circuitos integrados y para otras aplicaciones, no obstante, en la actualidad se ha extendido su uso más allá de la fabricación de películas de polímeros como PMMA (polimetilmetacrilato) o PVA (alcohol polivinílico). Algunos autores han mostrado la implementación de esta técnica para fabricar películas de nanocristales de perovskitas de haluros [26] como una muestra de la versatilidad de esta técnica de fabricación.

4.2.1. Resinas

Para la fabricación de las muestras se optó por la utilización de PMMA como polímero, éste fue seleccionado con base a la naturaleza del experimento, en este caso la fabricación de un arreglo ordenado de nanopartículas metálicas. Para el experimento en cuestión conviene emplear una resina *positiva* [23], es decir, un polímero tal que al ser expuesto al haz de electrones modifica sus propiedades físicas y químicas, de forma que se vuelve más soluble² en ciertos solventes

²Esto debido a que el haz de electrones incidente produce escisiones en las cadenas poliméricas sobre las zonas irradiadas, es decir, las cadenas se vuelven mucho más cortas y resulta más sencillo al solvente penetrar estas zonas y disolver estas cadenas poliméricas más cortas.

4.2 Spin-coating

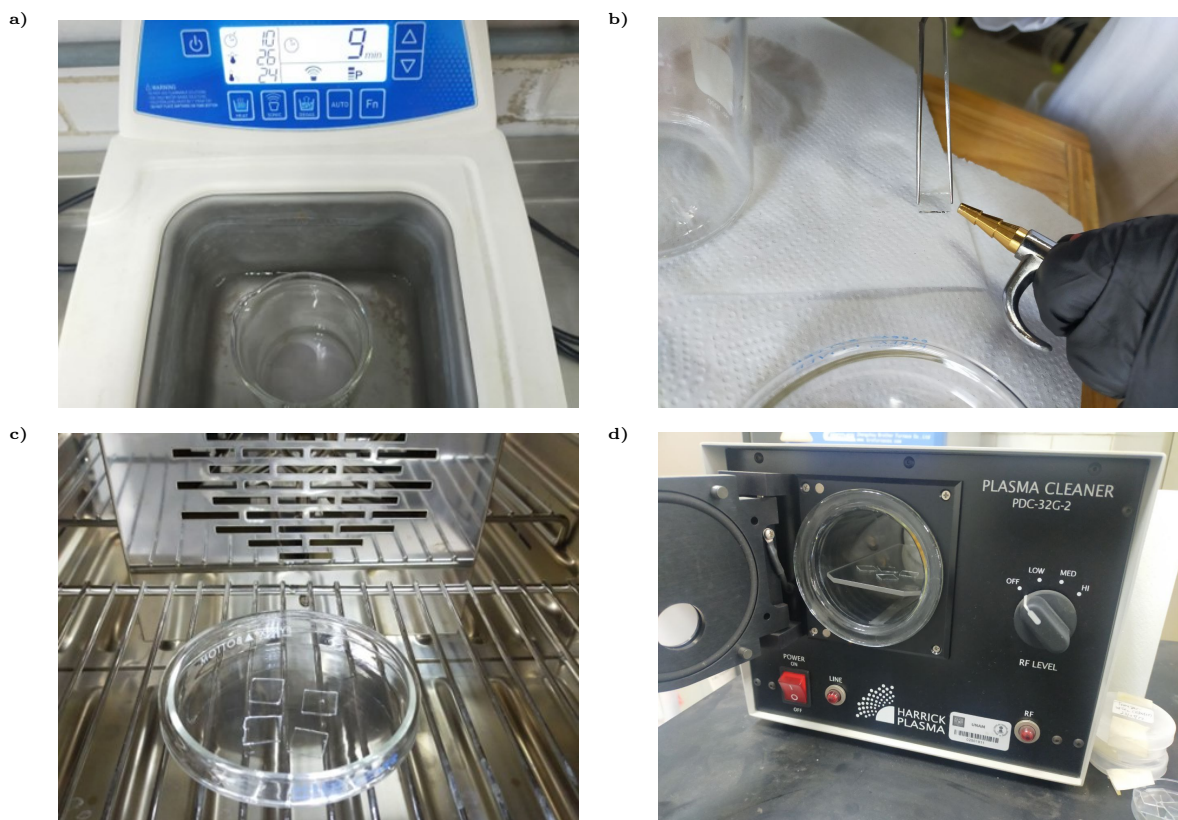


Fig. 4.2: 4.2a) Proceso de limpieza de los sustratos. Es necesario que la superficie de los sustratos sea lo más uniforme posible, esto es, lo más plana posible, a lo más una rugosidad intrínseca del material pero despreciable para efectos prácticos. Para lograr lo anterior es necesario el retirar todo contaminante en la superficie del sustrato. Los sustratos son sumergidos en distintos solventes orgánicos por algunos minutos, la remoción de contaminantes se ve optimizada por la utilización de ultrasonido. 4.2b) Posterior al proceso de limpieza con solventes los sustratos son secados con nitrógeno seco, esta parte del proceso de limpieza tiene como finalidad el evitar que la evaporación del solvente tenga lugar sobre la superficie del sustrato dejando residuos sólidos. 4.2c) Previo a la deposición de una película polimérica en los sustratos éstos deben de hacerse pasar por un proceso de secado que evapore la mayor cantidad de agua que contengan. Se presenta una de las alternativas que consiste en colocar las muestras con el proceso de limpieza (descrito líneas atrás) previamente realizado, dentro de un horno de convección, en donde permanecerán durante 24 horas a una temperatura de 100°C para eliminar la mayor cantidad de humedad en éstas. Cuanto menor sea la humedad en las muestras mejor será la adhesión del material que se desee depositar en éstas, por tal motivo el paso previo es crítico para la obtención de especímenes de una buena calidad. 4.2d) Como paso adicional en el proceso de limpieza, previo a depositar cualquier tipo de material en los sustratos se puede realizar un tratamiento con un limpiador de plasma, y así (en este caso) favorecer la adhesión de la película en el mismo. Este tratamiento se puede realizarse en general para funcionalizar la superficie y depositarle cualquier tipo de material, como películas metálicas, poliméricas, tintas, entre otras.

con respecto al mismo polímero cuando no es expuesto a dicha corriente eléctrica. Por otra parte, existen también resinas que muestran el efecto inverso, es decir, las áreas expuestas se vuelven menos solubles³ en determinados solventes con respecto a la misma resina cuando ésta no es expuesta a corriente eléctrica. A las resinas que muestran este mecanismo se les denomina negativas, un ejemplo de éstas es *CSAR-62* del fabricante **All-Resists**, este tipo de resina sería el ideal si el experimento que se deseara realizar consistiera en la deposición de nanopartículas de

³Para este caso el haz incidente produce un fenómeno de entrelazamiento y recombinación (*cross-linking*) entre las cadenas poliméricas, lo que aumenta su tamaño considerablemente, volviéndolas menos susceptibles a disolverse en presencia de solventes orgánicos específicos.

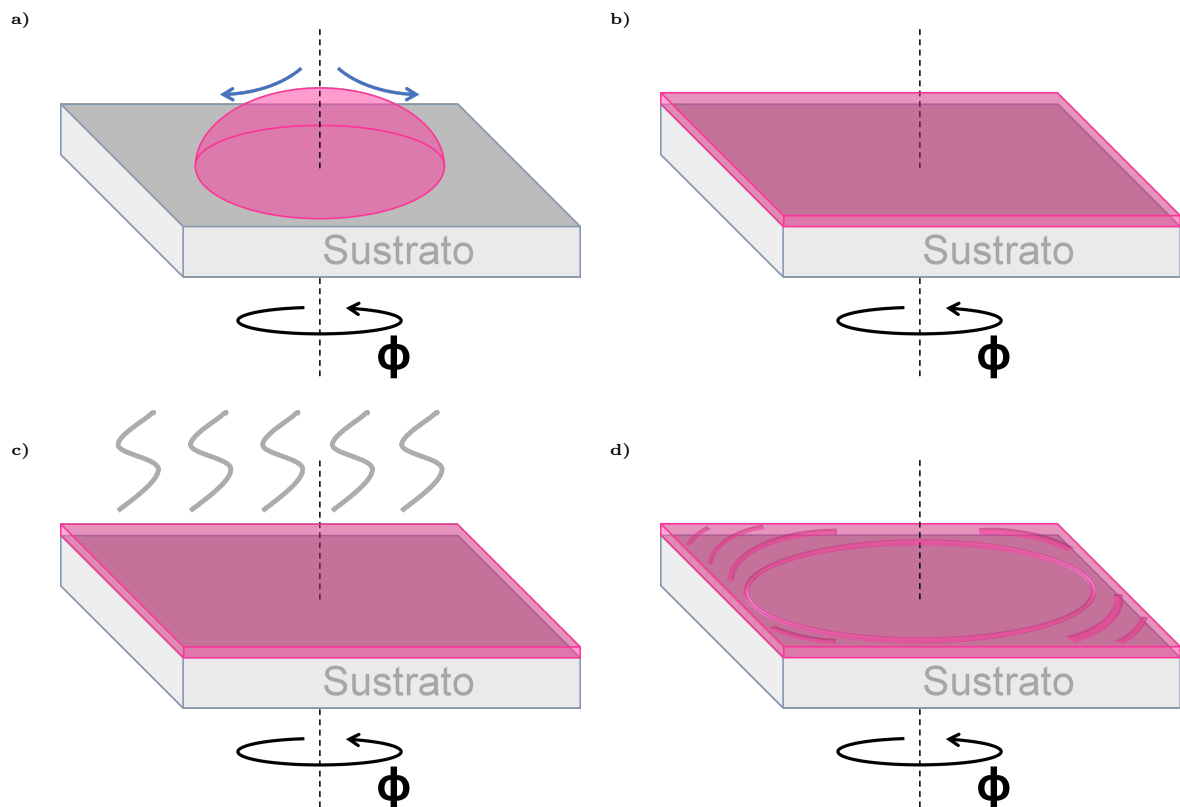


Fig. 4.3: 4.3a) Esquema del proceso de *spin-coating*. El sustrato es colocado en un *spin-coater* en donde es sujetado a una base giratoria mediante vacío. Una vez asegurado el sustrato a la base giratoria se procede a depositar el polímero lo más centrado posible (respecto del eje de giro) en la muestra con ayuda de una pipeta. Es de suma importancia el depositar la solución de forma cuidadosa para inhibir la formación de burbujas que terminen como defectos en la película. Asimismo, pueden surgir otro tipo de imperfecciones como *cometas* [21, 22], éstos consisten en trazos formados esencialmente por elementos sólidos suspendidos en la solución. Para suprimirlos se utilizan filtros de poro pequeño ($0.45 \mu\text{m}$ de PTFE para jeringa). Una vez vertida la solución y asegurándose de cubrir la totalidad del sustrato se hace girar a éste con parámetros de rapidez y aceleración angulares un tiempo determinado. Estos parámetros dependen de la viscosidad de la solución, tensión superficial y el espesor deseado de la película[21]. *A priori* se debe de caracterizar cada solución considerando el efecto de la temperatura y la humedad en el laboratorio. 4.3b) Una vez terminado el proceso de centrifugado la muestra se retira del *spin-coater*, en este punto la solución se ha distribuido uniformemente por la superficie del vidrio, en caso contrario la muestra no es ideal para continuar con el proceso de fabricación y se debe de desechar. 4.3c) No obstante, aún no se ha formado una capa de polímero como tal dado éste se encuentra diluido en solvente en una capa delgada. Para deshacerse del solvente es necesario el evaporarlo mediante la suministración de calor, el fabricante reporta un tratamiento térmico de 3 minutos a 120°C en una placa de calentamiento. De igual forma que en el tratamiento térmico empleado para evaporar la humedad en el sustrato es posible utilizar un horno de convección, en este caso 5 minutos a una temperatura de 100°C son suficientes. 4.3d) Este proceso de fabricación presenta una amplia gama de ventajas, sin embargo también existen desventajas. Las propiedades de la solución con que se elabora la película determinan en cierta medida parámetros como la uniformidad de la superficie. Es común que en este método de fabricación haya acumulación de material en los bordes o puntos más alejados del centro y, asimismo, en casos extremos aparecen huecos en el centro de rotación [21].

polímero en una matriz metálica, por ejemplo, o lo que es igual, realizar un arreglo periódico de huecos⁴ en una película metálica.

La resina empleada fue **AR-P 679.04** [23] del fabricante **All-Resists**, debido a esto no fue necesario el caracterizar la solución de PMMA puesto que de entrada el fabricante provee de

⁴Realmente se trata de nanopartículas dieléctricas embebidas en una película metálica.

toda la información relacionada al espesor y parámetros de giro (rapidez, aceleración y tiempo). Basado en las hojas de datos se optó como la combinación de parámetros idóneos, una rapidez de 3,000 rpm, una aceleración de 2,000 rpm/s y un tiempo de 60 segundos, al cabo de esto la muestra es colocada en la placa de calentamiento a 150°C por 3 minutos siguiendo el procedimiento de preparación de sustratos para *spin-coating* [23], este calentamiento se conoce como *horneado suave* (*soft-baking*) y es lo que evaporará el solvente de la solución, dejando una película únicamente de PMMA o el polímero empleado. Una de las características que son de vital importancia es la uniformidad en la topografía de la película, se busca que ésta sea lo más plana y uniforme posible, así, durante el proceso se garantiza una mayor uniformidad en los tamaños de nanopartícula y una reducción (y, en el mejor de los casos supresión) de aparición de defectos en la red.

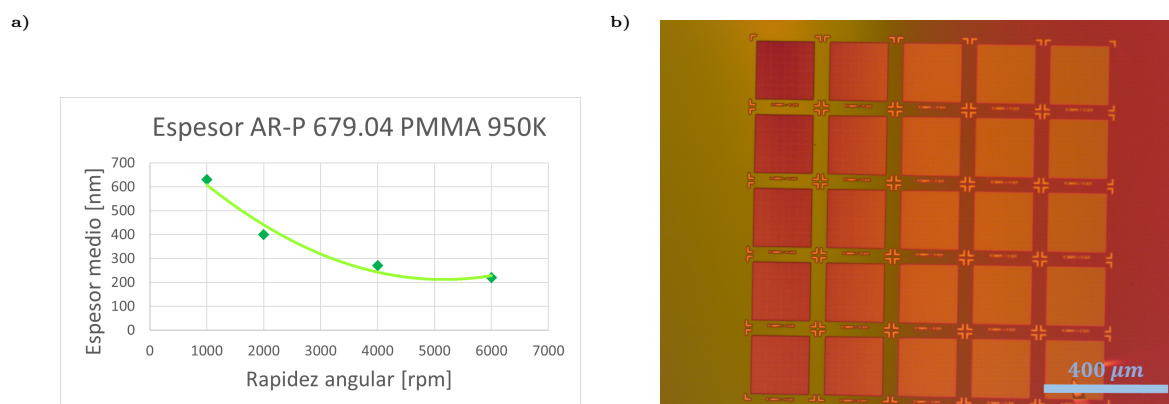


Fig. 4.4: 4.4a) Gráfica de espesor en función de la rapidez de giro para la resina empleada en la fabricación de las muestras aquí presentadas, los datos se obtuvieron del fabricante **All-Resists** [23]. Se trata de una resina positiva que consiste en una solución de PMMA con un peso molecular de 950,000 g/mol en lactato de etilo $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Esta resina fue empleada para realizar películas de aproximadamente 300 nm de espesor, empleando una rapidez de giro de 3,000 rpm y 2,000 rpm/s de aceleración durante 60 segundos. 4.4b) Imagen de una de las muestras realizadas en la que se aprecia un defecto en la parte inferior derecha, éste recibe el nombre de *cometa*, mismo que surge debido a sólidos suspendidos en la solución [21, 22], no obstante, dado que ésta es transparente y estos sólidos no son lo suficientemente grandes, dichas heterogeneidades en la película se vuelven apreciables una vez se realiza el revelado de la muestra. La escala mostrada en la imagen corresponde a las dimensiones reales de la muestra.

Experimentalmente se observó durante la realización de las películas que esta combinación de parámetros era lo suficientemente buena para la aplicación buscada, en este caso el tener una película de aproximadamente 350 nm para que en etapas posteriores del proceso de fabricación fuese más sencillo el realizar éstas. Se fijó la rapidez de giro en 3,000 rpm derivado de observaciones previas en las que este parámetro muestra una buena uniformidad en la película y una topografía prácticamente plana. Otro factor que contribuyó a la elección de esta resina es meramente logístico y fue debido a la disponibilidad del reactivo en el laboratorio, es decir, basado en el catálogo de resinas cualquier otra con características similares habría llevado a resultados similares.

4.2.2. Película protectora

El método de fabricación elegido implica la utilización de un equipo que en la etapa de preparación para la exposición de la resina se debe de alinear con respecto a los bordes de la muestra, asimismo un vértice (origen) y tres puntos sobre la superficie suficientemente separados entre sí [27]. Con lo anterior la plataforma móvil sobre la que se coloca la muestra está alineada de tal forma que la superficie de la película es ortogonal al haz incidente. Con lo anterior se

4. FABRICACIÓN DE CRISTALES PLASMÓNICOS

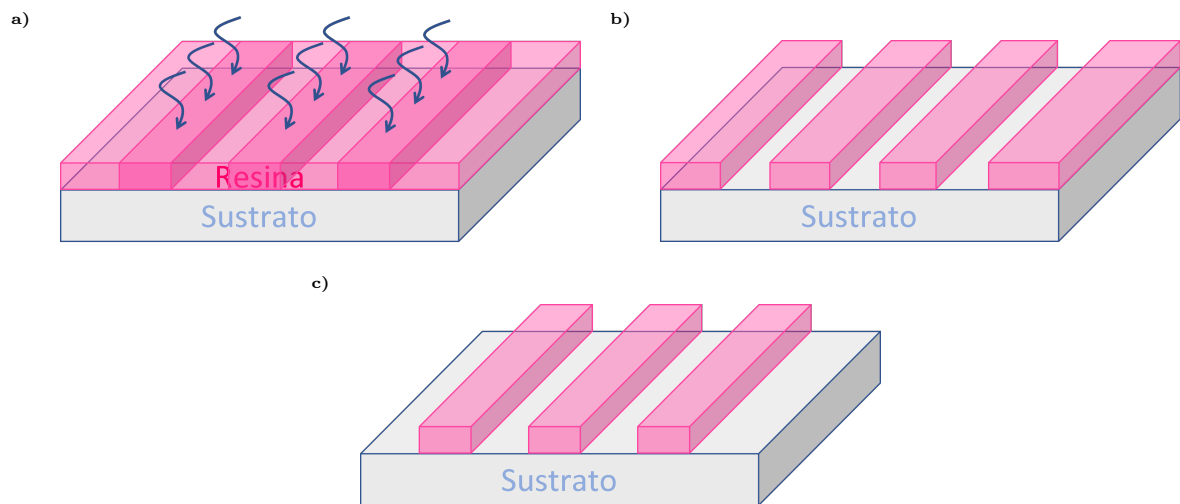


Fig. 4.5: 4.5a) Una vez fabricada la película de resina sensible a la corriente eléctrica ésta es expuesta por un haz de electrones (flechas azules), se resalta detalle de las zonas expuestas. Existen dos tipos de resinas: positivas y negativas. Las primeras tienen un mecanismo de reacción que las zonas expuestas cambian sus propiedades físicas y químicas volviéndose “más solubles” que las zonas no expuestas. Esto para determinados solventes orgánicos, por ejemplo metil-isobutil-cetona $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$. 4.5b) Esquema de la muestra tras exposición para el caso de una resina positiva. 4.5c) Las resinas negativas muestran el caso opuesto, es decir, las zonas expuestas al haz de electrones se vuelven “menos solubles” que las no expuestas, así, la elección de una resina con respecto a otra dependerá del tipo de estructura que se deseé fabricar.

garantiza que cada uno de los puntos está perfectamente enfocado y que el producto final tenga una precisión nanométrica y sea uniforme. Para este propósito se realiza una alineación de un microscopio electrónico de barrido (*SEM*, por sus siglas en inglés) integrado en el equipo, esto requiere enfocar en la superficie del polímero, lo cual es imposible puesto que se trata de un dieléctrico.

Además del polímero, el sustrato también es un dieléctrico, por ello resulta imposible el tratar de realizar la alineación en la muestra debido a las características dieléctricas de la misma. Para resolver este problema el fabricante **All-Resists** proporciona una disolución que permite formar películas protectoras sobre el polímero según el tipo de la resina usada, es decir, se tiene dos tipos de este recubrimiento, uno para resinas positivas y otro para resinas negativas. Dichos recubrimientos se comercializan bajo el nombre **Electra 92** (**AR-PC 5090.02** en el caso de recubrimiento para resina positiva y **AR-PC 5091.02** en el caso de resinas negativas). Este recubrimiento es soluble en agua desionizada.

El proceso para colocar esta capa protectora consiste en, una vez colocada la película de polímero en el sustrato se deposita una película delgada de Electra 92 sobre el conjunto polímero-sustrato asistido por *spin-coating*. Para ello se emplean los parámetros de: rapidez 2,000 rpm, aceleración 2,000 rpm/s por 60 segundos, al cabo de este tiempo la muestra es colocada en la placa de calentamiento por 60 segundos a 90°C para evaporar el solvente. Al término de este paso será posible alinear el conjunto Electra-resina-sustrato debido a que ya es posible evitar la acumulación de carga en el dieléctrico. La película protectora permanece sobre la muestra hasta la etapa de revelado, posterior a la exposición del haz de electrones.

Para las muestras fabricadas se optó por los parámetros de la hoja de datos, es decir, se consideró una rapidez de 2,000 rpm, aceleración de 2,000 rpm/s durante 60 segundos para depositar aproximadamente 60 nm de esta película protectora, con esto fue suficiente para poder llevar a

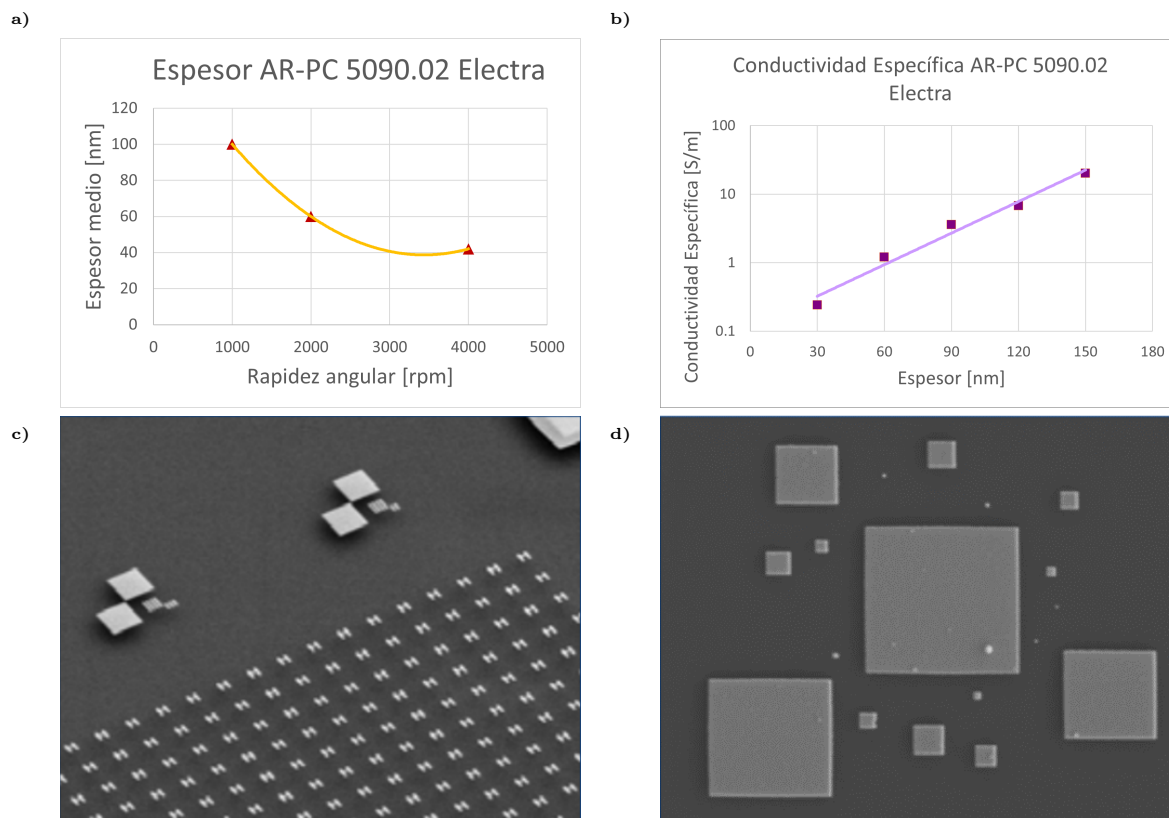


Fig. 4.6: 4.6a) Gráfico del espesor [nm] en función de la rapidez de giro para el recubrimiento conductor AR-PC 5090.02 Electra de **All-Resists**. Este recubrimiento conductor permite visualizar muestras de naturaleza dieléctrica en un *SEM*, paso fundamental para efectuar la alineación de las muestras en el equipo de *EBL*. Los datos graficados son los reportados por el fabricante [23]. 4.6b) Curva de conductividad específica en función del espesor para el recubrimiento AR-PC 5090.02 de **All-Resists**, para un espesor de 60 nm se tiene una conductividad específica de 60 S/m, es decir, este espesor permite llevar a cabo la visualización de la muestra en un equipo *SEM*. 4.6c) Imagen de *SEM* de estructuras de PMMA en vidrio cubiertas con AR-PC 5090.02, se aprecia con gran detalle esta estructura sin efectos de carga debido al vidrio o al PMMA. 4.6d) Para un mayor acercamiento no se observa una distorsión en la imagen producida por efecto de carga en la superficie de las muestras observadas. Las imágenes 4.6c) y 4.6d) fueron extraídas de la referencia [23].

cabo la alineación de la muestra dentro del equipo sin mostrar deformación de la imagen por efecto de carga depositada en el dieléctrico.

4.3. Litografía

Neologismo que responde a las voces griegas *lithos* (piedra) y *graphein* (grabar, escribir) y consiste en la acción de reproducción mediante grabado o impresión, si bien *litografía* literalmente alude a “grabar con o en piedra”, en la actualidad no se emplea para describir esta acción como tal, sino que abarca en un sentido muy amplio todo lo referente a grabar o imprimir sobre algún material, tal como en el caso que compete al presente trabajo.

Como ya ha sido mencionado previamente en este texto, el método empleado para la elaboración de las muestras presentadas fue *EBL*, en particular se hizo uso del equipo **RAITH150 Two** del fabricante **RAITH Nanofabrication** en las instalaciones del CEITEC *Central European*

Institute of Technology en Brno, República Checa.

4.3.1. Litografía por haz de electrones (*EBL*)

Este método consiste en grabar un “molde” mediante la exposición de un polímero sensible a la corriente eléctrica [5], de modo que las áreas expuestas se vuelven “más (o menos) solubles” frente a determinados solventes orgánicos, así, al cabo de un proceso de revelado con un solvente específico se tiene una estructura formada por el polímero sobre el sustrato, por ejemplo, un arreglo ordenado de huecos (cilindros, cuadrados, moños (*bow-ties*), entre otros), o bien, sus contrapartes, es decir, las propias nanopartículas depositadas sobre el sustrato. RAITH150 Two es un equipo de litografía por haz de electrones *EBL* de alta resolución y bajo voltaje, es ideal para investigación y desarrollo de *MEMS* (sistemas micro-electromecánicos), micro y nano electrónica, plasmónica, sistemas fotónicos, dispositivos ópticos integrados, entre otros [27]. El fabricante asegura una resolución de hasta 20 nm, sin embargo, es posible con este mismo equipo el realizar estructuras de dimensiones menores (hasta 10 nm). Este equipo tiene como peculiaridades el contar con una *FBMS* o platina móvil de haz fijo (*Fixed Beam Moving Stage*) por sus siglas en inglés, garantizando con este módulo la escritura de patrones continuos por largas distancias sin errores de *stitching*, asimismo este equipo cuenta con paquetería de software para la corrección de efecto de proximidad [28]. En adición a lo anterior el equipo cuenta con un sistema óptico-electrónico de ultra alta resolución Géminis del fabricante Carl-Zeiss lo cual evidencia la alta calidad de fabricación de nanoestructuras para diversas aplicaciones.

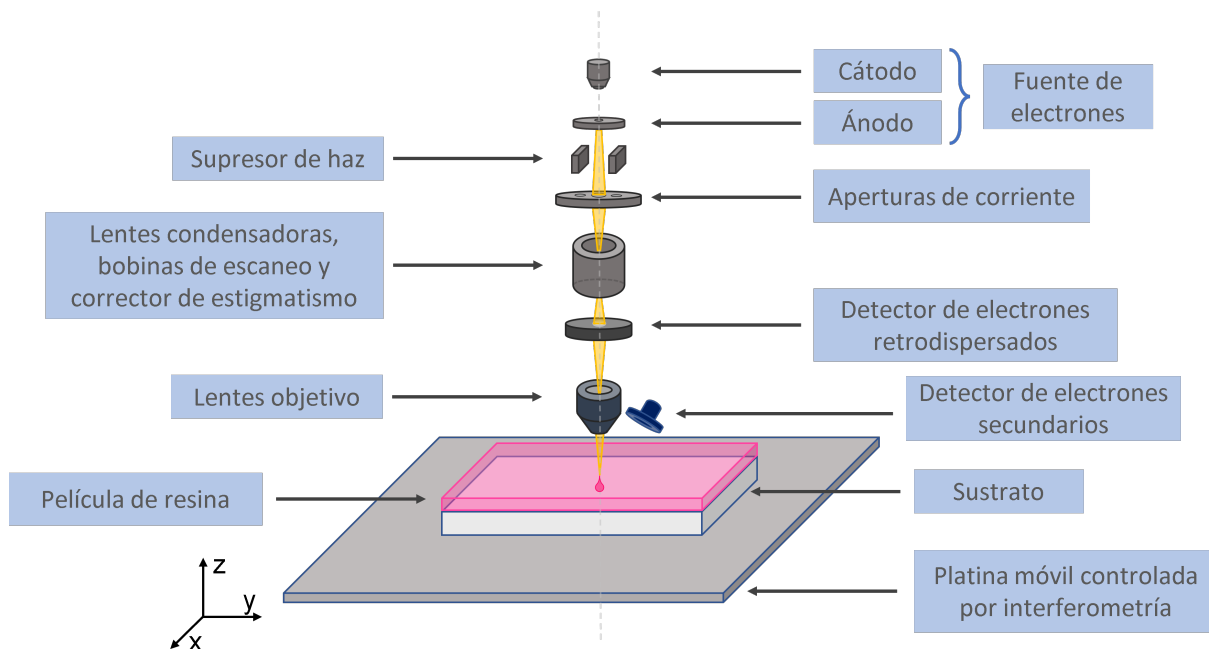


Fig. 4.7: Diagrama del equipo de *EBL* empleado, RAITH150 Two. La particularidad de este equipo es que puede configurarse para que el elemento móvil no sea el haz sino la platina que sostiene la muestra (o muestras) sobre la cual se está grabando la estructura, de esta manera se corrige el *stitching*, y en consecuencia las estructuras tienen una supresión de errores por traslape.

En esta etapa se comenzó con las pruebas en el *EBL* para la determinación de los parámetros

4.3 Litografía

adecuados de fabricación, debido a la experiencia de otros usuarios con este equipo se utilizó una configuración recomendada. Parámetros como la apertura, distancia de trabajo, corriente, aumento y tamaño de campo se fijaron con base a registros de otros usuarios, el único parámetro por determinar es sólo la dosis (densidad superficial de carga), así, se prepararon una serie de muestras, consistiendo éstas en 9 campos de $200\ \mu\text{m}$ de lado cada uno. Partiendo de una dosis de $200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ se varió este parámetro primeramente en decrementos del 10%, es decir, para el primer campo se empleó $200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ mientras que para el último campo se empleó tan sólo $40\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Esta prueba se efectuó primeramente sobre silicio para un arreglo de cilindros ordenados en una red triangular, con diámetros de $1\ \mu\text{m}$ y parámetro de red de $2\ \mu\text{m}$, a partir de los resultados obtenidos tras esta prueba se realizaron variaciones a las dosis empleadas para decrementos de menor tamaño porcentual empezando por un determinado valor. Además se realizaron cambios en el sustrato y en el tamaño de partícula.

A partir de lo anterior se continuó realizando pruebas, sobresaliendo la que proporcionaría los parámetros ideales para las características del cristal buscado. La muestra consistió en un arreglo de 9 campos de $200\ \mu\text{m}$ de lado cada uno de partículas de aluminio de $50\ \text{nm}$ de radio, un parámetro de red de $200\sqrt{3}\ \text{nm}$ y una altura de $100\ \text{nm}$, depositadas sobre un sustrato de vidrio. Se partió de una dosis de $150\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ se varió este parámetro primeramente en decrementos del $10\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, es decir, para el primer campo se empleó $150\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ mientras que para el último campo se empleó tan sólo $60\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, siendo este último el campo elegido como aquel que mostró un arreglo ordenado con las características deseadas.

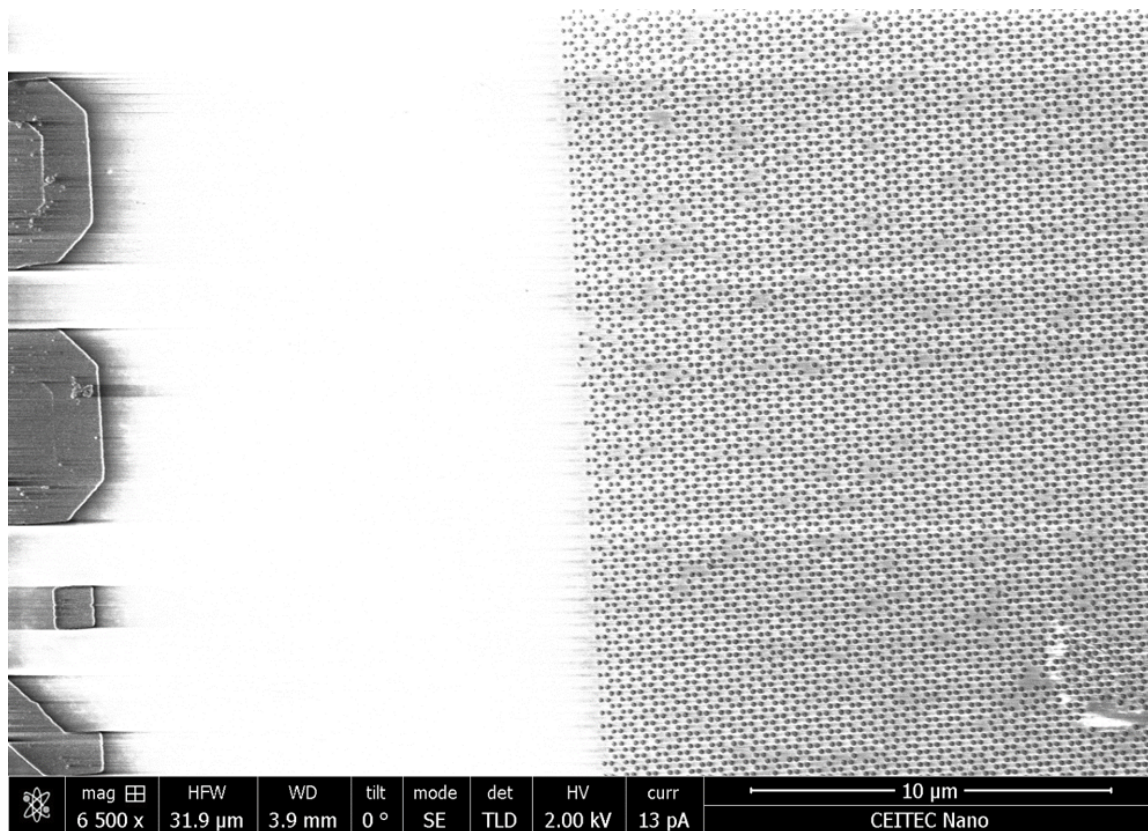


Fig. 4.8: Detalle de la muestra con los parámetros ideales de fabricación, se observa que el arreglo es bastante denso debido a su parámetro de red de $a = 200\sqrt{3}\ \text{nm}$

4. FABRICACIÓN DE CRISTALES PLASMÓNICOS

Con respecto a lo anterior la pregunta que surge naturalmente es “¿cuál es el efecto de la dosis en la estructura final?”; se observó que, para algunas dosis los campos desaparecían por completo del sustrato, es decir, aparentemente la densidad superficial de carga fue tan baja que el polímero no mostró cambio en su estructura y en consecuencia, no se alteraron sus propiedades físicas ni químicas. En el caso opuesto se observaron partículas de un tamaño mayor al deseado, al grado de unirse a otras circundantes y formar partículas más grandes o, en el peor de los casos, un amasijo de forma similar al de una estrella.

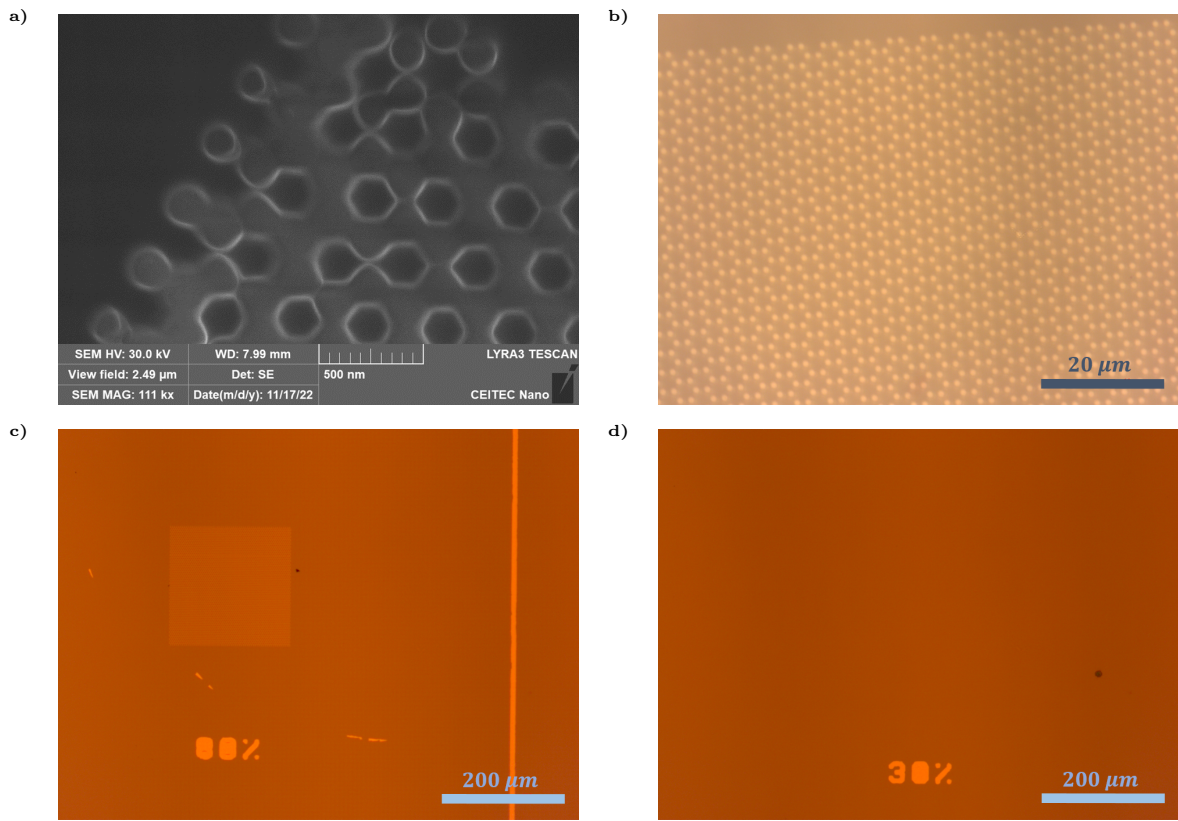


Fig. 4.9: 4.9a) Imagen tomada en SEM mostrando detalle de sobre-exposición en EBL, la estructura que se observa corresponde a una red triangular (*honeycomb*, nótese que en los bordes que hay una mayor definición de la forma de las partículas (cilindros de aluminio), sin embargo, la dosis empleada es demasiado alta como para provocar este traslape entre los discos. 4.9b) Detalle de la red triangular en el microscopio óptico, no se trata de la misma muestra expuesta en la imagen anterior, sino de una modificación 10:1 fabricada durante la etapa de pruebas. La escala mostrada corresponde a medidas reales. 4.9c) Detalle de uno de los campos empleados para la caracterización de los parámetros de corriente a emplear (*dose-test*), en este caso se trata de un campo de $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ con los cilindros mostrados en la imagen anterior, para este campo se empleó el 80% de $200\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, es decir $160\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$, este campo se formó en su totalidad mostrando una calidad muy buena. 4.9d) En otros casos que a partir del 30% de esta densidad superficial de corriente, es decir $60\ \mu\text{C}/\text{cm}^2$ se tiene sub-exposición, es decir, la corriente suministrada no es lo suficientemente alta como para producir la estructura, es por esto que en este caso no se observa el campo.

4.3.2. Otros métodos de nanolitografía

Durante las últimas décadas las tecnologías de micro y nanolitografía han contribuido de forma sustancial en el desarrollo de circuitos integrados (CI) y microchips, asimismo, la necesidad de estructuras cada vez más pequeñas ha impulsado en gran medida el desarrollo y mejoramiento de nuevas técnicas de microminiaturización, donde es necesario que las estructuras

(por ejemplo, transistores) posean desde unos pocos nanómetros y lleguen a tamaños de hasta algunos milímetros. Al combinar la litografía con otros procesos de fabricación, como la deposición y el *etching* se puede producir una topografía de alta resolución a escala nanométrica, asimismo, este proceso puede repetirse de forma indefinida para formar estructuras muy complejas a escala nanométrica y micrométrica. Las técnicas de litografía se dividen en dos tipos por el uso de máscara o plantilla: litografía con máscara y litografía sin máscara. La litografía con máscara como su nombre lo sugiere hace uso de máscaras o moldes para transferir patrones en un área grande, asimismo, este tipo de litografía permite una fabricación de alto rendimiento de hasta varias decenas de muestras (obleas completas) por hora. Las formas de litografía de este tipo incluyen fotolitografía [3, 4], litografía blanda [4] y litografía de nanoimpresión [3, 4]. Por otro lado, la litografía sin máscara comprende a los métodos que no requieren del empleamiento de un molde o máscara para llevarse a cabo, como es el caso de la litografía por haz de electrones (ya se ha hablado de este método líneas atrás) [3, 4], la litografía por haz de iones enfocado (*FIB lithography, focused ion beam lithography*) [3, 4] y la litografía con sonda de barrido (*SPL, scanning probe lithography*) [3, 4]. Fabrica patrones arbitrarios mediante una escritura en serie sin el uso de máscaras, esto se refiere al hecho de que cada parte del patrón se va fabricando en serie, punto a punto, eso convierte a este método de fabricación en uno que consume naturalmente más tiempo, en consecuencia la tasa de producción es bastante baja, lo que vuelve a esta clase de métodos técnicas ideales para fabricar prototipos y no para producción en masa. Una clara ventaja que tienen estas técnicas por sobre las que se realizan con máscara es el hecho de que éstas permiten la fabricación de un patrón de ultra alta resolución en formas arbitrarias, con tamaños mínimos (según algunos fabricantes) de algunos pocos nanómetros, en el caso de *EBL* de hasta 5 nm de resolución.

4.3.3. *Focused Ion Beam Lithography*

Ha sido mencionada una amplia gama de métodos de fabricación en líneas anteriores, no obstante, debido a la disponibilidad del equipo, durante el desarrollo experimental del trabajo aquí sustentado se consideró la posibilidad de emplear la técnica de *Focused Ion Beam* para producir algunas de las muestras, sin embargo, este método resultó en clara desventaja logística frente a la técnica de *EBL*, así, a pesar de no haberse empleado en esta sección se mencionarán *grosso modo* las características de esta técnica que si bien no resultó ser el mejor acercamiento para fabricar las muestras deseadas sí resulta ventajosa para otro tipo de diseños a realizar.

En general la técnica tiene múltiples aplicaciones, éstas son como en el caso de *EBL* microscopía, deposición, remoción y litografía, en el caso de esta última tal como ocurre con *EBL* se requiere del empleo de una resina sensible a la corriente eléctrica para realizar patrones, en este caso los procedimientos son prácticamente iguales salvo por el hecho de que en una se emplean electrones mientras en la otra se emplean iones (normalmente de galio), los casos que son del interés de este trabajo conciernen a la deposición y remoción.

En cuanto a deposición de material se refiere, la tecnología de haz de iones enfocados permite la deposición localizada de material (sin máscara) ya sea de metales o inclusive materiales aislantes. El principio físico que permite realizar esta hazaña es la deposición química por vapor (*CVD, chemical vapour deposition*), las principales ventajas son una gran resolución en la topografía, no obstante, la tasa de deposición es muy baja comparada con otros métodos. Algunos de los

metales normalmente empleados son tungsteno (W) y platino (Pt), en el caso del primero un gas organometálico como el hexacarbonil de tungsteno $W(CO)_6$ es empleado; en el caso de un aislante como dióxido de silicio (SiO_2) se emplea 1, 3, 5, 7- tetrametilciclotetrasiloxano (TMCTS) y oxígeno (O_2) (o alternativamente vapor de agua (H_2O)) como precursores [29].

El proceso con el cual se lleva a cabo la deposición consiste en rociar el gas precursor sobre la superficie del sustrato mediante una fina aguja (boquilla), aquí éstos son adsorbidos por el sustrato. Posteriormente se hace incidir en la misma zona de interés el haz de iones, éste se encarga de descomponer los gases adsorbidos previamente y mediante una reacción química se cambiará la superficie de la muestra. Durante este proceso los productos volátiles de la reacción serán desorbidos de la superficie y eliminados de la cámara por el sistema de vacío, por otra parte, los productos deseados de la reacción serán depositados en la superficie (por ejemplo W o SiO_2), es decir, permanecerán fijos en la superficie como una película delgada. Una de las desventajas de este proceso de fabricación radica en la pureza de las estructuras sintetizadas, en este caso es inevitable la presencia de iones de Ga^+ (debido al haz) o contaminantes orgánicos debido a la reacción de descomposición del gas precursor [29]. Este método de fabricación en general permite sintetizar estructuras con una resolución del orden de 100 nm (dimensión lateral), es decir, es la longitud mínima posible a realizar, asimismo, el espesor mínimo es de unos 10 nm [29].

Por otra parte se encuentra la remoción de material, ésta se logra con la ayuda de un haz de iones de alta corriente, lo que da como resultado una pulverización física del material de la muestra (*sputtering*). Al desplazar el haz por sobre el sustrato éste irá grabando una forma arbitraria según sea la trayectoria y el tiempo de exposición, como efectos no deseados de este método surge naturalmente como un primer problema la redeposición de material, es decir, cuanto más se excave en el sustrato las partículas removidas de material se irán redepositando en las paredes de la cavidad realizada, asimismo es importante el señalar la dependencia angular en la tasa de remoción, ésta aumenta aproximadamente con $1/\cos(\theta)$ [29], siendo θ el ángulo entre la superficie normal y la dirección del haz de iones. Para acelerar este proceso o aumentar la selectividad hacia diferentes materiales, se puede introducir un gas que aumente la eficiencia de este proceso, para ello éste (como en el caso de la deposición) es bombeado en la cámara directamente por una boquilla en la zona que se desea “atacar”. Esto aumentará la tasa de remoción y la selectividad hacia diferentes materiales al facilitar químicamente la eliminación de algunos productos de la reacción. Dicha técnica es conocida como *grabado asistido por gas* (**GAE**, *gas-assisted etching*).

4.4. Revelado

El revelado es la etapa del proceso de fabricación donde se remueven del sustrato todas las partes del polímero expuestas al haz (dado que en este caso se empleó una resina positiva). Esta etapa del proceso es la más rápida, dura menos de 5 minutos, sin embargo, en ésta (como en cualquiera de las anteriores y posteriores) un pequeño error puede destruir la nanoestructura del “molde” que hay en el sustrato.

Ya se ha mencionado en apartados anteriores la presencia de *Electra 92* en las muestra fabricadas, así que debe de tenerse en cuenta la remoción de este recubrimiento previamente al proceso de

revelado en sí. En particular para las muestras realizadas el proceso de revelado consistió en colocar los sustratos (posterior a la exposición por EBL) en agua desionizada por 60 segundos, fijando especial atención en que la película de Electra 92 haya sido removida en su totalidad (ésta tiene una coloración entre marrón y amarillo, por lo cual es sencillo identificar cuando esto sucede). Posteriormente se coloca el sustrato en metil-isobutil-cetona (MIBK) por 3 minutos, asegurándose de mover constantemente el sustrato para favorecer la reacción. Al cabo de los tres minutos debe de colocarse la muestra en alcohol isopropílico por 30 segundos para detener la reacción, moviendo constantemente el sustrato dentro del solvente para cerciorarse de que haya buena penetración del isopropanol en la estructura grabada. Como paso final cada muestra es secada con nitrógeno seco y preparada para la siguiente etapa.

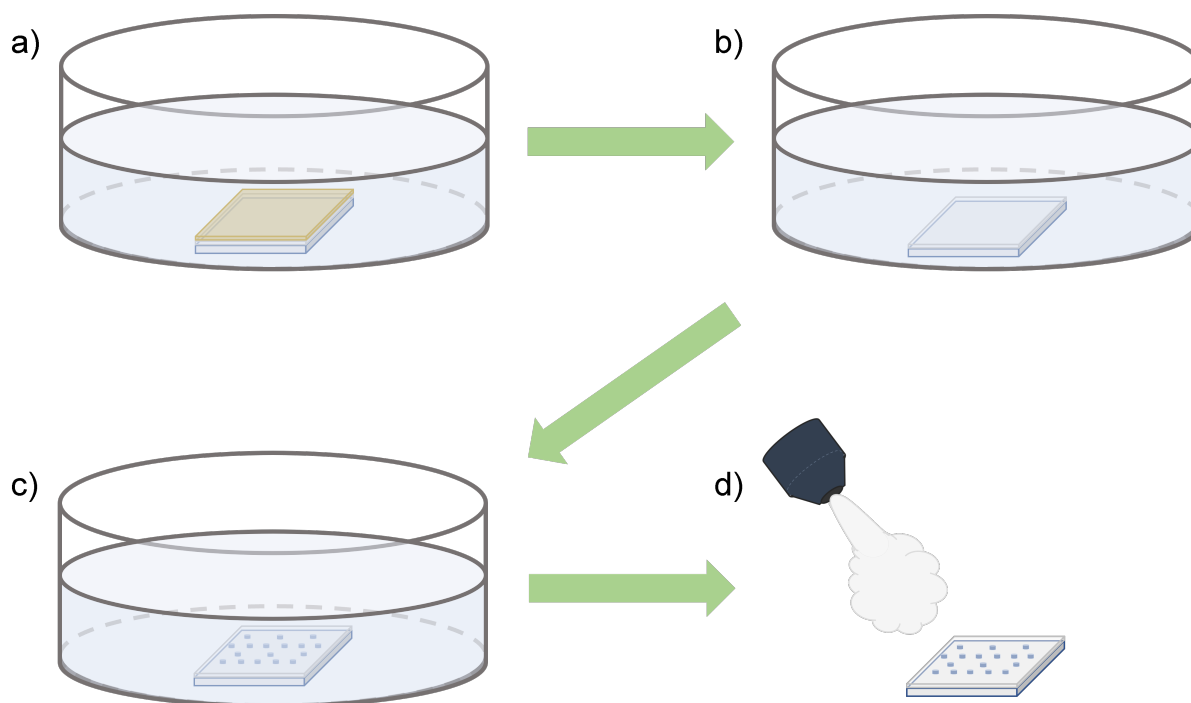


Fig. 4.10: Diagrama esquemático del proceso de revelado. (a) La muestra expuesta es retirada del equipo de *EBL*, por ejemplo RAITH150 Two, posteriormente es colocada en agua desionizada por al menos 60 segundos para remover la capa del recubrimiento protector Electra 92 (película de 60 nm con un color amarillo ocre). (b) La muestra es transferida a un recipiente con metil-isobutil-cetona, en donde se removerá constantemente por 180 segundos, esto para garantizar una mejor penetración del solvente en la resina. (c) Una vez llegado el temporizador a los 180 segundos se retira inmediatamente y se coloca en un recipiente con isopropanol por al menos 30 segundos, éste detendrá la reacción del *MIBK*, asimismo, es importante que se esté moviendo constantemente el sustrato en la solución para con ello permitir que el isopropanol penetre en todos los rincones de la éste. Mas aún si la topografía sobre el sustrato es bastante compleja o de dimensiones del orden de algunas decenas de nanómetros o menos. (d) Al cabo de los 30 segundos en IPA el sustrato se retira del solvente y se limpian los remanentes de la solución con nitrógeno seco, es importante realizarlo con la celeridad suficiente para que éste no se evapore y deje algún residuo sólido.

4.5. Deposición de nanopartículas metálicas

Una vez realizado el revelado de las muestras se tiene un “molde” de lo que será el diseño topográfico de la red, un arreglo de nanopartículas con una simetría y periodicidad específicas, el paso siguiente consiste en depositar un determinado material para fabricar la estructura deseada, en este caso se trata de un metal, aluminio. Para este propósito existe una serie de técnicas

catalogadas como *PVD* o deposición física por vapor (*physical vapour deposition*) que consiste *grosso* modo en evaporar un cierto material y de alguna manera dirigir las partículas de este vapor a un blanco específico, tal como ocurre en el caso de un monitor de cinescopio, una válvula termoiónica funciona como una fuente de electrones que son acelerados y dirigidos por campos electromagnéticos vía fuerza de Lorentz a una pantalla (típicamente) de fósforo; de forma similar, el método empleado consiste en general en evaporar un determinado material dentro de una cámara de ultra alto vacío y posteriormente acelerar dicho vapor hacia un blanco específico. Lo anterior puede realizarse en equipos de *magnetron sputtering*, *direct current sputtering*, *ion beam sputtering*, *electron beam evaporation*, *thermal evaporation*, entre otros.

Para la realización de las muestras presentadas en esta tesis se empleó un evaporador de haz de electrones, para realizar la evaporación de algún material (no necesariamente metálico) se coloca éste en un crisol (pueden ser trozos, polvo o guijarros) a los cuales se les hace incidir directamente un haz de electrones, de modo que la energía de cinética de los electrones acelerados se transforma en otras formas de energía debido a la interacción de los electrones con el material evaporante. La energía térmica producida calienta el material evaporante provocando que éste se funda en el crisol y a su vez éste se evapora en una nube sobre el sustrato tal como es el caso de materiales como oro, plata, aluminio, cobre, titanio, NiFe (aleación de hierro níquel), entre otras. Sin embargo, esto no necesariamente ocurre, algunos materiales se subliman [30], es decir, pasan de sólido a vapor sin fundirse, algunos ejemplos de materiales con este comportamiento son cromo, dióxido de silicio (SiO_2), dióxido de vanadio (VO_2), carburo de boro (B_4C), entre otros. Este método tiene como ventaja frente a otros el permitir depositar materiales con altos puntos de fusión, sin embargo algunos materiales son incluso para este método muy difíciles de depositar, tal como es el caso del tungsteno.

El equipo empleado para la realización de las muestras presentadas es un evaporador de haz de electrones (E-Beam Evaporator) del fabricante *BESTEC*. Éste cuenta con un sistema de microbalanza de cristal de cuarzo que monitorea el material depositado (previamente caracterizado por el responsable del instrumento), de modo que se facilita la labor de fabricación dado que esta etapa del proceso es prácticamente “automática”.

4.6. *Lift-off*

Una vez depositada la película de aluminio en la muestra lo único que resta por hacer es el retirar el material excedente, en este caso específico se trata de disolver el polímero (PMMA) que está sobre el sustrato y con ello el metal depositado sobre éste también se desprenderá de la muestra. Para realizar esto es necesario emplear un solvente que sea más “fuerte” que aquel utilizado durante el proceso de revelado, acorde al fabricante lo ideal es emplear la solución **AR 600-71** de All-Resist [23], ésta está compuesta por en 1,3-Dioxolano ($(\text{CH}_2)_2\text{O}_2\text{CH}_2$) $\geq 70\%$ y 1-Metoxi-2-propanol $< 30\%$ (propilenglicol metil éter) ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$). Dadas las dimensiones de la estructura realizada se procedió dejando por más de 24 horas la muestra en la solución, al término de este periodo se empleó ultrasonido por un tiempo corto (en algunos casos 4 o 5 segundos mientras que en otros hasta 10), posteriormente la muestra se retira de la solución y se limpia con nitrógeno seco, de esta manera es como se ha concluido el proceso de fabricación para una sola muestra.

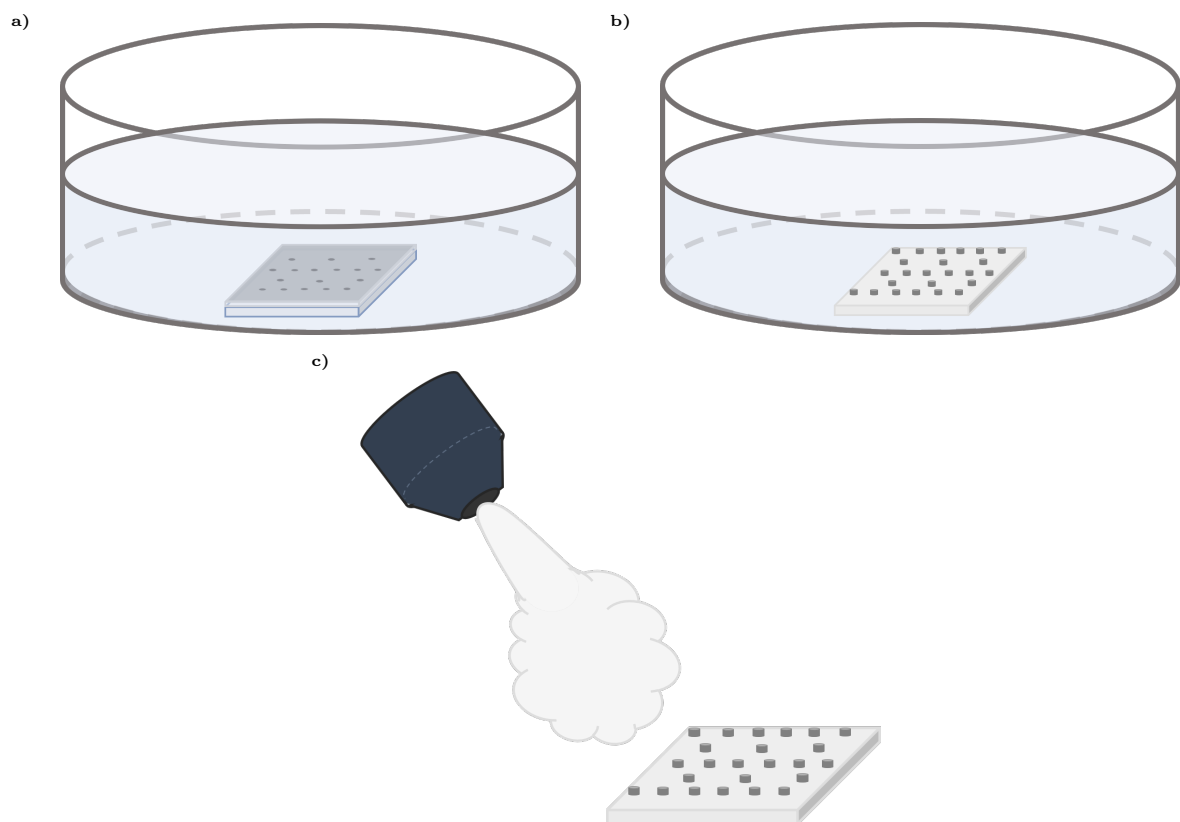


Fig. 4.11: Esquema del proceso de *lift-off*. **4.11a)** La muestra es colocada en un recipiente con una solución de 1,3-Dioxolano $\geq 70\%$ y 1-Metoxi-2-propanol $< 30\%$ (propilenglicol metil éter) por al menos 24 horas. **4.11b)** Al término de este periodo se evalúa la penetración del solvente en la película. Cualitativamente se observa la película metálica arrugada y con algunas burbujas, como si se tratase de la piel humana expuesta por periodos prolongados a remojo en agua; en caso de que visualmente se observe que la película se está desprendiendo del polímero se procede a aplicar ultrasonido por algún periodo corto de tiempo y a evaluar con ayuda de un microscopio óptico la efectividad en la remoción de la película metálica, naturalmente no es posible realizar una caracterización exhaustiva del estado de la muestra por este método de microscopía, sin embargo, es posible determinar si la mayoría del metal fue removido o no del área donde deberían de encontrarse las nanopartículas. **4.11c)** Finalmente cuando se ha logrado el resultado deseado se procede a limpiar la muestra con nitrógeno seco.

4.7. Verificación de muestras fabricadas

Una vez realizados los prototipos de las muestras la pregunta que surge de forma natural es “¿qué tan buenas son éstas?”, asimismo, es necesario caracterizar las muestras elaboradas de forma tanto cuantitativa como cualitativa, es decir, medir parámetros geométricos y físicos como el radio promedio de partícula, altura, parámetro de red, entre otras, además de características cualitativas como vacancias en el arreglo periódico, forma promedio de partícula, entre otras, para este propósito es necesario el contar con métodos específicos de medición. Dado que el interés radica en las dimensiones y topografía de las muestras es coherente considerar métodos de caracterización que brinden información sobre estas cualidades. Dadas las dimensiones de las nanopartículas (100 nm de diámetro y hasta 100 nm de altura) para analizar la topografía de las muestras se recurrió a la utilización de microscopía de fuerza atómica (**AFM**, *atomic force microscopy*), en particular esto se llevó a cabo en un equipo *SPM* (*scanning probe microscope*) o microscopio de sonda de barrido *Bruker Dimension Icon*, asimismo, dadas las limitaciones de

este método en general se complementó la caracterización con mediciones en *SEM* o microscopio electrónico de barrido (**scanning electron microscope**). Para este propósito fueron empleados diversos equipos, entre ellos instrumentos como *LYRA* y *MIRA3* de *TESCAN* y el equipo *VERIOS 460L* de *Thermo Fisher Scientific*. Este último se caracteriza por ser un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de alta resolución, que, acorde al fabricante permite el lograr una resolución de hasta 0.6 nm. Todos los equipos anteriormente mencionados fueron utilizados en las instalaciones del CEITEC.

La obtención de estas mediciones representó la solución de una serie de problemas logísticos, principalmente el hecho de que las muestras están elaboradas sobre vidrio, un sustrato dieléctrico, lo que imposibilita el realizar observaciones de éstas en un microscopio electrónico de barrido si no se efectúa una preparación de muestra adecuada. Por ejemplo, podría depositarse una capa fina (unos 10 nm) de algún metal como oro sobre la muestra con la finalidad de evitar la acumulación de carga, no obstante esto destruiría la muestra en cuestión, ya que no podría ser utilizada para el propósito que fue fabricada, al menos no acorde a las características de diseño iniciales. Afortunadamente se puede emular esta situación aterrizando la muestra con alguna cinta adhesiva conductora (cobre o carbón), reduciendo la distancia de trabajo (*working distance*, que es la distancia física entre la columna del *SEM* y la muestra) lo más posible (los equipos de Tescan empleados recomiendan una distancia típica de 9 mm mientras que el equipo Verios 460L trabaja típicamente a 4 mm), reduciendo el voltaje lo más posible (unos 2 kV) y, asimismo, la corriente (unos cuantos picoamperes). No existe una forma unívoca de conocer una combinación de parámetros adecuada para este propósito y a fin de lograr la mayor definición en las imágenes se cubrió la mayor parte posible del sustrato con la cinta conductora, privilegiando el uso de cinta de cobre por sobre la cinta de carbón debido a la significativa menor adhesión y fácil remoción de ésta.

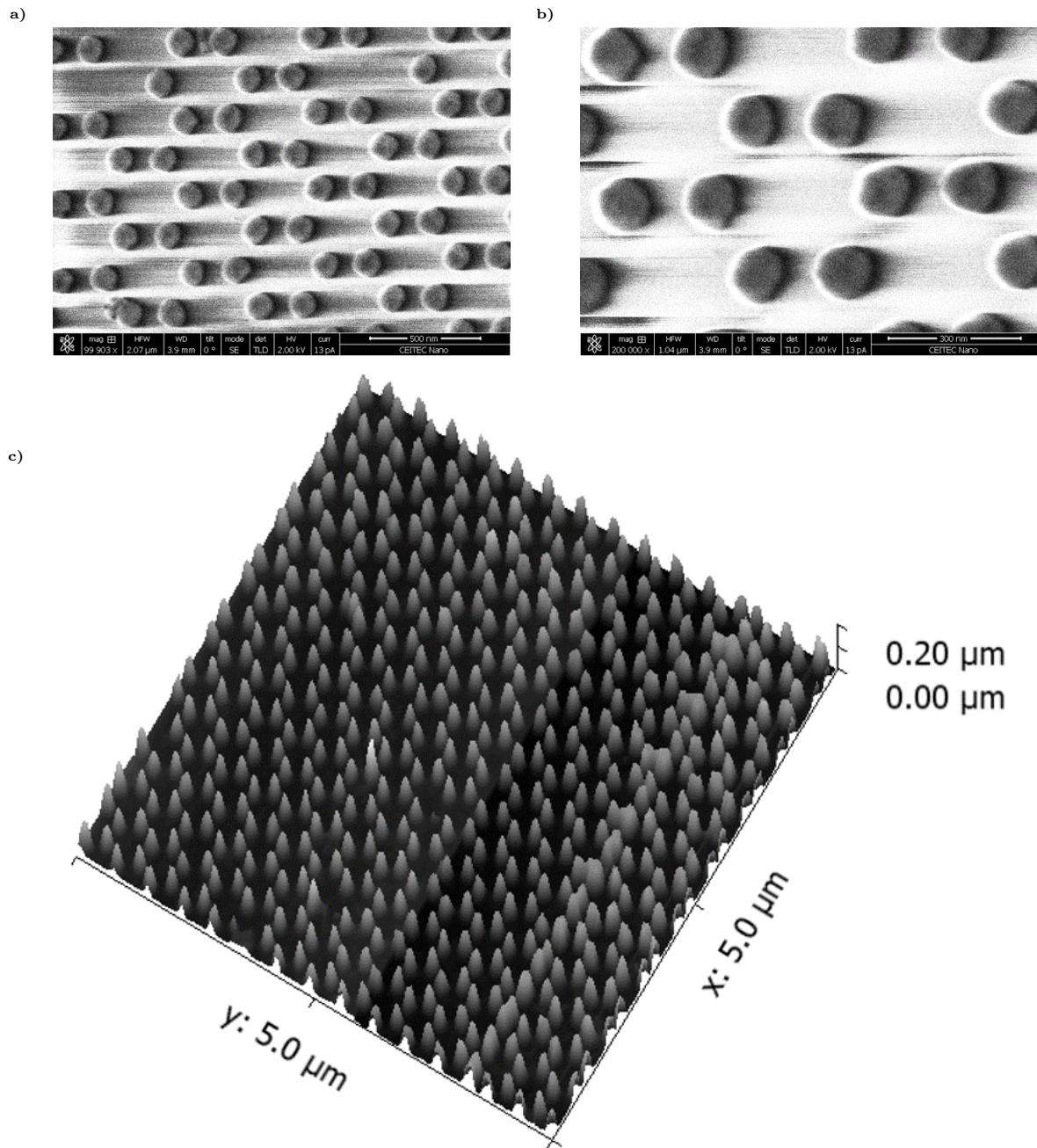


Fig. 4.12: 4.12a) Imagen de SEM de una de las muestras fabricadas, los parámetros empleados para la fabricación de ésta fueron para obtener una red triangular (honeycomb) de nanocilindros con 100 nm de diámetro, 100 nm de altura y un parámetro de red de $200\sqrt{3}$ nm, es decir, una red muy densamente empaquetada. 4.12b) Detalle de la misma muestra a una mayor aumento, se observa que si bien las partículas no son perfectamente cilíndricas son lo suficientemente uniformes a lo largo de la red, es decir, la forma de la partícula en promedio es la “misma” a lo largo de toda la red. 4.12c) Imagen topográfica de la superficie de la misma muestra para una región de $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$.

Simulaciones computacionales

Encontrar la solución analítica a las ecuaciones de Maxwell en geometrías arbitrarias es un reto matemático considerable. Las soluciones conocidas típicamente se encontraron para sistemas con un alto grado de simetría, como por ejemplo arreglos de nanoesferas. Para este tipo de geometría existen varios métodos como la solución de Mie, la representación espectral, el modelo del esparcimiento coherente y los métodos basados en la función de Green como el modelo de dipolos acoplados. Sin embargo, la gran mayoría de los sistemas fabricables experimentalmente y de los dispositivos físicos de interés hoy en día no presentan simetría esférica y en general pueden no presentar ninguna simetría espacial. Por ellos es imprescindible utilizar métodos numéricos que discretizan el espacio y calculan de forma aproximada la solución a las ecuaciones de Maxwell punto por punto. En este trabajo se realizaron una serie de simulaciones para los cristales plasmónicos fabricados utilizando el software comercial COMSOL Multiphysics[®]. Este es un software especializado en solución de ecuaciones diferenciales parciales para sistemas físicos basado en el método de elementos finitos y en el dominio de la frecuencia. Existe otra categoría de softwares basados en diferencias finitas que solucionan las ecuaciones de Maxwell en el dominio del tiempo. Optamos por COMSOL Multiphysics[®] debido a que nuestras mediciones de la respuesta óptica del cristal no están resueltas en el tiempo.

5.1. COMSOL Multiphysics[®]: generalidades

Para la ejecución de las simulaciones en este software se utilizó un modelo con un puerto que inyecta una onda plana incidente así como condiciones periódicas definidas por el usuario. Para ejecutar una simulación modelada por condiciones periódicas es necesario definir las componentes del vector de onda en las diferentes direcciones. Estas se escriben en coordenadas esféricas de la siguiente forma:

$$k_x = n_0 k \sin(\theta) \cos(\varphi) \tag{5.1a}$$

$$k_y = n_0 k \sin(\theta) \sin(\varphi) \tag{5.1b}$$

$$k_z = -n_0 k \cos(\theta) \tag{5.1c}$$

donde $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, n_0 corresponde al índice de refracción del medio desde el que incide la onda plana y los ángulos θ y φ corresponden a los ya mencionados ángulos de elevación y azimutal respectivamente. El primero de estos ángulos se define con respecto al eje normal al plano de la muestra, mientras que el segundo ángulo determina la trayectoria en el espacio recíproco del cristal plasmónico. Para el caso de la trayectoria de alta simetría Γ -K se tiene que $\varphi = 0$, mientras que la trayectoria Γ -M corresponde a $\varphi = \frac{\pi}{2}$.

Además de las componentes vectoriales del vector de onda del haz incidente que definirán las condiciones periódicas de Floquet es necesario el introducir las componentes del campo eléctrico incidente según la polarización deseada. Para el caso del campo eléctrico incidente con **polarización S** (perpendicular al plano de incidencia, es decir que el campo eléctrico oscila paralelo al plano de la nanoestructura para todos los ángulos θ) se tiene que

$$E_x = E_0 \sin(\varphi) e^{-i(k_x x + k_y y)} \quad (5.2a)$$

$$E_y = -E_0 \cos(\varphi) e^{-i(k_x x + k_y y)} \quad (5.2b)$$

$$E_z = 0. \quad (5.2c)$$

Por otro lado, se tiene que el campo eléctrico en **polarización P** (paralelo al plano de incidencia, es decir que el campo eléctrico tiene una componente normal al plano de la nanoestructura) es

$$E_x = -E_0 \cos(\theta) \cos(\varphi) e^{-i(k_x x + k_y y)} \quad (5.3a)$$

$$E_y = -E_0 \cos(\theta) \sin(\varphi) e^{-i(k_x x + k_y y)} \quad (5.3b)$$

$$E_z = -E_0 \sin(\theta) e^{-i(k_x x + k_y y)}. \quad (5.3c)$$

Sin falta de generalidad escogemos $E_0 = 1$ V/m. Los parámetros λ y θ son ajustados acorde al experimento. El primero está determinado por las características del objetivo de microscopio empleado en las mediciones y varía entre $-50^\circ \leq \theta \leq 50^\circ$. Por otro lado, la fuente de iluminación y el espectrómetro permiten realizar mediciones en el rango de longitudes de onda $420 \text{ nm} \leq \lambda \leq 680 \text{ nm}$.

Habiendo modelado los campos incidentes para las distintas polarizaciones, y asimismo, parametrizado el espacio en coordenadas polares y seleccionado las condiciones periódicas se utiliza el esquema *user's defined port*, modalidad que solamente requiere indicar el puerto de excitación y un puerto supresor, esto permitirá aplicar el formalismo de la matriz de dispersión para realizar el cálculo de reflexión, transmisión y, además, extinción, que se define a partir de la transmisión de la siguiente manera

$$\text{Ext}(\theta_{inc}, \lambda) := 1 - \text{Tra}(\theta_{inc}, \lambda) \quad (5.4)$$

donde $\text{Tra}(\theta_{inc}, \lambda)$ corresponde a la transmisión.

La geometría del sistema comprende una sección de volumen que abarca el área correspondiente a

la celda unitaria de la red honeycomb y varias capas en la dirección normal a la esta que describen los medios dieléctricos que rodean al cristal plasmónico, véase Fig. 5.1. Debido a la naturaleza del problema se procede a modelar el sistema en tres dimensiones.

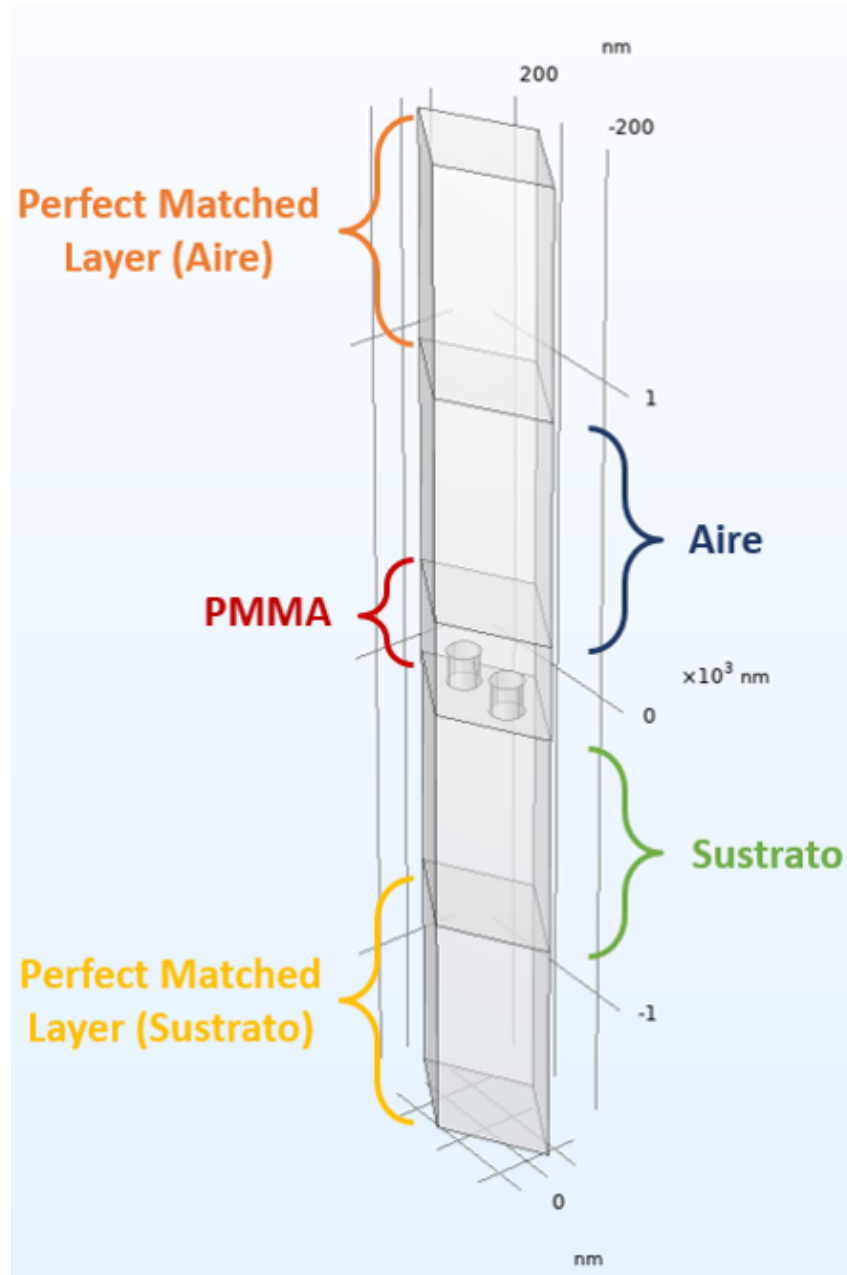


Fig. 5.1: Diseño en COMSOL Multiphysics® de la celda unitaria para cilindros de aluminio de altura $h = 100$ nm, radio $r = 50$ nm, parámetro de red $a = 200\sqrt{3}$ nm inmersos en un medio dieléctrico con índice de refracción constante $n = 1.46$ y depositados sobre vidrio con índice de refracción constante $n = 1.49$. Se utiliza la definición explícita del campo y condiciones periódicas (Floquet) para modelar la periodicidad del cristal plasmónico.

Posterior a esto sigue el mallado del sistema. Éste ha de obedecer determinadas condiciones, la mas importante siendo que sus dimensiones características sean lo suficientemente pequeñas para arrojar resultados físicos, pero lo suficientemente grandes para ahorrar tiempo computacional.

No existe regla general para elegir estos parámetros *a priori*, de modo que sólo queda probar convergencia y contrastar resultados.

Una vez terminada la simulación se procede a realizar el análisis de los datos obtenidos. Para ello se hace uso del formalismo de la matriz de dispersión y se calcula reflexión, transmisión y extinción. A los mapas de color mostrados en la Fig. 5.2 superponemos las anomalías de Rayleigh (curvas negras) calculadas con la ecuación (3.5). Vemos que hay claras resonancias dispersivas, excitadas para longitudes de onda mayores a 500 nm. Estas resonancias son las SLR, cuya dispersión sigue las anomalías de Rayleigh. Las SLR pueden ser observadas tanto en reflexión, transmisión, extinción y absorción[1]. Para visualizar esto se debe tener en cuenta que la excitación de un modo óptico en un medio absorbente, tiene como consecuencia una disminución de la intensidad del campo incidente. Así, por conservación de la energía, se concluye que la excitación de las SLR muestra mínimos en el mapa de transmisión y, análogamente, máximos en el espectro de extinción.

Las dos SLR principales que se encuentran por arriba de la longitud de onda de 500 nm corresponden a dos modos particulares que han sido objeto de estudio previamente en el grupo de investigación del Dr. Giuseppe Pirruccio [31]. Se caracterizan por tener dos dipolos eléctricos oscilantes en contrafase, cada uno asociado a uno de los dos nanocilindros en la celda unitaria. A incidencia normal la magnitud de los dipolos opuestos es idéntica lo que resulta en un dipolo eléctrico neto igual a 0. Esta condición especial prohíbe la excitación por medio de una onda plana externa, resultando en un modo óptico oscuro. Este tipo de modos se conocen como **subradiantes** y tienen analogías con los **estados ligados en el continuo** (*bound states in the continuum*), que han sido objeto de un intenso interés en los últimos años por parte de la comunidad científica. El interés radica en que al desacoplar los modos de la radiación externa es posible aumentar indefinidamente el factor de calidad de las resonancias, haciéndolos candidatos excelentes para cavidades abiertas. El hecho que los modos oscuros sean desacoplados de la radiación externas no implica que la intensidad del campo cercano sea nula. Efectivamente, ésta puede ser muy intensa y percibida por los emisores cuánticos acoplados en el campo cercano al cristal plasmónico. Una característica de los cristales plasmónicos que mantienen SLR es que estos modos tienen una fuerte dependencia con la polarización incidente, s o p. Esto se debe a la dirección de radiación de los dipolos oscilantes asociados a cada partícula de la celda unitaria. Cuando dicha dirección de radiación coincide con la dirección de propagación de un modo de difracción la excitación de las SLR es eficiente. Esto es lo que se observa comparando las simulaciones de la columna derecha con la izquierda en las figuras 5.2 y 5.3.

En las figuras 5.2 y 5.3 por longitudes de onda inferiores a 500 nm se observan líneas dispersivas adicionales. Éstas pueden tener dos orígenes: modos débilmente guiados en la película de PMMA permitidos por su índice de refracción que es mayor al del aire y ligeramente mayor al del sustrato; SLRs asociadas a la interfaz PMMA-aire en lugar que al plano del cristal. Aunque no sea una demostración rigurosa, intuitivamente se puede notar que la dispersión de estos modos es parecida a las Anomalías de Rayleigh graficadas en las mismas figuras, pero corrida hacia el azul. Esto es compatible con la segunda hipótesis, ya que el índice de refracción efectivo de las SLR es menor al de las SLR que se propagan en el plano del cristal. Para confirmar que estas líneas están asociadas al volumen de la capa de PMMA o a su interfaz con el aire, realizamos una simulación

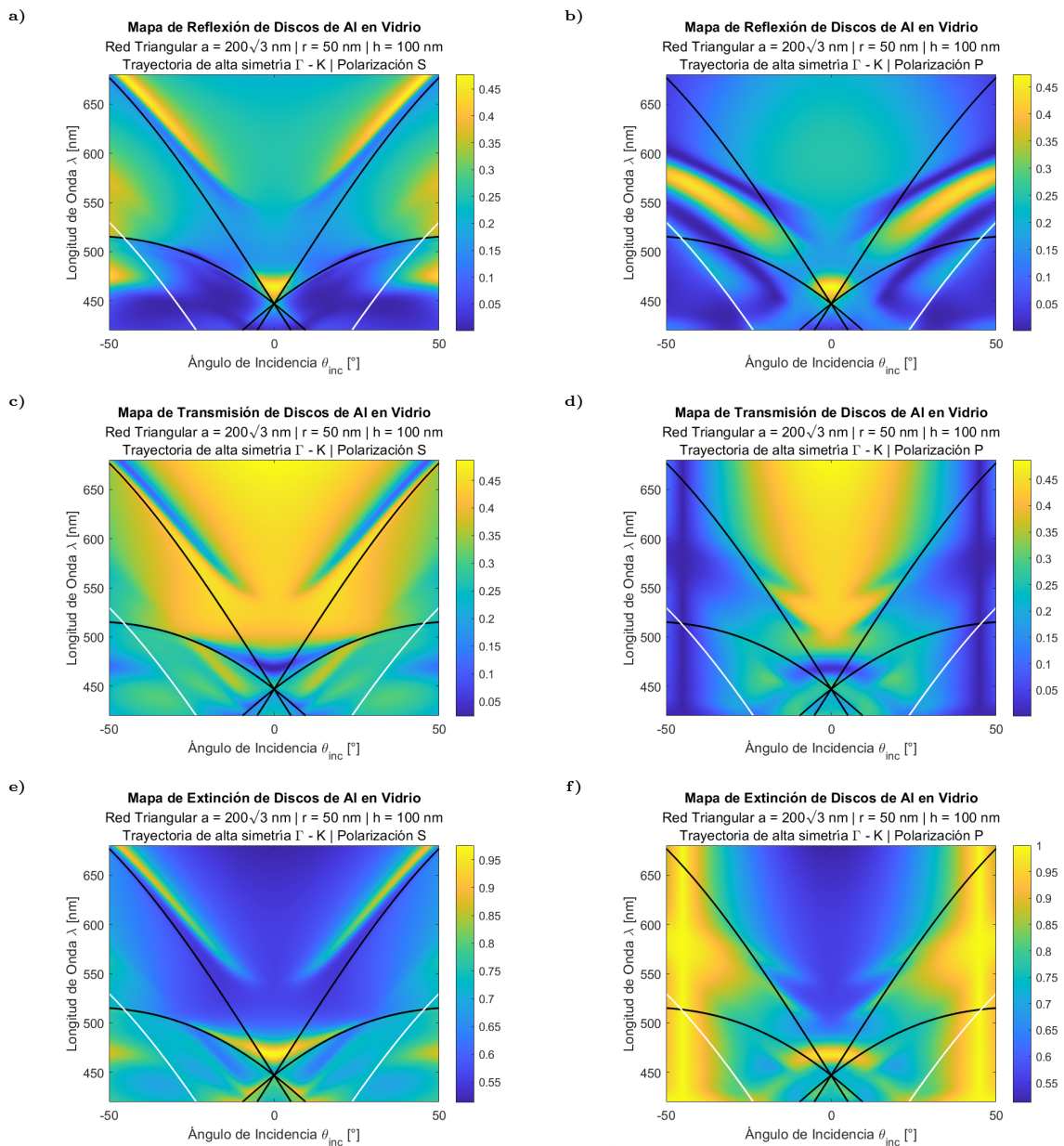


Fig. 5.2: Simulaciones computacionales realizadas en COMSOL Multiphysics® para los arreglos de nanopartículas de aluminio inmersos en un medio homogéneo con índice de refracción de $n = 1.46$ y espesor de 300 nm. Mapa de 5.2a) reflexión, 5.2c) transmisión y 5.2e) extinción en polarización S. Se han colocado los órdenes de difracción correspondientes a la trayectoria de alta simetría Γ -K. Mapa de 5.2b) reflexión, 5.2d) transmisión y 5.2f) extinción en polarización P. Los mapas son calculados directamente en el software mediante el empleo de la matriz de dispersión (*scattering matrix*).

considerando un medio homogéneo semi-infinito con índice de refracción constante $n = 1.46$ en lugar que la capa de 300 nm. Es inmediato el notar que los modos adicionales observados no están presentes.

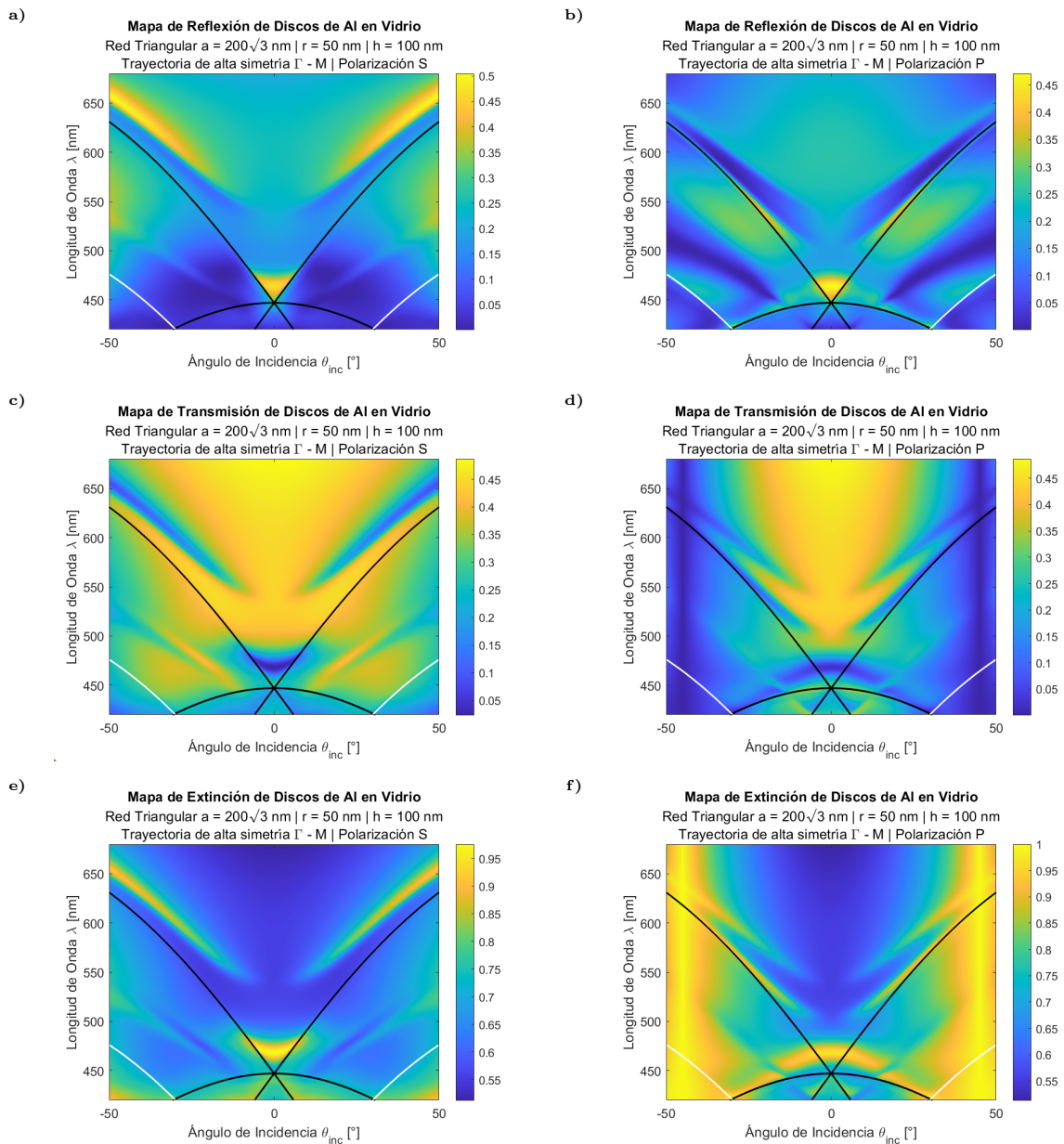


Fig. 5.3: Simulaciones computacionales realizadas en COMSOL Multiphysics[®] para los arreglos de nanopartículas de aluminio inmersos en un medio homogéneo con índice de refracción de $n = 1.46$ y espesor de 300 nm. Mapa de 5.3a) reflexión, 5.3c) transmisión y 5.3e) extinción en polarización S. Se han colocado los órdenes de difracción correspondientes a la trayectoria de alta simetría Γ -M. Mapa de 5.3b) reflexión, 5.3d) transmisión y 5.3f) extinción en polarización P. Los mapas son calculados directamente en el software mediante el empleo de la matriz de dispersión (*scattering matrix*). Se muestran las anomalías de Rayleigh en el plano de la muestra y modos guiados en la interfase PMMA-aire (blanco).

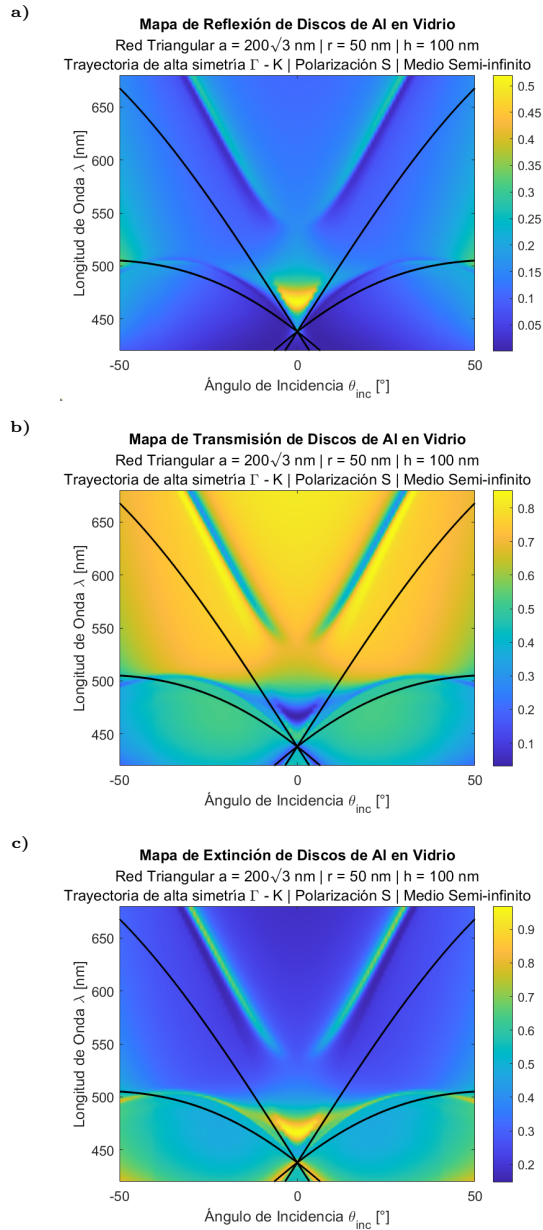


Fig. 5.4: Simulaciones computacionales realizadas en COMSOL Multiphysics[®] para los arreglos de nanopartículas de aluminio inmersos en un medio homogéneo con índice de refracción de $n = 1.46$ semi-infinito, donde se muestran los mapas en 5.4a) reflexión, 5.4b) transmisión y 5.4c) extinción en polarización S. Los mapas son calculados directamente en el software mediante el empleo de la matriz de dispersión (*scattering matrix*). Puede verse que para este caso desaparecen los modos guiados presentes las figuras 5.2a), 5.2c) y 5.2e) respectivamente. Se muestran las anomalías de Rayleigh en el plano de la muestra y modos guiados en la interfase PMMA-aire (blanco).

Mediciones

La respuesta óptica de los cristales plasmónicos fabricados fue medida en el **Laboratorio de Nanofotónica Avanzada** del IF-UNAM. Para efectuar las mediciones se empleó el montaje presentado en la figura 6.2. La muestra es colocada en un microscopio óptico confocal hecho en casa en donde es iluminada por luz blanca colimada proveída por una lámpara (Thorlabs) y enfocada sobre la muestra con un objetivo Nikon (Plan Fluor 50x/0.8 NA) y posteriormente dirigida a un espectrómetro (véase la figura 6.1). El montaje permite mediante la incorporación de un espejo retráctil el observar la imagen real de la muestra, es decir su superficie. Esto permite el alinearla para realizar una medición a lo largo de una trayectoria de alta simetría de la zona irreducible en el espacio recíproco (Γ -K o Γ -M). Una vez alineada la muestra, la luz reflejada sigue el camino óptico de L4 hasta el espectrómetro Kymera 328i (Andor) acoplado a una cámara de CCD sCMOS (Zyla 4.2P, Andor), donde se realiza una medición con un tiempo de exposición de de aproximadamente 1 segundo con una rejilla de difracción de 150 líneas por milímetro. La medición es guardada en un archivo en formato ASCII y posteriormente graficada con un *script* escrito en MATLAB. Debido al espesor del sustrato en que las muestras fueron fabricadas (aproximadamente 1 mm) y a las aberraciones ópticas introducidas por él no se realizaron mediciones en transmisión, sólo en reflexión.

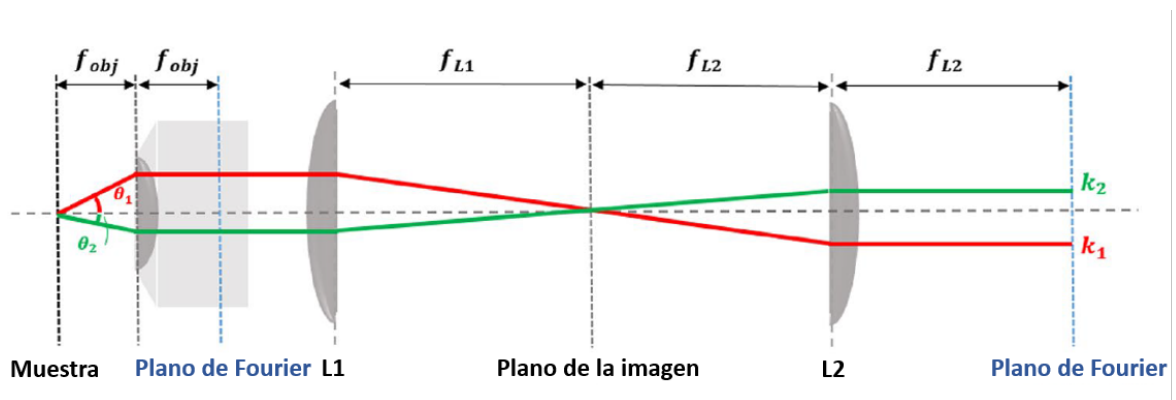


Fig. 6.1: Esquema (tomado de la referencia [32]) simplificado del microscopio óptico de Fourier empleado para realizar la medición. La luz incidente en la muestra es enfocada sobre la muestra, posteriormente el reflejo de la misma es recabada por el objetivo y dirigida al espectrómetro. Este último descompone el haz reflejado en longitudes de onda y lo proyecta en la cámara de CCD en función del ángulo de incidencia, proporcionando la relación de dispersión.

Así, siguiendo el proceso descrito en los párrafos anteriores se obtienen las siguientes gráficas. Éstas

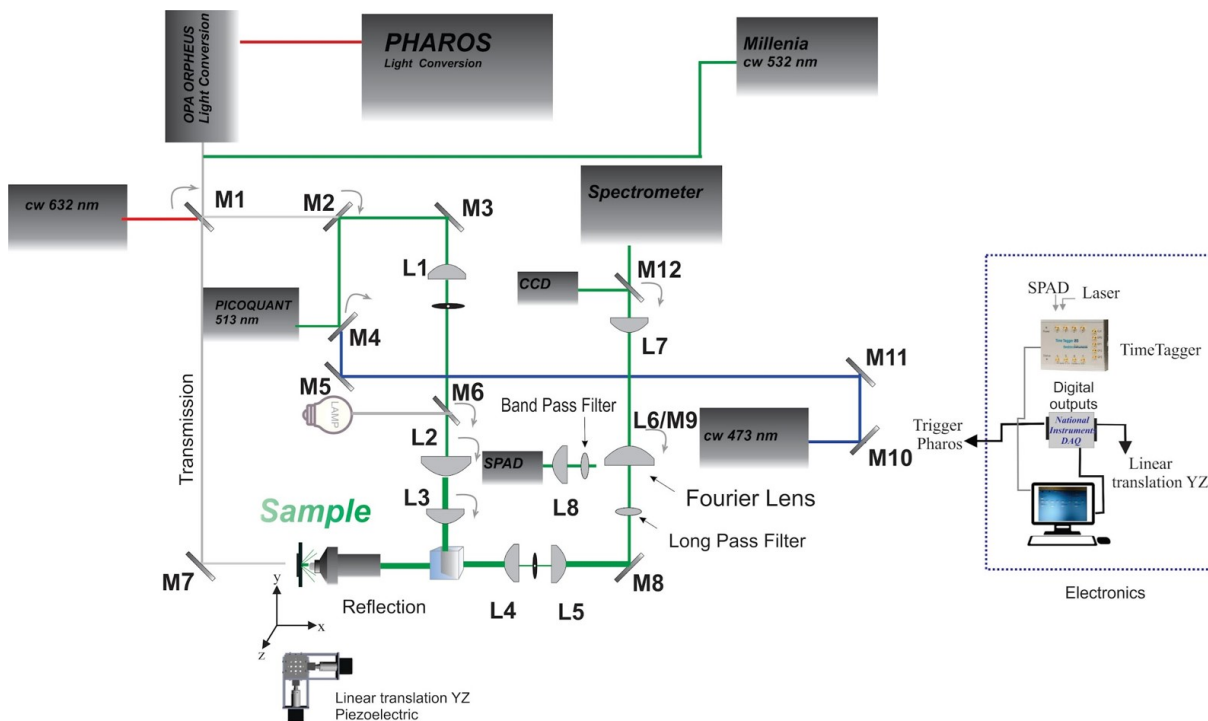


Fig. 6.2: Diagrama esquemático del montaje experimental empleado para medir la respuesta óptica de las muestras fabricadas. El arreglo experimental presentado es un sistema complejo con el que se cuenta en el Laboratorio de Nanofotónica Avanzada del IF-UNAM, éste permite el realizar una serie de mediciones diversas de distintos sistemas, entre las que se encuentran micro fotoluminiscencia (micro-PL), tiempo de vida, micro-Raman, entre otros.

están normalizadas respecto al haz incidente, es decir, respecto a la intensidad del haz reflejado por un espejo comercial. Las gráficas muestran la reflectancia de la luz debido al cristal plasmónico para una región del espectro entre 420 nm y 680 nm, con una apertura angular de -50° a 50° . Se observan las anomalías de Rayleigh de forma muy detallada, de lo cual se puede concluir que la red de nanopartículas es lo suficientemente periódica (por lo menos localmente) en las áreas donde se efectuó la medición (una región circular de 14 micrómetros de diámetro). En las mediciones presentadas también es evidente que no se logran formar las resonancias plasmónicas superficiales de red (LSR) como se muestran en las simulaciones computacionales, éstas por el contrario son muy débiles y casi imperceptibles, más adelante en este trabajo se dará una explicación a este hecho.

A continuación se presentan algunas de las mediciones realizadas, juntos con las anomalías de Rayleigh correspondientes a la red. Algo que resulta bastante diferente respecto a los cálculos de las Anomalías de Rayleigh usadas en el capítulo 5 es el valor del índice de refracción efectivo para lograr ajustar los mapas experimentales. Tuvimos que utilizar un índice de refracción de $n = 1.60$, lo cual no es *per se* un problema ya que el PMMA posee una cota superior de $n = 1.49$ y la función dieléctrica del aluminio podría diferir de la usada en las simulaciones.

Es interesante notar que en las mediciones aparecen modos débilmente guiados (curvas blancas, estos modos se propagan en la superficie del PMMA, en la interfase PMMA-aire, asimismo, aparecen otros modos guiados tanto en las mediciones como en las simulaciones), de forma parecida a lo observado en las simulaciones. Sin embargo, el número de líneas en los mapas

experimentales por longitudes de onda inferiores a 500 nm es mayor al que las simulaciones predicen. Debido al hecho que el índice de refracción efectivo experimental es mas grande que el usado en las simulaciones, otra hipótesis respecto a las dos propuestas en el capítulo 5 es que podrían estar excitándose órdenes de difracción superiores (donde por lo menos uno de los coeficientes es tal que $m_i \geq |2|$ con $i \in \{1, 2\}$). Esta hipótesis no ha sido investigada mas a profundidad ya que va mas allá de los objetivos del presente trabajo.

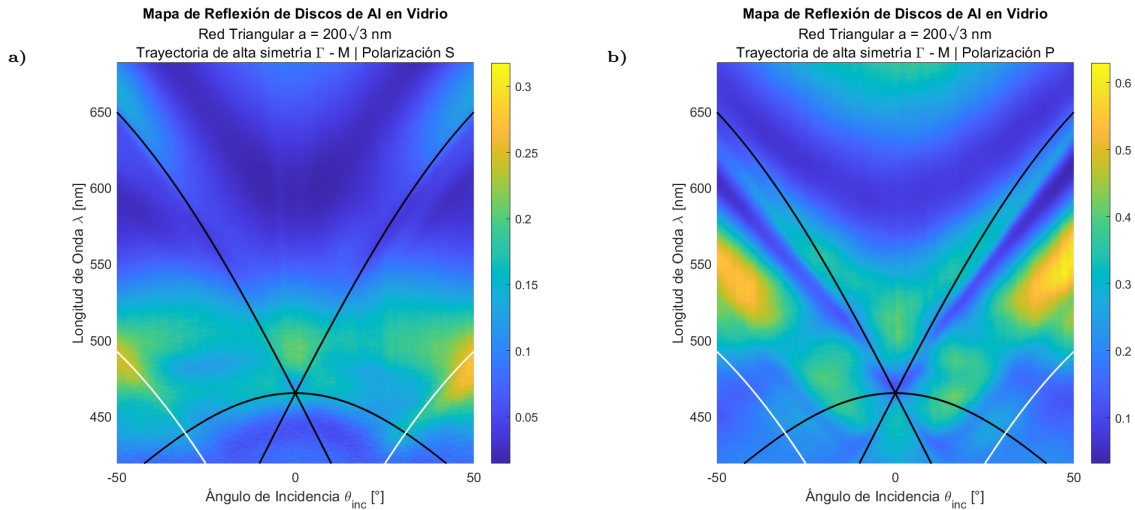


Fig. 6.3: 6.3a) Gráfica de reflexión a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M en polarización S para una muestra con cilindros de aluminio con simetría *honeycomb* en una matriz de vidrio con un diámetro de 100 nm, una altura de 100 nm y un parámetro de red de $200\sqrt{3}$ nm, de modo que la distancia interpartícula en la celda unitaria (de centro a centro) es de 200 nm. La película de polimetilmetacrilato (PMMA) mide aproximadamente 320 nm. 6.3b) Gráfica de reflexión a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M en polarización P para la muestra descrita en el inciso anterior. Nótese que los mapas presentados en esta figura cualitativamente son comparables con aquellos presentados en las figuras 5.2a) y 5.2b) respectivamente. Correspondientes estos últimos a las simulaciones, no obstante, además de los evidentes cambios en la escala se tienen modos “marginales”, prácticamente inexistentes. Todas las mediciones coincidentes en parámetros (trayectoria de alta simetría) y polarización en este trabajo fueron realizadas en distintos puntos de la muestra donde se presentaron variaciones en los diámetros de los cilindros, por ello difiere lo definido que se ve el mapa en cada caso.

Las figuras 6.5 y 6.6 muestran una comparativa entre los resultados obtenidos para la medición de las estructuras y las simulaciones realizadas en COMSOL Multiphysics[®]. En general hay una concordancia cualitativa entre teoría y experimento. Sin embargo, no logramos un acorde cuantitativo ya que la respuesta medida muestra un comportamiento más complejo que la simulación. Sin embargo no es de extrañarse que el experimento no resulte completamente fiel a las simulaciones computacionales. Dado que los parámetros simulados podrían diferir en cierta medida de los que describen el sistema real. En el caso de la comparativa presentada, una de las principales diferencias posiblemente la más evidente es el hecho de que para longitudes de onda mayores a 500 nm aparece en las mediciones una franja oscura ancha donde se suprime la reflexión para un amplio rango angular. Esta diferencia se muestra para todas las mediciones realizadas.

Hay que recordar que existe una amplia variedad de parámetros que pueden cambiar entre las simulaciones y los experimentos. Los principales son factores geométricos. Como se vio en el capítulo 4, la forma de las nanopartículas fabricadas por el método presentado tienen una forma razonablemente cilíndrica. Sin embargo, puede haber una rugosidad superficial y inhomogeneidad en los tamaños (altura y diámetro) de los cilindros a lo largo del cristal que resultan en ensancha-

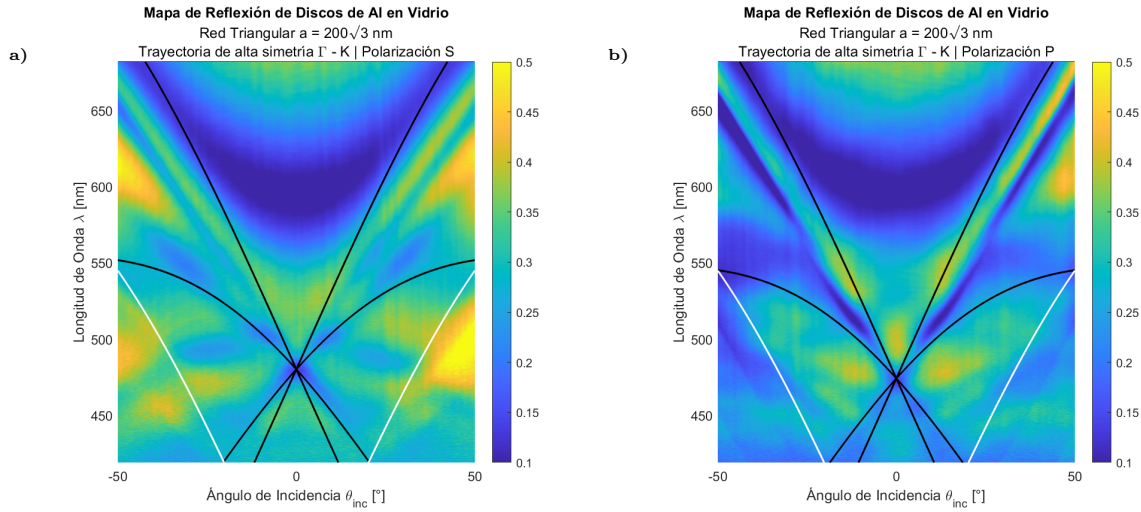


Fig. 6.4: 6.4a) Gráfica de reflexión a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -K en polarización S para una muestra con cilindros de aluminio con simetría *honeycomb* en una matriz de vidrio con un diámetro de 100 nm, una altura de 100 nm y un parámetro de red de $200\sqrt{3}$ nm, de modo que la distancia interpartícula en la celda unitaria (de centro a centro) es de 200 nm. Además de lo anterior se homogeneizó el índice de refracción depositando una película de aproximadamente 320 nm de polimetilmetacrilato (PMMA). 6.4b) Gráfica de reflexión a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M en polarización P para la muestra descrita en el inciso anterior. Se muestran las anomalías de Rayleigh en el plano de la muestra y modos guiados en la interfase PMMA-aire (blanco).

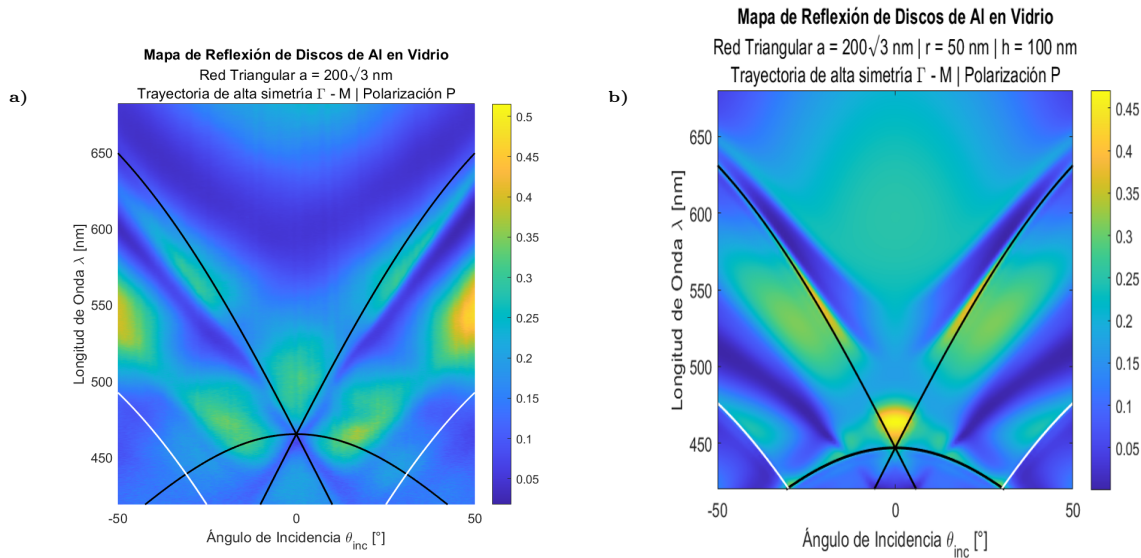


Fig. 6.5: 6.5a) Gráfica de reflexión a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M en polarización P para una muestra con cilindros de aluminio con simetría *honeycomb* en una matriz de vidrio con un diámetro de 100 nm, una altura de 100 nm y un parámetro de red de $200\sqrt{3}$ nm, de modo que la distancia interpartícula en la celda unitaria (de centro a centro) es de 200 nm. Además de lo anterior se homogeneizó el índice de refracción depositando una película de aproximadamente 320 nm de polimetilmetacrilato (PMMA). 6.5b) Gráfica de reflexión a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M en polarización P para la muestra descrita en el inciso anterior, calculado mediante la utilización del software COMSOL Multiphysics®. Se muestran las anomalías de Rayleigh en el plano de la muestra y modos guiados en la interfase PMMA-aire (blanco).

mientos adicionales de las resonancias plasmónicas localizadas.

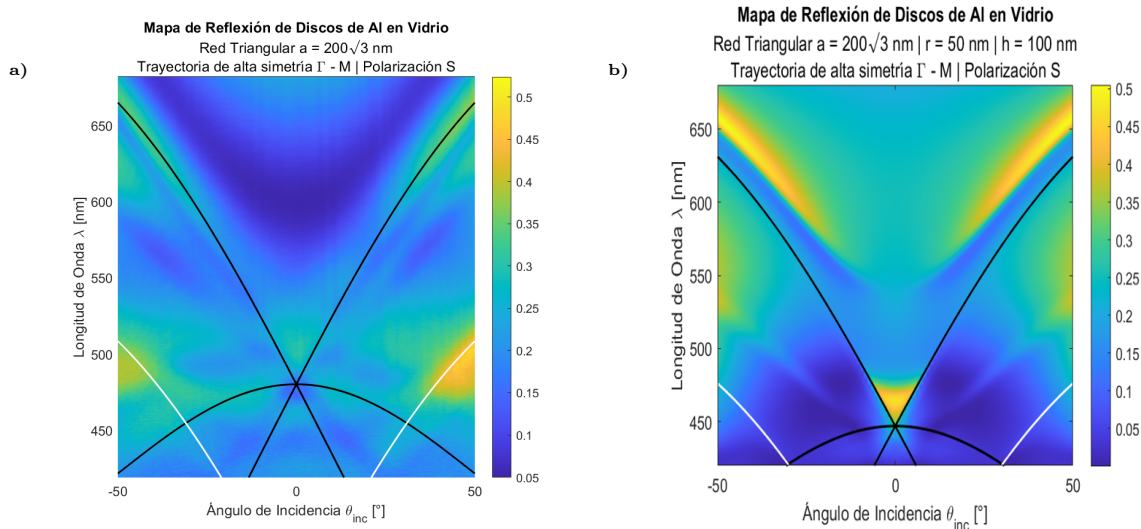


Fig. 6.6: 6.6a) Gráfica de reflexión a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M en polarización S para una muestra con cilindros de aluminio con simetría *honeycomb* en una matriz de vidrio con un diámetro de 100 nm, una altura de 100 nm y un parámetro de red de $200\sqrt{3}$ nm, de modo que la distancia interpartícula en la celda unitaria (de centro a centro) es de 200 nm. Además de lo anterior se homogeneizó el índice de refracción depositando una película de aproximadamente 320 nm de polimetilmetacrilato (PMMA). 6.6b) Gráfica de reflexión a lo largo de la trayectoria de alta simetría Γ -M en polarización S para la muestra descrita en el inciso anterior, calculado mediante la utilización del software COMSOL Multiphysics[®].

Dicho lo anterior también es cierto que la figura 6.6 muestra una muy buena correlación entre la teoría y el experimento. Observamos resonancias dispersivas débiles pero visibles que se acercan en su dispersión a las calculadas. Lo anterior respalda el hecho de que lo más probable es que se hayan presentado una serie de efectos no deseados en la forma y superficie de las nanopartículas, como se ha expuesto anteriormente. Se observa también que las resonancias aparecen en general ensanchadas y poco definidas respecto a la simulación, característica que indica que hay pérdidas o absorción adicionales respecto a la simulación. Finalmente, el hecho de que las anomalías de Rayleigh estén muy bien definidas en las mediciones experimentales es prueba fehaciente de que la red posee la simetría esperada y es, cuando menos, localmente periódica en su totalidad, es decir, las vacancias o defectos por corrimiento son mínimos.

Referente al sistema completo otros aspectos a tomar en consideración para explicar las discrepancias entre mediciones y simulaciones la constituyen el índice de refracción del medio dieléctrico y su espesor. Para ahondar en éstos es necesario el recordar que la deposición de películas delgadas poliméricas en el caso particular de este trabajo fue llevada a cabo mediante *spin-coating* a partir de una solución de PMMA en cloroformo. Para realizar una caracterización del espesor medio de la capa de polímero en función de los parámetros del *spin-coater* se realizaron pruebas variando la concentración de la solución de PMMA y se midió mediante AFM. Los problemas que aparecen en esta caracterización son dos. El primero de ellos lo constituye el cambio en el índice de refracción de la solución al variar la concentración de la solución de polímero. El segundo consiste en problemas logísticos para determinar de forma precisa el espesor medido de la capa polimérica. Tal como se describe en [24], una forma precisa de determinar el espesor de la película puede llevarse a cabo mediante elipsometría. En este trabajo no tuvimos acceso a esta técnica.

6. MEDICIONES

Realizando una medición exhaustiva de los parámetros geométricos del sistema y utilizando éstos para realizar las simulaciones pertinentes es posible que estas últimas puedan compararse de forma cuantitativa con las mediciones realizadas. Asimismo, debe de optimizarse el método de fabricación de manera que toda posible discrepancia entre los parámetros del diseño y los del sistema sea minimizada. Durante el tiempo dedicado a la presente tesis solo fue posible realizar una ronda de muestras. Por ello, se planea continuar mejorando los protocolos para la fabricación de muestras de este tipo hasta lograr una calidad tal que sea evidente al contrastar la teoría con los experimentos realizados.

Conclusiones

Como parte de este trabajo se realizaron distintas simulaciones computacionales empleando el método de elementos finitos aplicado a sistemas electromagnéticos a la nanoescala. Modelamos la respuesta óptica de cristales plasmónicos mediante el uso del software comercial COMSOL Multiphysics[®]. Con base en éstas, se fabricaron distintas muestras empleando geometría tipo *honeycomb* y nanopartículas cilíndrica. Asimismo, se utilizaron distintos materiales para la elaboración de las mismas (aluminio y plata) como para los sustratos (silicio/dióxido de silicio y vidrio) mediante la técnica de *electron beam lithography*. Asimismo, otras técnicas especializadas tuvieron lugar durante el proceso de fabricación, entre ellas la fabricación de películas delgadas por *spin-coating*, deposición de material metálico por *electron beam evaporation* y evaporación por calentamiento Joule. Para la caracterización de dichas muestras se emplearon técnicas de microscopía como microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica.

La respuesta óptica de las muestras realizadas fue medida en el Laboratorio de Nanofotónica Avanzada del IF-UNAM. Los datos observados discreparon de los modelados en COMSOL Multiphysics[®] de forma cuantitativa, aunque pudimos observar una semejanza cualitativa. Atribuimos esto a la calidad de las muestras. Se observó que si bien la periodicidad de las redes fabricadas es lo suficientemente buena como para mostrar las anomalías de Rayleigh, las dimensiones de las partículas no corresponden a las modeladas, lo que pensamos podría haber corrido la posición espectral de las resonancias de plasmón localizados de superficie, o inclusive, haberlas inhibido. Otra posibilidad que pudo haberse presentado es que la forma de las partículas no fuera perfectamente cilíndrica, así como la posibilidad de una rugosidad superficial y asimetrías. Estos efectos contribuyen a reducir la calidad de las resonancias de los cilindros individuales y, por lo tanto disminuyen la fuerza de acoplamiento con las Anomalías de Rayleigh. El conjunto de estos efectos da como consecuencia que la respuesta colectiva de los cristales (SLR) en las mediciones fue considerablemente reducida y/o modificada. De la caracterización topográfica de las partículas sabemos con certidumbre que la altura de los nanocilindros fabricados no fue la nominal (100 nm). El valor experimental fue de alrededor de 175 nm en promedio. La causa de esta diferencia de alturas fue un error de calibración durante la etapa de deposición del material metálico, en este caso aluminio.

Se intentó el acoplar estas cavidades abiertas con emisores cuánticos (puntos cuánticos de perovskitas), sin embargo los ensayos experimentales no arrojaron buenos resultados, debido al tiempo previsto para el desarrollo del presente trabajo se optó por continuar con estos experimentos en trabajos futuros. Es decir, no se logró el acoplar emisores cuánticos a estos sistemas debido a falta de tiempo, no obstante se plantea el retomar esto para trabajos futuros.

Como complemento a este trabajo se plantea el continuar con la fabricación de muestras empleando

el método de EBL para poder observar los modos oscuros descritos en las simulaciones. Asimismo, se propone el explorar analogías con sistemas bidimensionales como los dicalcogenuros de metales de transición (TMD's, *Transition Metal Dichalcogenides*), dadas las fascinantes propiedades que se observan en estos materiales con respecto a transporte electrónico y a las propiedades topológicas de las bandas electrónicas. En este caso se trata de un símil para estas propiedades con respecto a las bandas ópticas. Otra posible extensión es el realizar cristales plasmónicos de tipo moiré en analogía a las heteroestructuras de Van der Waals rotadas, actualmente en auge, tanto que se han abierto campos de investigación diversos y nuevos como la twistrónica.

Finalmente, acoplar esta clase de sistemas con emisores cuánticos como puntos cuánticos de perovskita de doble capa de haluros (HLDP's) y explorar fenómenos como el *nanolasing* y fenómenos no lineales como generación de segundo armónico (SHG).

Bibliografía

- [1] V. G. Kravets, A. V. Kabashin, W. L. Barnes y A. N. Grigorenko. Plasmonic surface lattice resonances: a review of properties and applications. *Chemical reviews*, **118**(12):5912-5951, 2018 (citado en las págs. [1](#), [11](#), [16](#), [19](#), [26](#), [48](#)).
- [2] S. A. Maier et al. *Plasmonics: fundamentals and applications*, volumen 1. Springer, 2007 (citado en las págs. [1](#), [3-7](#), [11](#), [15](#), [16](#), [26](#)).
- [3] S. Enoch y N. Bonod. *Plasmonics: from basics to advanced topics*, volumen 167. Springer, 2012 (citado en las págs. [1](#), [6](#), [9-11](#), [19](#), [26](#), [37](#)).
- [4] A. Pimpin y W. Srituravanich. Review on micro-and nanolithography techniques and their applications. *Engineering Journal*, **16**(1):37-56, 2012 (citado en las págs. [1](#), [2](#), [37](#)).
- [5] Y. Chen. Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review. *Microelectronic Engineering*, **135**:57-72, 2015 (citado en las págs. [1](#), [34](#)).
- [6] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics*. Pearson, 4^o edición, 2013 (citado en las págs. [4](#), [6](#), [10](#), [13](#)).
- [7] A. Zangwill. *Modern electrodynamics*. Cambridge University Press, 2013 (citado en las págs. [5](#), [6](#), [10](#), [13](#)).
- [8] L. De la Peña. *Introducción a la mecánica cuántica*. Fondo de Cultura Económica, 2014 (citado en la pág. [7](#)).
- [9] C. Kittel y P. McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018 (citado en las págs. [9](#), [21](#)).
- [10] G. Grosso y G. P. Parravicini. *Solid state physics*. Academic press, 2013 (citado en las págs. [9](#), [20](#), [21](#)).
- [11] H. Ibach y H. Lüth. *Solid-state physics: an introduction to principles of materials science*. Springer Science & Business Media, 2009 (citado en las págs. [9](#), [21](#)).
- [12] C. Cherqui, M. R. Bourgeois, D. Wang y G. C. Schatz. Plasmonic surface lattice resonances: Theory and computation. *Accounts of chemical research*, **52**(9):2548-2558, 2019 (citado en las págs. [11](#), [15](#), [20](#)).
- [13] J. D. Jackson. *Classical electrodynamics*. American Association of Physics Teachers, 1999 (citado en las págs. [12](#), [13](#)).
- [14] C. F. Bohren y D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1983 (citado en la pág. [14](#)).
- [15] G. G. Naumis. Electronic properties of 2D materials and its heterostructures: a minimal review. *Revista Mexicana de Física*, **67**(5), 2021 (citado en la pág. [21](#)).
- [16] M. Fleischmann, P. J. Hendra y A. J. McQuillan. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical physics letters*, **26**(2):163-166, 1974 (citado en la pág. [25](#)).

- [17] T. Vo-Dinh. Surface-enhanced Raman spectroscopy using metallic nanostructures. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **17**(8-9):557-582, 1998 (citado en la pág. 25).
- [18] J. C. Hulteen y R. P. Van Duyne. Nanosphere lithography: A materials general fabrication process for periodic particle array surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **13**(3):1553-1558, 1995 (citado en la pág. 25).
- [19] J. Grand, S. Kostcheev, J.-L. Bijeon, M. L. De La Chapelle, P.-M. Adam, A. Rumyantseva, G. Léronde y P. Royer. Optimization of SERS-active substrates for near-field Raman spectroscopy. *Synthetic metals*, **139**(3):621-624, 2003 (citado en la pág. 25).
- [20] G. Farmer, J. Abraham, C. Littler, A. Syllaios y U Philipose. Growth of Highly-Ordered Metal Nanoparticle Arrays in the Dimpled Pores of an Anodic Aluminum Oxide Template. *Nanomaterials*, **12**(22):3929, 2022 (citado en la pág. 26).
- [21] E. Spooner, H. Hassan y J. Griffin. Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques. <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>, 2023. Revisado el 13-03-2023 (citado en las págs. 27, 30, 31).
- [22] P. M. Schweizer y S. Kistler. *Liquid Film Coating: Scientific principles and their technological implications*. Springer Science & Business Media, 2012 (citado en las págs. 27, 28, 30, 31).
- [23] A. GmbH. *Product Information: E-Beam Resist*. Allresist GmbH. Strausburg, Alemania, 2016 (citado en las págs. 28, 30, 31, 33, 40).
- [24] C. B. Walsh y E. I. Franses. Thickness and quality of spin-coated polymer films by two-angle ellipsometry. *Thin solid films*, **347**(1-2):167-177, 1999 (citado en las págs. 28, 57).
- [25] C. B. Walsh y E. I. Franses. Ultrathin PMMA films spin-coated from toluene solutions. *Thin Solid Films*, **429**(1-2):71-76, 2003 (citado en la pág. 28).
- [26] B. Vargas, G. Rodríguez-López y D. Solis-Ibarra. The emergence of halide layered double perovskites. *ACS Energy Letters*, **5**(11):3591-3608, 2020 (citado en la pág. 28).
- [27] R. GmbH. *NanoSuite: Software Operation Manual*. RAITH GmbH. Dortmund, Alemania, 2010 (citado en las págs. 31, 34).
- [28] R. GmbH. *NanoSuite: Software Reference Manual*. RAITH GmbH. Dortmund, Alemania, 2010 (citado en la pág. 34).
- [29] S. Reyntjens y R. Puers. A review of focused ion beam applications in microsystem technology. *Journal of micromechanics and microengineering*, **11**(4):287, 2001 (citado en la pág. 38).
- [30] J. Prášek. Micro- and Nanofabrication Course Level 2: Deposition Techniques. <https://cfmoodle.ceitec.vutbr.cz/course/view.php?id=31>, 2023. Revisado el 17-03-2023 (citado en la pág. 40).
- [31] E. Mendoza-Sandoval. Esparcimiento de luz en cristales plasmónicos bidimensionales: Modelo de Dipolos Acoplados y Simulaciones con Método de Elemento Finito, Tesis de Maestría, Ciudad de México, México, 2022. Disponible en 132.248.9.195/ptd2022/agosto/0828471/Index.html (citado en la pág. 48).
- [32] S. Hamdad, A. T. Diallo, M. Chakaroun y A. Boudrioua. The role of Rayleigh anomalies in the coupling process of plasmonic gratings and the control of the emission properties of organic molecules. *Scientific Reports*, **12**(1):3218, 2022 (citado en la pág. 53).