



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

**FABRICACIÓN DE ARREGLOS ORDENADOS DE PARTÍCULAS DE SÍLICE Y
SU APLICACIÓN EN NANOLITOGRAFÍA**

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

**PRESENTA:
OCTAVIO GRANIEL TAMAYO**

**TUTOR PRINCIPAL
JUAN CARLOS CHEANG WONG
INSTITUTO DE FÍSICA**

**MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR
DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO
INSTITUTO DE CIENCIAS NUCLEARES
DR. JESÚS ARENAS ALATORRE
INSTITUTO DE FÍSICA**

CIUDAD DE MÉXICO, FEBRERO, 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Ohana significa familia.
Y la familia nunca te abandona – o te olvida.

— Lilo & Stitch

Para Octavio y Liliana. Por seguir creyendo en mí. Los amo.
Para Mireya y Carlos. Por siempre escucharme. Los amo también.

RESUMEN

Las estructuras de dimensiones nanométricas son de gran importancia para la ciencia moderna. Fabricar estas estructuras con la menor cantidad de defectos posibles, así como su producción en serie, presentan un reto para la ingeniería de materiales. En los últimos años se han desarrollado técnicas litográficas que han abordado este reto desde un punto de vista multidisciplinario. La *Litografía por Nanoesferas* (NSL) es una técnica prometedora que combina las ventajas de los enfoques “*top-down*” y “*bottom-up*”, permitiendo así obtener arreglos de nanopartículas homogéneos y regulares a bajo costo. En este trabajo se sintetizaron micropartículas de sílice (SiO_2) para formar una monocapa y posteriormente utilizarla como mascarilla en la técnica NSL. La mascarilla nos sirve para depositar un material a través de ella y, de esta forma, obtener nanoestructuras de un tamaño deseado. Se utilizaron las técnicas de evaporación por cañón de electrones e implantación de iones para depositar plata sobre un sustrato de silicio e implantar plata (Ag^{2+}) en sílice fundida (fused silica), respectivamente. De esta forma se obtuvieron, respectivamente, nanoestructuras triangulares de plata en superficie y nanopartículas de plata embebidas en la matriz de sílice fundida. Finalmente, para darle una aplicación a las nanoestructuras de plata obtenidas por evaporación, se decidió probarlas como posible sustrato para *Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie* (SERS).

*Two roads diverged in a wood, and I—
I took the one less traveled by,
and that has made all the difference.*

— Robert Frost (1916)

AGRADECIMIENTOS

A la UNAM por haberme dado la oportunidad de estudiar el posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Muchas gracias por mantener mi curiosidad despierta.

Al Dr. Juan Carlos Cheang Wong por seguir confiando en mí y por haber compartido siempre su experiencia científica. Gracias por toda la ayuda que siempre me ha brindado.

Al Instituto de Física de la UNAM por haber sido mi hogar otros dos años más y por tener las herramientas necesarias para concluir este trabajo.

A los técnicos del Laboratorio Central de Microscopía del Instituto de Física: Dr. Carlos Magaña Zavala por pasar largas horas obteniendo las mejores imágenes para esta tesis, M. en C. Juan Gabriel Morales Morales por haber hecho las evaporaciones de Ag y tratamiento térmico de las muestras implantadas, Ing. María Cristina Zorrilla Cargas las mediciones de DLS y Raman. A los técnicos del acelerador Pelletron del IFUNAM, Sr. Karim Uriel López Guzmán e Ing. Francisco Javier Jaimes Beristain que mantuvieron las mejores condiciones de trabajo durante la operación del Pelletron.

A mis amigos del Instituto de Física: Malinalli, Ceci, Angie, Mayra, José Miguel, Gris, Xareni. Muchas gracias por siempre brindarme un momento de felicidad y jueves de postre y café. A mis compañeros de la maestría: Pajarito, Rojo, George y Pancho. Gracias por ayudarme a estudiar y pasar todos los exámenes y por hacerme reír todo el tiempo. A Barbs por siempre aguantar mis berrinches y siempre pensar en cosas positivas como ver a Pandi. A John por ser realista y siempre decir lo que piensa. A Alonso por siempre estar pendiente de mí y darme ánimos cuando lo necesito. A Mario por darme tanta felicidad y cariño. Gracias por siempre decirme que todo va a estar bien. Nunca hubiera aprendido L^AT_EX sin tu ayuda.

A la Dra. María del Pilar Carreón Castro y el Dr. Jesús Arenas, les agradezco haber formado parte de mi comité y haberme supervisado a lo largo de este trabajo.

A mi jurado de tesis: Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, Dra. Beatriz Elizabeth Fuentes Madariaga, Dra. Rosalba Castañeda Guzmán y Dr. Mathieu Christian Anne Hautefeuille. Por haber revisado este trabajo y haberlo mejorado con sus comentarios y sugerencias.

ÍNDICE

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Objetivos	3
1.1.1	Objetivo general	3
1.1.2	Objetivos particulares	3
2	ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS	5
2.1	Litografía por Nanoesferas	5
2.2	Spin Coating	6
2.3	Resonancia del plasmón	8
2.4	Efecto Raman	10
2.5	Espectroscopía Raman amplificada en superficie (SERS)	11
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	13
3.1	Introducción	13
3.1.1	Reactivos	13
3.1.2	Equipos	13
3.2	Fabricación del sustrato con nanoestructuras de Ag	14
3.2.1	Síntesis de micropartículas de SiO ₂	14
3.2.2	Tratamiento del sustrato	15
3.2.3	Spin Coating	16
3.2.4	Nanoestructuras de Ag evaporadas	17
3.2.5	Nanoestructuras de Ag implantadas	18
3.2.6	Remoción de las partículas de SiO ₂	19
3.3	Microscopía electrónica de barrido	20
3.4	Esparcimiento de luz dinámica	21
3.5	Espectrometría de extinción óptica	23
3.6	Espectroscopía Raman	24
4	RESULTADOS Y ANÁLISIS	27
4.1	Microscopía electrónica de barrido	27
4.2	Dispersión de luz dinámica	28
4.3	Espectrometría de extinción óptica	31
4.4	Espectroscopía Raman amplificada en superficie	32
5	CONCLUSIONES	37
	BIBLIOGRAFÍA	39

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es uno de los campos más innovadores y multidisciplinarios de la ciencia moderna. Cada vez más se desarrollan técnicas que permiten manipular la materia a la escala nanométrica, esto con el fin de aprovechar las propiedades que esta última presenta cuando se llegan a tales dimensiones. A la escala nano, muchas propiedades dejan de ser intrínsecas y dependen del tamaño, de la forma e incluso el ambiente en el que se estudian. En los últimos cuarenta años muchos sectores de la industria se han visto beneficiados por esta tecnología. Algunos ejemplos de su aplicación los encontramos en las computadoras, biosensores, nanotubos de carbono en raquetas de tenis, recubrimientos antirreflejantes, etc.

Para poder aprovechar las aplicaciones se debe tener un buen conocimiento de las técnicas de fabricación de los nuevos materiales. Actualmente existen muchas técnicas de fabricación que poseen un control preciso de la forma y tamaño de las estructuras deseadas. La litografía por haz de electrones (Electron Beam Lithography) o la litografía por haz de iones focalizados (Focused Ion Beam) son ejemplos de estas técnicas, las cuales son altamente costosas, lentas y difíciles de llevar a la producción en masa. Por otro lado, existen técnicas litográficas en la industria de los semiconductores que tienen como límite tamaños de ~ 200 nm.

El gran interés que existe en nanopartículas plasmónicas, específicamente Ag y Au, es debido a sus potenciales aplicaciones. Los sensores ópticos, por ejemplo, se basan en la posición del pico de la *Resonancia del Plasmón de Superficie Localizado* o LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance, por sus siglas en inglés) y la intensidad de éste para detectar eventos en donde se genera un enlace con la superficie de Ag o Au. Dado que las superficies de Ag y Au son compatibles con ligantes biológicamente relevantes, se han desarrollado numerosas técnicas para estudiar biomoléculas con una alta sensibilidad y a un bajo costo. Además de esparcir y absorber la luz, las nanopartículas plasmónicas pueden crear campos eléctricos locales intensos sobre su pequeña superficie. Este efecto aumenta la dispersión Raman de sección transversal de moléculas adsorbidas en la superficie, el cual se aprovecha en una técnica llamada *Espectroscopía Raman Amplificada en Superficie* o SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy, por sus siglas en inglés). Por último, otra aplicación de interés para el desarrollo de nanoestructuras metálicas ordenadas es el nanoconfinamiento de la luz, o la creación de guías de onda ópticas. Estas guías de onda ópticas permiten el confinamiento de la luz a regiones en el orden

de la longitud de onda de la luz. El tamaño reducido de éstas ofrece altas intensidades de luz aunque provengan de fuentes débiles. Posteriormente, los componentes basados en guías de onda ópticas podrán ser conectados con las fibras ópticas que se utilizan hoy día en la industria de la telecomunicación, haciendo más eficiente la transmisión de información.

En este trabajo se combinan los enfoques "*bottom-up*", el cual aprovecha el autoensamblaje de las moléculas en estructuras más complejas que crean patrones ordenados, y "*top-down*", en el que un material en bulto (bulk) se subdivide en partes más pequeñas para generar un nanomaterial. En particular se decidió trabajar con micropartículas de sílice (SiO_2), las cuales tienen la tendencia a ordenarse en monocapas sobre la superficie de un sustrato. A su vez estas monocapas son muy interesantes, ya que nos permiten aprovechar los intersticios que se crean entre las esferas para obtener nanoestructuras de algún material en particular, el cual puede ser depositado por distintos métodos. Lo que representa un método litográfico de bajo costo, fácil y reproducible para obtener nanoestructuras ordenadas en un sustrato. Se presentará la técnica de spin coating para obtener las monocapas de partículas de sílice. De igual forma, se utilizarán las técnicas de evaporación por cañón de electrones e implantación de iones para obtener nanoestructuras de Ag en superficie (sobre el sustrato) y embebidas dentro de una matriz (dentro del sustrato), respectivamente.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 *Objetivo general*

Obtener arreglos ordenados de partículas de SiO₂ sobre sustratos de Si y sílice fundida para utilizarlos como mascarillas en nanolitografía.

1.1.2 *Objetivos particulares*

- Sintetizar micropartículas de SiO₂ con una distribución de tamaño estrecha y homogeneidad en su forma (esféricas).
- Formar una monocapa de micropartículas de SiO₂ con la menor cantidad de defectos posibles.
- Implantar iones de Ag²⁺ y evaporar Ag a través de la monocapa de micropartículas de SiO₂.
- Caracterizar las micropartículas de SiO₂ por las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y dispersión de luz dinámica (DLS).
- Caracterizar las nanoestructuras de Ag en superficie e implantadas por SEM y espectroscopía de extinción óptica, respectivamente.
- Utilizar las nanoestructuras de Ag evaporadas como sustratos para SERS.

ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

2.1 LITOGRAFÍA POR NANOESFERAS

R.P. Van Duyne y su grupo de la Universidad de Northwestern, desarrollaron en 1994 la *litografía por nanoesferas* o NSL (Nanosphere Lithography, por sus siglas en inglés) [1]. Este es un proceso muy versátil y sencillo que ofrece resolución nanométrica. Comparado con otras técnicas litográficas como la litografía por haz de electrones [2], la litografía por rayos x [3] o la litografía por nano impresión [4], la litografía por nanoesferas es rápida y económica. Las nanoesferas pueden ser de poliestireno, sílice (SiO_2), polidimetilsiloxano, etc.

El paso decisivo en la litografía por nanoesferas es conformar la monocapa sobre el sustrato deseado. Normalmente las nanoesferas se acomodan por sí solas debido a que éstas buscan su estado de menor energía, como ocurre en la técnica de “Drop Coating”, en donde se deposita una gota que contiene las nanoesferas sobre un sustrato y se deja evaporar el solvente que las acompaña, dejando atrás una monocapa de nanoesferas. Esta monocapa de nanoesferas auto-ensambladas trae consigo defectos de vacancias, defectos de línea (dislocaciones), regiones policristalinas, etc., que surgen debido a las diferencias en el tamaño de las nanoesferas. Estos defectos permanecen a lo largo del procedimiento y degradan las propiedades de las nanoestructuras ordenadas. Por lo tanto, es necesario mantener un cierto rigor al momento de sintetizar las nanoesferas y, posteriormente, la monocapa.

Debido a la simetría P_{6mm} (Fig. 2.1) que presentan las nanoesferas al acomodarse, se obtienen intersticios de forma triangular [5], por los cuales se hace pasar el material que quiere ser depositado, permitiendo un acomodo preferencial y de largo alcance. Cálculos geométricos simples permiten conocer la distancia entre partículas, d_{ip} , y la altura del triángulo equilátero más grande inscrito dentro del intersticio que forman las nanoesferas a (Fig. 2.2).

$$d_{ip} = \frac{1}{\sqrt{3}} D \quad (1)$$

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

donde D es el diámetro de la nanoesfera.

En este trabajo utilizaremos la evaporación por cañón de electrones para depositar Ag en la superficie de un sustrato, de igual forma se

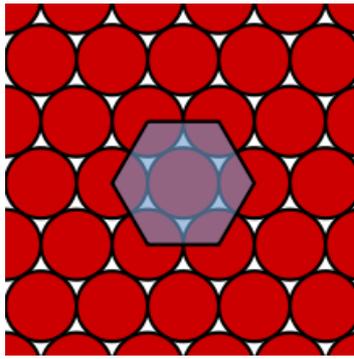


Figura 2.1: Empaquetamiento hexagonal de nanoesferas con simetría P_{6mm} .

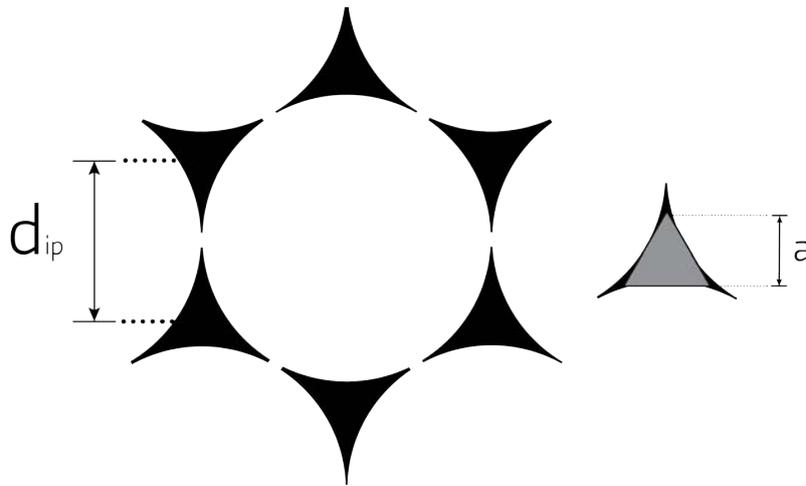


Figura 2.2: Proyección de los intersticios creados por una monocapa de nanoesferas con simetría P_{6mm} .

implantaré Ag^{2+} para obtener nanoestructuras de Ag embebidas en sílice fundida. La Fig. 2.3 muestra un esquema de la forma y arreglo de las nanoestructuras de Ag para cada técnica una vez que se remueven las micropartículas de SiO_2 (ya sea por medio de un limpiador ultrasónico o utilizando ácido fluorhídrico).

2.2 SPIN COATING

Desde los primeros estudios realizados por Emslie *et al.* [6], quienes consideraron la distribución de una película axisimétrica de un líquido newtoniano sobre un sustrato que rotaba a una velocidad angular constante, hace ya más de 50 años, la técnica de *spin coating* ha tomado importancia en la industria y la ciencia en general. Esta técnica se utiliza ampliamente en la fabricación de circuitos integrados, espejos ópticos, pantallas, películas antirreflejantes y discos magnéticos para almacenar información [7].

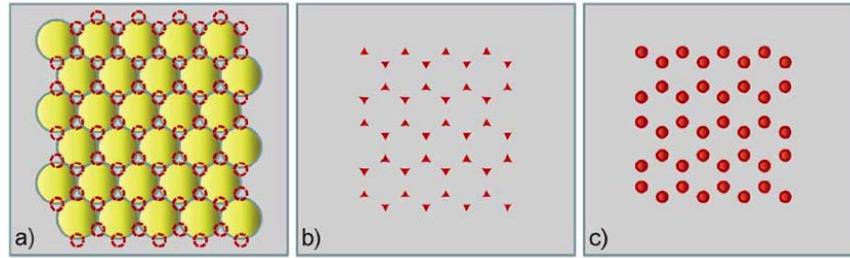


Figura 2.3: Esquema de la litografía por nanoesferas (visto desde arriba). a) La mascarilla compuesta por microesferas se autoensambla sobre el sustrato. Los círculos representan las zonas por donde va a pasar el material que se quiere depositar. b) Después del depósito la mascarilla es removida, dejando atrás nanoestructuras de forma triangular. c) En el caso de Ag implantada, si la muestra es sometida a un tratamiento térmico adecuado, se forman nanoestructuras de Ag con una distribución estrecha en tamaño y forma.

Spin coating es un proceso simple para depositar rápidamente películas delgadas en superficies relativamente planas. El sustrato que va a ser cubierto es colocado en una montura (la cual normalmente sujeta al sustrato por medio de succión por vacío) y, posteriormente, se distribuye la solución que formará la película. Al hacer girar la montura, la solución se extiende radialmente por el sustrato y se obtiene una película delgada.

El producto de la suma de fuerzas que afectan el movimiento de las partículas sobre el sustrato es el siguiente[8]:

$$F = F_{cent} + F_{evap} + F_{cap} + F_{p-p} + F_{p-s} \quad (3)$$

donde F_{cent} es la fuerza centrífuga ocasionada por el giro, F_{evap} es la fuerza que genera la evaporación del medio de dispersión, F_{cap} es la fuerza capilar entre partículas, F_{p-p} es la fuerza electrostática entre partículas y F_{p-s} es la fuerza entre el sustrato y partículas.

El proceso puede ser dividido en cuatro etapas predominantes: depósito, "spin-up", "spin-off" y evaporación. La etapa "spin-off" (donde predomina el flujo y la viscosidad) y la etapa de evaporación son las etapas que tienen el mayor impacto en el grosor final de la película depositada. Claramente, estas dos etapas ocurren simultáneamente a lo largo de todo el proceso; sin embargo, se puede decir que los efectos de la viscosidad predominan al comienzo y la evaporación domina al final. Las variables involucradas en el proceso son muchas: volumen de la solución depositada, velocidad final, grosor de la película final, viscosidad de la solución, concentración de la solución, tiempo de giro, etc. La Fig. 2.4 muestra las cuatro etapas del proceso:

- Depósito: Aquí se deposita el material que cubrirá al sustrato. El depósito se puede realizar de distintas formas a) como una

lluvia continua de gotas que mojan todo el sustrato; b) depositando el volumen deseado justo en el centro del sustrato; c) proveyendo un flujo continuo de la solución mediante una jeringuilla en el centro. Independientemente del método utilizado, esta etapa concluye cuando se deja de proveer la solución de interés. En esta etapa es importante constatar que la solución “moje” (o cubra) completamente el sustrato, ya que, de lo contrario, la película presentará defectos.

- **Spin-up:** En esta etapa el sustrato es acelerado a la velocidad de rotación deseada y parte de la solución depositada es expulsada agresivamente debido a la fuerza centrífuga. Ya que la solución y el sustrato no giran a la misma velocidad, se generan pequeños vórtices, los cuales son causados por la inercia que ejerce la película sobre el sustrato que tiene debajo. Eventualmente, la película es lo suficientemente delgada como para girar a la misma velocidad del sustrato.
- **Spin-off:** El sustrato gira a una velocidad constante y el adelgazamiento de la película ocurre de forma gradual. La solución que alcanza el borde del sustrato se elimina en forma de gotas; teniendo que, cuanto más delgada es la película, su resistencia a fluir es mayor, ya que la concentración de partículas no volátiles aumenta y, por ende, su viscosidad.
- **Evaporación:** En este punto la evaporación de cualquier solvente volátil será el proceso dominante ocurriendo en la película. Obteniéndose así la gelación de la película.

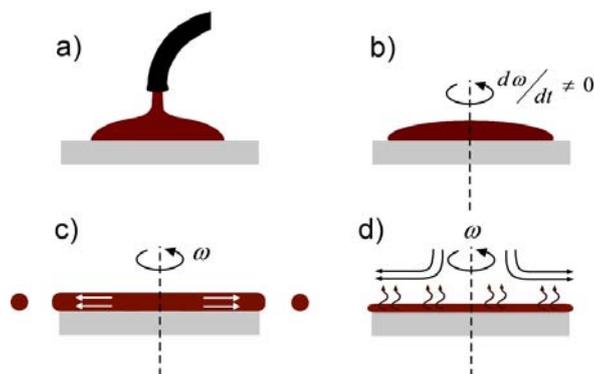


Figura 2.4: Etapas de spin coating. a) Depósito, b) Spin-Up, c) Spin-Off, d) Evaporación.

2.3 RESONANCIA DEL PLASMÓN

La *resonancia del plasmón* es un fenómeno óptico que surge a partir de la oscilación colectiva de los electrones de conducción en un metal

cuando los electrones son perturbados en su posición de equilibrio [9]. Esta perturbación puede ser inducida por una onda electromagnética (luz), en donde los electrones libres del metal son llevados, por el campo eléctrico alternante, a oscilar a una frecuencia resonante relativa a los iones positivos de la red, es decir, el comportamiento de las cargas negativas y positivas alcanza una simetría.

Para un metal en bulto de tamaño infinito, la frecuencia de oscilación ω_p sólo depende de su densidad de electrones libres. La frecuencia del plasmón de superficie de la mayoría de los metales ocurre en la región ultravioleta (UV), mientras que los metales alcalinos y algunos metales de transición como Cu, Ag y Au exhiben frecuencias en la región visible. Dado que la penetración de una onda electromagnética en una superficie metálica es limitada (< 50 nm para Ag y Au), sólo los plasmones causados por electrones superficiales son significativos [10] y son comúnmente llamados plasmones de superficie. La Fig. 2.5 ilustra tal plasmón, el cual causa cargas negativas y positivas alternantes a lo largo de la superficie metálica, con la propagación de ondas de densidad electrónica del material.

Si la oscilación colectiva de los electrones libres está confinada a un volumen finito, como en una nanopartícula metálica, el plasmón de superficie es llamado plasmón de superficie localizado. La Fig. 2.6 muestra la interacción entre el campo eléctrico de la luz incidente y los electrones libres de una esfera metálica cuyo tamaño es más pequeño que la longitud de onda de la luz. El campo eléctrico puede causar que los electrones libres de la nanopartícula metálica se muevan en una dirección, creando un dipolo que puede cambiar de dirección con el cambio en el campo eléctrico. Cuando la frecuencia del plasmón en el dipolo es aproximadamente la misma que la frecuencia de la luz incidente, se alcanza una condición de resonancia, lo que conlleva a una interferencia constructiva y la señal más fuerte del plasmón.

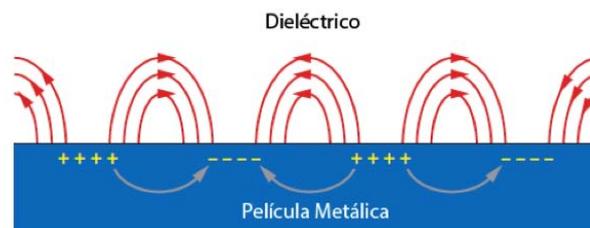


Figura 2.5: Plasmón que se transmite en una superficie metálica.

La frecuencia e intensidad del plasmón de resonancia están determinadas principalmente por a) la propiedad dieléctrica intrínseca de un metal dado, b) la constante dieléctrica del medio en contacto con el metal, y c) el patrón de la polarización de superficie. Por lo que

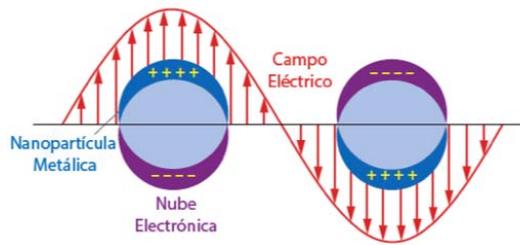


Figura 2.6: Plasmón dipolar producido por interacción entre el campo eléctrico y una nanopartícula metálica.

cualquier variación en la forma o tamaño de la nanopartícula metálica que altere la polarización de la superficie, causa un cambio en la resonancia del plasmón.

El espectro de extinción medido por la densidad óptica, el cuál se describe con mayor detalle más adelante, representa la superposición de los plasmones de superficie locales de cada nanopartícula de Ag contenida en el nanocompuesto. El espectro de extinción, al ser una representación estadística de los plasmones de superficie de todas las nanopartículas, proporciona una información general acerca de los tamaños y formas de estas últimas.

2.4 EFECTO RAMAN

El fenómeno de esparcimiento inelástico de la luz fue postulado por Smekal en 1923 [11] y observado experimentalmente por primera vez en 1928 por Raman y Krishnan [12]. Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones pueden ser absorbidos o esparcidos, o pueden no interactuar con el material y pasar a través de él. La luz se caracteriza comúnmente por su longitud de onda (λ). Sin embargo, en espectroscopía, se suele hablar en términos de energía y por eso es útil hablar de frecuencia (ν) o número de onda ($\bar{\nu}$).

En la espectroscopía Raman existen dos tipos de esparcimiento. El esparcimiento que predomina se llama Rayleigh y este ocurre cuando sólo se distorsiona la nube electrónica de la molécula y no ocurren cambios en la energía, ya que es un proceso elástico. Sin embargo, existe la posibilidad (un fotón en cada 10^8) de que el fotón incidente transfiera energía a la molécula o viceversa. En este caso, el proceso es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente a la del fotón incidente. A la luz esparcida con menor energía comparada con la luz incidente se le llama Stokes y a la que tiene mayor energía se le conoce como anti-Stokes.

En la Fig. 2.7 se muestran los procesos de esparcimiento de la luz elástico e inelástico. Los procesos de esparcimiento Raman del estado base m conllevan a que la molécula absorba energía y se promueva a un estado virtual de mayor energía n . Este proceso es el esparci-

miento Stokes. En algunas ocasiones, debido a la energía térmica, algunas moléculas pueden estar presentes en un estado excitado n . El esparcimiento desde estos estados al estado base m se conoce como esparcimiento anti-Stokes e involucra transferencia de energía al fotón esparcido.

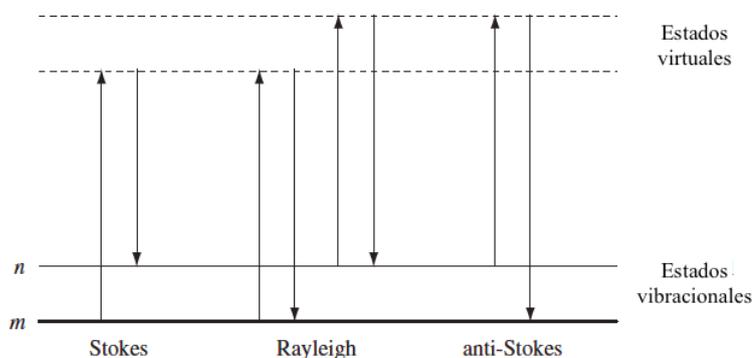


Figura 2.7: Diagrama de los procesos de esparcimiento Rayleigh y Raman.

La intensidad relativa de los dos procesos depende de la población de los diversos estados de la molécula. A temperatura ambiente, el número de moléculas en un estado vibracional excitado es muy pequeño; esto de acuerdo con la distribución de Boltzmann. Por lo tanto, el proceso anti-Stokes tiene menor intensidad que el proceso Stokes, ya que el primero ocurre desde un estado excitado; debido a esto, en la mayoría de los casos, las mediciones Raman implican la detección del esparcimiento Stokes [13].

2.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA EN SUPERFICIE (SERS)

La *espectroscopía Raman amplificada en superficie* (SERS) es una técnica que se utiliza para amplificar señales Raman (casi exclusivamente de moléculas) en varios órdenes de magnitud (en algunos casos es de 10^6) [14]. La amplificación de las señales Raman proviene de dos mecanismos principalmente: interacciones electromagnéticas de la luz con los metales [15] y efectos químicos [16], el primero siendo producido por amplificaciones del campo del láser a través de excitaciones conocidas como resonancias del plasmón. Para que esto suceda, comúnmente las moléculas deben estar adsorbidas en la superficie del metal o muy cerca de ella (≈ 10 nm).

Cuando se utiliza SERS, es muy importante seleccionar el sustrato de manera que el efecto SERS se maximice. Algunos parámetros deben ser seleccionados cuidadosamente, como el tipo de metal (e.g. Ag, Au), el tamaño de partícula (cuando se utiliza un coloide) o la rugosidad. La Fig. 2.8 muestra un esquema de la técnica. Así como

es importante la selección del sustrato, es de igual importancia la selección de la longitud de onda de trabajo, ya que un sustrato SERS comúnmente sólo funciona para un intervalo determinado de éste. Un sustrato SERS excitado a la longitud de onda inadecuada deja de ser un sustrato SERS (o se convierte en no muy malo).

Dos de las principales características que un sustrato SERS debe poseer para tener una buena amplificación de la señal Raman son:

- Estructuras hechas de Au o Ag; los dos metales más utilizados para SERS y plasmónica en general. Esto es simplemente porque tienen las propiedades ópticas necesarias para producir resonancias de plasmón en el intervalo visible/infrarrojo cercano ($\sim 400 - 1000$ nm), el cual es el más interesante para muchas de las aplicaciones tecnológicas en las que se utiliza.
- Estructuras con dimensiones menores a los ~ 100 nm. Esto crea una conexión fuerte entre SERS y la nanotecnología. No hay, en principio, un límite en lo pequeño que deben ser las estructuras que constituyen un sustrato SERS. Por ejemplo, una superficie metálica rugosa puede ser utilizada para SERS y típicamente las estructuras en su superficie tienen un intervalo muy amplio de tamaños, alcanzando algunos tamaños de ~ 1 nm.

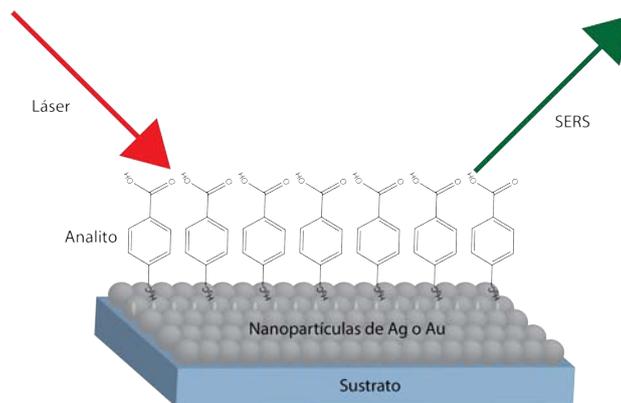


Figura 2.8: Esquema de la técnica SERS utilizando nanopartículas de Ag o Au.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se describe el proceso para fabricar mascarillas a partir de partículas coloidales de sílice (SiO_2) mediante la técnica de Spin Coating. Posteriormente, se explican las técnicas de implantación de iones y evaporación térmica en vacío de Ag. Por último, se presentan las técnicas de caracterización utilizadas en las muestras, las cuales son la microscopía electrónica de barrido (SEM), esparcimiento de luz dinámica (DLS), espectrometría de extinción óptica y espectroscopía Raman.

3.1.1 *Reactivos*

- Tetraetil ortosilicato (TEOS), $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, Sigma-Aldrich, pureza > 99 %
- Hidróxido de amonio, NH_4OH , 28 – 30 %, Sigma-Aldrich
- Alcohol etílico absoluto o etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, J.T. Baker, pureza ≥ 99.5 %
- Agua destilada, J.T. Baker
- Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , Sigma-Aldrich, pureza 95 – 98 %
- Peróxido de hidrógeno, H_2O_2 , Sigma-Aldrich, 30 % (p/p)
- Rodamina 6G, $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$, Sigma-Aldrich, pureza ~95 %

3.1.2 *Equipos*

- Parrilla con agitación magnética y calentamiento
- Limpiador ultrasónico, modelo 8890 de Cole-Parmer
- Cortadora, modelo 1000 de Isomet
- Spin coater, modelo G3 de Specialty Coating Systems
- Acelerador Pelletron tipo tandem, modelo 9SDH–2 de NEC
- Espectrofotómetro, modelo USB SD2000 de Ocean Optics
- Analizador de tamaño de partículas, modelo Nano ZS de Malvern

- Espectrofotómetro Raman DXRxi de Thermo Scientific
- Microscopio Electrónico de Barrido de Ultra-Alta Resolución JSM-7800F de JEOL
- Medidor de pH con electrodo de Ag/AgCl, modelo Orion 420A de Thermo Scientific

3.2 FABRICACIÓN DEL SUSTRATO CON NANOESTRUCTURAS DE AG EVAPORADAS E IMPLANTADAS

En esta sección se describe el procedimiento para obtener nanoestructuras de Ag en sustratos de Si y sílice fundida. Todos los pasos aquí descritos, desde la síntesis de las partículas de SiO₂ hasta la evaporación o implantación de Ag en los sustratos, se detallan con la mayor claridad posible.

3.2.1 Síntesis de micropartículas de SiO₂

El proceso Stöber [17] involucra la hidrólisis de alquil silicatos y una subsecuente condensación de ácido silícico en una solución alcohólica utilizando hidróxido de amonio como catalizador [18]. Las reacciones de hidrólisis y condensación proveen especies precursoras y la sobresaturación necesaria para la formación de las partículas. La reacción de hidrólisis reemplaza grupos alcóxidos (OR) con grupos hidroxilo (OH), mientras que la condensación, que involucra grupos silano, produce enlaces siloxano (Si–O–Si) y los productos secundarios agua o alcohol (ROH).

Experimentalmente en el proceso Stöber se prepara una disolución de etanol, hidróxido de amonio y agua destilada, la cual se lleva a un matraz de reacción con agitación magnética. Posteriormente se agrega el TEOS y la reacción de condensación inicia después de 10 min aproximadamente. Esto se observa fácilmente, ya que la condensación del ácido silícico sobresaturado presenta una opalescencia creciente que culmina en una suspensión blanca turbia.

Contrario al procedimiento original, en este trabajo se hizo reaccionar una disolución homogénea de NH₄OH y agua destilada con una disolución de TEOS y etanol (la cual está bajo agitación). Esta modificación es resultado de experimentos realizados con anterioridad [19], en los cuales se variaron las proporciones de TEOS y NH₄OH, manteniendo los otros reactivos fijos en ambos casos. La modificación al procedimiento original da como resultado una distribución de tamaños de partícula más estrecha. La proporción final de la solución CH₃CH₂OH/NH₄OH/H₂O/TEOS es 11.11:4.44:3.05:1. Las cantidades de los reactivos utilizados en la síntesis se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Cantidad de reactivos utilizados en la síntesis de partículas coloidales de SiO₂.

Reactivo	Volumen (ml)
TEOS	1.8
CH ₃ CH ₂ OH	20
NH ₄ OH	5.5
H ₂ O	8

Primero se hace una disolución de TEOS y etanol en un matraz de reacción y se somete a agitación magnética. Después, se hace una disolución de hidróxido de amonio en agua destilada. Esta última disolución se añade poco a poco en la disolución que se encuentra bajo agitación (TEOS y etanol). La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente (aproximadamente 17 °C) y en medio alcalino (pH = 11.72). En la Tabla 3.2 se muestra la variación del pH a distintos tiempos de la reacción. El tiempo cero de la reacción se toma cuando se termina de añadir la disolución de hidróxido de amonio y agua. La reacción prosigue durante 2.5 h. Después de este tiempo se procede a depositar las partículas en los sustratos.

Tabla 3.2: pH a distintos tiempos de reacción.

Tiempo (min)	pH
0	11.72
60	11.88
120	11.64
150	11.30

3.2.2 Tratamiento del sustrato

Dado que los sustratos utilizados en la experimentación presentan poco carácter hidrofílico (la solución no moja completamente la superficie de éstos) e impurezas orgánicas, se les dio el siguiente tratamiento. Primero se cortaron sustratos de sílice fundida con un espesor de 1 mm y Si, a una medida de $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$. Se preparó una solución de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno comúnmente llamada “solución piraña”, con una proporción 3:1. La solución se calentó a unos 110 °C mientras se agitaba magnéticamente en un matraz de reacción. Los sustratos se introdujeron con cuidado en la solución y se les dejó ahí por 30 min. Una vez transcurrido este tiempo, se decantó la solución piraña del matraz de reacción y se procedió a enjuagar los sustratos varias veces con agua ultra pura Milli-Q (18.2 MΩ) y pos-

teriormente con etanol. Finalmente, los sustratos se secaron con una pistola de aire con lo cual están listos para ser depositados con las partículas de SiO_2 .

3.2.3 Spin Coating

Los parámetros de rampa, velocidad de giro y tiempo de giro se muestran en la Tabla 3.3. Estos valores fueron seleccionados después de múltiples experimentaciones en un trabajo anterior [20], ya que, a pesar de que existe algo de teoría en la literatura [21], los factores que gobiernan el Spin Coating son difíciles de controlar y predecir.

La temperatura de trabajo se fijó en 17°C y la humedad en 50%. El sustrato se colocó sobre el porta muestras, procurando que quedara centrado. Utilizando una micropipeta, se tomaron $9\ \mu\text{l}$ de la solución que contiene las partículas de SiO_2 . La solución se depositó sobre el sustrato (lado pulido de la oblea de silicio) sin dejar que la punta de la micropipeta tocara a éste. Se procedió a iniciar la primera rampa de velocidad, con la cual la película se adelgaza debido al equilibrio entre la fuerza centrífuga y la viscosidad de corte (cizalla). La segunda rampa inició justo cuando acabó la primera y es aquí donde se da la evaporación del disolvente, permitiendo así que el grosor de la película se adelgace hasta ser del orden del tamaño de las partículas, en donde éstas se agregan debido a fuerzas capilares. La Fig. 3.1 muestra un esquema del comportamiento de la solución de las micropartículas de SiO_2 sobre el sustrato.

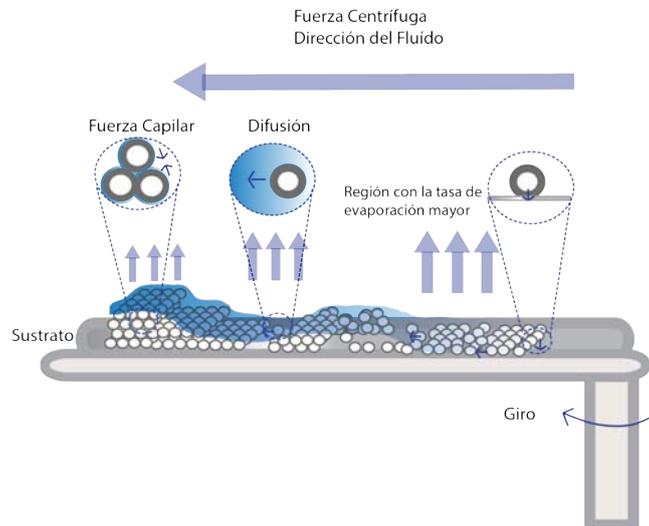


Figura 3.1: Esquema de las interacciones que ocurren dentro de la solución depositada sobre un sustrato.

Tabla 3.3: Parámetros de rampa, velocidad de giro y tiempo de giro de los sustratos depositados con partículas de SiO₂.

Muestra	RPM1	t(s)	RPM2	t(s)
S030	500	20	1000	200
V90	200	60	1600	120

3.2.4 Nanoestructuras de Ag evaporadas

3.2.4.1 Evaporación térmica en vacío

La técnica de evaporación térmica en vacío con cañón de electrones (e-gun) consiste en calentar un material dentro de un crisol (grafito para este trabajo) hasta que éste se evapore. El vapor del material se condensa en la superficie fría del sustrato y las paredes de la cámara de vacío. La evaporación se realiza a presiones muy bajas (10^{-5} – 10^{-6} Torr) para evitar que el vapor de material a depositar reaccione con el ambiente. La Fig. 3.2 muestra un diagrama de la cámara de evaporación.

Se colocó Ag (pureza ~99.999 % y diámetro del alambre 1mm) dentro de un crisol de grafito en la cámara de evaporación y, posteriormente, se evaporaron 50 nm de Ag (medidos con un monitor de espesores *in situ*) sobre sustratos de silicio con partículas de SiO₂ y sin partículas de SiO₂ a una tasa de depósito de 2.7 Å/s. El voltaje utilizado fue de 4 kV, la corriente del haz estuvo entre 0.15 – 0.2 mA y la presión de trabajo fue de 8.4×10^{-7} Torr.

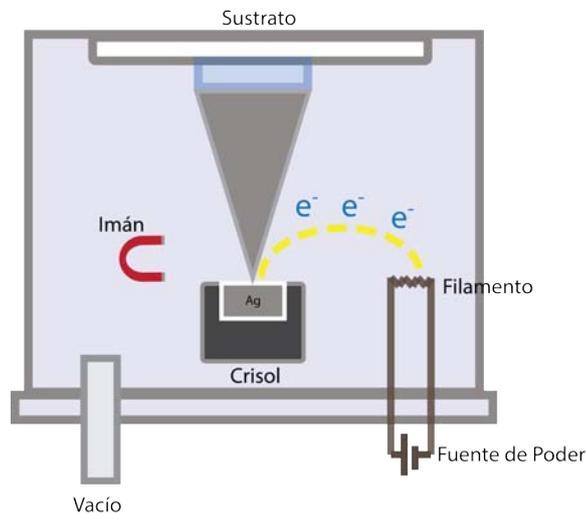


Figura 3.2: Diagrama de la cámara de evaporación por cañón de electrones.

3.2.5 Nanoestructuras de Ag implantadas

3.2.5.1 Implantación de iones

La implantación de iones de plata se lleva a cabo con el acelerador Pelletron de 3 MV del Instituto de Física de la UNAM, el cual es electrostático de tipo tándem (Fig. 3.3).

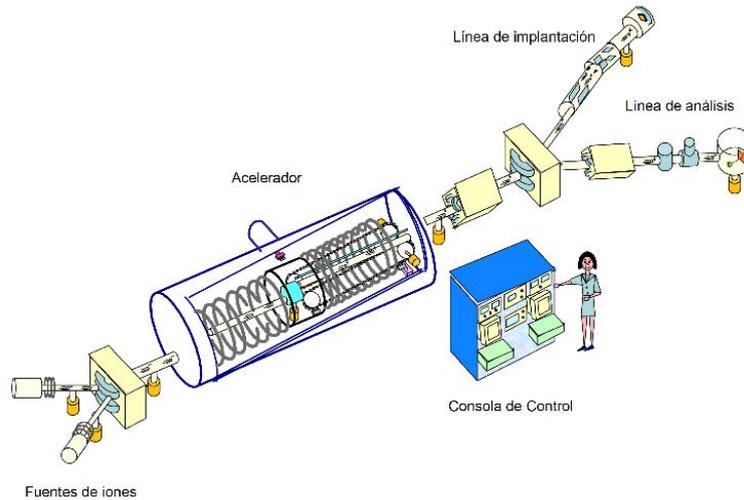


Figura 3.3: Esquema del acelerador Pelletron.

En la fuente de iones se encuentra un depósito con cesio (Cs), el cual se calienta a aproximadamente $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ para formar vapor de Cs. Una parte del vapor se condensa en la parte frontal del cátodo y otra parte es ionizada por la superficie caliente del ionizador. El Cs ionizado se acelera hacia el cátodo y pulveriza parte del material que quiere ser acelerado. Una parte de este material pulverizado gana un electrón al pasar a través de la capa de Cs depositada en el cátodo y forma un haz de iones negativos. La Fig. 3.4 muestra un esquema de la fuente de iones.

Una de las líneas del acelerador cuenta con un sistema capaz de barrer el haz iónico, con el cual se irradian uniformemente blancos de hasta 25 cm^2 que se encuentran en una cámara al vacío. En la Figura 3.5 se muestra un esquema de la cámara de irradiación y el sistema de barrido.

La implantación de plata se realizó con iones de Ag^{2+} a una energía de 2 MeV y una fluencia iónica (iones/ cm^2) de 3.5×10^{16} . El sustrato se colocó en un soporte y se sujetó con papel aluminio.

3.2.5.2 Tratamiento térmico

Una vez implantada, la muestra se llevó a una mufla para ser recocida bajo una atmósfera reductora ($50\% \text{N}_2 + 50\% \text{H}_2$) a $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ du-

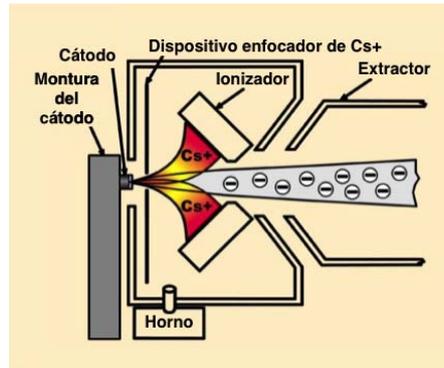


Figura 3.4: Esquema de la fuente de iones por pulverización (sputtering) de cesio.

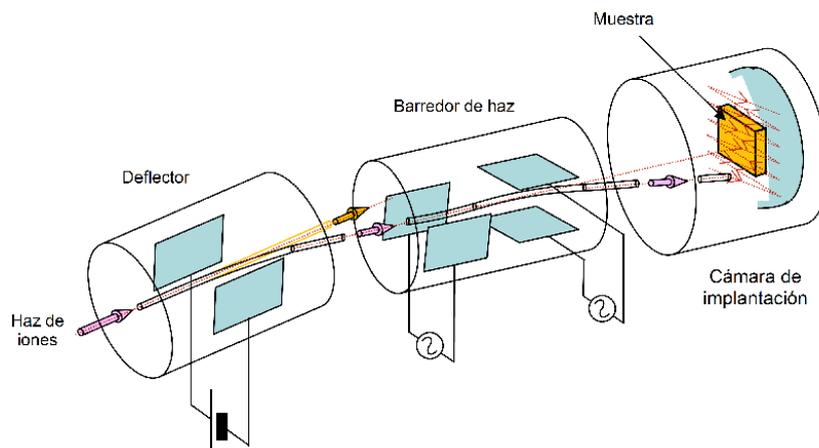


Figura 3.5: Esquema del sistema implantador del acelerador Pelletron.

rante 1 h. Este tratamiento permite que las nanopartículas de plata se consoliden dentro del sustrato de sílice fundida. Las condiciones de trabajo aquí descritas son las más adecuadas de acuerdo con trabajos previos [22]. La muestra se introdujo en un tubo de cuarzo de manera cuidadosa y se llevó hacia el centro de la mufla.

3.2.6 Remoción de las partículas de SiO_2

Las muestras se introdujeron en un vaso de precipitado con etanol y se llevaron a un limpiador ultrasónico durante 20 min. Este es el tiempo mínimo necesario para que todas las partículas sean removidas eficazmente de la superficie.

3.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Los principales componentes del microscopio electrónico de barrido se muestran en la Figura 3.6. El cañón de electrones, que se encuentra en la parte superior de la columna, produce el haz de electrones. El haz se enfoca a un diámetro de $\sim 50 \text{ \AA}$ al pie de la columna mediante una serie de lentes magnéticas y es escaneado en un área cuadrada (como una televisión) a lo largo de la superficie de la muestra.

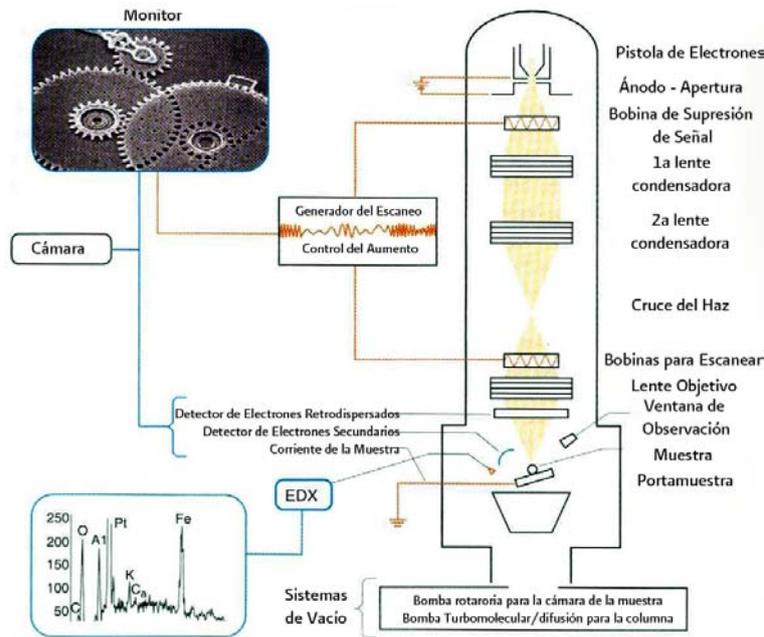


Figura 3.6: Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Generalmente, existen dos tipos de materiales utilizados para producir electrones: filamentos compuestos de tungsteno (W) o hexaboruro de lantano (LaB_6). Así como los microscopios ópticos, los microscopios electrónicos están equipados con lentes condensadoras y objetivos, aunque éstas no están hechas de un material sólido sino que están controladas por un campo magnético. El haz de electrones que sale a través de la placa anódica del microscopio es divergente. Una lente condensadora se encarga de colimar este haz divergente, enfocándolo hacia la parte baja de la columna y regulando la corriente. La mayoría de los SEM tienen dos lentes condensadoras. La lente objetiva se encuentra cerca de la muestra.

Los electrones secundarios son colectados y examinados por un detector de tipo centellador-fotomultiplicador Everhart-Thornley. Los electrones secundarios son colimados por una rejilla con un potencial aplicado y luego se impactan en la superficie del detector. El número de electrones que llegan al detector está en función de la topografía de la superficie.

Además de obtención de imágenes, los SEM se utilizan para detectar y analizar fracturas en la superficie de materiales, proveyendo información en microestructuras, examinando la contaminación en superficies, revelando variaciones espaciales en composiciones químicas (Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X o EDS) e identificando estructuras cristalinas. Siendo así una herramienta esencial en campos como la biología, medicina, metalurgia, ciencia forense, microelectrónica.

Para nuestras muestras, el microscopio se utilizó en el modo de alto vacío a una diferencia de potencial de 15 kV. A partir del análisis de las imágenes se determinaron la forma y el tamaño de las partículas de SiO₂ y el tamaño y forma de las nanoestructuras de Ag evaporadas sobre Si.

3.4 ESPARCIMIENTO DE LUZ DINÁMICA

La técnica de *esparcimiento de luz dinámica* o DLS (Dynamic Light Scattering, por sus siglas en inglés) es una técnica muy utilizada [23–25] para determinar tamaños, pesos moleculares y potenciales zeta de proteínas, coloides y dispersiones en el rango sub-micro y nano.

En DLS una suspensión de partículas se ilumina con un láser y se mide la intensidad de la luz esparcida con un detector. Debido al movimiento browniano de las partículas suspendidas, la intensidad de la luz esparcida registrada variará con el tiempo. La razón, con la que la señal de luz esparcida cambia, dependerá de la velocidad de las partículas; teniendo que las partículas grandes presentarán fluctuaciones lentas y las partículas pequeñas fluctuaciones rápidas [26].

La velocidad del movimiento browniano dependen del tamaño de partícula, la viscosidad de la muestra y la temperatura. Conociendo la viscosidad, la temperatura de la muestra y el coeficiente de difusión traslacional, se puede determinar el radio hidrodinámico d_H (el diámetro de una esfera rígida que se difunde a la misma velocidad que la partícula o molécula a medir) mediante la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (4)$$

donde d_H es el radio hidrodinámico, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, η la viscosidad y D el coeficiente de difusión traslacional.

Para determinar el coeficiente de difusión, se necesita construir una función de correlación $G(\tau)$ de la intensidad de la luz esparcida:

$$G(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t)^2 \rangle} \quad (5)$$

donde τ es la diferencia en tiempo (tiempo de la muestra) del correlador.

Para un número grande de partículas monodispersas que presentan movimiento Browniano, la función de correlación es una función exponencial decreciente de τ :

$$G(\tau) = A[1 + B \exp(-2\Gamma\tau)] \quad (6)$$

donde A es la línea base de la función de correlación, B es el intercepto de la función de correlación. A su vez

$$\Gamma = Dq^2 \quad (7)$$

donde D es el coeficiente de difusión traslacional. Mientras que q es:

$$q = (4\pi n/\lambda_0)\text{sen}(\theta/2) \quad (8)$$

donde n es el índice de refracción del dispersante, λ_0 es la longitud de onda del láser y θ es el ángulo de esparcimiento.

El tamaño promedio de las partículas se obtiene finalmente de la función de correlación utilizando algoritmos. Existen dos formas de hacerlo: (1) ajustando una sola exponencial a la función de correlación para obtener el tamaño promedio (z-average) y una estimación del ancho de la distribución (índice de polidispersidad o psd) o (2) aplicando el método de mínimos cuadrados no negativos (NNLS) o CONTIN [27].

En la Fig. 3.6 se muestran los componentes principales de la técnica.

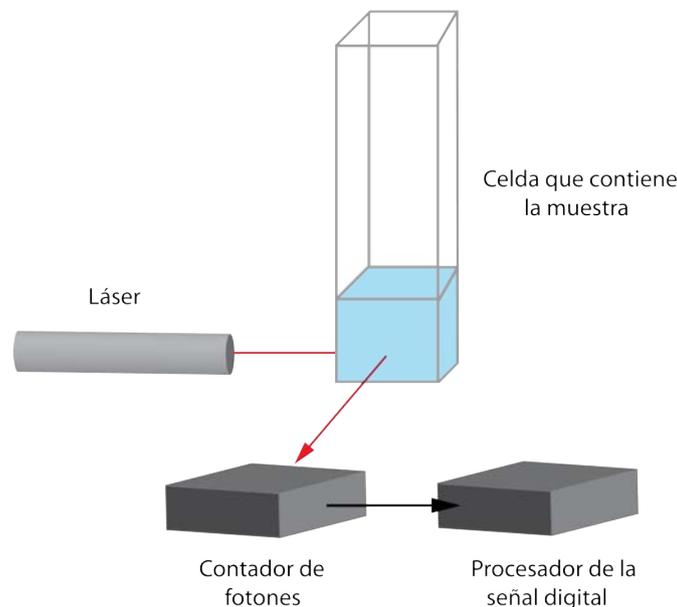


Figura 3.7: Componentes principales de un equipo para realizar DLS.

Para las mediciones de tamaño de partículas de SiO₂, utilizamos como agente dispersante etanol el cual posee un índice de refracción de 1.361 [28] y una viscosidad de 1.192 cp (mPa · s) a 294.19 K [29]. Experimentalmente se tomó una alícuota de 5 µl de la solución de micropartículas de SiO₂ y se llevó a dilución con etanol en un matraz aforado de 5 ml. De esta solución se tomó una alícuota de 2 ml y se vertió en una celda de poliestireno. La medición se llevó a cabo tres veces para corroborar la consistencia de los datos.

3.5 ESPECTROMETRÍA DE EXTINCIÓN ÓPTICA

En esta técnica, se hace incidir un haz de luz monocromática con intensidad I_{inc} sobre una muestra con espesor L . Una vez que interactúan, parte de la radiación incidente se absorbe y emerge una intensidad I_{ext} que por lo general es menor a la del haz [10]. En la Figura 3.6 se muestra un esquema del montaje experimental para medir la extinción óptica. Cuando la reflexión es baja, se encuentra la siguiente relación entre las intensidades:

$$I_{ext} = I_{inc} e^{-\alpha L} \quad (9)$$

donde α es el coeficiente de extinción óptica y L es el espesor de la muestra. Este coeficiente depende de los parámetros de interacción entre el haz y la muestra, que son la longitud de onda de la radiación y la estructura electrónica de la muestra. Así pues, al analizar el coeficiente de extinción en función de la energía del haz incidente se obtiene información relevante sobre la estructura electrónica de la muestra. Este coeficiente se asocia con la sección eficaz de extinción:

$$\alpha = C \sigma_{ext} = C(\sigma_{abs} + \sigma_{dis}) \quad (10)$$

donde C es una constante que depende de la densidad de cúmulos en la muestra.

En este tipo de espectrometría, lo que suele medirse es la densidad óptica, la cual está dada por la siguiente ecuación:

$$DO = \log \left(\frac{I_{inc}}{I_{ext}} \right) \quad (11)$$

Como sabemos, la sílice es casi transparente a la luz, por lo que la respuesta óptica que se obtiene en los espectros de extinción, solamente puede deberse al material metálico que se tiene dentro de la matriz.

Por medio de esta técnica podemos constatar la presencia de nanopartículas de Ag en nuestra muestra por medio de las resonancias del

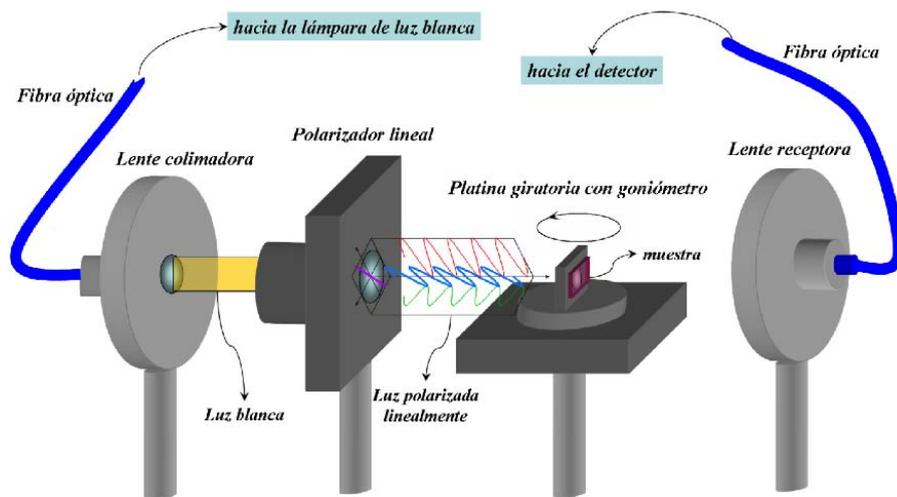


Figura 3.8: Esquema del montaje experimental para medir extinción óptica.

plasmón de superficie. Esto nos permite saber si el uso de la mascarilla de partículas de SiO_2 representa una mejora en la distribución de las nanopartículas de plata en la matriz. Con el espectrómetro podemos medir la densidad óptica en función de la longitud de onda.

3.6 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para evaluar las nanoestructuras de Ag como posible sustrato SERS se eligió la molécula rodamina 6G (R6G) ya que existen numerosos trabajos [30–34] donde se demuestra su uso para tal efecto. La Fig. 3.9 muestra la estructura de la rodamina. Se preparó una solución de R6G 10^{-5} M en etanol y se dejaron remojando los sustratos de Si, Si con nanoestructuras de Ag y Si con película de Ag durante 24 h para asegurar la adsorción de la molécula. Una vez transcurrido este tiempo, se retiraron los sustratos y se dejaron secar a temperatura ambiente (21°C) para ser analizados con el equipo Raman.

El equipo Raman posee un láser con una longitud de onda de 532 nm, una lente de $50\times$ ($\text{NA} = 0.75$) y una potencia modulable (3 mW para las mediciones). Para cada una de las muestras se analizaron 5 zonas diferentes y se tomaron espectros con un tiempo de adquisición de 10 s y una resolución espectral de 1.9 cm^{-1} (grating 900 líneas/mm). En la Fig. 3.10 se muestra un esquema de los principales componentes del equipo.

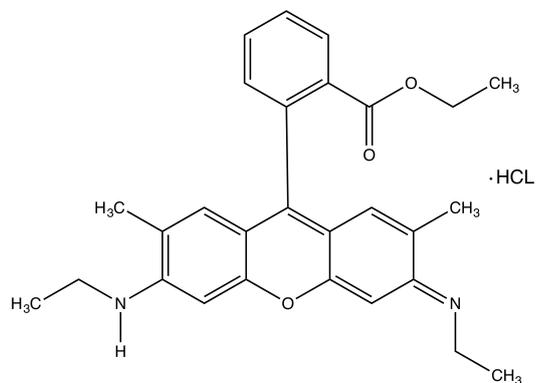


Figura 3.9: Estructura de la molécula de rodamina 6G.

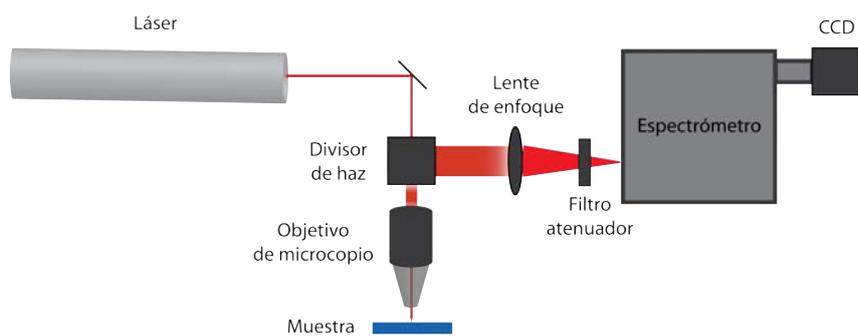


Figura 3.10: Esquema de los componentes principales del equipo Raman.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

Los sustratos caracterizados por SEM arrojaron como resultado monocapas con arreglos de tipo hexagonal. A partir de las micrografías, se determinaron las distribuciones de tamaño de las partículas en todas las muestras. La Fig. 4.1 es un ejemplo de las partículas obtenidas, con un diámetro promedio de 470 ± 30 nm. En la Fig. 4.2 podemos apreciar la extensión de la monocapa. Además de estar ordenadas, las partículas presentan una homogeneidad respecto al tamaño y forma (esférica). A su vez, la monocapa presenta una buena calidad en términos de orden de largo alcance y tiene una pequeña cantidad de defectos estructurales (principalmente defectos de punto como vacancias de partículas). La Fig. 4.3 es un caso típico de las distribuciones obtenidas con desviaciones estándar relativamente estrechas.

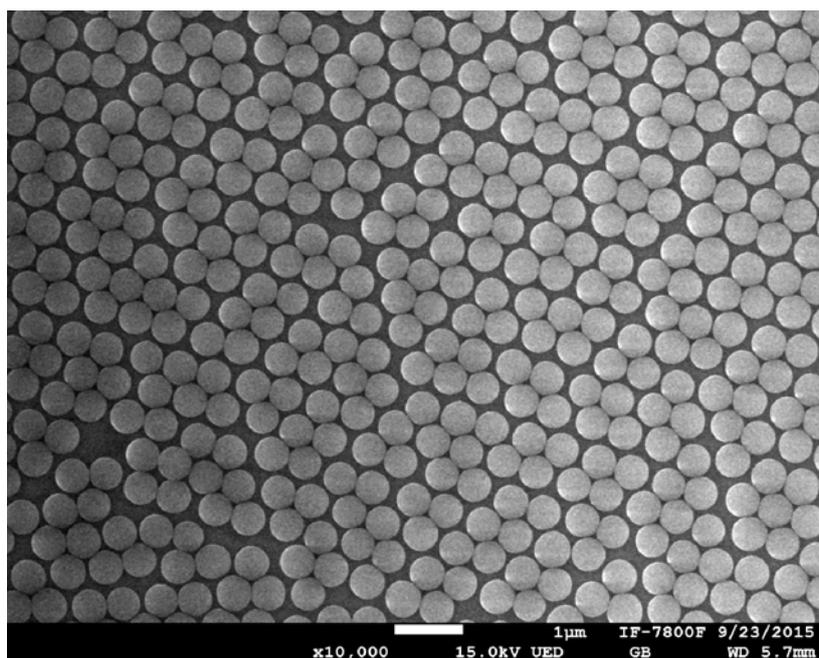


Figura 4.1: Micrografía de SEM representativa de partículas de SiO_2 con diámetro promedio de 470 nm. Se aprecia la forma esférica de éstas y el arreglo hexagonal.

Para corroborar el orden y extensión de la monocapa, se realizó una transformada de Fourier rápida (FFT) sobre las imágenes obtenidas. El programa utilizado fue DigitalMicrograph. Los picos intensos con-

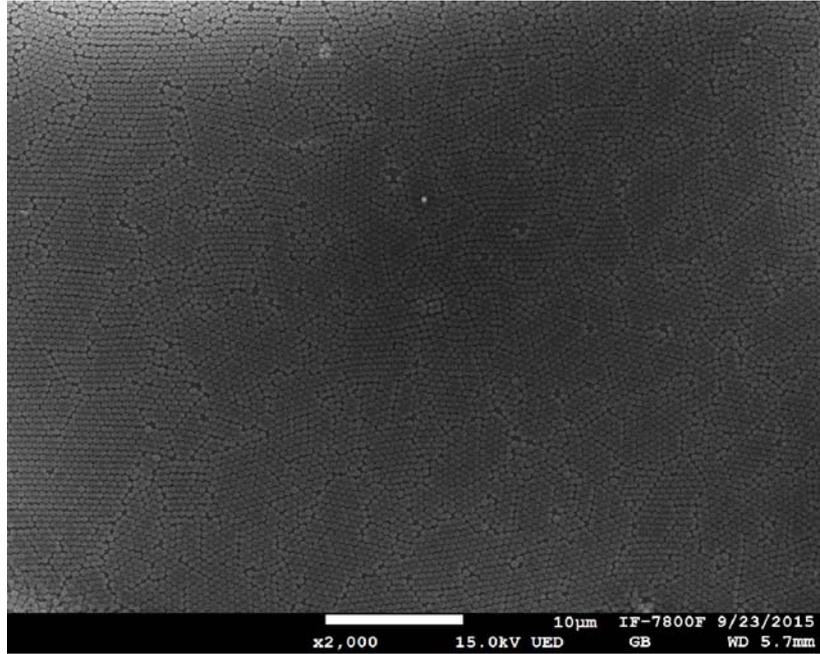


Figura 4.2: Micrografía de SEM representativa de partículas de SiO_2 con homogeneidad en tamaño, forma y acomodo de tipo hexagonal. Se aprecia la extensión de la monocapa.

firman la presencia de un orden hexagonal que abarca toda el área de la imagen, la cual a su vez se extiende a un área mucho más grande (aproximadamente $500 \mu\text{m} \times 500 \mu\text{m}$). La Fig. 4.4 muestra la FFT de una de las micrografías.

Tomando las ecuaciones 1 y 2, podemos hacer el cálculo teórico de la distancia entre las nanoestructuras de Ag y el tamaño de éstas, encontrando que $d_{ip} = 271 \text{ nm}$ y $a = 109 \text{ nm}$. En la Fig. 4.5 se muestra la imagen que se utilizó para calcular los valores de d_{ip} y a . Obteniendo finalmente un valor de $d_{ip} = 267 \pm 18 \text{ nm}$ y $a = 100 \pm 19 \text{ nm}$. Notamos que la distancia entre partículas y la altura del triángulo equilátero más grande inscrito concuerdan esencialmente con el cálculo teórico; tomando en cuenta que la desviación estándar nos habla de diferencias en el tamaño de las partículas y defectos que surgen al momento de hacer la evaporación de Ag. La Fig. 4.6 muestra la extensión de las nanoestructuras de Ag y los defectos antes mencionados.

4.2 DISPERSIÓN DE LUZ DINÁMICA

En la Fig. 4.7 se presentan los resultados de tamaño promedio de partícula (Z-Average) contra intensidad. Cada una de las mediciones es un promedio de quince mediciones que el software del equipo realiza y presenta como un sólo dato final. En la Tabla 4.1 se muestran

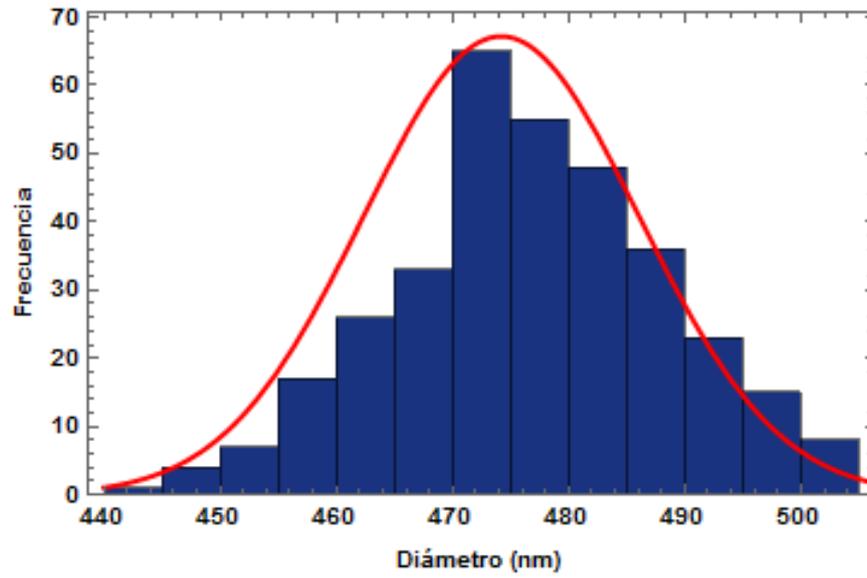


Figura 4.3: Distribución de tamaños típica de las partículas de SiO_2 . Tienen un tamaño promedio de 470 nm y una desviación estándar de ± 30 nm.

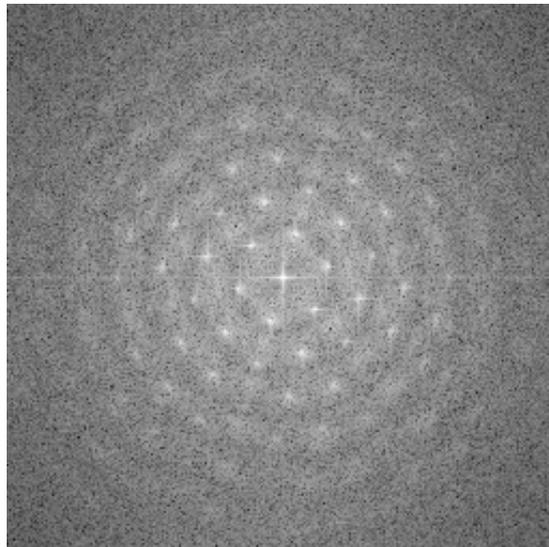


Figura 4.4: Transformada de Fourier calculada a partir de la Figura 4.2.

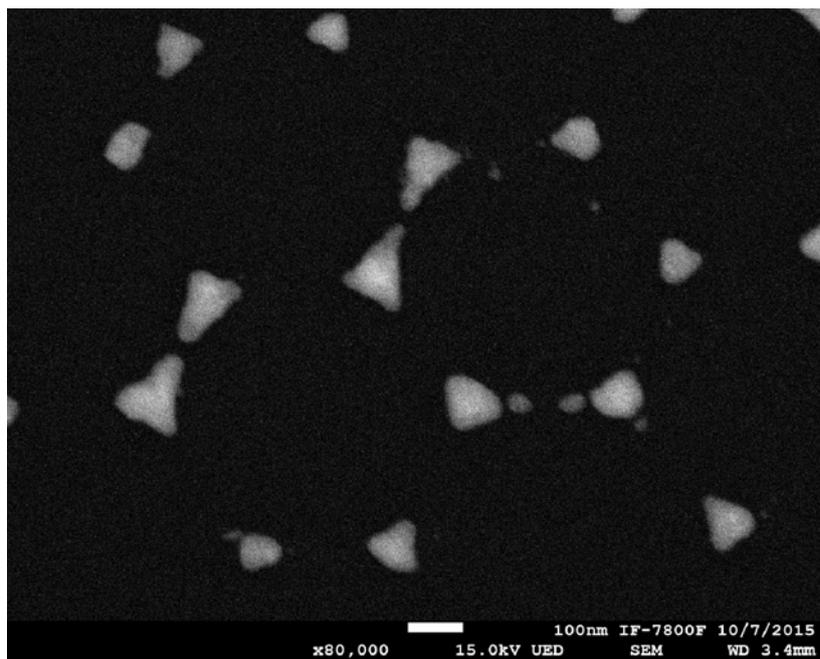


Figura 4.5: Nanoestructuras de Ag fabricadas por evaporación a través de una mascarilla de partículas de SiO₂ con diámetro de 470 nm.

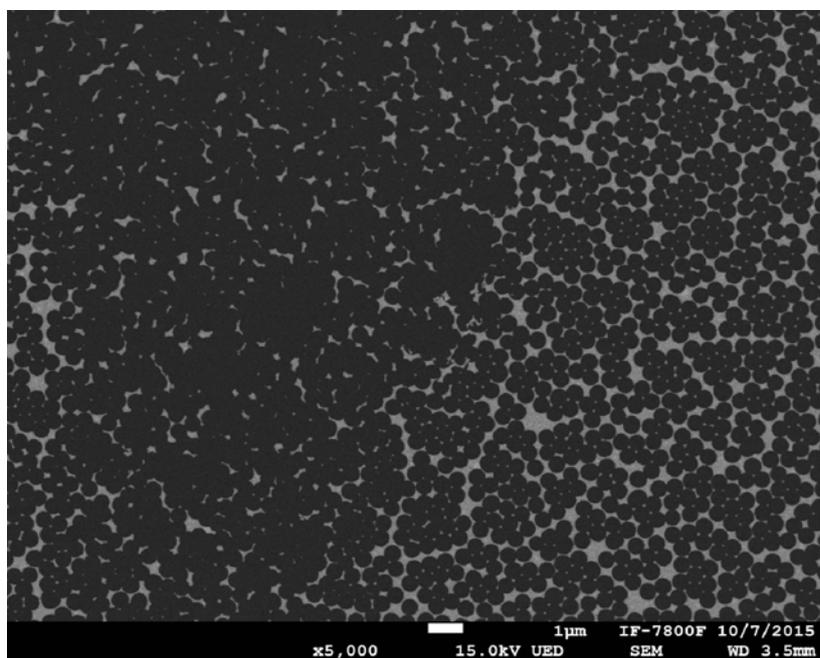


Figura 4.6: Nanoestructuras de Ag fabricadas por evaporación a través de una mascarilla de partículas de SiO₂ con diámetro de 470 nm.

los resultados de tamaño promedio de partícula e índice de polidispersidad (PDI).

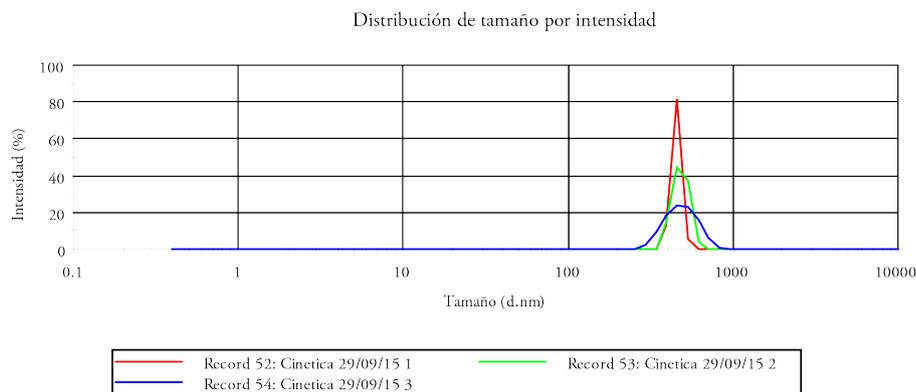


Figura 4.7: Tamaño promedio de partícula contra intensidad.

Tabla 4.1: Resultados de tamaño promedio de partícula y PDI.

Medición	Tamaño promedio de partícula (nm)	PDI(%)
1	480.3	0.025
2	471	0.072
3	465	0.070

Haciendo un promedio de las tres mediciones obtenemos un tamaño de partícula de 472.1 ± 7.7 nm, el cual concuerda con las mediciones hechas en SEM (470 nm). Por otro lado, el índice de polidispersidad es < 0.08 , lo que nos dice que tenemos una muestra monodispersa (de acuerdo a la norma ISO 22412 : 2008).

4.3 ESPECTROMETRÍA DE EXTINCIÓN ÓPTICA

Para hacer las comparaciones pertinentes, se determinó la posición del plasmón de superficie y la altura y anchura de los picos para las muestras con partículas de SiO_2 y sin partículas de SiO_2 a partir de los espectros de extinción (Fig. 4.8). En la Tabla 4.2 se muestran los resultados de posición del plasmón, altura y anchura del pico, los cuales son representativos del comportamiento observado en general.

Observamos que el plasmón de resonancia se encuentra en 400 nm, lo que confirma la presencia de nanoestructuras de Ag[35]. En cuanto a la intensidad del pico, observamos que la muestra que tiene mascarilla presenta ligeramente una mayor intensidad respecto a la que no tiene mascarilla. Esto indica que existe una mayor población de nanoestructuras de Ag con las mismas características (tamaño y forma)[36], ya que el plasmón de superficie es la superposición de los plasmones de superficie locales de cada nanoestructura de Ag.

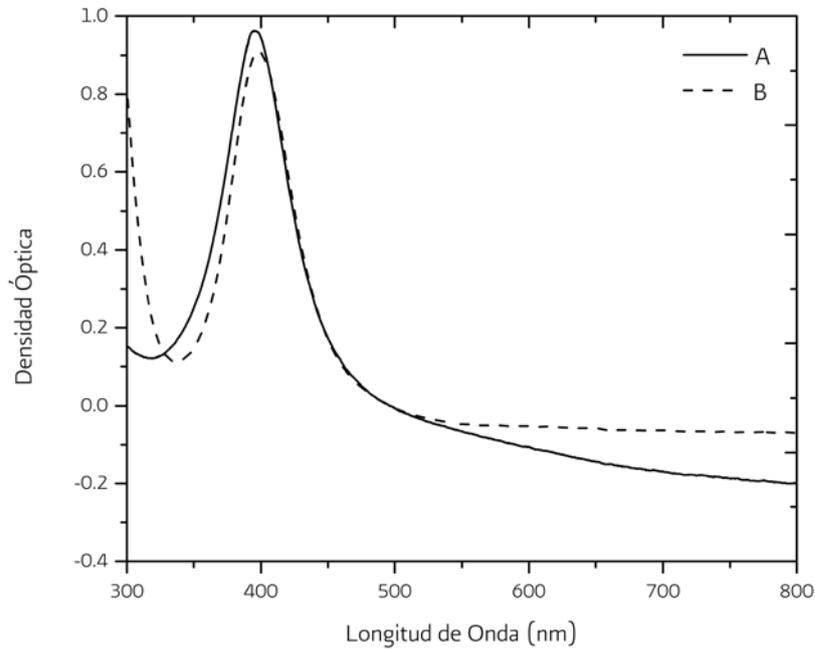


Figura 4.8: Espectros de extinción óptica para la muestra V90. (A) con partículas de SiO₂, (B) sin partículas de SiO₂.

Tabla 4.2: Valores de posición, altura y anchura del plasmón para las muestras implantadas.

Muestra	Posición del plasmón (nm)	Altura (U.A.)	Anchura (nm)
V90 (con partículas)	395	0.792	48.05
V90 (sin partículas)	397	0.788	49.22

4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN AMPLIFICADA EN SUPERFICIE

Para hacer las evaluaciones de los arreglos de nanoestructuras de Ag como posible sustrato para SERS, los espectros de Raman obtenidos fueron analizados con el software OMNIC para determinar la posición de los picos de resonancia de R6G. Se encontraron fuertes modos Raman en 1649, 1574, 1507, 1361, 771 y 610 cm⁻¹ en las muestras de Si con nanoestructuras de Ag y Si con película de Ag (Fig. 4.9), los cuales concuerdan con trabajos experimentales [37],[32] y teóricos [38], [39], [40]. En el sustrato de Si no se detectó la R6G (Fig. 4.10) y sólo encontramos bandas de absorción provenientes del Si en 518 y 960 cm⁻¹, las cuales concuerdan con trabajos experimentales [41].

Igualmente, se muestran las imágenes de las zonas analizadas para cada uno de los sustratos (Fig. 4.11, Fig. 4.12 y Fig. 4.13).

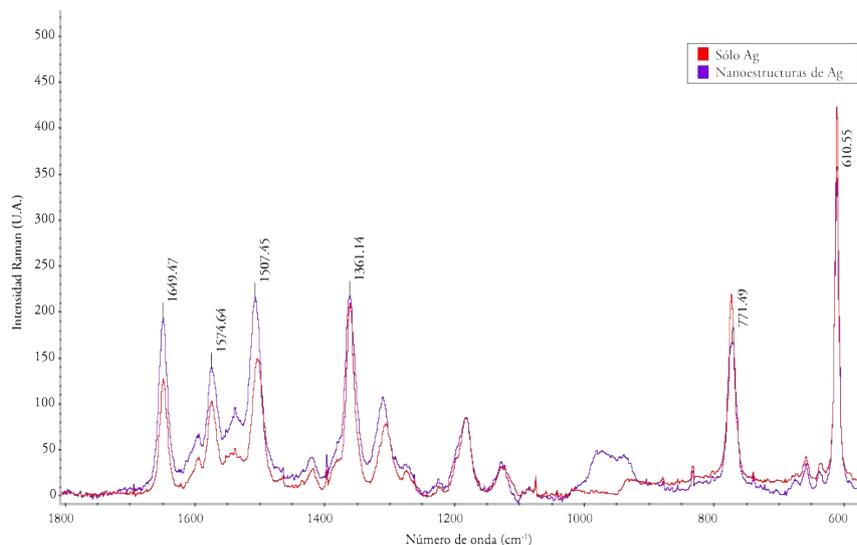


Figura 4.9: Espectros Raman de la R6G usando dos tipos de sustrato: con nanoestructuras de Ag (S030) y únicamente con película de Ag (S034).

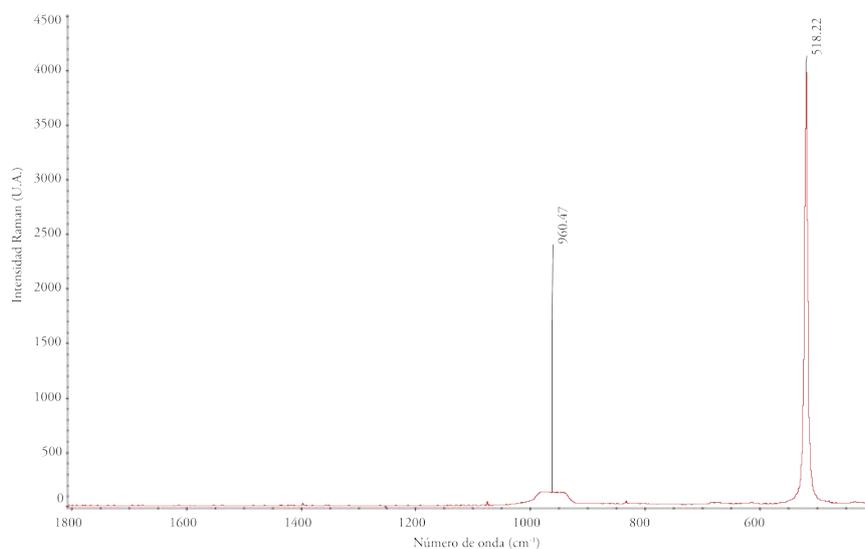


Figura 4.10: Espectro Raman de la R6G usando únicamente el sustrato de Si (S041).

Comparando la intensidad Raman de los espectros para la R6G en la Fig. 4.9, se observa que cuando se usan las nanoestructuras de Ag, la intensidad Raman es mayor que cuando se usa únicamente la película de Ag como sustrato. Por lo tanto, podemos decir que las nanoestructuras de Ag funcionan como sustrato SERS.

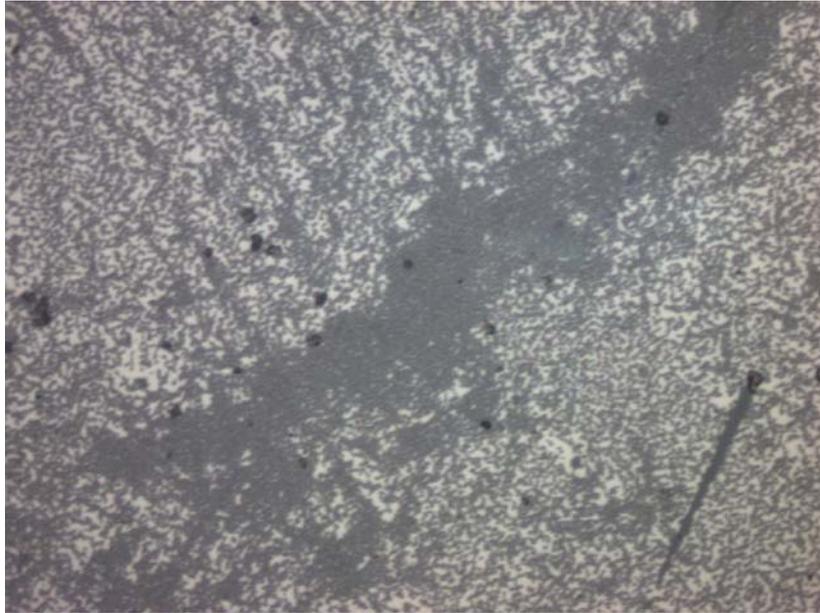


Figura 4.11: Región analizada para la muestra con nanoestructuras de Ag (S030).



Figura 4.12: Región analizada para la muestra con película de Ag únicamente (S034).

Dado que la cantidad de moléculas analizadas en las nanoestructuras de Ag es mucho menor a las que se analizan en la película de Ag, se buscó una mejor forma de comparar las intensidades de ambos sustratos. Es así que, calculando el factor de aumento (enhancement factor, EF) [42], podemos darnos una mejor idea del orden de aumen-

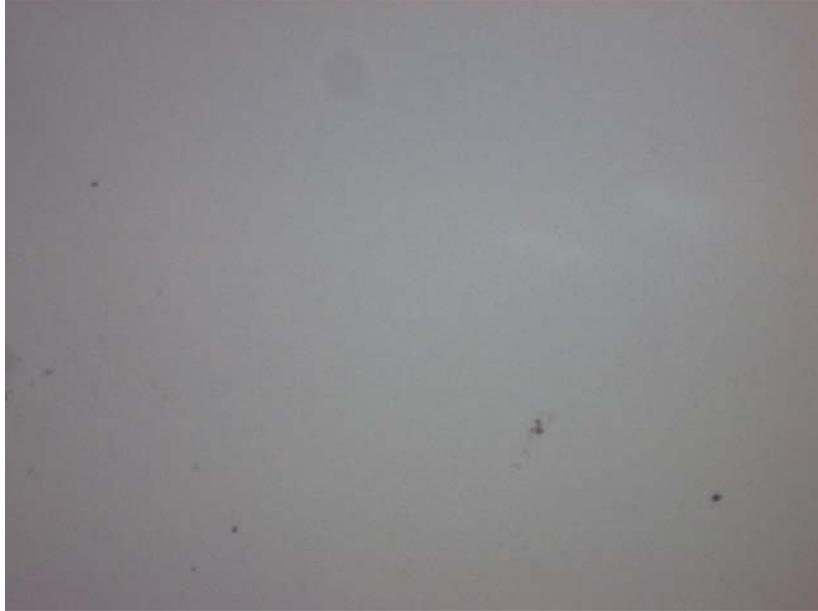


Figura 4.13: Región analizada para la muestra con sustrato de Si únicamente (S041).

to en la intensidad de la señal Raman. Bajo las mismas condiciones de trabajo al momento de adquirir el espectro Raman (potencia del láser, tiempo de adquisición y sensibilidad del detector), EF se calcula de la siguiente forma:

$$EF = \left(\frac{I_{surf}}{I_{bulk}} \right) \times \left(\frac{N_{bulk}}{N_{surf}} \right) \quad (12)$$

donde I_{bulk} e I_{surf} son las intensidades obtenidas usando únicamente la película de Ag y las nanoestructuras de Ag; y N_{bulk} y N_{surf} representan el número de moléculas medidas sobre la película de Ag y las nanoestructuras de Ag, respectivamente. Adicionalmente, N_{bulk} se puede expresar como:

$$N_{bulk} = Ah \frac{\rho}{m} \quad (13)$$

donde A , h , ρ y m son el área del haz del láser, la longitud focal ($NA = 0.75$), la densidad de la R6G sólida (1.2 g/cm^3), y el peso molecular (479 g/mol), respectivamente. Para la película de Ag el volumen de la muestra se considera un cilindro de diámetro $\sim 0.86 \mu\text{m}$ y profundidad de $\sim 3.78 \mu\text{m}$ [43]. Igualmente, N_{surf} en (12) se puede expresar como:

$$N_{surf} = a C A N \quad (14)$$

donde a , C , A , y N son el área promedio de las nanoestructuras de Ag, la densidad superficial de la monocapa de R6G, el área del haz del láser y la cobertura superficial de las nanoestructuras de Ag (partículas μm^{-2}), respectivamente. Dado que una molécula de R6G ocupa un área no mayor a 4 nm^2 , fue posible calcular el número de moléculas adsorbidas por nanoestructura de Ag [44]. El cálculo se hizo a partir del pico en 1507 cm^{-1} y finalmente se obtuvo un valor de $EF = 4 \times 10^4$. Este valor es menor a los obtenidos en otros trabajos [45], [46] (hasta 10^6) pero de igual forma sigue siendo un aumento considerable en la intensidad de la señal Raman respecto al uso de la película de Ag.

CONCLUSIONES

A partir de las micrografías de SEM comprobamos la obtención de partículas coloidales de SiO_2 con forma esférica y una distribución de tamaños estrecha. Cabe mencionar que el tamaño de las micropartículas de SiO_2 se puede variar cambiando los parámetros de los reactivos utilizados. En el caso de este trabajo de investigación, el diámetro obtenido por SEM (470 ± 30 nm) concuerda esencialmente con el obtenido por DLS (472.1 nm). El índice de polidispersidad obtenido (<0.08) también nos habla de una distribución de tamaños estrecha. Al tener el tamaño deseado y la forma esférica, se disminuyen los defectos que presenta la monocapa de partículas de SiO_2 y se asegura una mayor homogeneidad al momento de generar las nanoestructuras de Ag por medio de evaporación o implantación.

El tamaño y forma (triangular) de las nanoestructuras de Ag se confirmó por SEM. Se obtuvo una distancia entre partículas de 267 ± 18 nm y una altura de 100 ± 19 nm. La distancia entre partículas y el tamaño de las estructuras concuerda esencialmente con el cálculo teórico.

En cuanto a las aplicaciones que le queremos dar a nuestros arreglos ordenados de partículas coloidales de SiO_2 , en este trabajo ejemplificamos su uso en dos casos. Uno es desarrollar arreglos ordenados de nanoestructuras de Ag embebidos en sílice (combinando NSL e implantación de iones), los cuales presentan propiedades plasmónicas. El otro es desarrollar arreglos ordenados de nanoestructuras de Ag en la superficie (combinando NSL con evaporación térmica) y evaluar su uso como sustratos para determinar la presencia de moléculas por medio de la espectroscopía SERS (en nuestro caso rodamina 6G).

En cuanto a la primera aplicación, a partir de los espectros de extinción óptica, podemos decir que el uso de la mascarilla intensifica ligeramente la señal de la resonancia del plasmón de superficie. Lo cual es causado por el orden que se obtiene al dejar pasar los iones de Ag^{2+} solamente por los intersticios que existen entre las micropartículas de SiO_2 . De igual forma, existe una distribución de tamaños y formas más estrecha que se confirma con la altura y anchura estrecha del pico.

Es importante aclarar que, a pesar de no haber observado la forma y tamaño de las partículas por medio de la Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), la espectrometría de extinción óptica arroja información importante sobre la homogeneidad de éstas.

Se logró utilizar el sustrato de Si con nanoestructuras de Ag como sustrato SERS, obteniéndose un factor de aumento de 4×10^4 . Este

aumento de la señal Raman nos abre el camino a explorar los límites de detección del sustrato SERS, ya que en principio se pueden medir concentraciones de rodamina mucho más bajas (10^{-15} M)[47].

Se espera que en trabajos futuros se pueda cambiar el tamaño de las partículas para obtener diferentes tamaños de nanoestructuras de Ag y estudiar su respuesta como sustrato SERS. Igualmente, cambiar las alturas de las nanoestructuras, al evaporar mayor o menor cantidad de Ag, también es de interés para obtener diferentes respuestas del sustrato. En cuanto a las nanoestructuras de Ag implantadas, se espera caracterizarlas por TEM para tener una imagen más clara del acomodo que éstas presentan al interior de la muestra, así como el tamaño y forma que predomina entre las nanoestructuras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. C. Hulteen, 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 (1995), pp. 1553–1558.
- [2] N. A. Abu, J. M. Oran, M. J. Sepaniak. «Surface-enhanced Raman spectroscopy substrates created via electron beam lithography and nanotransfer printing». *ACS nano* 2.2 (2008), pp. 377–385.
- [3] P. Zhang, S. Yang, L. Wang, J. Zhao, Z. Zhu, Bo Liu, J. Zhong, X. Sun. «Large-scale uniform Au nanodisk arrays fabricated via x-ray interference lithography for reproducible and sensitive SERS substrate». *Nanotechnology* 25.24 (2014), pp. 245–301.
- [4] S. J. Barcelo, W. Wu, X. Li, Z. Li, R. S. Williams. «Nanoimprint lithography of plasmonic platforms for SERS applications». *Applied Physics A* 121.2 (2015), pp. 443–449.
- [5] J. C. Hulteen, D. A. Treichel, M. T. Smith, M. L. Duval, T. R. Jensen, R. P. Van Duyne. «Nanosphere lithography: size-tunable silver nanoparticle and surface cluster arrays». *The Journal of Physical Chemistry B* 103.19 (1999), pp. 3854–3863.
- [6] A. G. Emslie, F. T. Bonner, L. G. Peck. «Flow of a viscous liquid on a rotating disk». *Journal of Applied Physics* 29.5 (1958), p. 858.
- [7] R. K. Yonkoski, D. S. Soane. «Model for spin coating in micro-electronic applications». *Journal of Applied Physics* 72.2 (1992), p. 725.
- [8] Y. Ko, G. Shin, G. Lee, U. Choi. «Fabrication of colloidal crystals on hydrophilic/hydrophobic surface by spin-coating». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 385.1–3 (2011), pp. 188–194.
- [9] X. Lu, M. Rycenga, S. E. Skrabalak, B. Wiley, Y. Xia. «Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles». *Annual Review of Physical Chemistry* 60 (2009), pp. 167–192.
- [10] H. G. Silva Pereyra. «Estudio de los mecanismos de deformación de nanoparticulas de oro embebidas en sílice producida por irradiación con iones». Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México, 2011, p. 190.
- [11] A. Smekal. «Zur Quantentheorie der Dispersion». *Naturwissenschaften* 43 (1923), p. 873.
- [12] C. V. Raman. «A change of wavelength in light scattering». *Nature* 121.3051 (1928), p. 619.

- [13] E. Smith, G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Elsevier, 2005, p. 210.
- [14] E. Le Ru, P. Etchegoin. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects*. Elsevier, 2008, p. 688.
- [15] A. Campion, P. Kambhampati. «Surface-enhanced Raman scattering». *Chemical Society Reviews* 27.4 (1998), p. 241.
- [16] N. Valley, N. Greeneltch, R. P. Van Duyne, G. C. Schatz. «A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Theory and experiment». *Journal of Physical Chemistry Letters* 4.16 (2013), pp. 2599–2604.
- [17] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn. «Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range». *Journal of Colloid and Interface Science* 69 (1968), pp. 62–69.
- [18] C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Gulf Professional Publishing, 1990, p. 908.
- [19] U. Morales Muñoz. «Deformación de nanopartículas coloidales de sílice por medio de la irradiación con iones pesados usando el acelerador peletrón». Tesis de Doctorado. Universidad Nacional Autónoma de México, 2011, p. 83.
- [20] L. M. López Leyva. «Desarrollo de arreglos ordenados en monocapa de partículas coloidales de sílice usando la técnica de spin coating». Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México, 2014, p. 77.
- [21] A. B. Nandiyanto, T. Ogi, F. Iskandar, K. Okuyama. «Highly ordered porous monolayer generation by dual-speed spin-coating with colloidal templates». *Chemical Engineering Journal* 167.1 (2011), pp. 409–415.
- [22] O. Peña, L. Rodríguez-Fernández, J. Roiz, J.C. Cheang-Wong, J. Arenas-Alatorre, A. Crespo-Sosa, A. Oliver. «Average size of Ag nanoclusters in silica determined by optical light absorption measurements». *Revista Mexicana de Física S* 53 (2007), pp. 62 – 66.
- [23] R. Pecora. *Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 1985, p. 420.
- [24] B. Chu. *Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice*. Academic Press, 2012, p. 354.
- [25] C.F. Phelps. «Dynamic light scattering, with application to chemistry, biology and physics». *Biochemical Education* 5.1 (1977), p. 22.

- [26] A. Braun, O. Couteau, K. Franks, V. Kestens, G. Roebben, A. Lamberty, T.P.J. Linsinger. «Validation of dynamic light scattering and centrifugal liquid sedimentation methods for nanoparticle characterisation». *Advanced Powder Technology* 22.6 (2011), pp. 766–770.
- [27] S. W. Provencher. «CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations». *Computer Physics Communications* 27.3 (1982), pp. 229–242.
- [28] M.D. Lechner, ed. *Refractive Indices of Pure Liquids and Binary Liquid Mixtures*. Springer, 2008.
- [29] F.A.M.M. Gonçalves, A.R. Trindade, C.S.M.F. Costa, J.C.S. Bernardo, I. Johnson, I.M.A. Fonseca, A.G.M. Ferreira. «PVT, viscosity, and surface tension of ethanol: New measurements and literature data evaluation». *The Journal of Chemical Thermodynamics* 42.8 (2010), pp. 1039–1049.
- [30] P. Hildebrandt, M. Stockburger. «Surface-enhanced resonance Raman spectroscopy of Rhodamine 6G adsorbed on colloidal silver». *The Journal of Physical Chemistry* 88.24 (1984), pp. 5935–5944.
- [31] M. Panagopoulou, N. Pantiskos, P. Photopoulos, J. Tang, D. Tsoukalas, Y. S. Raptis. «Raman enhancement of rhodamine adsorbed on Ag nanoparticles self-assembled into nanowire-like arrays». *Nanoscale Research Letters* 6.1 (2011), p. 629.
- [32] J. A. Dieringer, K. L. Wustholz, D. J. Masiello, J. P. Camden, S. L. Kleinman, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne. «Surface-enhanced Raman excitation spectroscopy of a single Rhodamine 6G molecule». *Journal of the American Chemical Society* 131.2 (2009), pp. 849–854.
- [33] M. Baia, L. Baia, S. Astilean, J. Popp. «Surface-enhanced Raman scattering efficiency of truncated tetrahedral Ag nanoparticle arrays mediated by electromagnetic couplings». *Applied Physics Letters* 88.2006 (2006), pp. 10–12.
- [34] H. Wu, B. Choi, B. Cunningham. «Plasmonic nanogap-enhanced raman scattering using a resonant nanodome array». *Small* 8.18 (2012), pp. 2878–2885.
- [35] C. Noguez. «Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment». *Journal of Physical Chemistry C* 111.10 (2007), pp. 3806–3819.
- [36] K. L. Kelly, E. Coronado, L. Lin Zhao, G. C. Schatz. «The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment». *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003), pp. 668–677.

- [37] S. Nie. «Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering». *Science* 275.5303 (1997), pp. 1102–1106.
- [38] J. Guthmuller, B. Champagne. «Resonance Raman spectra and Raman excitation profiles of rhodamine 6G from time-dependent density functional theory». *ChemPhysChem : a European Journal of Chemical Physics and Physical Chemistry* 9.12 (2008), pp. 1667–1669.
- [39] H. Watanabe, N. Hayazawa, Y. Inouye, S. Kawata. «DFT vibrational calculations of Rhodamine 6G adsorbed on silver: Analysis of tip-enhanced Raman spectroscopy». *The Journal of Physical Chemistry B* 109.11 (2005), pp. 5012–5020.
- [40] L. Jensen, G. C. Schatz. «Resonance Raman scattering of rhodamine 6G as calculated using time-dependent density functional theory». *The Journal of Physical Chemistry A* 110.18 (2006), pp. 5973–5977.
- [41] J. H. Parker, D. W. Feldman, M. Ashkin. «Raman scattering by silicon and germanium». *Physical Review* 155.3 (1967), pp. 712–714.
- [42] E. C. Le Ru, E. J. Blackie, M. Meyer, P. G. Etchegoin. «Surface enhanced Raman scattering enhancement factors: A comprehensive study». *The Journal of Physical Chemistry C* 111.37 (2007), pp. 13794–13803.
- [43] L. Baia, K. Gigant, U. Posset, G. Schottner, W. Kiefer, J. Popp. «Confocal micro-Raman spectroscopy: Theory and application to a hybrid polymer coating». *Applied Spectroscopy* 56.4 (2002), pp. 536–540.
- [44] A. Kudelski. «Raman studies of rhodamine 6G and crystal violet sub-monolayers on electrochemically roughened silver substrates: Do dye molecules adsorb preferentially on highly SERS-active sites?» *Chemical Physics Letters* 414.4-6 (2005), pp. 271–275.
- [45] W. C. Lin, S. H. Huang, C. L. Chen, C. C. Chen, D. P. Tsai, H. P. Chiang. «Controlling SERS intensity by tuning the size and height of a silver nanoparticle array». *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 101.1 (2010), pp. 185–189.
- [46] W. C. Lin, L. S. Liao, Y. H. Chen, H. C. Chang, D. P. Tsai, H. P. Chiang. «Size dependence of nanoparticle-SERS enhancement from silver film over nanosphere (AgFON) substrate». *Plasmonics* 6.2 (2011), pp. 201–206.
- [47] Y. C. Liu, C. C. Yu, S. F. Sheu. «Low concentration rhodamine 6G observed by surface-enhanced Raman scattering on optimally electrochemically roughened silver substrates». *Journal of Materials Chemistry* 16.35 (2006), pp. 3546–3551.