



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

***TRANSPORTE ELECTRÓNICO EN NANOESTRUCTURAS DE
ALUMINIO Y EL EFECTO DE LA INTERACCIÓN CON PLASMONES***

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

P R E S E N T A

FÍS. DAVID EDUARDO MARTÍNEZ LARA

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Doroteo Mendoza López

Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. Francisco Morales Leal

Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Luis Fernando Magaña Solís

Instituto de Física



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.

AGRADECIMIENTOS

Principalmente a *MIS PADRES Esteban y María* ya que me han apoyado en todo, así como mis tíos **Francisco** y **Rosita** que son como mis segundos padres. También quiero agradecer a mis primos **Erika, Sonia, Hugo y Antonio**, los cuales considero como hermanos.

Al **Dr. Doroteo Mendoza López**, por todo su apoyo desde la licenciatura hasta el desarrollo de todo este trabajo.

Al **M. en C. Ricardo González Campuzano**, por toda la ayuda brindada en laboratorio, así como los consejos en el trabajo experimental. Al **Dr. José Luis Benítez Benítez** por brindarme ayuda en la automatización del equipo de medición eléctrica, así como por invertir su tiempo en apoyarme. A la **Dra. Claudia Bautista Flores** por sus consejos, apoyo y asesorías. Los tres son una gran motivación académica para mí.

Al Dr. Francisco Morales Leal y al Dr. Stephen Muhl Saunders por el préstamo de su equipo de laboratorio. Al Dr. Raúl Escamilla Guerrero y la Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada por todo el apoyo brindado.

A Miguel Ángel Canseco Martínez (UV-Vis-IR), Raúl Reyes Ortiz (equipo electrónico), Omar Novelo Peralta (SEM), Cain González Sánchez (equipo de cómputo) y Carlos David Ramos Vilchis (equipo de vacío) por todo su apoyo y conocimiento en sus diferentes áreas.

A la profesora **Margarita Sánchez y Sánchez**, quien me ha apoyado desde la licenciatura en todos los aspectos, tanto como profesora, colega y amiga. A todos mis amigos: **Gloria, Yuriko**, Susana, Víctor, Jesús, Yorch, Lalo, Abelardo, Julieta, Pablo, Benja, Celia, Lay, Marco, Pam, Paolo, Laura, Diana, Lore, Flor, a la familia Juraidini López, Duplan Barranco y todos aquellos que no terminaría de mencionar, pero que son de gran apoyo en mi vida.

Finalmente al IIM de la UNAM, por permitirme utilizar sus instalaciones para llevar a cabo este proyecto, así como a CONACyT por la beca que me proporcionó.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades ópticas y eléctricas de sistemas formados por películas delgadas de aluminio sobre substratos de Alúmina Anódica Porosa (AAP), las cuales denominamos metapelículas de Al. El estudio de sus propiedades ópticas (así como de muestras no texturizadas) se llevó a cabo mediante reflectancia especular en el intervalo UV-VIS-IR, revelando un mínimo en 826 nm, atribuido a transiciones interbanda característico del material, además se presentó un segundo mínimo (en las metapelículas de Al) en el intervalo de 445 nm a 532 nm, atribuido a resonancias plasmónicas de superficie (**RPS**).

Las propiedades eléctricas, en particular la resistividad ρ en función de la temperatura (T), revelaron para muestras sin texturizar una dependencia lineal de $\rho(T)$, mientras que para las metapelículas de Al, esa dependencia era curva y más notable a temperaturas debajo de 240 K. Además, al iluminar las metapelículas de Al con una longitud de onda cercana a la **RPS** se encuentra un cambio mayor en ρ comparado con las otras longitudes de onda de iluminación, lo cual atribuimos al posible efecto de la interacción con plasmones, debido a que el plasmón puede decaer de manera no radiativa y transfiriendo su energía a la red, ocasionando el mayor aumento en ρ .

Finalmente, se llevaron a cabo experimentos preliminares empleando una fuente láser de longitud de onda de 830 nm (cercano a la transición interbanda), se irradiaron las metapelículas de Al y se midió $\rho(T)$, mostrando una curvatura más pronunciada que con las otras longitudes de onda de irradiación, atribuimos esto a que disminuimos el número de electrones al excitarlos a una banda desocupada más energética y en consecuencia ρ aumenta, pero se llevará un estudio más detallado de este fenómeno en un proyecto futuro.

Índice general

AGRADECIMIENTOS	I
RESUMEN	II
INTRODUCCIÓN	1
1. Teoría básica plasmónica	3
1.1. Plasmones de bulto o de volumen	3
1.2. Modelo de Drude	5
1.3. Plasmones de superficie	8
1.4. Propiedades ópticas y eléctricas del aluminio	15
1.5. Propiedades ópticas	16
1.6. Transición interbanda	17
1.7. Propiedades eléctricas	19
1.8. Alúmina Anódica Porosa (AAP)	20
2. Desarrollo experimental	23
2.1. Síntesis del sustrato con nanodornos	23
2.2. Síntesis de las metapelículas de Al	26
2.3. Mediciones eléctricas	28
3. Resultados y discusión	31
3.1. Propiedades ópticas y morfología de las metapelículas de Al	31
3.2. Propiedades eléctricas de las metapelículas de Al	37
3.3. Propiedades de los sustratos con nanodornos	44
3.4. Transición interbanda	46
3.5. Discusión de resultados	48
4. Conclusiones	55
Apéndice	56

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la carrera por la miniaturización de los dispositivos ha acarreado la búsqueda de nuevos materiales, así como de entender y manipular sus propiedades físicas y químicas a escala nanométrica (una millonésima de milímetro). Ya que el comportamiento de los materiales en dichas dimensiones difiere al que presentan en escalas mayores.

El estudio de las propiedades físicas, como son las eléctricas y ópticas de los materiales ha significado un gran avance para la tecnología. En particular los plasmones, que son oscilaciones colectivas de carga eléctrica^{[1],[2]}, resultan relevantes para investigar cómo influyen en las propiedades de transporte eléctrico^[3]. Para mostrar un panorama de las posibles aplicaciones de los plasmones de superficie, se mencionan algunas: sensores moleculares, los cuales podrían detectar la presencia de determinadas moléculas y sus propiedades, así como biosensores^[4], circuitos ópticos plasmónicos más eficientes que los circuitos electrónicos^[5], aplicaciones médicas, como un tratamiento para la eliminación de tumores cancerosos^[6], transporte y almacenamiento de energía^[7], creación de metamateriales^[3], amplificación Raman^[8], así como propiedades superconductoras de algunos metales^[9] y en mejorar las propiedades optoelectrónicas de los semiconductores^[10].

En general, los plasmones se pueden clasificar como: de superficie (los cuales son los de interés en este trabajo) y de bulto o volumen^{[1],[2],[3]}. En los primeros, las cargas que están oscilando se encuentran en la superficie del material por lo cual debe haber una interface entre dos medios. Los segundos se dan cuando la oscilación de cargas está en el resto del material, es decir, no interviene una interface^{[3],[6]}. Las resonancias plasmónicas se dan principalmente en medios conductores, debido a la presencia de cargas eléctricas libres. En particular, los plasmones de superficie podemos encontrarlos en superficies metálicas (interfaz metal - dieléctrico), ya que sus electrones de conducción no están ligados al material y su movimiento constituye una corriente^[11]. Desde el punto de vista óptico, las **RPS** se manifiestan como máximos en la absorbancia o mínimos en la reflectancia^[2].

La teoría plasmónica puede ser abordada desde el punto de vista clásico y en el caso particular de algunos metales (oro, plata y aluminio), con ayuda del modelo de Drude^{[3],[12],[13]}, se puede obtener la llamada frecuencia de plasma volumétrico ω_p donde al cuanto de esa frecuencia es a lo que se le denomina PLASMÓN. Resolviendo las ecuaciones de Maxwell en una interfaz metal - dieléctrico, se obtiene la

frecuencia del PLASMÓN de SUPERFICIE (ω_S) (**FPS**)^[3], la cual a su vez puede cambiar si se modifica la morfología de la superficie del metal^{[30],[31]}.

Debido a las múltiples aplicaciones de los plasmones de superficie, en el presente trabajo se estudió la influencia de éstos en la resistividad eléctrica ρ , de metapelículas de Al al ser irradiadas con diferentes fuentes láser. La razón para usar aluminio es que como se verá más adelante, posee un amplio intervalo de respuesta plasmónica. Modificando la morfología de la superficie se pretende localizar la **RPS** a longitudes de onda de 445 nm y 532 nm (ya que son las fuentes láser disponibles en el laboratorio) para de esta manera, estudiar el efecto que tiene la interacción plasmónica con el transporte electrónico de las metapelículas de Al.

Capítulo 1

Teoría básica plasmónica

En este capítulo se introducen las nociones básicas de la teoría plasmónica (en particular los plasmones de superficie) y las transiciones interbanda. Así como una breve introducción de la anodización electroquímica la cual nos permite obtener un sustrato con una morfología periódica a escala nanométrica.

1.1. Plasmones de bulto o de volumen

La propiedad de los metales para reflejar la luz en el espectro visible, así como su conductividad térmica y eléctrica se debe en gran parte al movimiento de electrones libres. Estos electrones libres, bajo ciertas condiciones pueden comportarse como un plasma, lo cual es un conjunto de partículas cargadas positiva y negativamente, donde por lo menos uno de los dos tipos de partículas es móvil y el sistema en su totalidad es neutro^[13].

Si suponemos a un metal con una nube de electrones móviles en su superficie, con iones positivos en el fondo, en conjunto considerado como un plasma, al momento de hacer una perturbación en esa nube electrónica por un agente externo (ondas electromagnéticas o partículas cargadas), éstos saldrán de sus posiciones de equilibrio, posteriormente tratando de regresar a ellas, debido al momento del electrón y la fuerza de restitución se dará lugar a oscilaciones de los electrones. Si esos electrones llegan a oscilar de manera colectiva podemos calcular su frecuencia de oscilación. La descripción de este sistema se hace en primera aproximación suponiendo electrones libres y no interactuantes^[14], conocido como el modelo de Drude.

Supongamos que tenemos un número n de electrones libres por unidad de volumen (densidad volumétrica de carga), a los cuales aplicamos un campo eléctrico externo (\mathbf{E}_{ext}), por la fuerza eléctrica^[15] y la segunda ley de Newton^[16]:

$$F_e = q\mathbf{E} \tag{1.1}$$

$$F = m \frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} \tag{1.2}$$

Obtenemos la ecuación de movimiento del electrón si igualamos las Ecuaciones 1.1 y 1.2, considerando que las cargas eléctricas q son electrones e y m es su masa^[13]:

$$e\mathbf{E} = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \quad (1.3)$$

Si \mathbf{x} depende exponencialmente del tiempo en la forma: $\exp(i\omega t)$ ^[13] y \mathbf{E} está dado por:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P}_{ind}}{\epsilon_0} = -\frac{ne}{\epsilon_0} \mathbf{x} \quad (1.4)$$

Donde \mathbf{P}_{ind} es la polarización inducida, por lo tanto la Ecuación 1.3 podemos escribirla como:

$$\frac{-ne^2}{\epsilon_0} \exp(i\omega t) = m \frac{d^2}{dt^2} [\exp(i\omega t)] \quad (1.5)$$

$$\Rightarrow \frac{-ne^2}{\epsilon_0} \exp(i\omega t) = m[i^2 \omega^2] \exp(i\omega t) \quad (1.6)$$

Simplificando la Ecuación 1.6, donde $i^2 = -1$ se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{ne^2}{\epsilon_0} = m\omega^2 \quad (1.7)$$

Despejando la frecuencia ω obtenemos la llamada frecuencia de plasma^{[13],[3]}:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (1.8)$$

Esta frecuencia ω_p , es una oscilación colectiva de electrones. Este modelo fue introducido en 1929 por Tonks y Langmuir^[17]. En la Tabla 1.1 se presentan algunos valores de ω_p para diferentes metales.

Metal	ω_p [eV]	ω_p [$\times 10^{15} Hz$]
Ag	9.01	13.69
Au	9.03	13.72
Al	15.01	22.76
Cu	10.83	16.45
Pt	9.59	14.57
Ti	7.29	11.08
Ni	15.92	24.19

Tabla 1.1: Frecuencia de plasma ω_p de algunos metales. Adaptado de^[18].

Se puede excitar los cuantos de oscilaciones del plasma, si se pasa un haz de electrones rápidos a través de una delgada hoja metálica^[14]. Se encuentra que los electrones emergen con pérdidas de energía discretas, correspondientes a la excitación de uno o más plasmones^[19] y a cada plasmón se le asocia una energía $\hbar\omega_p$.

Esto fue observado experimentalmente en 1959 por Powell y Swann^[19] al bombardear películas delgadas de Al y Mg con electrones, obteniendo así en los espectros de los electrones reflejados picos definidos, los cuales corresponden a energías de las frecuencias de plasma volumétrico y de superficie, como lo podemos apreciar en la Figura 1.1.

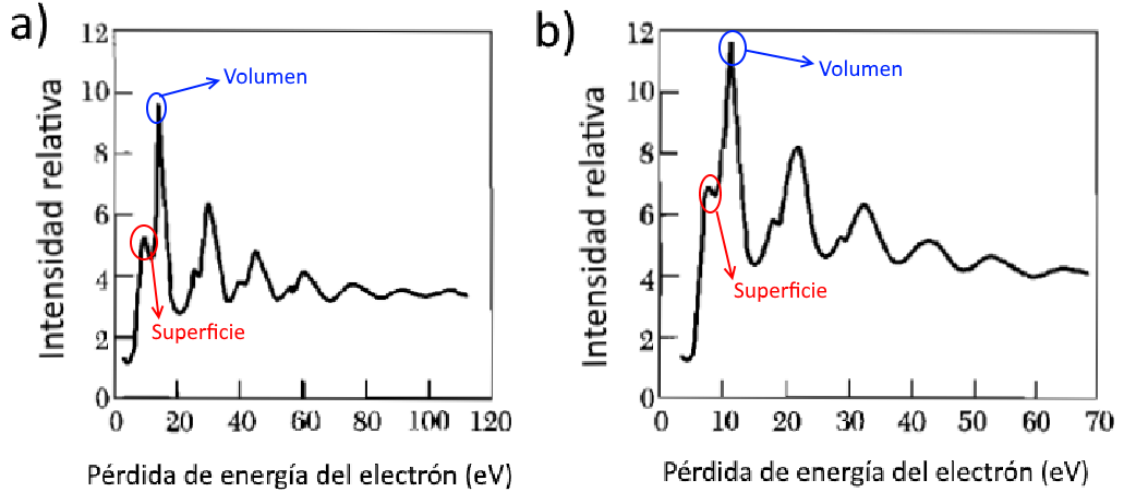


Figura 1.1: Pérdida de energía de electrones bombardeando una película delgada de: a) Aluminio donde la pérdida en 10.3 eV es debida al plasmón de superficie y la de 15.3 eV al plasmón de volumen. b) Magnesio, donde se presentan los picos definidos debido a la dispersión plasmónica de bulto en 10.6 eV y a la dispersión plasmónica de superficie en 7.1 eV. Adaptado de^{[19],[13]}.

Nótese que para esta sección, no se supuso nada acerca del tamaño del material y por ende no se consideraron superficies ni fronteras, es por eso que a estas oscilaciones en un plasma sin frontera se les denomina PLASMONES de BULTO o VOLUMÉTRICOS.

1.2. Modelo de Drude

El modelo de Drude describe la dinámica de un gas de electrones no interactuantes, algunos metales que presentan resonancias plasmónicas pueden ser descritos por este modelo por lo que se les llama metales de Drude, entre ellos se encuentran: plata (Ag), oro (Au) y aluminio (Al)^{[3],[12]}.

Para derivar la permeabilidad eléctrica $\epsilon(\omega)$ del metal de Drude, asumimos que los electrones libres están en un campo eléctrico dependiente del tiempo $\mathbf{E}(t)$, expresado como^[3]:

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}(\omega) \exp(-i\omega t) \quad (1.9)$$

Este campo eléctrico pondrá a los electrones en movimiento, a los cuales pode-

mos asociarles una ecuación de movimiento clásica dada por^[13]:

$$\frac{d\mathbf{p}(t)}{dt} = -\frac{\mathbf{p}(t)}{\tau} - e\mathbf{E}(t) \quad (1.10)$$

Donde τ es el tiempo de relajación (tiempo promedio entre colisiones) del electrón, $\mathbf{p}(t)$ denota su momento, representado por:

$$\mathbf{p}(t) = \mathbf{p}(\omega)\exp(-i\omega t) \quad (1.11)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 1.9 y 1.11 en 1.10 y simplificando obtenemos el momento en función de la frecuencia del campo eléctrico:

$$\mathbf{p}(\omega) = -\frac{e\mathbf{E}(\omega)}{1/\tau - i\omega} \quad (1.12)$$

Ahora escribiendo la densidad de corriente en términos de la densidad de electrones (n) y de $\mathbf{p}(\omega)$ tenemos:

$$\mathbf{j}(\omega) = -\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} \quad (1.13)$$

Además $\mathbf{j}(\omega)$ podemos escribirla en términos de la conductividad eléctrica, esta expresión es conocida como la ley de Ohm^[14]:

$$\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.14)$$

Igualando las Ecuaciones 1.13, 1.14 y sustituyendo 1.12 obtenemos:

$$-\frac{ne\mathbf{p}(\omega)}{m} = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.15)$$

$$-\frac{ne}{m}\left(-\frac{e\mathbf{E}(\omega)}{1/\tau - i\omega}\right) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega) \quad (1.16)$$

Simplificando:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{m}\left(\frac{1}{1 - i\omega\tau}\right) \quad (1.17)$$

Donde se define $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$, por lo cual la Ecuación 1.17 queda expresada como:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau} \quad (1.18)$$

La Ecuación 1.18 recibe el nombre de conductividad óptica que se vuelve igual a la conductividad σ_0 (llamada también conductividad de Drude) en el límite de bajas frecuencias, es decir, cuando $\omega \rightarrow 0$, podemos entonces apreciar que la conductividad eléctrica y óptica de los metales es afectada por la frecuencia ω de una onda incidente en el material.

Para obtener la función dieléctrica, recordemos que la polarización, definida como el momento dipolar por unidad de volumen es^[13]:

$$\mathbf{P} = \frac{-ne^2}{m(\omega^2 + i\omega\tau)} \mathbf{E} \quad (1.19)$$

Utilizando la Ecuación 1.19 en la relación $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, obtenemos una expresión para el vector de desplazamiento eléctrico \mathbf{D} dada por:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)}\right) \mathbf{E} \quad (1.20)$$

De la Ecuación 1.20 se obtiene la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ definida por^[13]:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i/\tau)} \quad (1.21)$$

Donde ω_p es la frecuencia de plasma descrita en la Ecuación 1.8, a su vez se define $\gamma = 1/\tau$ como la constante de relajación producida por las dispersiones de electrones, que a temperatura ambiente tiene un valor alrededor de 10^{14} 1/s en el caso de metales, correspondiente a 100 THz^[3], por lo tanto la Ecuación 1.21 queda escrita como:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.22)$$

De la Ecuación 1.22 podemos separar las partes real e imaginaria de la permeabilidad eléctrica, cuyas expresiones se muestran en las Ecuaciones 1.23 y 1.24.

$$\mathbf{Re}\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad (1.23)$$

$$\mathbf{Im}\epsilon(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.24)$$

Si suponemos que no existen dispersiones de los electrones $\gamma = 0$ por lo que las Ecuaciones 1.23 y 1.24 toman la forma^[3]:

$$\mathbf{Re}\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.25)$$

$$\mathbf{Im}\epsilon(\omega) = \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.26)$$

De esta manera a las Ecuaciones 1.25 y 1.26, se les conoce como función dieléctrica de tipo Drude para metales, podemos observar en la Figura 1.2, que este modelo se ajusta muy bien (en el intervalo de energía de 0 eV a 4 eV) a los datos experimentales de la plata.

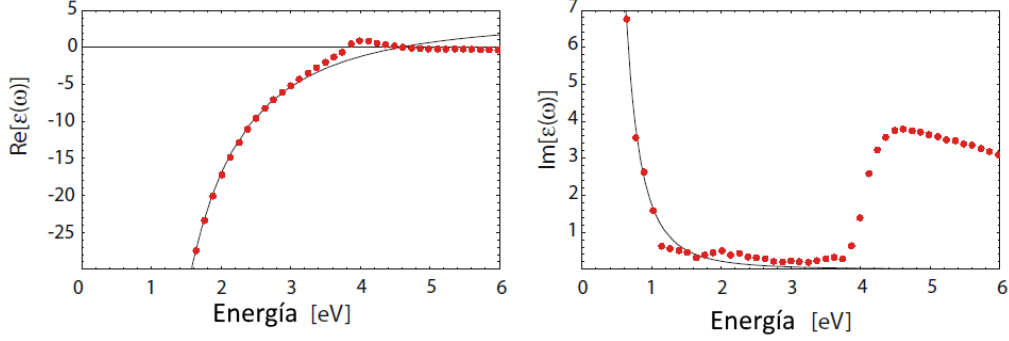


Figura 1.2: Parte real e imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ para la plata, los puntos rojos muestran los datos experimentales obtenidos por Johnson y Christy^[20], mientras la línea continua son los valores obtenidos mediante el modelo de Drude. Adaptado de^[1].

El modelo de Drude es una buena aproximación en ciertos intervalos para metales como son: aluminio, oro y plata^[3], también conocidos como metales con función dieléctrica tipo Drude.

1.3. Plasmones de superficie

Ahora si consideramos una interfaz dieléctrico - metal y nos enfocamos en los electrones de la superficie del metal considerándolos como un mar de electrones, podemos bajo alguna perturbación externa hacerlos oscilar. La frecuencia de esa oscilación colectiva de electrones de la superficie es lo que se denomina resonancia de PLASMÓN de SUPERFICIE (**RPS**)^{[1],[3]}. Las excitaciones electromagnéticas propagándose en la interface entre un dieléctrico y un conductor se denominan POLARITÓN de PLASMÓN de SUPERFICIE (**PPS**)^[1].

Este fenómeno se puede entender resolviendo las ecuaciones de Maxwell en una interface dieléctrico - metal, donde debido al metal tendremos cargas libres, por lo cual debemos escribir las ecuaciones de Maxwell en términos de cargas libres ρ_f y corrientes \mathbf{J}_f ^{[15],[21]}:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (1.27)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (1.28)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (1.29)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (1.30)$$

Donde \mathbf{D} es el vector de desplazamiento eléctrico, \mathbf{B} la densidad de flujo magnético y \mathbf{H} el campo magnético. Ahora si le asociamos al medio dieléctrico una función dieléctrica ϵ_d y al metal con su respectiva función dieléctrica ϵ_m , ocupando las regiones del espacio $z > 0$ y $z < 0$ respectivamente, como se presenta en la Figura 1.9.



Figura 1.3: Representación de una interfaz dieléctrico - metal, ambos sobre el eje Z . Adaptado de^[1].

Por otro lado, considerando una onda electromagnética, podemos estudiarla descomponiéndola en sus modos transversales:

Transversal magnético (**TM**): Es cuando no existe ninguna componente del campo magnético \mathbf{H} en la dirección de propagación.

Transversal eléctrico (**TE**): Es cuando no existe ninguna componente del campo eléctrico \mathbf{E} en la dirección de propagación. Ambos modos se muestran en la Figura 1.4.

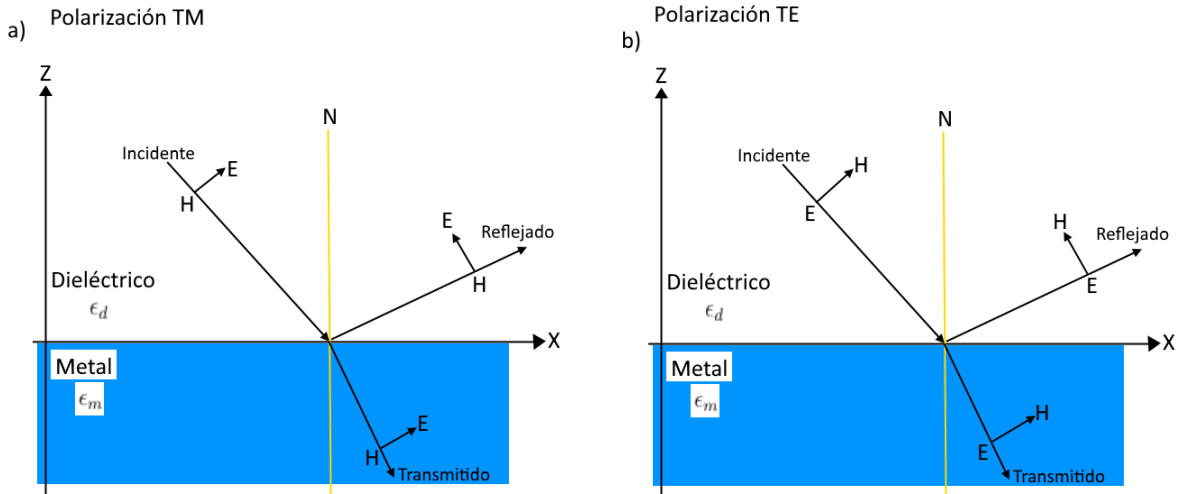


Figura 1.4: Representación de modos a) Transversal Magnético (**TM**) y b) Transversal Eléctrico (**TE**). En una interfaz dieléctrico - metal. Adaptado de^[11].

Una propiedad de las ondas electromagnéticas que nos será de utilidad es que cumplen la ecuación de onda tridimensional, para demostrar esto partimos de la ecuación de inducción de Faraday expresada en 1.29 a la cual aplicamos un rotacional a ambos lados:

$$\nabla X(\nabla X \mathbf{E}) = -\nabla X\left(\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}\right) \quad (1.31)$$

Donde por las relaciones constitutivas se tiene que: $\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E}$ y por la identidad del doble rotacional ($\nabla X(\nabla X F) = \nabla(\nabla \bullet F) - \nabla^2 F$) la Ecuación 1.31 puede expresarse como:

$$\nabla X(\nabla X \epsilon \mathbf{E}) = \nabla(\nabla \bullet \mathbf{D}) - \nabla^2 \epsilon \mathbf{E} \quad (1.32)$$

Sustituyendo 1.29 y la ecuación de Gauss eléctrica en el vacío $\nabla \bullet \mathbf{D} = 0$ en 1.32 llegamos a:

$$-\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon \nabla X \mathbf{B}) = -\nabla^2 \epsilon \mathbf{E} \quad (1.33)$$

Donde $\nabla X \mathbf{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}$ por lo cual la Ecuación 1.33 queda como:

$$\epsilon \frac{\partial}{\partial t}(\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}) = \nabla^2 \epsilon \mathbf{E} \quad (1.34)$$

Recordando que $\mu_0 \epsilon_0 = \frac{1}{c^2}$ obtenemos finalmente:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.35)$$

De esta manera observamos que el campo eléctrico cumple la ecuación de onda tridimensional (análogamente se puede demostrar que el campo magnético también) y si asumimos que el campo eléctrico tiene una dependencia armónica dada por $\mathbf{E}(r, t) = \mathbf{E}(r)e^{-i\omega t}$, donde r es un vector de posición expresado por $r = (x, y, z)$ la Ecuación 1.35 se reescribe como:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + \epsilon k_0^2 \mathbf{E} = 0 \quad (1.36)$$

La Ecuación 1.36 recibe el nombre de ecuación de Helmholtz y $k_0 = \frac{\omega}{c}$ es el vector de onda de propagación en el vacío.

Para simplificar el problema definimos una geometría del sistema metal - dieléctrico. Suponemos que la onda se propaga a lo largo de la dirección x , además la función dieléctrica sólo tiene dependencia en z , por lo cual: $\epsilon = \epsilon(z)$, la geometría del sistema se presenta en la Figura 1.5:

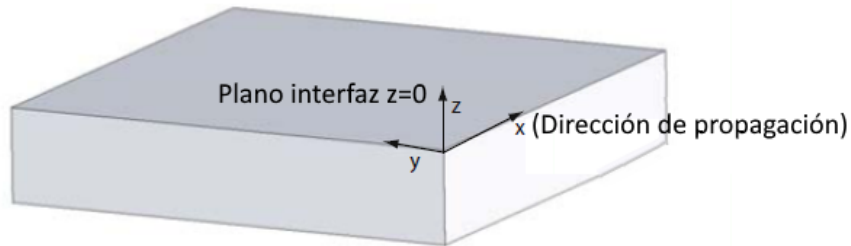


Figura 1.5: Esquema de la geometría del sistema metal - dieléctrico. Donde las ondas se propagan a lo largo del eje x y en el plano $z = 0$ se encuentra la interfaz entre los dos medios. Adaptado de^[1].

Por la geometría del sistema podemos escribir el campo eléctrico de una onda incidente en la interfaz como: $\mathbf{E}_{(x,y,z)} = \mathbf{E}_{(z)}e^{ik_x x}$, por lo cual la Ecuación de onda 1.36, solo dependerá de la variable z y queda expresada como:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}_z}{\partial z^2} + (\epsilon k_0^2 - k_x^2) \mathbf{E} = 0 \quad (1.37)$$

Ahora para encontrar las expresiones de las diferentes componentes de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} , hacemos uso de las ecuaciones 1.29 y 1.30 en forma de componentes (desarrollando el rotacional)^[11] y suponiendo una dependencia de los campos de la forma: $\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$ y además por la geometría del sistema antes definida $\frac{\partial}{\partial x} = ik_x$ y $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ obtenemos^[1]:

$$\frac{\partial \mathbf{E}_y}{\partial z} = -i\omega\mu_0 \mathbf{H}_x \quad (1.38)$$

$$\frac{\partial \mathbf{E}_x}{\partial z} - ik_x E_z = i\omega\mu_0 \mathbf{H}_y \quad (1.39)$$

$$ik_x E_y = i\omega\mu_0 \mathbf{H}_z \quad (1.40)$$

$$\frac{\partial \mathbf{H}_x}{\partial z} = i\omega\epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}_x \quad (1.41)$$

$$\frac{\partial \mathbf{H}_x}{\partial z} - ik_x H_z = -i\omega\epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}_y \quad (1.42)$$

$$ik_x H_y = -i\omega\epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}_z \quad (1.43)$$

Con la descomposición de las ondas electromagnéticas en sus modos (**TM**) y (**TE**), el conjunto de las seis ecuaciones anteriores (1.38 a 1.43) se reduce dependiendo del modo que se tome.

Comenzando por los modos **TM**, tenemos por la geometría del sistema sólo componentes de \mathbf{E} en x y z por lo cual las ecuaciones 1.38 a 1.43 se reducen a:

$$\mathbf{E}_x = -i \frac{1}{\omega\epsilon_0\epsilon} \frac{\partial \mathbf{H}_y}{\partial z} \quad (1.44)$$

$$\mathbf{E}_z = -\frac{k_x}{\omega\epsilon_0\epsilon} \mathbf{H}_y \quad (1.45)$$

Y su respectiva ecuación de onda adquiere la forma:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}_y}{\partial z^2} + (\kappa_0^2 \epsilon - k_x^2) \mathbf{H}_y = 0 \quad (1.46)$$

Utilizando la ecuación de onda y las ecuaciones 1.44 y 1.45 podemos obtener las condiciones de los campos \mathbf{E} y \mathbf{B} en las regiones del dieléctrico $z > 0$ y del metal $z < 0$, por lo cual se tiene:

Para $z > 0$:

$$\mathbf{H}_y(z) = A_2 e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (1.47)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = iA_2 \frac{k_2}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (1.48)$$

$$\mathbf{E}_z(z) = -A_2 \frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (1.49)$$

Para $z < 0$:

$$\mathbf{H}_y(z) = A_1 e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (1.50)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = -iA_1 \frac{k_1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (1.51)$$

$$\mathbf{E}_z(z) = -A_1 \frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (1.52)$$

Donde k_1 y k_2 son las componentes del vector de onda perpendicular a la interfaz entre los dos medios. Ahora por condiciones de continuidad de los campos eléctricos en la frontera se requiere que:

$$A_1 = A_2 \quad (1.53)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (1.54)$$

Como \mathbf{H}_y debe cumplir la ecuación de onda 1.46, se obtiene:

$$k_1^2 = k_x^2 - k_0^2 \epsilon_1 \quad (1.55)$$

$$k_2^2 = k_x^2 - k_0^2 \epsilon_2 \quad (1.56)$$

Dividiendo la ecuación 1.56 entre 1.55 e igualando con 1.54 obtenemos:

$$\frac{k_x^2 - k_0^2 \epsilon_2}{k_x^2 - k_0^2 \epsilon_1} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (1.57)$$

Despejando k_x y renombrando $\epsilon_1 = \epsilon_d$ que es la función dieléctrica del medio dieléctrico y a $\epsilon_2 = \epsilon_m$ correspondiente a la función dieléctrica del metal, se llega a la siguiente expresión la cual es para el caso cuando la interfaz es dieléctrico - metal:

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (1.58)$$

Mientras que para los modos **TE** tenemos por la geometría del sistema sólo componentes de \mathbf{H} en x y z por lo cual las ecuaciones 1.38 a 1.43 se reducen a:

$$\mathbf{H}_x = i \frac{1}{\omega \mu_0} \frac{\partial \mathbf{E}_y}{\partial z} \quad (1.59)$$

$$\mathbf{H}_z = \frac{k_x}{\omega \mu_0} \mathbf{E}_y \quad (1.60)$$

Y su respectiva ecuación de onda dada por:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}_y}{\partial z^2} + (\kappa_0^2 \epsilon - k_x^2) \mathbf{E}_y = 0 \quad (1.61)$$

Ahora las expresiones de los campos \mathbf{E} y \mathbf{B} para los modos **TE** en la interfaz dieléctrico - metal están dadas por:

Para $z > 0$:

$$\mathbf{E}_y(z) = A_2 e^{ik_x x} e^{-k_2 Z} \quad (1.62)$$

$$\mathbf{H}_x(z) = -i A_2 \frac{\kappa_2}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{-k_2 Z} \quad (1.63)$$

$$\mathbf{H}_z(z) = A_2 \frac{k_x}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{-k_2 Z} \quad (1.64)$$

Para $z < 0$:

$$\mathbf{E}_y(z) = A_1 e^{ik_x x} e^{k_1 Z} \quad (1.65)$$

$$\mathbf{H}_x(z) = i A_1 \frac{\kappa_1}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{k_1 Z} \quad (1.66)$$

$$\mathbf{H}_z(z) = A_1 \frac{k_x}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{k_1 Z} \quad (1.67)$$

Aplicando las condiciones de continuidad de \mathbf{E}_y y \mathbf{H}_x en la frontera obtenemos:

$$A_1(k_1 + k_2) = 0 \quad (1.68)$$

Como k_1 y k_2 son positivos, entonces, para que se cumpla 1.68 $A_1 = 0$, además por la Ecuación 1.53 $A_1 = A_2$ entonces quiere decir que las amplitudes de los campos deben ser cero. Por lo que para una interfaz dieléctrico - metal NO existen modos plasmónicos de superficie **TE**^[1].

En la Figura 1.6 se presenta un polaritón de plasmón de superficie (**PPS**) mediante modos transversales magnéticos **TM**.

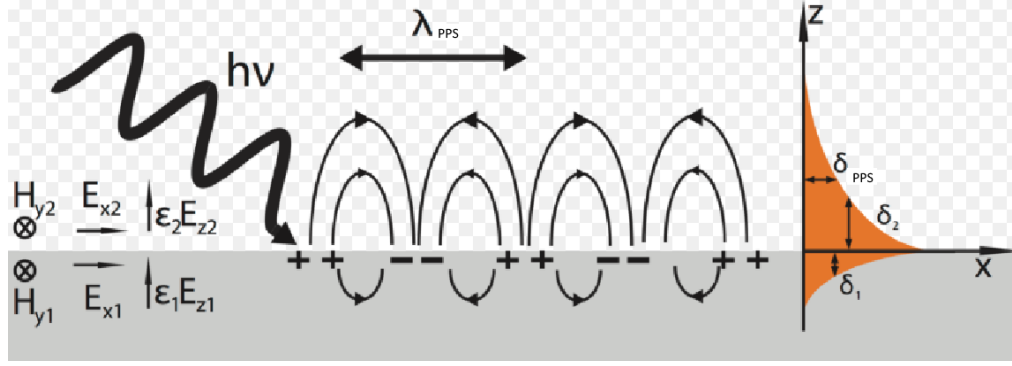


Figura 1.6: Representación de (PPS) mediante modos TM, se muestra cómo se acopla la carga con la luz (onda electromagnética), a la derecha se presenta una gráfica de decaimiento de la amplitud del campo eléctrico en función de la distancia z . Adaptado de^[1].

Considerando un metal con función dieléctrica tipo Drude, dada por la expresión $\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ y resolviendo la Ecuación 1.58 para ω ^{[22],[3]} se obtiene:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_p^2}{2} + \frac{\epsilon_d + 1}{2\epsilon_d} c^2 k^2 \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_d + 1)^2}{(2\epsilon_d)^2} c^4 k^4 + \frac{\epsilon_d + 1}{2\epsilon_d} \omega_p^2 c^2 k^2 + \frac{\omega_p^4}{4}} \quad (1.69)$$

Donde ω_p es la frecuencia de plasma del metal, en la Ecuación 1.69 cuando se toma el signo negativo, a esos modos electromagnéticos se les conoce como modos de Fano, mientras que cuando se utiliza el signo positivo, se les conoce como modos de Brewster^{[23],[3]}. De hecho, para la solución tomando el signo negativo se obtiene la relación de dispersión de los plasmones de superficie. Para cuando $k \rightarrow \infty$ se obtiene un comportamiento asintótico, como se aprecia en la Figura 1.7 y la Ecuación 1.69 toma la forma:

$$\omega_S = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \quad (1.70)$$

Donde ω_S es la frecuencia del plasmón de superficie y podemos ver que está en función del plasmón de volumen ω_p del metal.

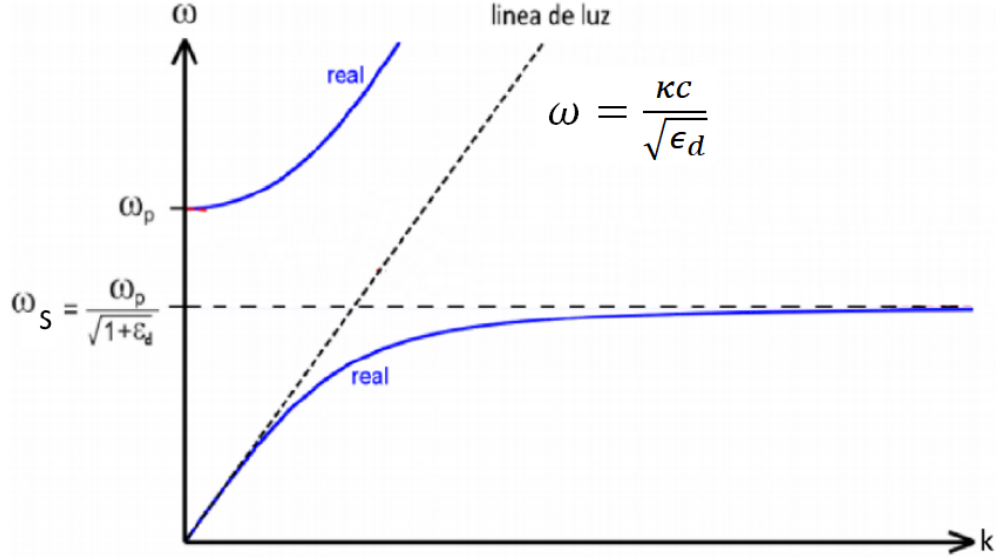


Figura 1.7: Relación de dispersión para un **PPS** en una geometría metal - dieléctrico. Adaptado de^[24].

Como podemos apreciar en la Figura 1.7 se tiene una brecha prohibida de frecuencias, desde $\omega_S = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+\epsilon_d}}$ hasta ω_p . Además, por la Ecuación 1.70 podemos notar que los plasmones de superficie son menos energéticos que los plasmones de volumen ya que $\omega_p > \omega_S$. Ahora bien, si se tiene que los dos medios son dos metales en contacto, la **RPS**, se expresa por^[13]:

$$\omega_S = \sqrt{\frac{\omega_{p1}^2 + \omega_{p2}^2}{2}} \quad (1.71)$$

Donde ω_{p1} y ω_{p2} son las frecuencias de plasma volumétricos de cada metal. Cabe mencionar que para un sistema entre dos planos infinitos paralelos se tiene la siguiente relación de dispersión suponiendo que la película está rodeada de vacío^[25]:

$$\omega_S(k) = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \sqrt{1 \pm e^{-ka}} \quad (1.72)$$

Donde a es el espesor de la película de metal entre los dos medios y k el vector de onda paralelo a las interfaces, a las soluciones con signo negativo se les conoce como modo simétrico, mientras que para el signo positivo como modo anti simétrico. Se puede apreciar que si $k \rightarrow \infty$ la Ecuación 1.72 toma la forma:

$$\omega_S(k) = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} \quad (1.73)$$

1.4. Propiedades ópticas y eléctricas del aluminio

El aluminio (Al) es el segundo metal más abundante sobre la tierra, es buen conductor eléctrico y térmico. Además de que reacciona con el oxígeno (incluso a temperatura ambiente) para producir una capa nanométrica de óxido de aluminio que

protege el metal subyacente de entornos corrosivos^[26], se presenta una lista de algunas propiedades físicas:

1. Estructura cristalina: cúbica centrada en la cara o FCC por sus siglas en inglés con tres electrones de conducción por átomo^[13].
2. Resistividad eléctrica en bulto a temperatura ambiente y con una pureza de 99.999 %: $\rho = 2,75\mu\Omega cm$ ^[27].
3. Vector de onda de Fermi: $K_F = 1,75X10^{10}m^{-1}$ ^[9].
4. Velocidad de Fermi: $v_F = \frac{\hbar K_F}{m} = 2,03X10^6 \frac{m}{s}$.
5. Camino libre medio a temperatura ambiente y con una pureza de 99.999 %: $l \sim 58 \text{ nm}$ ^[27].
6. Tiempo de relajación siguiendo el modelo de Drude: $\tau = 2,8X10^{-14}s$.
7. Resonancia plasmónica en bulto: $\sim 15 \text{ eV}$ ^[18].
8. Temperatura de Debye: $\Theta_D: \sim 428 \text{ K}$ ^[13].

1.5. Propiedades ópticas

El aluminio posee propiedades plasmónicas excepcionales, debido a que su frecuencia de plasma en bulto se localiza en el lejano ultravioleta ($\sim 15 \text{ eV}$ ^{[29],[28]}). Una forma de controlar la frecuencia de plasma de los plasmones de superficie es texturizar la superficie de los metales^{[30],[31]}. En el caso del aluminio, la longitud de onda de los plasmones en películas delgadas texturizadas (que en este trabajo denominaremos metapelículas de Al) corre desde el infrarrojo hasta el ultravioleta. La decisión de emplear aluminio se debe a que éste presenta mayor rango de respuesta plasmónica en comparación con otros metales, tal como se puede observar en la Figura 1.8.

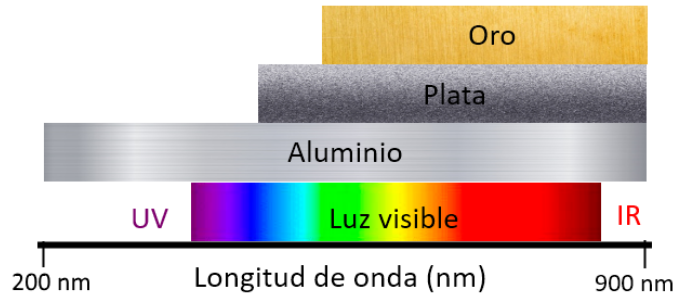


Figura 1.8: Comparación de la resonancia plasmónica de varios metales. Adaptado de^[32].

Como ya se mencionó una forma de ajustar a determinada longitud de onda la resonancia plasmónica del plasmón de superficie (**RPS**) es modificando la

morfología del material. Por ejemplo, texturizando la superficie con una geometría hexagonal, se tiene que para incidencia normal, las longitudes de onda de la **RPS** están dadas por^{[30],[31]}:

$$\lambda_{RPS} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(i^2 + ij + j^2)}} \sqrt{\frac{\epsilon_m(\lambda_{RPS})\epsilon_d}{\epsilon_m(\lambda_{RPS}) + \epsilon_d}} \quad (1.74)$$

Donde a representa la periodicidad del sustrato (en nuestro caso será la distancia interdomo), ϵ_m y ϵ_d son las constantes dieléctricas del metal y del dieléctrico respectivamente, i y j son los órdenes de dispersión (que en el presente trabajo son de primer orden).

1.6. Transición interbanda

Además de las **RPS** que puede poseer el Al en el intervalo del espectro electromagnético mostrado en la Figura 1.8, éste posee una transición interbanda característica, la cual se presenta cuando los electrones libres alrededor de la energía de Fermi absorben energía para pasar a una banda superior con estados desocupados. Para el caso del aluminio esa energía es: $\hbar\omega = 1,5$ eV y esta absorción se manifiesta como un mínimo en el espectro de reflectancia^{[29],[33]}, tal como se presenta en la Figura 1.9.

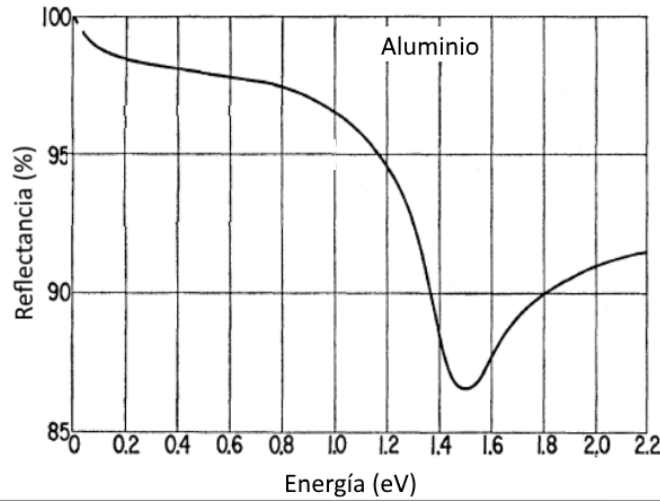


Figura 1.9: Espectro de reflectancia del Al, donde se aprecia el mínimo en 1.5 eV, atribuido a la transición interbanda. Adaptado de^[29].

Para explicar esta absorción en la Figura 1.10 mostramos la estructura FCC (espacio recíproco) del aluminio en la primera zona de Brillouin, así cómo la localización de los puntos de alta simetría en la estructura.

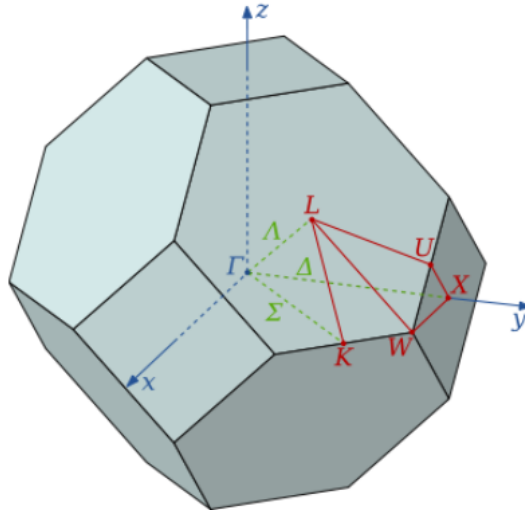


Figura 1.10: Primera Zona de Brillouin (PZB) de una estructura FCC y sus puntos de alta simetría. Adaptado de^[33].

Realizando un diagrama de bandas siguiendo el modelo del electrón libre a lo largo de la línea ΓX , es decir, pasando por el centro de la cara cuadrada de la estructura, como se aprecia en la Figura 1.11. Se aprecia que por encima del nivel de Fermi los estados están desocupados y es posible llevar a cabo la transición de electrones a estos estados si el electrón se excita con una energía de $\sim 1.5 \text{ eV}$ ^[33].

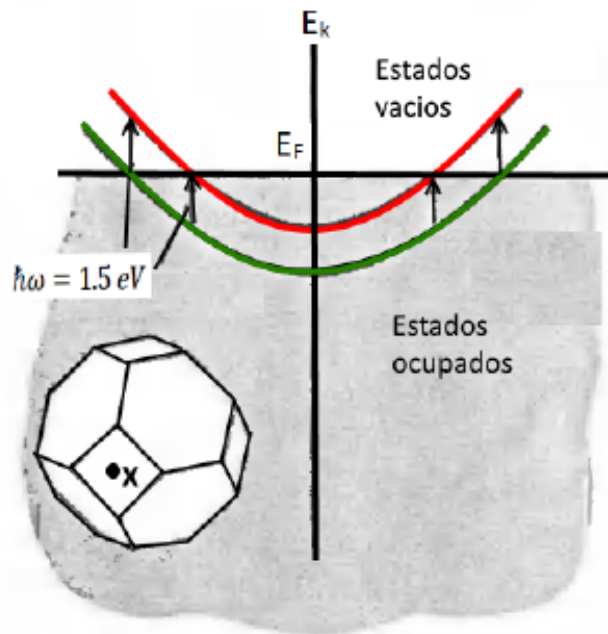


Figura 1.11: Estructura de bandas a lo largo de la línea ΓX , se muestra la energía que debe absorber el electrón para pasar a una banda desocupada por encima del nivel de Fermi. Adaptado de^[33].

Como ya se mencionó debido a la absorción de energía por parte del electrón esta

transición interbanda se presenta como un mínimo en el espectro de reflectancia en 1.501 eV o en 826 nm, lo cual se vera más adelante en los espectros presentados en la sección de resultados.

1.7. Propiedades eléctricas

Las propiedades eléctricas del Al, en especial su resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura (T), han sido ampliamente estudiadas como lo reportan P. D. Desai, H. M. James y C. Y. Ho, en su artículo *Electrical Resistivity of Aluminum and Manganese*^[34]. Como se ilustra en la Figura 1.12 (a), se aprecian tres zonas en la curva $\rho(T)$, la primera del rango de 1 K a 80 K donde el comportamiento es curvo, la segunda de 80 K a 600 K donde se tiene un comportamiento lineal y la tercera de 600 K a 933 K donde se presenta nuevamente un comportamiento lineal pero con mayor pendiente. En la Figura 1.12 (b) se presenta el comportamiento de $\rho(T)$ en el intervalo de temperatura de 100 K a 500 K ya que éste es el intervalo en el cual se trabajó la parte experimental en el presente proyecto (al rededor de la temperatura de Debye Θ_D). Además se aprecia un comportamiento lineal, el cual es el comportamiento típico de los metales al rededor de sus temperaturas de Debye Θ_D ^[13].

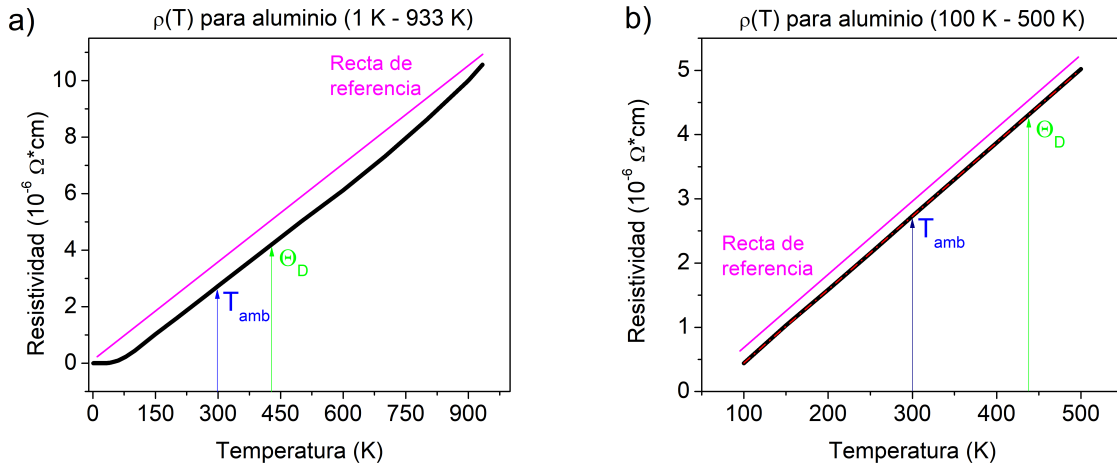


Figura 1.12: Curvas experimentales de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura (T) del aluminio. a) En la zona de temperaturas de 1 K a 939 K. b) En la zona de temperaturas de 100 K a 500 K. Se indica la temperatura ambiente (T_{amb}) así como la temperatura de Debye (Θ_D) del Al. Los datos experimentales (curva negra) fueron obtenidos de^[34] y la recta de referencia (línea rosa) es para evidenciar las secciones lineales de los datos experimentales.

Por otro lado, el modelo teórico de P. Chudzinski y T. Giamarchi^[35] predice los comportamientos de la resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura (T) para el Bismuto presentado en la Figura 1.13, es posible extender este modelo a

otros metales, en particular el aluminio ya que atribuyen la curvatura observada experimentalmente en la Figura 1.12 a diversas dispersiones. Para temperaturas muy bajas predice un comportamiento T^5 atribuido a dispersiones plasmónicas, un comportamiento T^2 atribuido a dispersiones electrón - hueco y un comportamiento T el cual atribuye a dispersión fonónica.

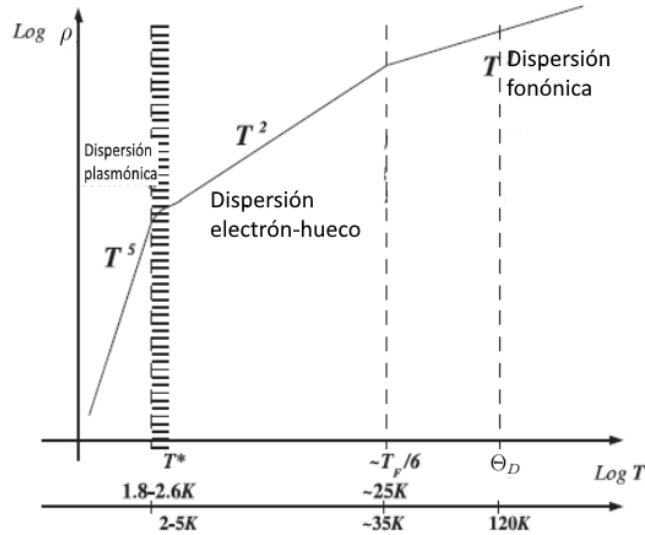


Figura 1.13: Modelo teórico para el bismuto de las curvas $\rho(T)$, adaptado de^[35]. Se aprecia un comportamiento lineal cercano a la temperatura de Debye, un comportamiento cuadrático debido a la dispersión electrón - hueco y un comportamiento como T^5 a bajas temperaturas por la dispersión plasmónica.

1.8. Alúmina Anódica Porosa (AAP)

El proceso de anodización consiste en llevar a cabo la oxidación de un metal, en nuestro caso, el aluminio. Dicha oxidación es llevada a cabo en una celda electroquímica, utilizando ácidos como electrolitos, los empleados con mayor frecuencia son: sulfúrico, oxálico, fosfórico y crómico^[36].

La celda electroquímica puede ser formada por los electrodos, grafito como cátodo y aluminio como ánodo que se encuentran sumergidos en el electrolito, a los cuales se les aplica una diferencia de potencial, generando así un campo eléctrico (\mathbf{E}) entre ellos. La distribución del campo eléctrico sobre la superficie de la placa de aluminio es uniforme a nivel macroscópico pero no lo es a nivel microscópico^[37] debido a las fronteras de grano, impurezas e imperfecciones del material.

Cuando se tiene la diferencia de potencial entre los electrodos se genera una corriente en la superficie del aluminio, la cual comienza a disminuir (como se puede apreciar en la Figura 2.3) debido a la formación de una capa de óxido de Al. En las

zonas más delgadas de esa capa comienza el crecimiento de los poros mediante dos procesos locales simultáneos, uno de ellos es el crecimiento del óxido de Al asistido por el campo eléctrico en la base de los poros y el otro es la disolución del óxido en la interfaz que se encuentra en contacto con el electrolito^[38], como se presenta en la Figura 1.14.

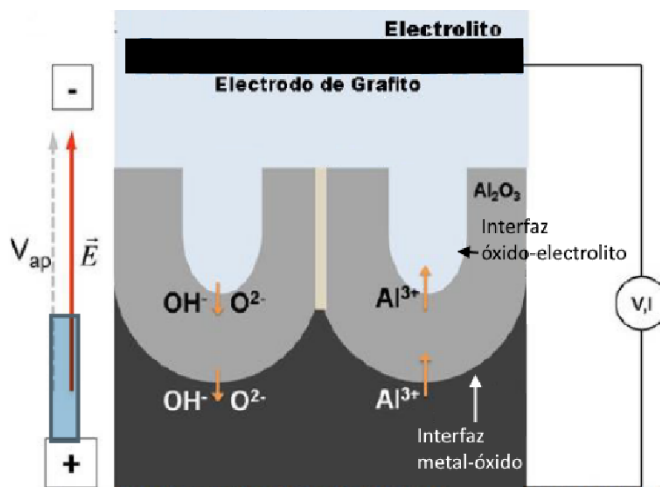


Figura 1.14: Representación de la formación de AAP. Se observa la nucleación del poro, así como su crecimiento, la capa de óxido de Al y la dirección del campo eléctrico (\vec{E}) por la diferencia de potencial aplicada. Adaptado de^[38].

Como se ilustra en la Figura 1.15, experimentalmente el tamaño de los poros, de la celda y de la capa barrera de óxido de Al, son directamente proporcionales al voltaje aplicado durante el proceso de anodizado. Sin embargo, otro factor que influye en el tamaño del poro y por ende de los nanodomos, es el electrolito utilizado^{[39],[40]}. Esto se muestra en la Figura 1.16.

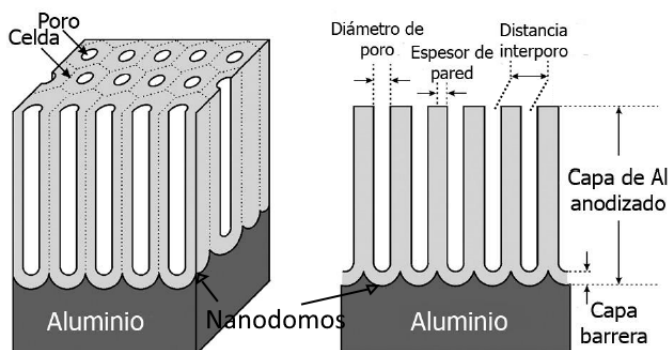


Figura 1.15: Representación de AAP. Se muestra la celda, el tamaño de poro, nanodomo y la capa barrera. Adaptado de^[41].

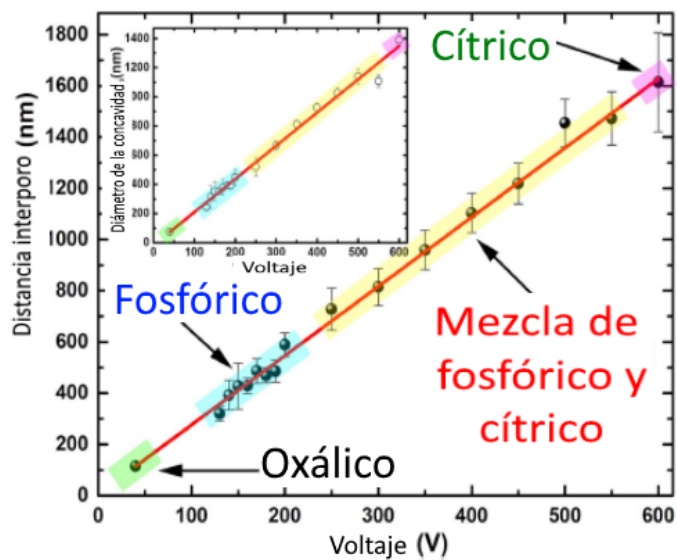


Figura 1.16: Valores de la distancia interporo en función del voltaje aplicado y el electrolito utilizado durante la anodización. Adaptado de^[32].

Estos procesos de anodización electroquímica, nos permiten obtener estructuras de óxido de Al con una morfología nanométrica y el orden de esa morfología dependerá de la pureza del Al utilizado, tal como se presenta más adelante.

Capítulo 2

Desarrollo experimental

En este capítulo se describen los procesos experimentales que se realizaron para la obtención del sustrato con nanodomos, así como la evaporación térmica de una película delgada de aluminio sobre dicho sustrato para formar las metapelículas de Al. También se describe el sistema utilizado para llevar a cabo las mediciones eléctricas de las metapelículas en un entorno de obscuridad y bajo iluminación empleando diferentes longitudes de onda.

2.1. Síntesis del sustrato con nanodomos

Para la preparación del sustrato con nanodomos se utilizaron placas de aluminio comercial LUMEN de baja pureza (99.57 %), 0.125 mm de grosor y de 2.5 cm \times 1.5 cm, así como de aluminio Sigma-Aldrich de alta pureza (99.999 %), 0.25 mm de grosor y de 2 cm \times 1 cm, que se les hace un recocido con la finalidad de aumentar el tamaño de grano y liberar esfuerzos mecánicos del material, colocándolas en un horno a 600 °C durante un periodo de 6 hrs en una atmósfera de hidrógeno (H_2).

Posterior al recocido, se hace un tratamiento químico a las placas, colocándolas durante 3 min en carbonato de sodio (Na_2CO_3) al 0.25 M, a una temperatura de 80 °C, este proceso es útil para retirar la capa de óxido nativo formado en la superficie de las placas. Para limpiar la superficie de las placas se utiliza ácido nítrico^[42] (HNO_3) al 35 % en peso para posteriormente hacer un electropulido.

Se prosigue haciendo un electropulido el cual sirve para regularizar la superficie de las placas de aluminio, este proceso se hace mediante una solución de etanol con ácido perclórico ($HClO_4$) a una proporción 5:1 v/v, es necesario bajar la temperatura a 3 °C para evitar que la corriente se dispare durante el proceso. Mediante una fuente de voltaje se aplican 18 V, en una celda electroquímica formada por una barra de grafito como cátodo y como ánodo las placas de aluminio. Cada placa es colocada en esta celda electroquímica y con el potencial aplicado durante 30 s aproximadamente. En la Figura 2.1, se presentan las imágenes obtenidas mediante SEM de la superficie de las placas de aluminio virgen y electropulido.

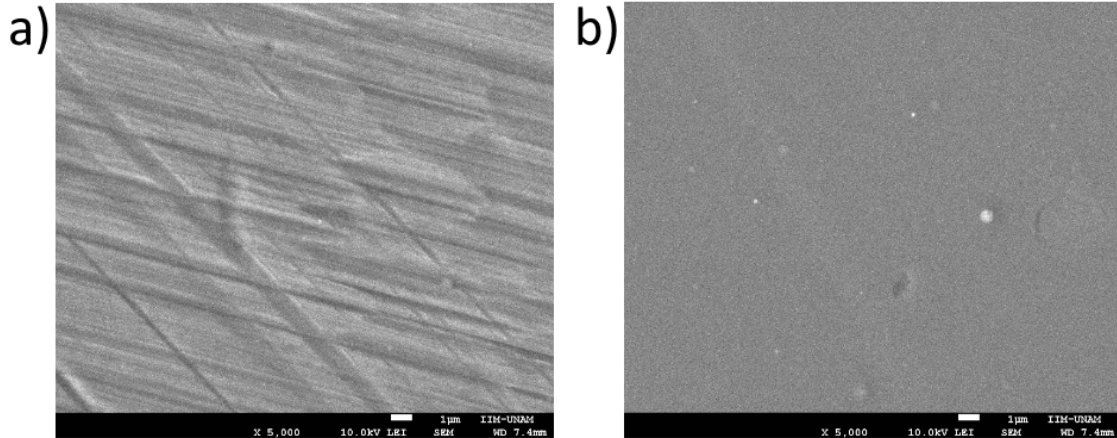


Figura 2.1: Imágenes obtenidas mediante SEM de a) Al virgen y b) Al electropulido. Se puede apreciar cómo después del electropulido la superficie es más uniforme.

Una vez realizados los procesos anteriores, se sintetizaron las AAP, para lo cual se realizó el siguiente procedimiento:

1. Se elimina parte del óxido nativo de las placas en una solución de ácido fosfocrómico (H_3PO_4 al 6% wt + CrO al 1.8% wt), a una temperatura de 60 °C durante 10 min.
2. Para comenzar el proceso de anodización, se utiliza un electrolito de una mezcla de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) (80%) al 0.01 M + ácido fosfórico (H_3PO_4) (20%) al 0.01 M^[36], en un baño de agua y con un agitador magnético para mantener la temperatura estable, ya que el proceso tiene una duración aproximada de 24 hrs. Podemos apreciar el proceso en la Figura 2.2.

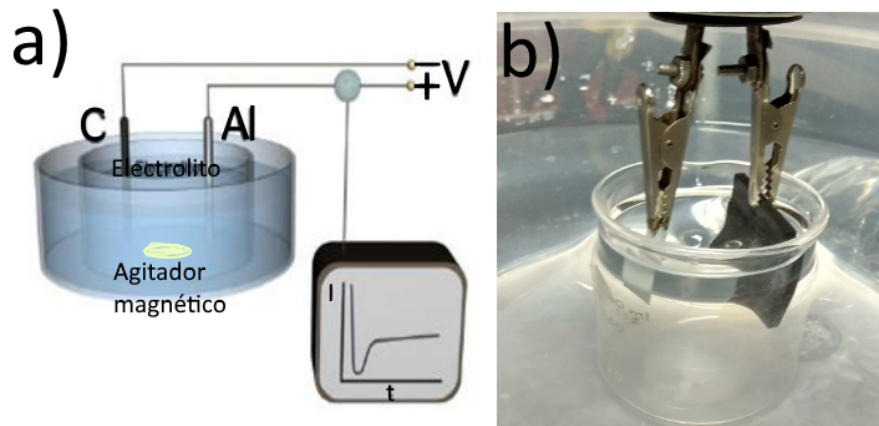


Figura 2.2: a) Arreglo experimental para la anodización del aluminio, donde podemos controlar el voltaje aplicado por medio de una fuente. b) Grafito (cátodo), placa de aluminio (ánodo) donde se está llevando a cabo una anodización.

- Se colocan los electrodos dentro de la solución ácida con una agitación de aproximadamente 50 rpm, posteriormente se empieza a aumentar el voltaje gradualmente cada 25 V, con la precaución de que al hacer cada incremento se debe esperar que se estabilice la corriente (aproximadamente 10 seg), como se puede apreciar en la Figura 2.3, hasta llegar al voltaje deseado para la anodización, dicho proceso lleva un tiempo de 22 a 24 horas. Terminado el proceso, las placas de Al se limpian cuidadosamente con agua desionizada para retirar los residuos de ácido y se dejan secar.

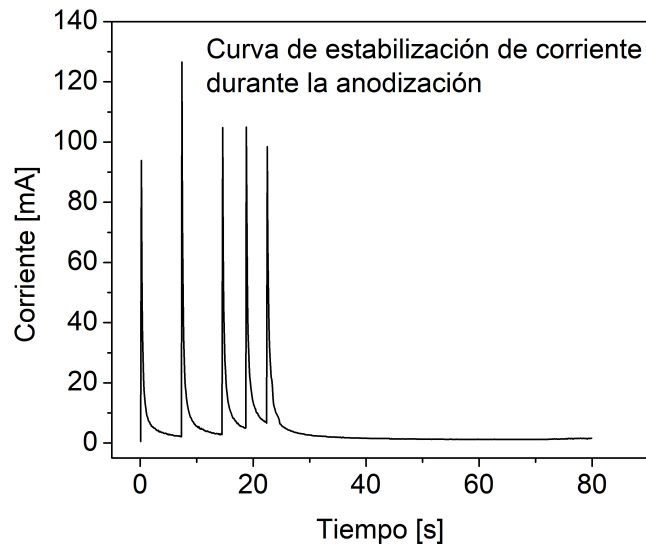


Figura 2.3: Aumento de la corriente en el sistema de anodizado. Es notable que llegado al voltaje deseado para la anodización (132 V en este caso), la curva de corriente comienza a estabilizarse y se mantiene así (aproximadamente en 4 mA) durante todo el proceso de anodizado (de 22 a 24 horas).

- En la Figura 2.4 b) se esquematiza la placa de Al después de la anodización, donde se presenta la formación de alúmina anódica porosa (AAP) en ambas caras del Al. Al ser los nanodomos nuestro substrato de interés, primeramente eliminamos el óxido de Al (Al_2O_3) de una de las caras, se elige la parte opuesta al electrodo de grafito (debido a que los nanodomos son más definidos en la cara que quedó frente al grafito) empleando una solución de hidróxido de sodio ($NaOH$) al 2.5 M durante 15 min, colocando barniz (a base de nitrocelulosa) alrededor de la parte posterior de la placa anodizada, con la finalidad de proteger los nanodomos y a la vez funcione como marco para proteger el contorno del substrato.
- Una vez eliminado el Al_2O_3 , el barniz es removido con acetona de esta manera obtenemos un substrato como el que se muestra en la Figura 2.4 c), para eliminar parte de la capa de aluminio con una celda electroquímica, utilizando

como electrolito ácido clorhídrico (HCl) al 20% wt, como ánodo la barra de grafito y como cátodo la muestra de aluminio, aplicando un voltaje de 5 V (aproximadamente 2 min), este proceso deja algunos residuos de Al.

- Finalmente, el aluminio residual es eliminado con una solución de ácido clorhídrico más cloruro de cobre (HCl 20% wt + $CuCl_2$ 0.5 M), esto sumergiendo la muestra en la solución ácida y enjuagando cuidadosamente con agua desionizada. El sustrato de nanodomos se muestra en la Figura 2.4 d).

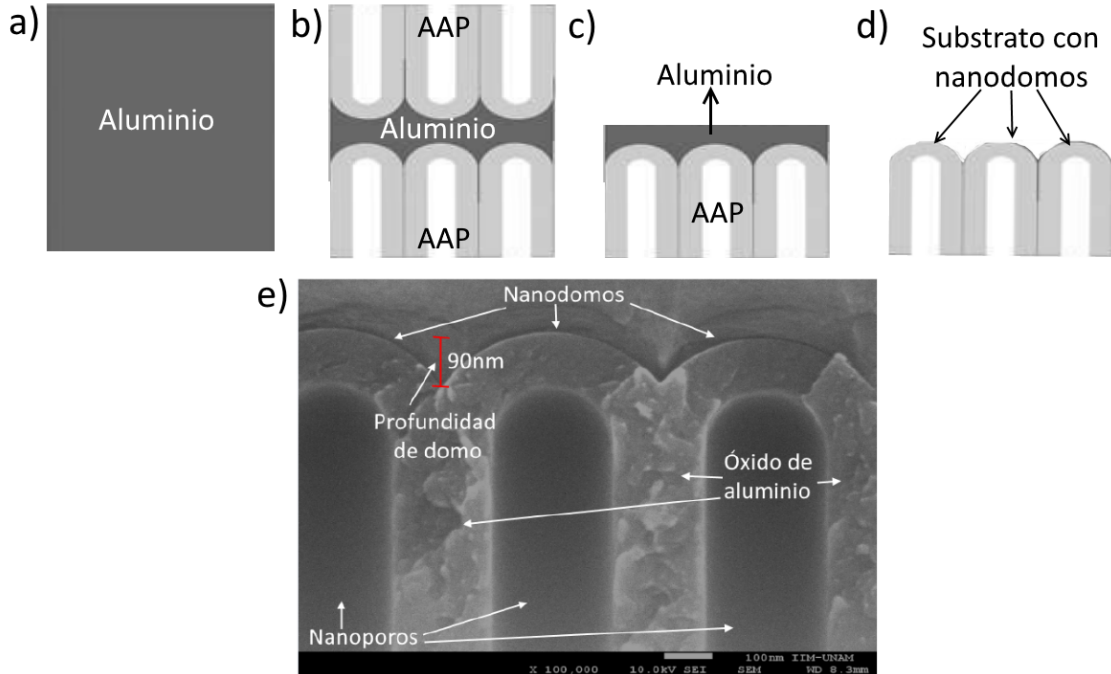


Figura 2.4: a) Placa de Al electropulida, b) Placa de Al anodizada, c) Substrato de AAP con Al, d) Substrato con nanodomos, e) Imagen SEM de un corte transversal de una AAP.

2.2. Síntesis de las metapelículas de Al

Realizados los procesos de síntesis de los nanodomos, se procedió a colocarles una película delgada de aluminio de alta pureza mediante evaporación térmica a una presión de trabajo de 5×10^{-6} torr en el sistema mostrado en la Figura 2.5, de esta manera se obtuvieron las denominadas metapelículas de Al. Estas muestras se analizaron por medio de espectrofotometría de UV-VIS-IR en el intervalo que va de 200 nm a 1400 nm, buscando la longitud de onda en que se encuentra la **RPS** en las metapelículas de Al.

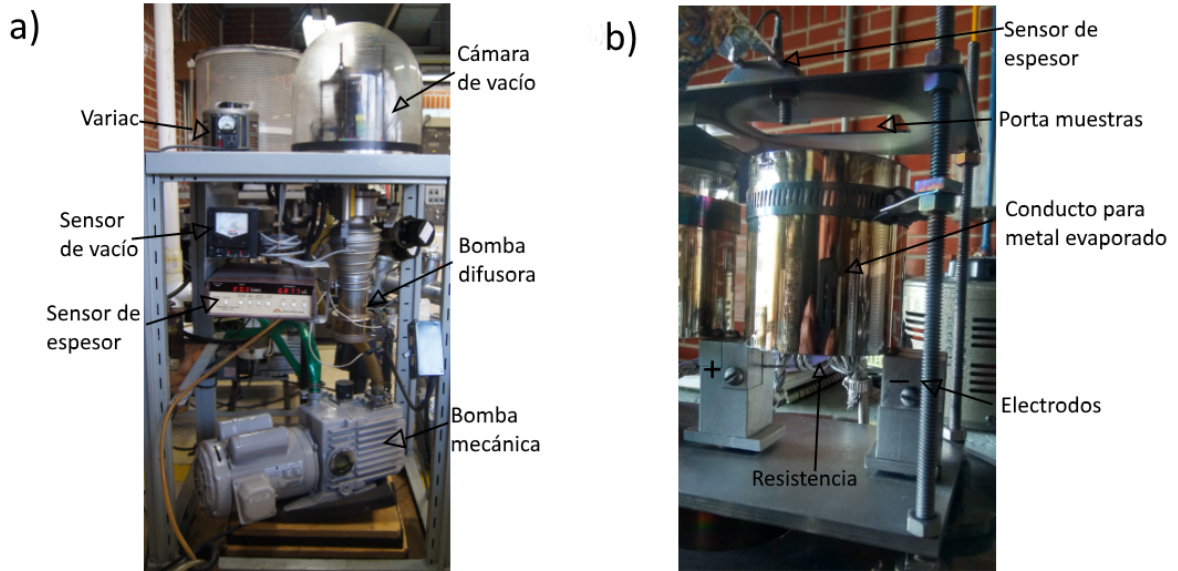


Figura 2.5: a) Sistema de evaporación térmica, se puede apreciar la bomba de vacío mecánica, difusora, los sensores de espesor y vacío. b) Interior de la cámara de vacío, se aprecian los electrodos por los cuales se aplica una diferencia de potencial, la cual calienta la resistencia para la evaporación de metales.

Debido a que la resonancia plasmónica de las metapelículas depende del voltaje aplicado durante el proceso de anodización, lo cual se detalla más adelante, los substratos de nanodomos fueron diseñados de tal manera que la **RPS** de la metapelícula se encontrara alrededor de 532 nm (verde) así como de 445 nm (azul). En la Figura 2.6 se presentan las muestras desde la placa de aluminio virgen hasta la metapelícula de Al, en substratos de baja y alta pureza.

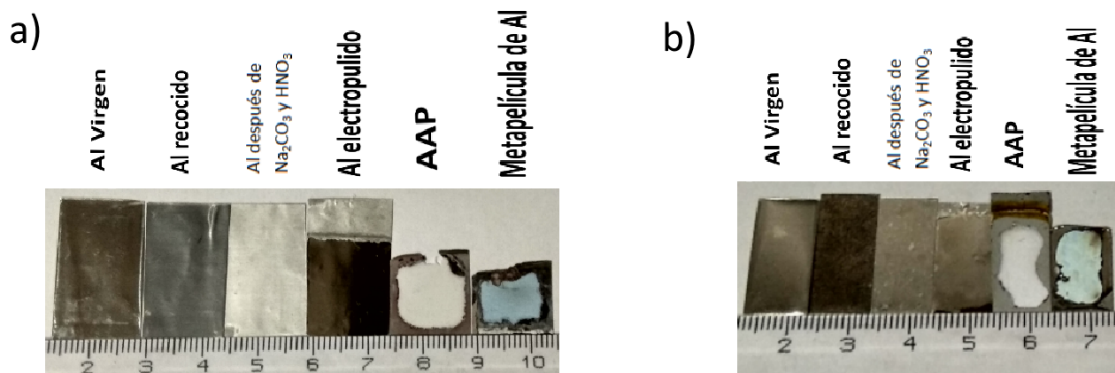


Figura 2.6: Se presentan los procesos a los cuales es sometida la placa de aluminio virgen hasta la formación de la metapelícula. a) En baja pureza, b) En alta pureza.

Para las mediciones eléctricas se evaporó térmicamente una cintilla de Al con dimensiones de 10 mm \times 1 mm sobre los nanodomos, así como sobre un vidrio de cobre objetos (para tener una muestra de referencia no texturizada), empleando una mascarilla que permite evaporar cuatro electrodos: dos en los extremos de la

cintilla y otros dos en el centro de ésta, separados una distancia de 1 mm, como se aprecia en la Figura 2.7. Para los análisis UV-VIS-IR, la película de Al se evaporó en el área completa de ambos tipos de sustratos.

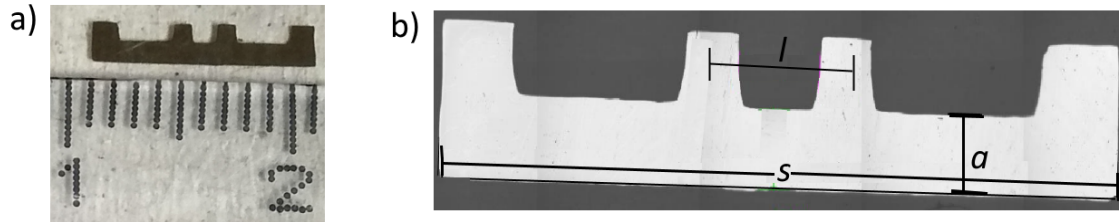


Figura 2.7: a) Muestra de aluminio evaporado térmicamente sobre vidrio con el molde de las mascarillas. b) Imagen obtenida mediante un microscopio óptico, de aluminio evaporado sobre sustrato nanodómico, en ésta se observan las distancias s , que es donde se hace inducir la corriente eléctrica, l donde se colocan los electrodos para medir el voltaje y el ancho de la cinta evaporada a .

Como ya se mencionó, para tener muestras de referencia tanto para las mediciones ópticas como para las eléctricas, las películas de Al de alta pureza se evaporaron sobre sustratos de vidrio y de esta manera teníamos un punto de comparación, es decir, películas de Al sin morfología nanodómica.

2.3. Mediciones eléctricas

Para llevar a cabo las mediciones eléctricas de las metapelículas, se empleó el método de cuatro puntas, representado en la Figura 2.8, en un sistema de medición que consta de una cámara de vacío en la cual es posible alcanzar una presión de 0.025 torr. El sistema permite trabajar a temperaturas aproximadas de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además, cuenta con una ventana de cuarzo por la cual se pueden iluminar las muestras al mismo tiempo que se hacen las mediciones eléctricas, como se aprecia en la Figura 2.9. Para fines de este proyecto, se trabajó en un intervalo de temperaturas de $-175\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a que alrededor de $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ el sustrato con nanodomos comenzaba a agrietarse.

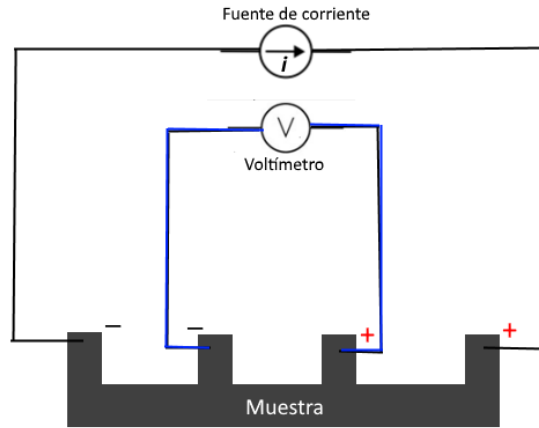


Figura 2.8: Esquema de cómo se lleva a cabo la medición de resistencia eléctrica a cuatro puntas. Por los electrodos externos se hace inducir una corriente eléctrica y en los internos se mide la diferencia de potencial.

Para medir la temperatura de la muestra se colocó un termopar tipo K muy delgado (~ 0.15 mm de diámetro), lo más cercano posible a la región de interés (entre los electrodos centrales) que posteriormente sería iluminada con los láseres. Los electrodos y el termopar se fijaron con ayuda de pintura conductora de plata, como se muestra en la Figura 2.9.

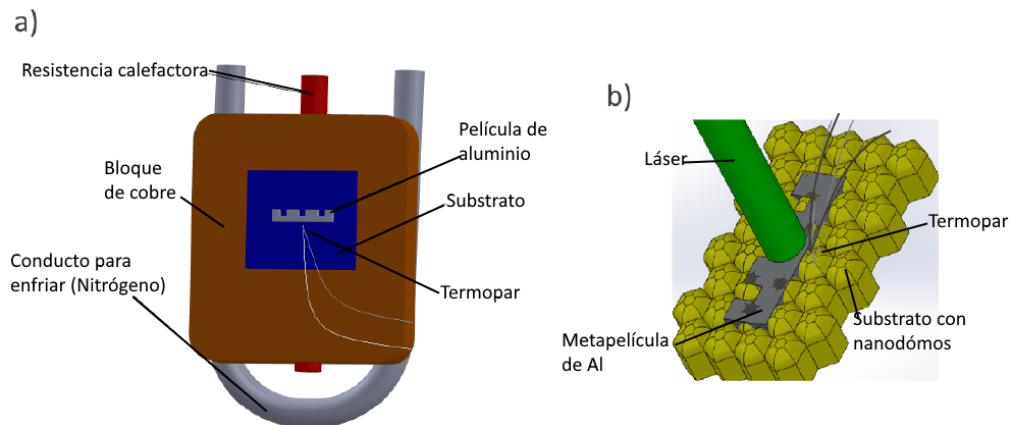


Figura 2.9: Representación de a) Una muestra pegada al bloque de cobre con pintura de plata, así como sus respectivos electrodos y termopar, se muestra la resistencia calefactora para elevar la temperatura y el conducto en forma de U, en el cual se introduce nitrógeno líquido para disminuir la temperatura de la muestra. b) Película de Al evaporada sobre sustrato con nanodómos, se muestra la región de incidencia de la luz enfocada proveniente de las fuentes láser.

En estas mediciones se empleó un multímetro digital KEITHLEY-2100 de $6\frac{1}{2}$ dígitos, el cual aplica automáticamente la corriente (en nuestro caso 1 mA) y mide la diferencia de potencial, esta medida fue cotejada empleando un sistema independiente con una fuente externa de corriente. La temperatura fue medida con ayuda

del termopar conectado a un multímetro KEITHLEY-2110 de $5\frac{1}{2}$ dígitos.

Se desarrolló un programa que captura los valores de resistencia (R) y temperatura (T) cada segundo. La representación del sistema de medición eléctrica se observa en la Figura 2.10.



Figura 2.10: a) Esquema del sistema de medición eléctrica. b) Cuarto oscuro para mediciones ópticas y eléctricas. En ambos se presentan los medios utilizados para llevar a cabo las mediciones.

Como podemos observar en la Figura 2.11, la salida de luz de los láseres no tenía la misma área, para corregir esto se acopló una fibra óptica, de esta manera debido a las múltiples reflexiones de la luz se uniformizaba el área de salida.

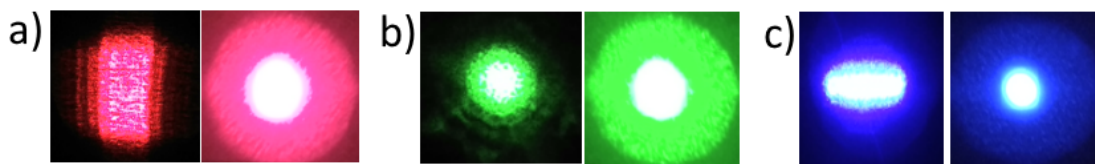


Figura 2.11: Salida de luz de los diferentes láseres, el lado izquierdo representa la salida que tiene el láser de fábrica y en el lado derecho se muestra cómo, debido a las múltiples reflexiones en la fibra óptica, se uniformiza esa salida de luz en el láser a) Rojo, b) Verde y c) Azul.

Capítulo 3

Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados de las propiedades ópticas y eléctricas obtenidos durante el desarrollo de la investigación, se hace una comparación de estas propiedades entre las películas no texturizadas y las metapelículas de Al, mostrando éstas últimas una respuesta plasmónica bajo iluminación a determinadas longitudes de onda, así como un comportamiento no lineal en las curvas $\rho(T)$ en comparación con las películas no texturizadas.

3.1. Propiedades ópticas y morfología de las metapelículas de Al

Mediante la anodización electroquímica se obtienen los substratos texturizados con nanodomas, los cuales tienen una distancia interdomo (distancia del centro de un domo al centro de sus primeros vecinos) distinta dependiente del voltaje que se aplicó durante el proceso de anodización. La distancia interdomo fue medida a partir de las imágenes SEM y con ayuda del programa de cómputo Image J, para ello se hizo una estadística de varias distancias interdomo, obteniendo así un promedio, como lo podemos apreciar en la Figura 3.1.

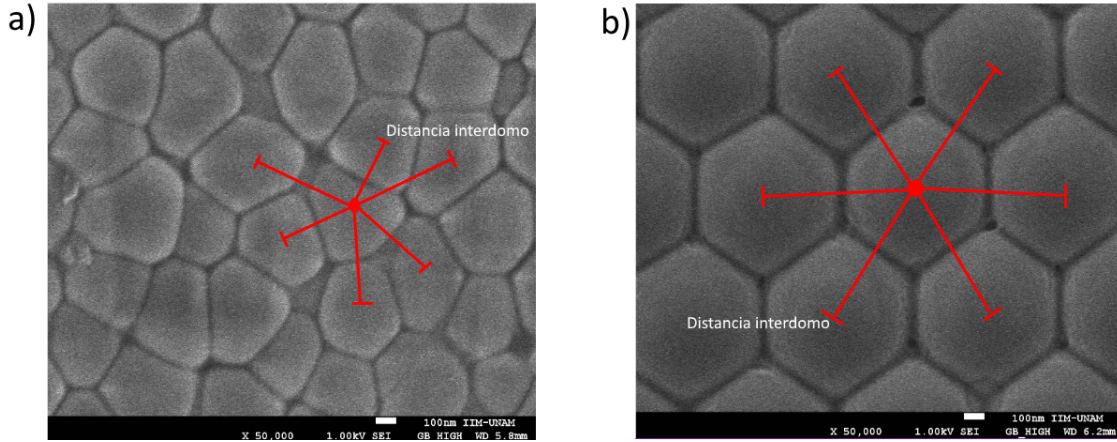


Figura 3.1: Morfología de los substratos con nanodomos obtenida mediante SEM, se muestra la distancia interdomo para los substratos de a) Baja pureza y b) Alta pureza. Es apreciable que en los de alta pureza se obtiene una morfología más regular que en los de baja pureza.

Una vez obtenido el sustrato con nanodomos, se evaporó sobre ellos térmicamente una película delgada de Al de alta pureza y mediante espectrofotometría UV-VIS-IR se obtuvo su espectro de reflectancia en función de la longitud de onda de irradiación, en el cual se aprecia un mínimo en 826 nm (1,501 eV) atribuido a la transición interbanda del Al, así como un segundo mínimo en el intervalo de 400 nm a 600 nm, atribuidos a resonancias plasmónicas de superficie.

En la Figura 3.2 se muestran los espectros UV-VIS-IR de las metapelículas de Al sobre substratos con nanodomos de alta y baja pureza. Se pueden notar los mínimos debidos a la **RPS** (en 445 nm y 532 nm), así como los mínimos en la transición interbanda (826 nm) antes mencionados, los cuales son más profundos en las muestras de mayor espesor, debido a la mayor presencia de Al.

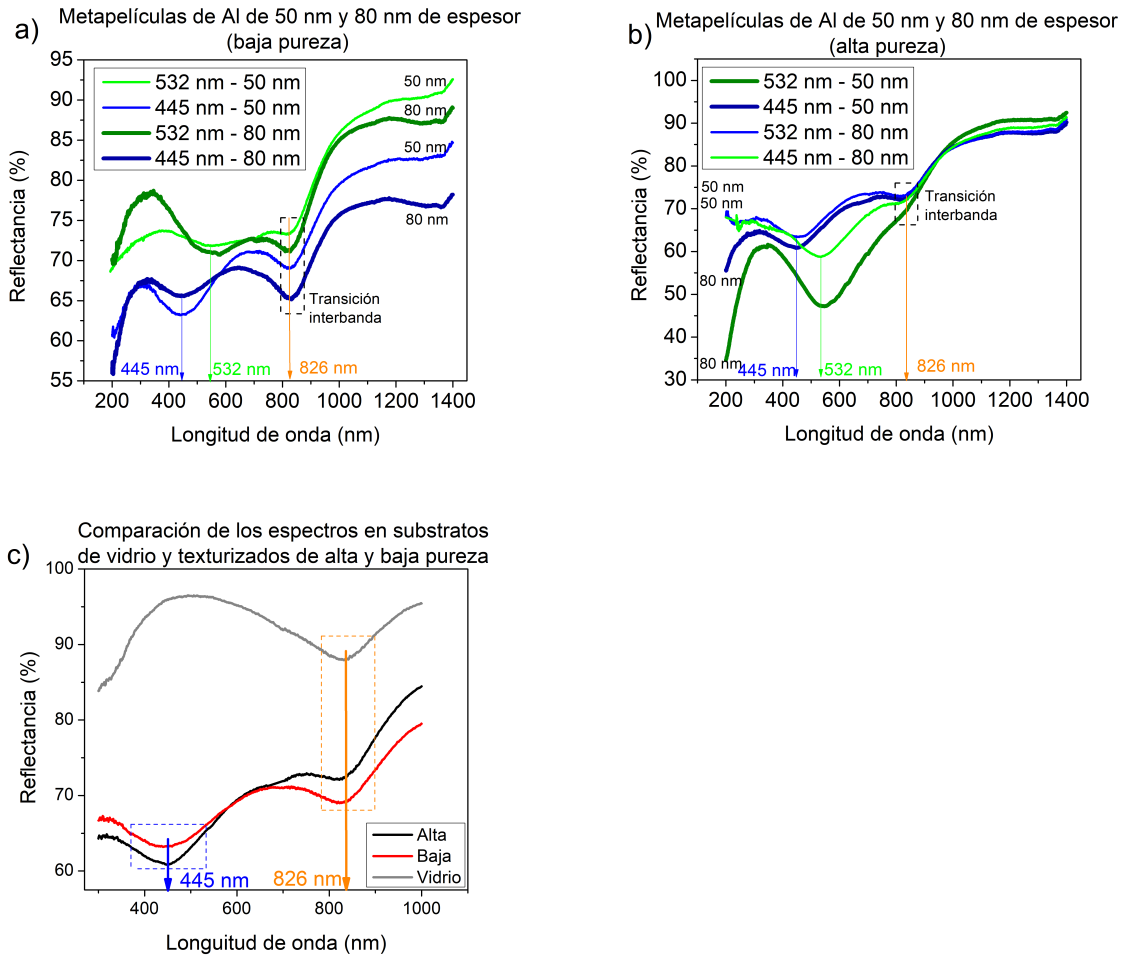


Figura 3.2: Espectros UV-VIS-IR para espesores de 50 nm y 80 nm de metapelículas de Al con resonancias plasmónicas cercanas en 445 nm y 532 nm en sustratos de: a) Baja pureza y b) Alta pureza. c) Comparación de los mínimos de resonancia plasmónica y transición interbanda en los sustratos con nanodomo de alta y baja pureza, es notable que en el sustrato no texturizado, no se presenta el mínimo atribuido a **RPS**.

Cabe mencionar que para obtener la **RPS** en una determinada longitud de onda, se llevaron a cabo anodizaciones de los sustratos a diferentes voltajes, esto debido a que la distancia interdomo depende del voltaje aplicado y a su vez la **RPS** depende de esa distancia interdomo. En la Figura 3.3 a), se presentan las curvas de distancia interdomo en función del voltaje aplicado, obtenidas de los procesos de síntesis de los sustratos con nanodomo, utilizando aluminio de alta y baja pureza. Mientras que en la Figura 3.3 b), se presenta la curva de **RPS** en función de la distancia interdomo.

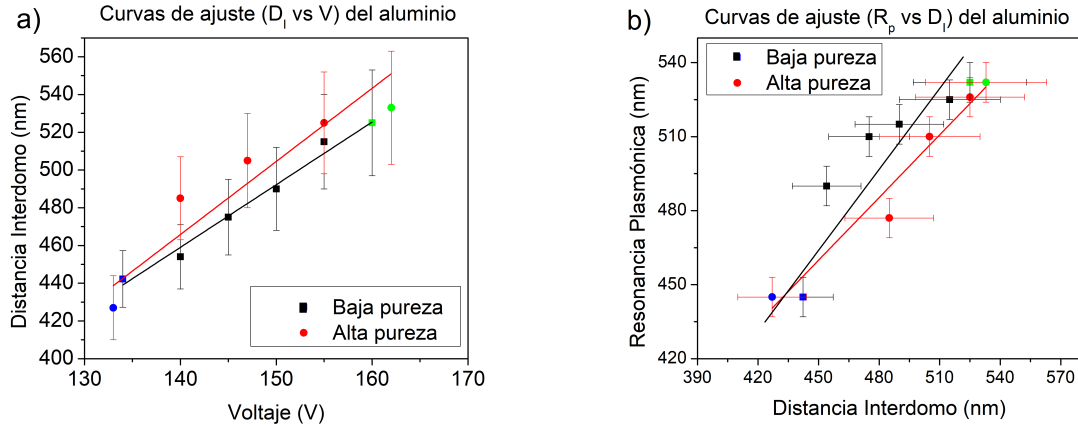


Figura 3.3: Curvas de ajuste de algunas muestras de nanodomos de alta y baja pureza con Al de alta pureza (99.999 %) evaporado térmicamente. a) Distancia Interdomo vs Voltaje de anodización. b) Resonancia Plasmónica vs Distancia Interdomo. En ambas se muestran los puntos para que la **RPS** de las metapelículas de Al, se encuentre al rededor de 445 nm (azul) y (532 nm) verde.

Con ayuda de las curvas de ajuste de la Figura 3.3, se sintetizaron substratos con nanodomos empleando aluminio de alta y baja pureza con las condiciones para que la **RPS** de la metapelícula de Al se encontrara en 532 nm y 445 nm, es decir, que el substrato tuviera distancia interdomo de 520 nm y 420 nm respectivamente. Se eligen estas longitudes de onda porque son las fuentes de luz láser que disponemos en nuestro laboratorio. A estos substratos se les evaporó aluminio de alta pureza (99.999 %) con espesores de 50 nm y 80 nm, en la Figura 3.2 se muestran los espectros UV-VIS-IR.

Cabe mencionar que a los substratos con nanodomos también se les evaporó una película de Al de 100 nm de espesor y su espectro de reflectancia solo mostró el mínimo atribuido a la transición interbanda (826 nm) y no a los atribuidos a la resonancia plasmónica (445 nm y 532 nm). Los espectros de estas metapelículas así como de películas delgadas de 100 nm sin texturizar se muestran en la Figura 3.4.

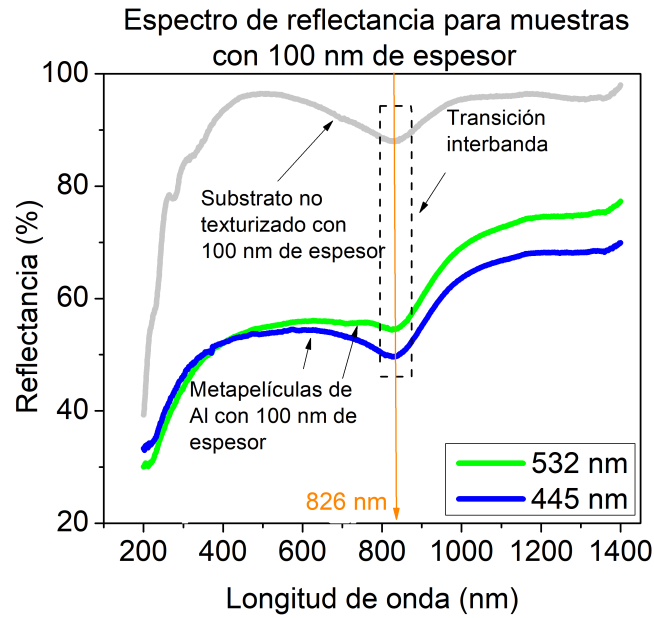


Figura 3.4: Curva de los espectros UV-VIS-IR de: película de Al en sustrato no texturizado y metapelículas de Al con la **RPS** en 532 nm y 445 nm, todas con 100 nm de espesor.

Como apreciamos en la Figura 3.4, cuando la metapelícula de Al tiene 100 nm de espesor se pierde la morfología nanodómica, debido a que su espesor es mayor que la profundidad del domo (~ 90 nm). Esto se evidencia a través de las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) mostradas en las Figuras 3.5 y 3.6.

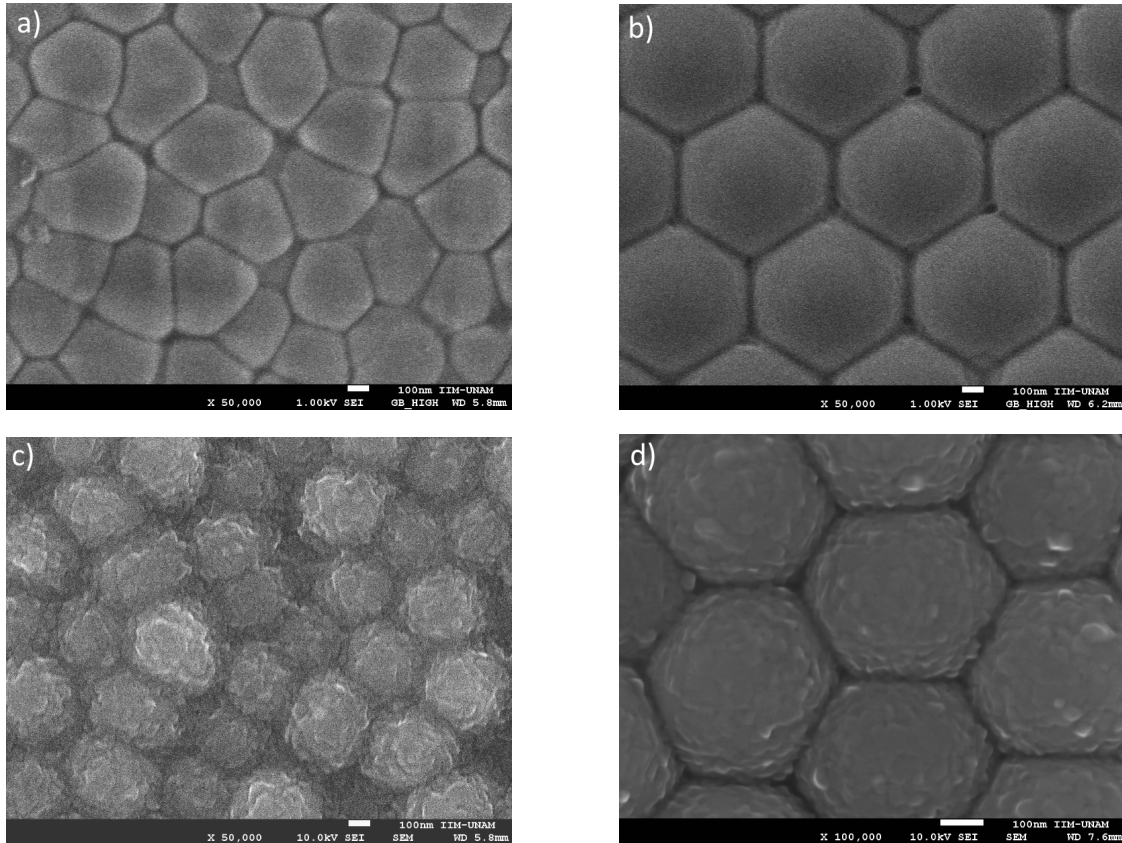


Figura 3.5: Morfologías observadas por SEM que presentan los dos tipos de Al utilizado para los substratos de AAP. a) Utilizando aluminio comercial de baja pureza LUMEN. b) Utilizando aluminio de alta pureza Sigma Aldrich. Así como de las metapelículas de Al c) Utilizando aluminio de baja pureza con morfología nanodómica. d) Utilizando aluminio de alta pureza con morfología nanodómica.

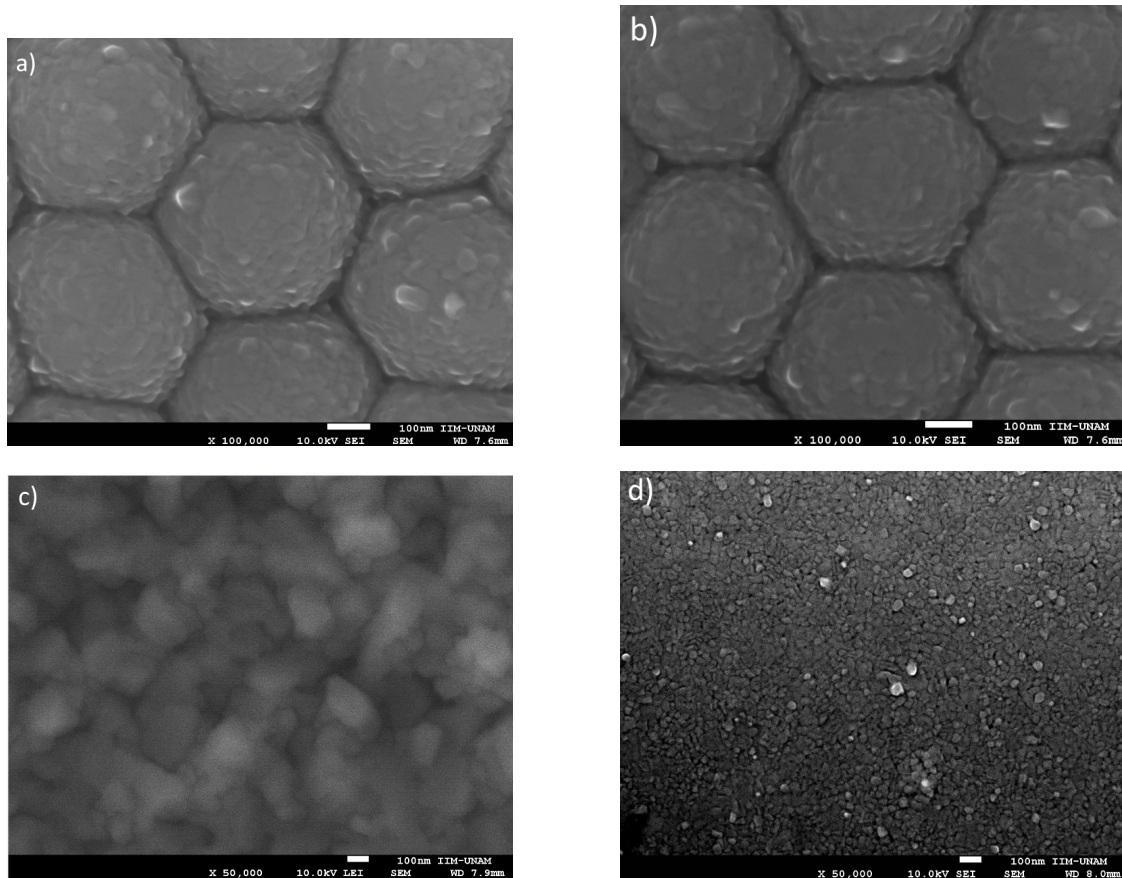


Figura 3.6: Morfologías observadas por SEM de diferentes espesores de metapelículas de Al. a) Con 50 nm de espesor. b) Con 80 nm de espesor. c) Con 100 nm de espesor. d) Película de Al de 100 nm de espesor evaporado sobre vidrio.

3.2. Propiedades eléctricas de las metapelículas de Al

Las mediciones eléctricas se hicieron utilizando el sistema descrito anteriormente, en donde, primeramente se midieron las muestras de referencia con espesores de 50 nm y 80 nm, en obscuridad y bajo iluminación con longitudes de onda 445 nm (azul), 532 nm (verde) y 671 nm (rojo), como se aprecia en la Figura 3.7. Se hizo incidir con cada láser aproximadamente $1 \times 10^{16} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$, el cálculo se detalla en el Apéndice A.

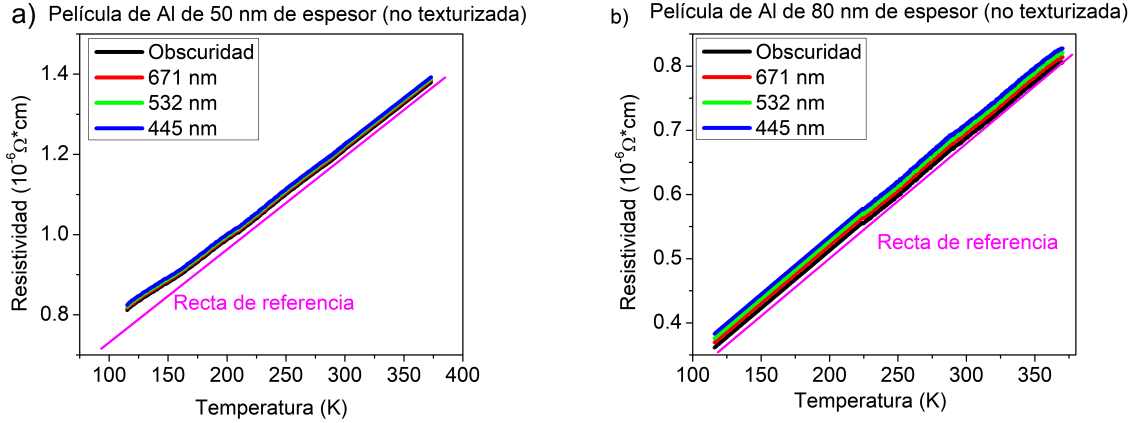


Figura 3.7: Curvas de resistividad (ρ) en función de la temperatura (T) de las muestras de películas de Al evaporadas sobre vidrio, a) Con 50 nm de espesor y b) Con 80 nm de espesor. En ambas se aprecia un comportamiento lineal para temperaturas arriba de 150 K ya que siguen la tendencia de la recta de referencia, la cual es un ajuste lineal de los datos obtenidos.

Las curvas de la Figura 3.7 presentan el comportamiento típico lineal que se observa en muchos metales alrededor de la temperatura de Debye (Θ_D)^[13] y como ha sido observado particularmente en el aluminio^{[34],[12],[43]}. A diferencia, cuando se hacen las mediciones eléctricas para las matapelículas de Al evaporadas sobre sustratos de nanodomos de baja y alta pureza, con las mismas condiciones hechas en las muestras no texturizadas, se obtienen los resultados que se muestran en las Figuras 3.8 y 3.9, respectivamente.

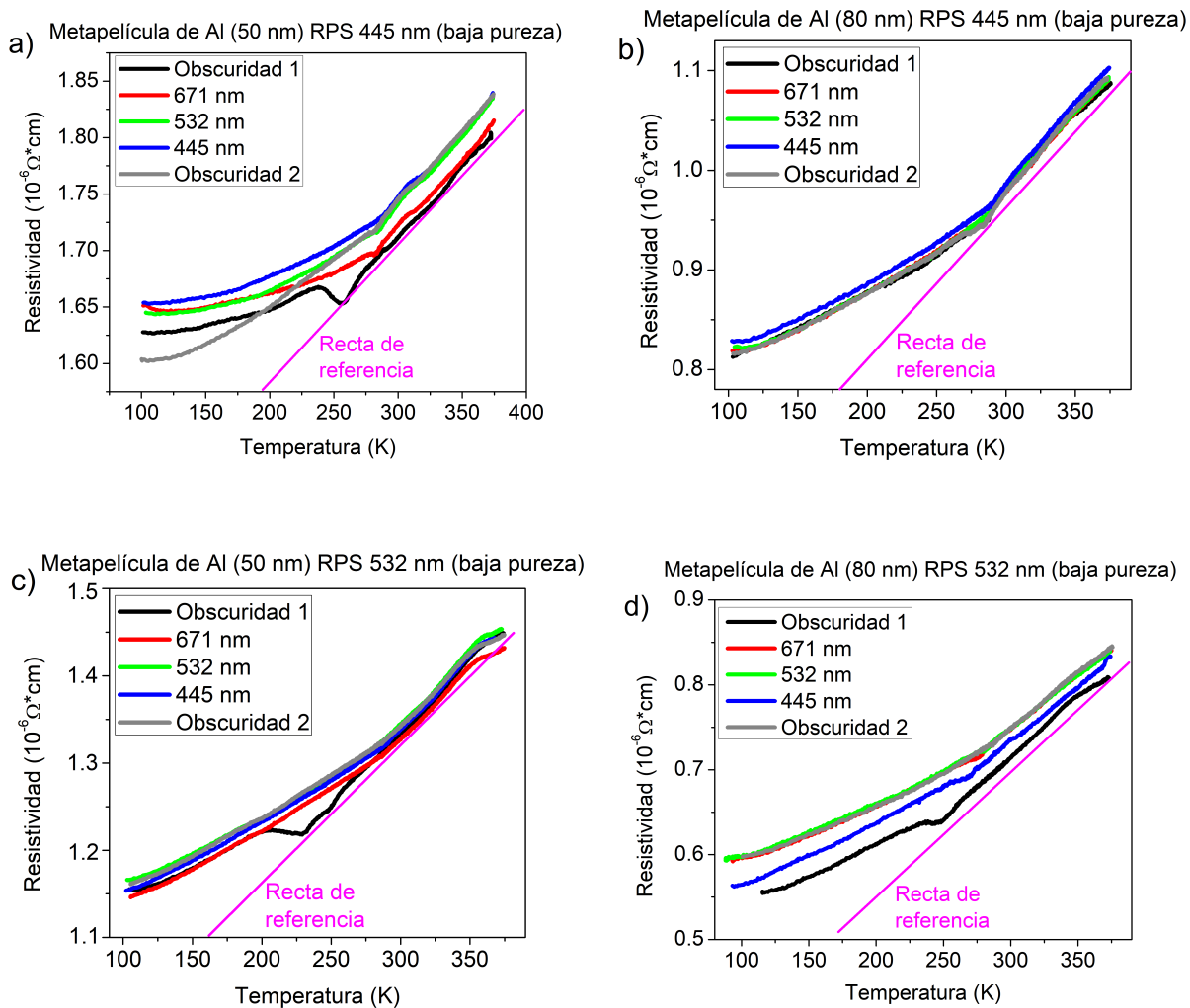


Figura 3.8: Respuesta de la resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura (T) para metapelículas de Al evaporadas térmicamente sobre sustratos con nanodomos de baja pureza. a) Con 50 nm de espesor y **RPS** en 445 nm. b) Con 80 nm de espesor y **RPS** en 445 nm. c) Con 50 nm de espesor y **RPS** en 532 nm y d) Con 80 nm de espesor y **RPS** en 532 nm. Se puede apreciar que de manera general, se tiene un aumento ligeramente mayor en la curva de resistividad cuando se ilumina con la longitud de onda a la cual se encuentra la **RPS** de la metapelícula.

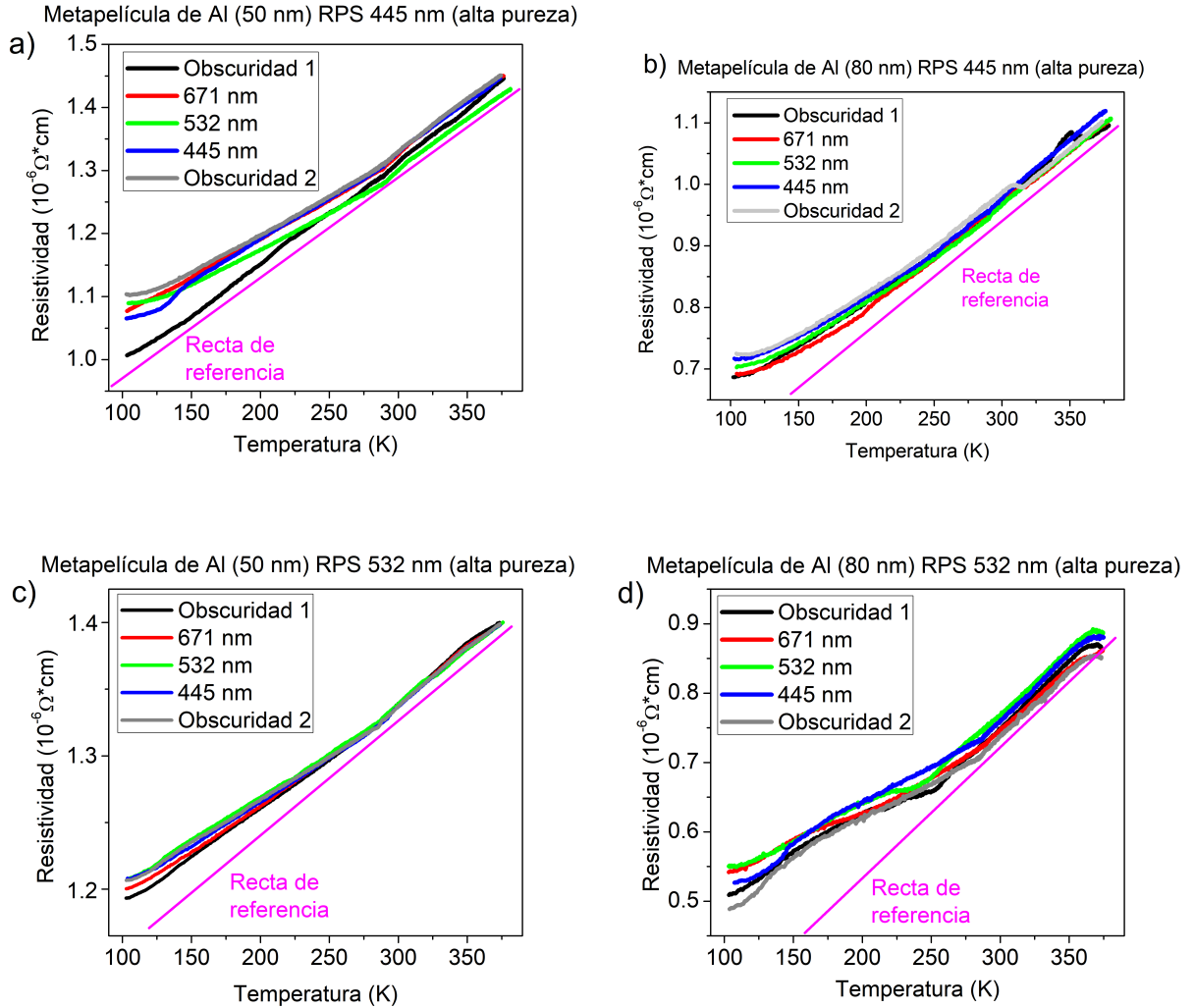


Figura 3.9: Respuesta de la resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura (T) para metapelículas de Al evaporadas térmicamente sobre sustratos nanodómicos de alta pureza. a) Con 50 nm de espesor y **RPS** en 445 nm. b) Con 80 nm de espesor y **RPS** en 445 nm. c) Con 50 nm de espesor y **RPS** en 532 nm y d) Con 80 nm de espesor y **RPS** en 532 nm. Se puede apreciar que de manera general, se tiene un aumento ligeramente mayor en la curva de resistividad cuando se ilumina con la longitud de onda a la cual se encuentra la **RPS** de la metapelícula.

Como podemos observar las curvas $\rho(T)$ de las metapelículas de Al tiene un comportamiento diferente al de las curvas $\rho(T)$ de las muestras no texturizadas, observamos que las metapelículas de Al tienen un curvamiento similar al que se da a bajas temperaturas^[35], mostrado en la Figura 1.12, pero en nuestro caso lo presenta a temperaturas por debajo de 200 K. Asimismo, comparando los resultados mostrados en las Figuras 3.8 y 3.9, observamos que a pesar de que la cantidad de $\frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$ que se aplicó sobre las películas empleando los diferentes láseres fue la misma, las metapelículas de Al tuvieron una respuesta de aumento en la resistividad

eléctrica (ρ) cuando se excitaba con una longitud de onda a la cual se encontraba la **RPS** de la muestra.

Como se puede notar, se hizo una segunda medición a oscuridad después de iluminar con los tres láseres rojo - verde - azul, observamos que la metapelícula de Al tuvo un deterioro, ya que la curva $\rho(T)$ no es igual a la de la primer medición en oscuridad. Este deterioro es más evidente cuando se hace la incidencia del láser sin la fibra óptica, tal como podemos notar en el Apéndice A, el número de $\frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$ aumenta hasta dos ordenes de magnitud. Se hizo incidir en una metapelícula de Al los tres láseres (cada uno en regiones diferentes) a su mayor intensidad enfocados con la lente convergente y en la Figura 3.10 es evidente el daño causado por cada uno de ellos, además de que se expuso la metapelícula a la luz solar enfocada con la lente convergente.

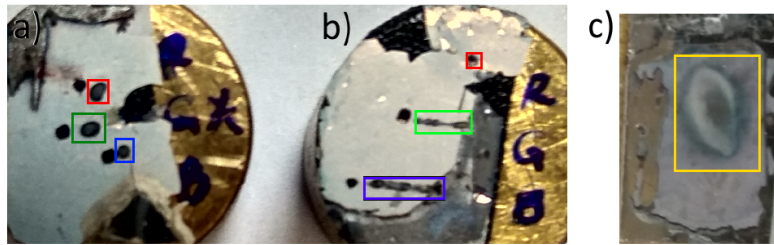


Figura 3.10: Muestra dañada por los láseres incidiendo sin la fibra óptica y enfocados con una lente convergente, el color del cuadro corresponde al color del laser con el que se ilumino y las zonas negras corresponden a la muestra deteriorada. a) En un punto de la muestra; b) Se hizo un barrido horizontal aumentando la intensidad del láser. c) Expuesta a luz solar enfocada con una lente convergente.

Analizando mediante SEM las regiones dañadas, observamos que en la zona de incidencia el aluminio es removido de la región y si se expone la muestra por un tiempo mayor a 5 min el láser comienza también a degradar el substrato con nanodomas y pierde su morfología, como se aprecia en la Figura 3.11.

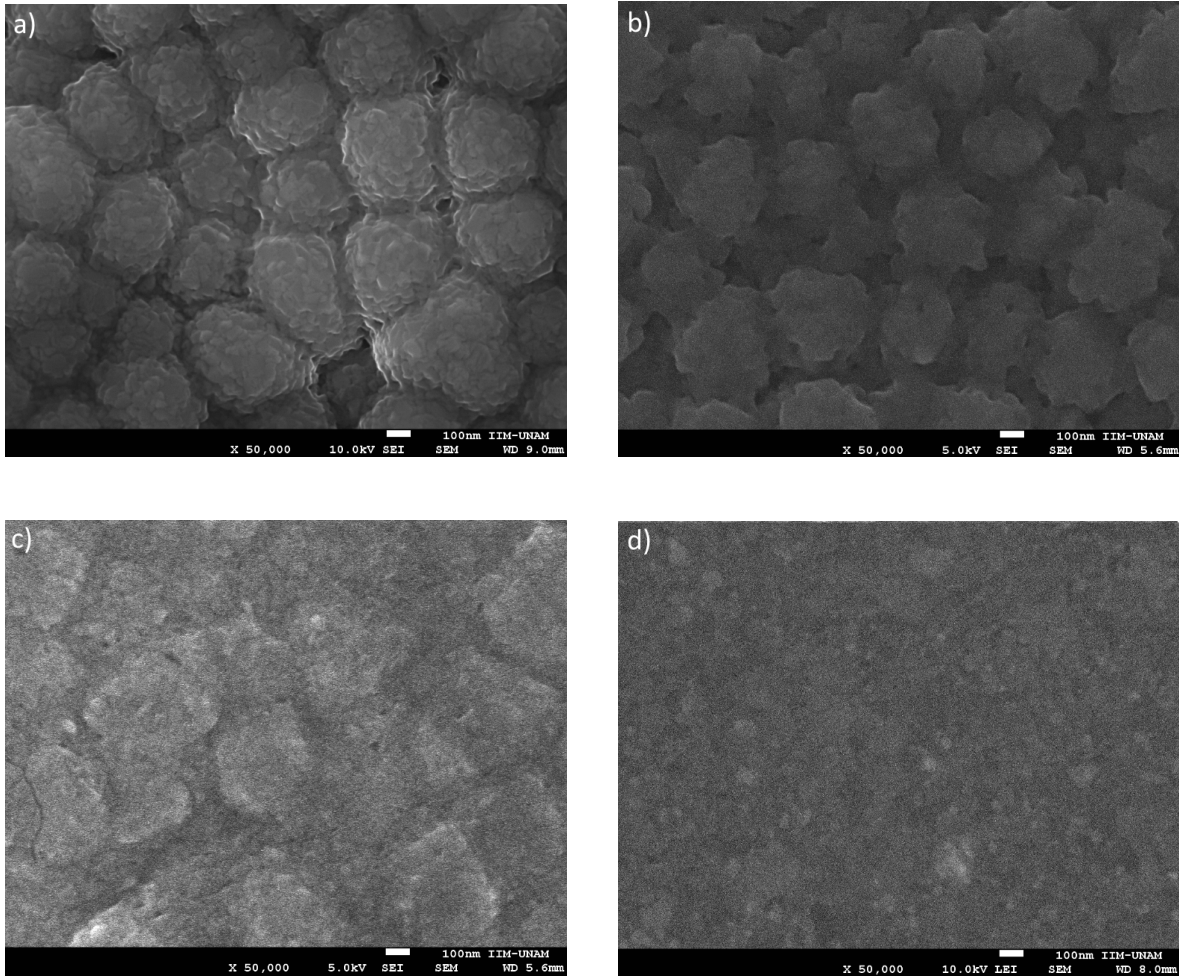


Figura 3.11: SEM de la metapelícula de Al. a) En la zona no dañada. Expuesta a luz láser de alta intensidad ($\sim 4 \times 10^{18} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$), b) 1 min, c) 3 min, d) 5 min. Mientras mayor sea el tiempo de exposición se comienza a degradar la película de Al y después el sustrato con nanodomos.

Cabe mencionar que este daño causado en las metapelículas de Al, no se presenta cuando el Al es evaporado sobre vidrio. Se expuso la muestra no texturizada por un tiempo de alrededor de 10 min al láser y no presentó ningún daño, esto es debido a que el sustrato nanodómico absorbe mayor energía luminosa, como se expone más adelante.

Se llevaron a cabo mediciones de resistividad eléctrica a temperatura ambiente, iluminando con el láser de manera directa a la cinta de metapelícula de Al, así como a la muestra no texturizada, para ello, el láser fue enfocado con una lente convergente. La medición fue llevada a cabo aumentando la intensidad del láser gradualmente y exponiendo la muestra a la máxima intensidad ($\sim 4 \times 10^{18} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$) alrededor de 5 seg si se trataba de metapelículas y 20 seg a la muestra no texturizada (debido a que éstas últimas no sufren daños por la exposición), los resultados son

mostrados en la Figura 3.12.

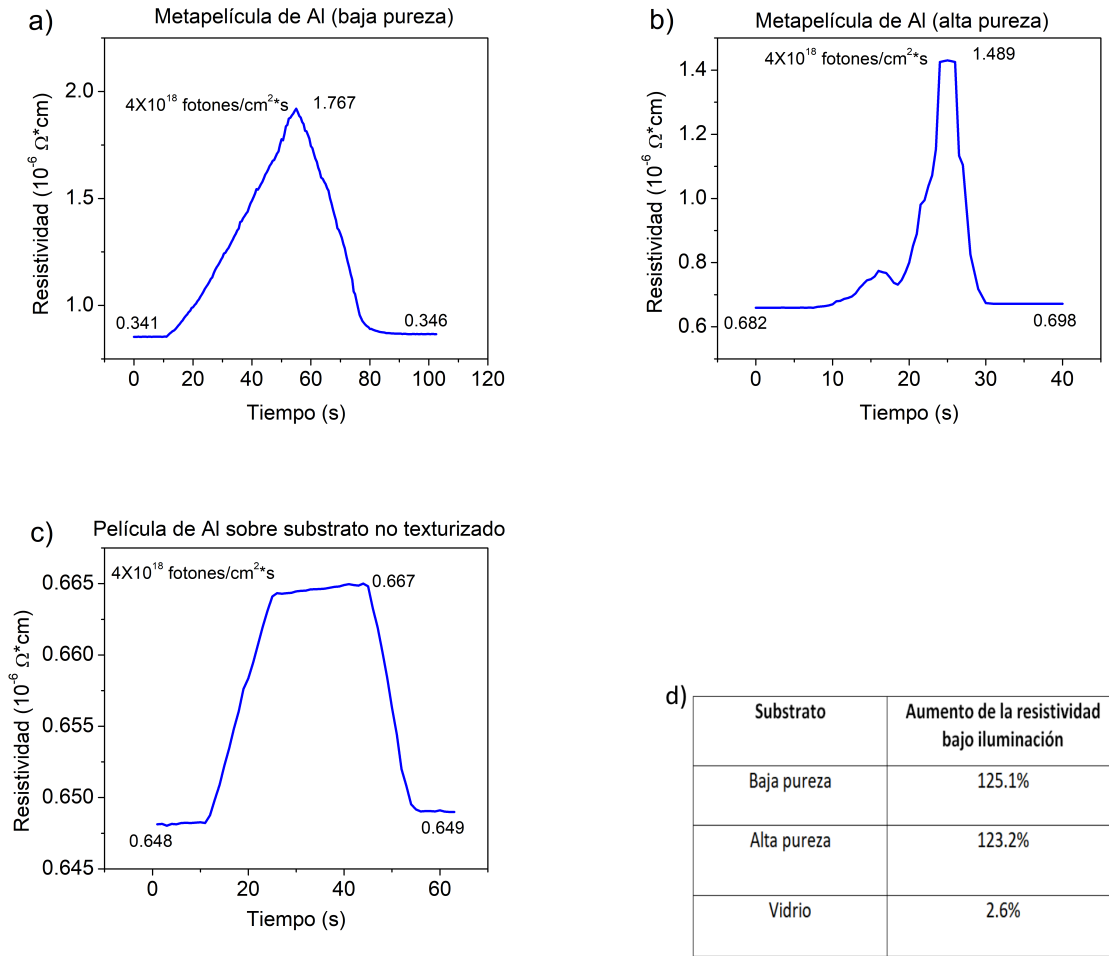


Figura 3.12: ρ en función del tiempo(t) mientras se aumentaba la intensidad de iluminación del láser con longitud de onda de 445 nm sobre metapelículas con 1 mm de ancho y 50 nm de espesor evaporadas sobre sustratos de: a) Baja pureza, b) Alta pureza y c) Vidrio. d) Comparación del aumento de la resistividad a la máxima intensidad del láser ($\sim 4 \times 10^{18} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$).

Podemos apreciar en la Figura 3.12 que las metapelículas de Al presentan un aumento de la resistividad eléctrica de más del doble, mientras que para las muestras no texturizadas este aumento apenas es notable. Cabe mencionar que a pesar de que las metapelículas de Al fueron expuestas al rededor de 5 seg a la máxima intensidad del láser ($\sim 4 \times 10^{18} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$), sufrieron un deterioro que no es apreciable a simple vista pero que podemos observar en el aumento de la resistividad al dejar de iluminar.

Se realizó el experimento antes mencionado pero para cintillas de Al evaporadas con una anchura de 0.13 mm aproximadamente, esto debido a que cuando menor

sea el ancho de la cintilla se espera que el daño provocado por el láser sea más rápido, en la Figura 3.13 se muestran los resultados.

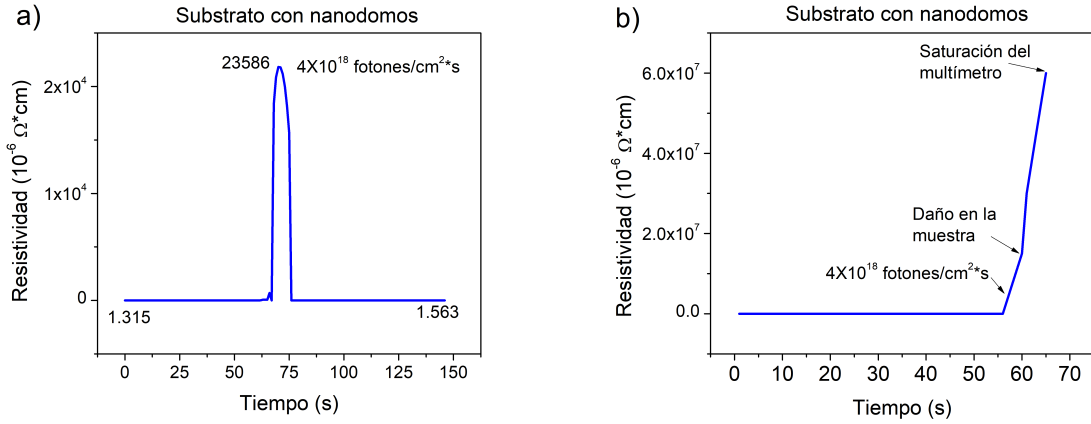


Figura 3.13: ρ en función del tiempo (t) mientras se aumentaba la intensidad de iluminación del láser con longitud de onda de 445 nm a una cintilla de 0.13 mm de ancho y 50 nm de espesor evaporada sobre substrato con nanodomos, la muestra fue expuesta a la intensidad máxima ($\sim 4 \times 10^{18} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$) durante a) 3 seg y b) 10 seg.

Como se aprecia en la Figura 3.13, al ser la cintilla más delgada el láser degrada la región de incidencia más rápido, si la muestra es expuesta un periodo de alrededor de 3 seg presenta un aumento en la resistencia de hasta cuatro órdenes de magnitud, si el tiempo de exposición es mayor a 4 seg el láser abre el circuito por lo cual el sistema ya no puede medir la resistividad al ser muy grande. Esto indica que hay un calentamiento intenso capaz de evaporar el Al, lo cual se presenta más adelante.

3.3. Propiedades de los substratos con nanodomos

Además del estudio de la morfología y propiedades eléctricas de las metapelículas de Al sobre substratos con nanodomos de baja y alta pureza, se llevó a cabo la medición del aumento de la temperatura cuando se les hacía incidir de manera individual los láseres rojo - verde - azul, enfocados con la lente convergente de manera directa. Para llevar a cabo esta medición se pegó un termopar tipo K con pintura de plata en la muestra, como el que se utilizó en las mediciones eléctricas, a su vez fue cubierto con cartulina para evitar que la intensidad del láser lo calentara y sólo detectara la temperatura de la muestra. Los resultados se observan en la Figura 3.14, en los cuales la intensidad del láser fue aumentando gradualmente hasta $\sim 4 \times 10^{18} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$ que es la máxima intensidad, una vez alcanzada se disminuyó

nuevamente a cero.

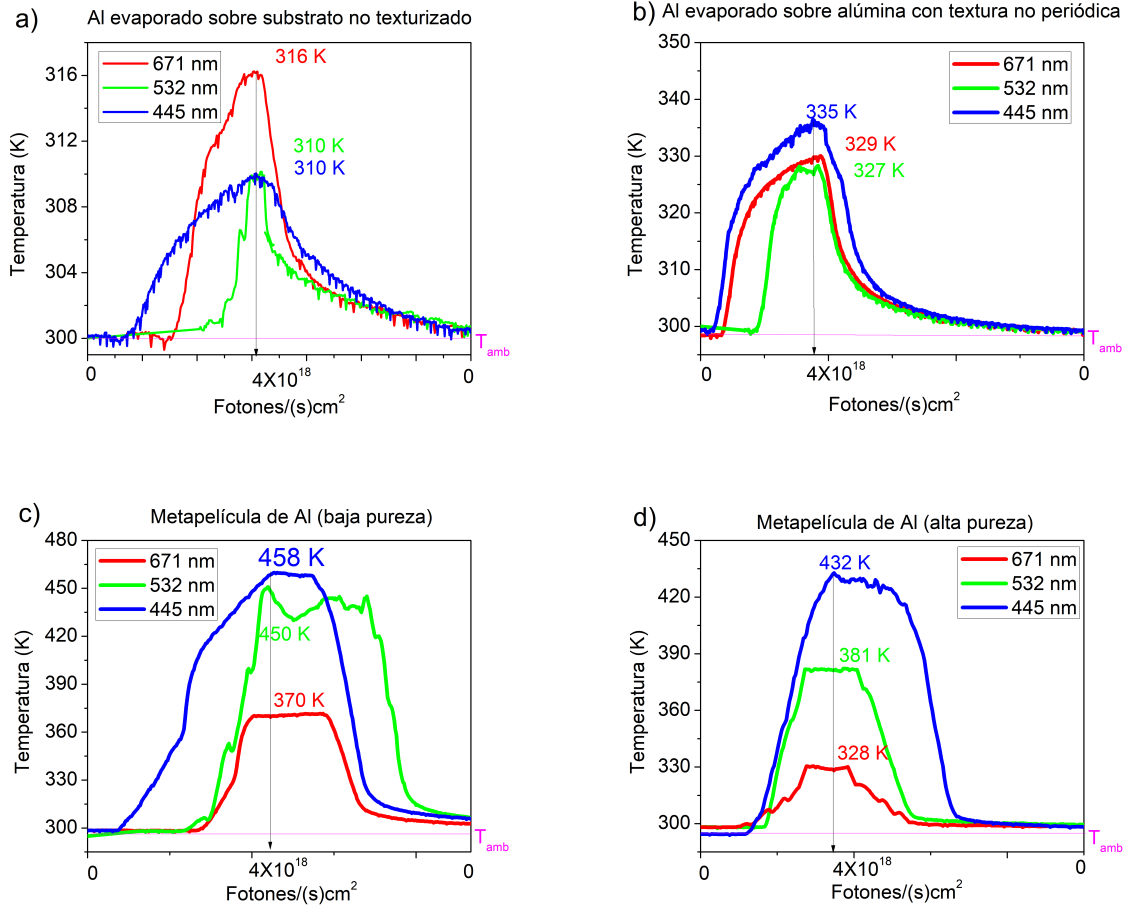


Figura 3.14: Gráficas de temperatura (T) en función del aumento de $\frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$ para películas de Al de 50 nm de espesor evaporadas sobre: a) Vidrio, b) Alúmina con textura no periódica (material para la fabricación de crisoles), c) Substrato con nanodomos de baja pureza y d) Substrato con nanodos de alta pureza. En las gráficas de izquierda a derecha se fue aumentando la intensidad del láser hasta $(\sim 4 \times 10^{18} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2})$, alcanzada dicha intensidad se disminuyó nuevamente hasta cero. La **RPS** de las metapelículas se encontraba al rededor del azul.

Como se aprecia, la temperatura en la película evaporada sobre vidrio y en la alúmina con textura no periódica (comúnmente utilizada en la fabricación de crisoles) tienen un aumento de 16 K a 35 K arriba de la temperatura ambiente. Mientras que para el caso de las metapelículas de Al la temperatura tiene aumentos de hasta 158 K arriba de la temperatura ambiente, lo cual es atribuido a la alta eficiencia de absorción de energía luminosa del substrato con nanodomos. Se colocó una gota de agua sobre las metapelículas de Al y se hizo incidir la luz de los láseres, con lo cual logramos observar la presencia de burbujas en la gota de agua cuando se hacia

incidir la luz láser azul, como se aprecia en la Figura 3.15, atribuimos esto a que la temperatura en la metapelícula aumenta más del punto de ebullición del agua.

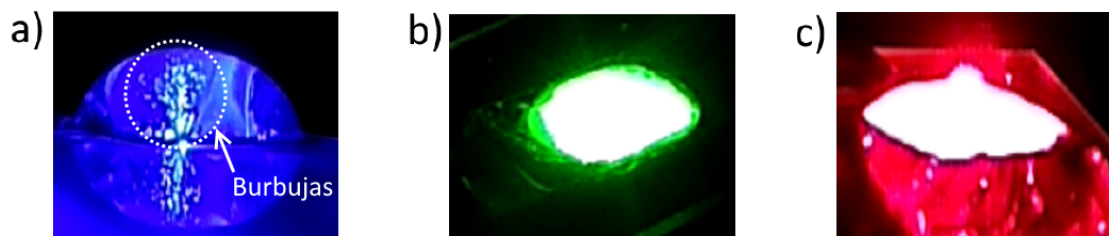


Figura 3.15: Metapelícula de Al con una gota de agua, se hizo incidir luz láser de diferentes longitudes de onda enfocada con una lente convergente. a) 445 nm, b) 532 nm y c) 670 nm. Se puede apreciar la presencia de burbujas de vapor de agua cuando se utiliza la longitud de onda de 445 nm.

Cabe mencionar que cuando se hace incidir la luz láser en las metapelículas de Al con agua se percibe un zumbido, el cual es más notable cuando la longitud de onda del láser de incidencia es cercana a la **RPS** de la metapelícula, se deja una liga al video. Este fenómeno será estudiado con mayor detalle en proyectos futuros.

Liga al video: https://www.youtube.com/watch?v=bv3aGLV_jmA

3.4. Transición interbanda

Debido a que nosotros observamos el mínimo asociado a la transición interbanda del Al alrededor de 826 nm (1.501 eV), se realizaron experimentos preliminares iluminando las metapelículas de Al y las muestras no texturizadas con un láser de longitud de onda de 830 nm (1.493 eV), que es la longitud de onda más cercana a la transición interbanda de los láseres que disponemos en nuestro laboratorio; los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.16.

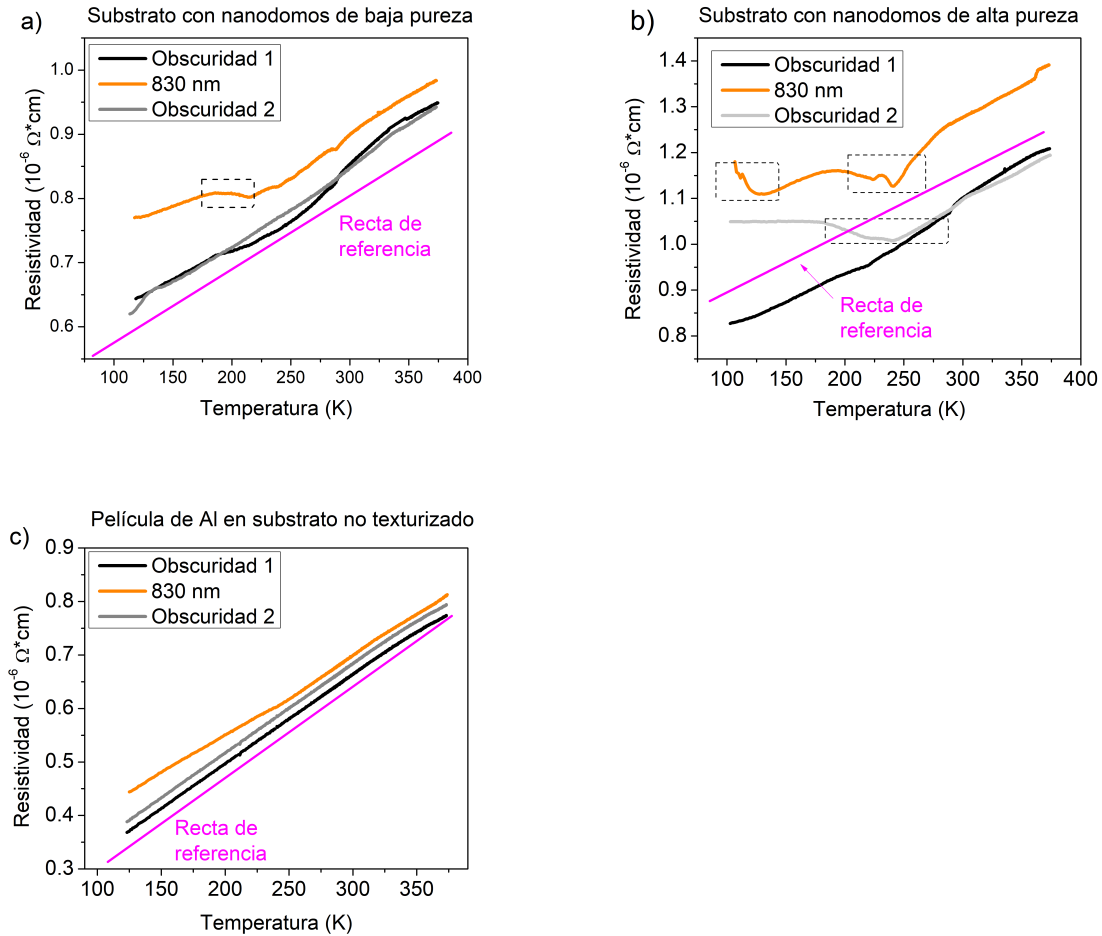


Figura 3.16: Curvas $\rho(T)$ al excitar una película de Al de 80 nm de espesor, con una longitud de onda 830 nm (cerca a la transición interbanda). a) En sustrato con nanodomos de baja pureza. b) En sustrato con nanodomos de alta pureza. c) Sobre vidrio.

Como se observa en la Figura 3.16 cuando se hace incidir el láser de 830 nm (1.493 eV) sobre la muestra no texturizada (sustrato de vidrio), se obtiene el mismo comportamiento lineal arriba de 200 K y un ligero curvamiento por debajo de esta temperatura que es el comportamiento que presentaba con los láseres rojo - verde - azul, mientras que cuando la incidencia es sobre las metapelículas de Al notamos la presencia de mínimos alrededor de 240 K. Esos mínimos podemos atribuirlos a que debido a que la longitud de onda de excitación es muy cercana a la transición interbanda, disminuimos el número de electrones libres alrededor de la energía de Fermi porque se transfieren a una banda superior vacía, como se aprecia en la ecuación $\rho = \frac{m}{e^2 n \tau}$ observamos que al disminuir n que es el número de electrones la resistividad aumenta.^{[13],[33],[16]}

Iluminando la región entre los electrodos centrales, en la cual se hicieron incidir aproximadamente $3 \times 10^{19} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$ del láser (830 nm) se obtiene un comportamiento

similar al que mostraban las muestras al ser iluminadas con el láser de 445 nm, esto podemos apreciarlo en la Figura 3.17.

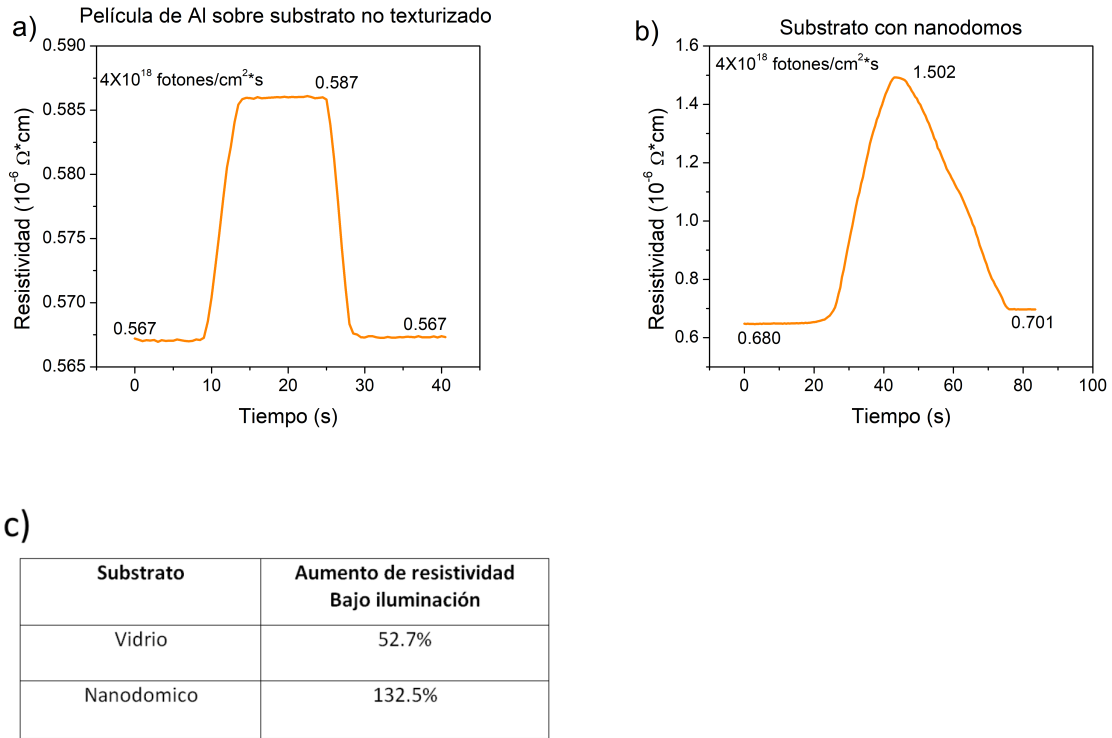


Figura 3.17: Curvas $\rho(t)$ al excitar una película de Al de 80 nm de espesor, con un láser de 830 nm (1.493 eV) con $3 \times 10^{19} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$. a) Sobre vidrio. b) En sustrato con nanodómos y c) Comparación del aumento de la resistencia a la máxima intensidad del láser ($3 \times 10^{19} \frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$).

Cabe mencionar que estos resultados son preliminares y se comenzará un estudio más detallado de ellos.

3.5. Discusión de resultados

En la síntesis del sustrato con nanodomos empleando Al de alta y baja pureza, se obtuvo que la distancia interdomo (D_I) es directamente proporcional al voltaje (V) aplicado durante el proceso de anodización y se observó que la resonancia plasmónica se recorre a mayores longitudes de onda entre mayor sea D_I , esto lo podemos apreciar en la Figura 3.3, además es consistente con lo reportado en la literatura^[32] ya que sigue el modelo teórico de la Ecuación 1.74, lo cual se muestra en la Figura 3.18.

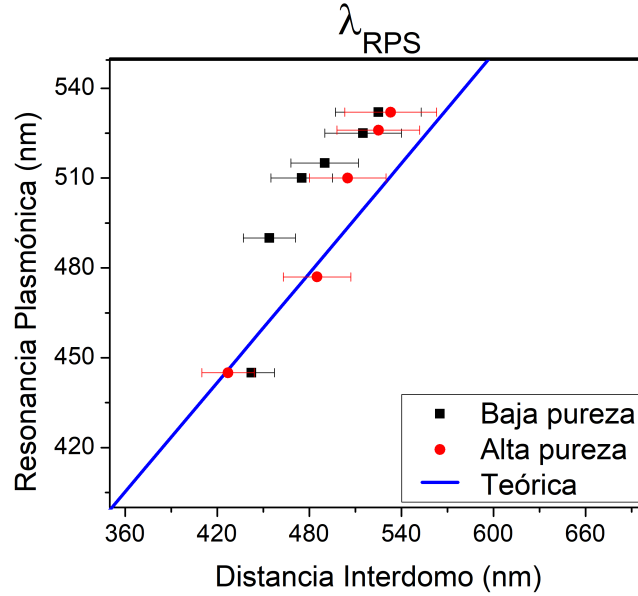


Figura 3.18: Resonancia Plasmónica vs Distancia Interdomo. Se presenta el modelo teórico de la Ecuación 1.74 (línea azul) así como los resultados obtenidos (puntos). En el intervalo graficado el modelo teórico tiene un comportamiento lineal.

Otro factor que influye en la síntesis del sustrato con nanodomas es la pureza del aluminio, debido a que cuando se utiliza el de alta pureza se obtiene una distribución uniforme de hexágonos en su morfología, en comparación con el de baja pureza donde su morfología no sigue una distribución ordenada. Esto se puede apreciar en la Figura 3.19 en la cual, con ayuda del programa de cómputo WSxM, se hizo un análisis de la imagen SEM de las morfologías en el espacio recíproco mediante una transformada de Fourier. Atribuimos estos resultados a que las impurezas favorecen centros de nucleación fuera de las líneas de campo eléctrico y a su vez afectan los centros de nucleación de sus primeros vecinos^{[46],[47]}.

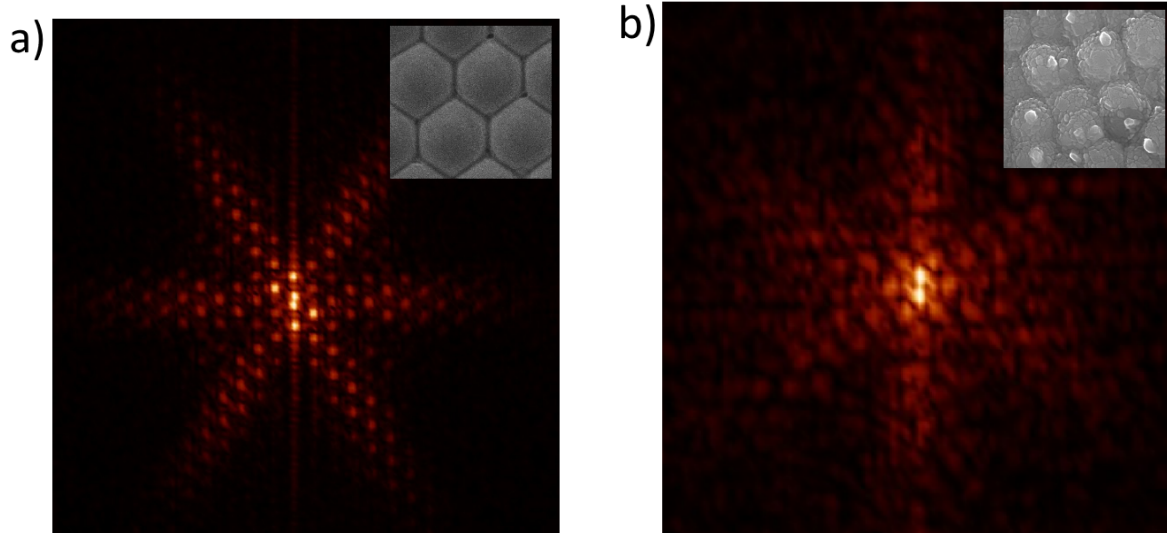


Figura 3.19: Transformada de Fourier de las imágenes SEM de morfologías de substratos con nanodomos. a) Alta pureza. b) Baja pureza.

Como se aprecia en la Figura 3.19, para los substratos anodizados de alta pureza se presentan seis lóbulos definidos (además de los puntos) en la transformada de Fourier de su imagen SEM, los cuáles indican un orden hexagonal, atribuidos al orden presente en éstas, mientras que para los de baja pureza la imagen revela lóbulos difusos (al igual que sus puntos), lo cual indica un mayor grado de desorden en la morfología^[48].

Por los resultados obtenidos mediante imágenes SEM de las AAP, podemos apreciar que el método de anodización electroquímica nos proporciona substratos con nanodomos de distancias interdomo en el intervalo de 420 nm a 530 nm, los cuales proporcionan una morfología para que las metapelículas de Al tengan una **RPS** en determinada longitud de onda^{[30],[31],[32]} en el intervalo de 445 nm a 532 nm, esto se aprecia en la Figura 3.2.

Para hacer las metapelículas se llevó a cabo una evaporación térmica de Al con una pureza de 99.999 % creando una película granular, cuya morfología es la del substrato con nanodomos, como podemos apreciar en la Figura 3.5. Sin embargo, si el espesor de la película es mayor a 100 nm se pierde completamente la morfología del substrato, adquiriendo una textura como de una película sobre substrato de vidrio (debido a que la profundidad del domo es de ~ 90 nm), por lo cual en el desarrollo de este trabajo se utilizaron espesores de 50 nm y 80 nm. Cabe resaltar que el tamaño de grano de las películas de Al es mayor cuando se evaporan sobre las AAP que sobre vidrio, ésto se aprecia en la Figura 3.6 c) y d).

En las curvas $\rho(T)$ de las muestras de películas de Al depositadas sobre vidrio, mostradas en la Figura 3.7, observamos un comportamiento típico de un metal a

temperaturas cercanas a la temperatura de Debye (T_D)^{[13],[12],[43]}, es decir, la resistividad aumenta con la temperatura de manera lineal, lo cual reproduce los resultados obtenidos experimentalmente reportados^[34] y sigue el modelo teórico de P. Chudzinski y T. Giamarchi^[35], aunque no logramos observar el comportamiento de T^5 , esto debido a que no alcanzamos las bajas temperaturas (cercanas a 3 K) a las cuales se espera ocurra este comportamiento. Se aprecia también que el aumento en la resistividad bajo la incidencia de los tres láseres apenas es notable y sigue el mismo comportamiento lineal. Siguiendo ese comportamiento (presentado en la Figura 3.7) podemos calcular que en promedio, se necesita un aumento en la temperatura de 60 °C para aumentar la resistividad eléctrica $0,1X10^{-6} \Omega cm$.

Para las curvas $\rho(T)$, de las metapelículas de Al evaporadas sobre substratos con nanodomas de baja pureza, podemos apreciar en la Figura 3.8 que el comportamiento no es como el de las muestras no texturizadas, ya que presentan una curvatura^[12], tanto para las medidas en obscuridad como cuando eran irradiadas. Para observar si esta exposición a la radiación generaba algún daño en las metapelículas, se llevó a cabo una segunda medición en obscuridad, mostrando que su comportamiento no es similar a la primera medición. Además, podemos notar un mínimo en las primeras curvas de obscuridad alrededor de 250 K el cual desaparece bajo la iluminación. Para los casos de las metapelículas, si tomamos la parte lineal de los datos obtenidos en las curvas $\rho(T)$ obtenemos que: para las de baja pureza, se necesita un aumento en la temperatura de 65 °C para aumentar la resistividad eléctrica $0,1X10^{-6} \Omega cm$, mientras que para las de alta pureza, se necesita un aumento en la temperatura de 60 °C para aumentar la resistividad eléctrica $0,1X10^{-6} \Omega cm$.

Con el análisis hecho del aumento de ρ en función de T, apreciamos en las gráficas de las metapelículas de la Figura 3.12 a) y b), que los aumentos en la resistividad no son producidos únicamente por el aumento en la temperatura debido a los láseres, atribuimos este aumento en la resistividad a un sobrecalentamiento, producido por la des-excitación de los plasmones de una manera no radiativa cediendo la energía a los electrones (llamados electrones calientes); los cuales ceden su exceso de energía a la red en forma de calor^[44]. Nótese que en la Figura 3.12 c), que es el substrato no texturizado el aumento de resistividad si coincide con el debido al calentamiento del láser.

Si comparamos las curvas $\rho(T)$ de las metapelículas de Al evaporadas sobre substratos con nanodomas de alta y baja pureza con las muestras no texturizadas, notamos un mayor aumento en la resistividad para las muestras texturizadas. A continuación se muestra una tabla con los valores de la resistividad ρ de películas de Al evaporadas sobre substratos con nanodomas de baja y alta pureza, así como sobre substratos no texturizados (vidrio) a espesores de 50 nm y 80 nm. Se midieron al rededor de 20 muestras de cada espesor y se obtuvo un promedio de la resistividad.

Muestra	Espesor [nm]	Resistividad [$\Omega * cm$]	Incertidumbre [$\Omega * cm$]
Metapelícula	50	1.57×10^{-6}	$\pm 1.75 \times 10^{-7}$
Vidrio	50	1.20×10^{-6}	$\pm 1.75 \times 10^{-7}$
Metapelícula	80	0.93×10^{-6}	$\pm 9.35 \times 10^{-8}$
Vidrio	80	0.68×10^{-6}	$\pm 9.35 \times 10^{-8}$

Tabla 3.1: Resistividades a temperatura ambiente de las metapelículas de Al y en substratos de vidrio con espesores de 50 nm y 80 nm. Nótese que la resistividad es mayor en las metapelículas que en los substratos no texturizados.

Ahora con los valores de resistividades podemos calcular el camino libre medio del electrón en los diferentes substratos, utilizando como una primera aproximación la ecuación: $l = \frac{m}{e^2 n \rho}$, donde consideramos:

m =masa del electrón= $9,109 \times 10^{-31} Kg$

e =carga del electrón= $1,602 \times 10^{-19} C$

n =densidad de electrones= $2,225 \times 10^{22}$ (Valor calculado con los datos reportados de la sección 1.4)

Muestra	Espesor [nm]	l [nm]
Metapelícula	50	101.6
Vidrio	50	132.9
Metapelícula	80	171.5
Vidrio	80	234.5

Tabla 3.2: Camino libre medio del electrón a temperatura ambiente de las metapelículas de Al y en substratos de vidrio con espesores de 50 nm y 80 nm. Nótese que el camino libre medio l es mayor en los substratos no texturizados.

Con los datos de la Tabla 3.2, apreciamos que el camino libre medio del electrón disminuye con la texturización del substrato, debido a que las dispersiones de los electrones se ven afectadas por las fronteras de grano^{[12],[43]}, siendo mayor entre más grueso sea el espesor de la metapelícula.

Además se realizó un análisis de las curvas $\rho(T)$, para ver si la distancia interdomo (D_I) afecta la resistividad, esto se llevó a cabo haciendo una normalización (utilizando el intervalo por debajo de la temperatura ambiente debido a que ahí la curvatura es más notoria) en las gráficas de las metapelículas de Al, los resultados

se muestran en la Figura 3.20.

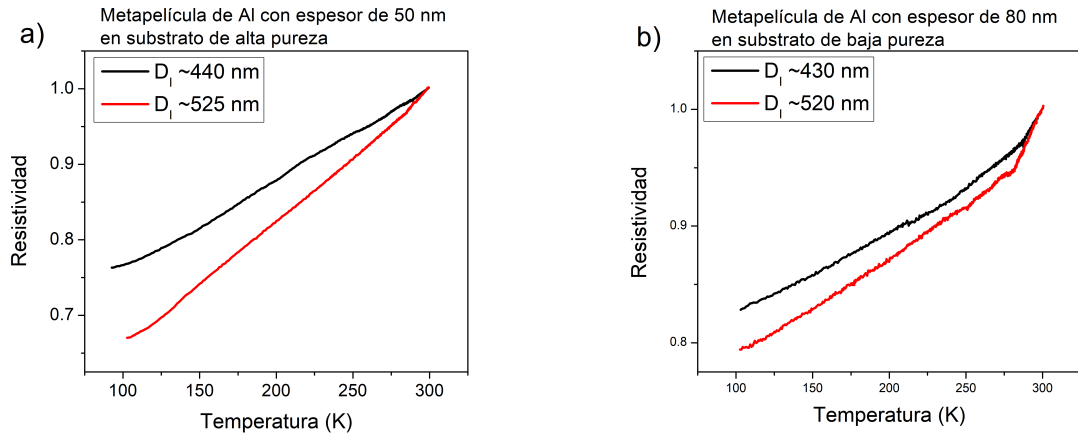


Figura 3.20: Normalización $\rho(T)/\rho(300\text{ K})$ de la resistividad en las gráficas de $\rho(T)$ para las metapelículas de Al con espesores de 50 nm y 80 nm. a) En sustratos de alta pureza. b) En sustratos de baja pureza.

Como se aprecia en la Figura 3.20, la distancia interdomo (D_I) del sustrato de AAP influye en las propiedades de transporte eléctrico de las metapelículas de Al, debido a que en general, para $D_I \sim 430\text{ nm}$ la resistividad de la metapelícula es mayor comparada con muestras con una $D_I \sim 520\text{ nm}$, esto es más notable a temperaturas debajo de los 300 K. Atribuimos esto a que el electrón sufre dispersiones debido a la texturización del sustrato, al ser D_I menor se disminuye su camino libre medio (l), por consecuencia tenemos un aumento en ρ , lo cual se ve reflejado en las mediciones de resistividad realizadas.

El estudio del aumento de la temperatura en los diferentes sustratos, mostrado en la Figura 3.14, revela que ambos sustratos con nanodomos absorben la energía de los láseres de una forma eficiente en comparación con el sustrato de vidrio, estos experimentos se llevaron a cabo en alúmina con morfología amorfa (material comúnmente utilizado en la fabricación de crisoles) con lo que podemos asegurar que esa eficiencia de absorción de energía es debido a la morfología con nanodomos y no al material por sí solo, de igual manera, notamos en la Figura 3.14 que el mayor aumento de temperatura se da cuando se hace incidir una longitud de onda cercana a la **RPS** de la metapelícula, esto es debido a que como ya se mencionó anteriormente los plasmones pueden decaer de manera no radiativa^[44] cediendo la energía a los electrones y estos a su vez a la red, de esta manera aumentan la temperatura de la muestra^[45], este proceso de decaimiento se reporta en la literatura que es del orden de femtosegundos^[44].

En cuanto a los resultados preliminares de iluminar con una longitud de onda cercana a la transición interbanda (830 nm), como podemos apreciar en la Figura

3.16, se muestra un aumento en la resistividad eléctrica ρ al iluminar tanto en la muestra de referencia como en las metapelículas de Al, también es apreciable la presencia de un mínimo en las metapelículas al rededor de 240 K, el cual atribuimos a que estamos disminuyendo el número de electrones n al excitarlos a una banda más energética y por lo cual siguiendo la ecuación $\rho = \frac{m}{e^2 n l}$ la resistividad aumenta. A continuación se presenta una gráfica $\rho(T)$, dónde se compara el aumento de ρ cuando se ilumina una metapelícula con las longitudes de onda de 445 nm, 532 nm, 671 nm y 830 nm (interbanda).

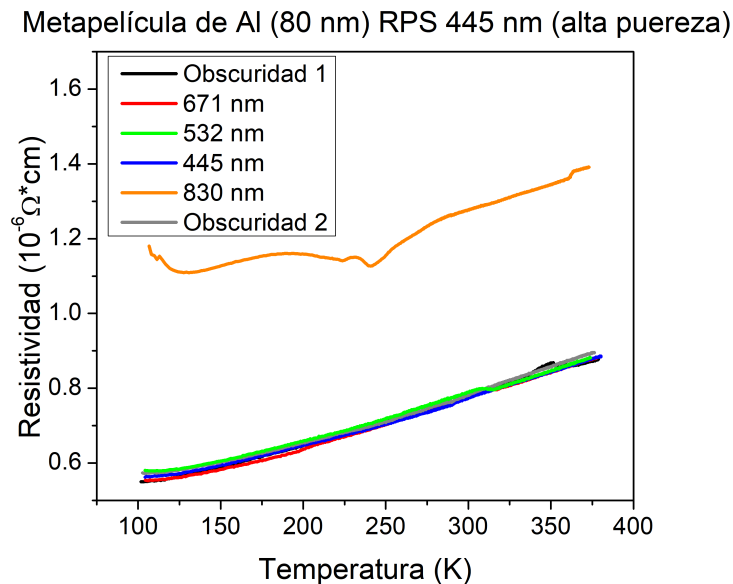


Figura 3.21: Curvas de $\rho(T)$ para una metapelícula de Al con **RPS** en 445 nm, se ilumina con las diferentes longitudes de onda: 445 nm, 532 nm, 671 nm y 830 nm.

Como observamos en la Figura 3.21, es claro que el mayor aumento en las curvas de resistividad se presenta cuando se ilumina con la longitud de onda de 830 nm, pero se sigue trabajando en estos experimentos.

Capítulo 4

Conclusiones

1. La pureza del Al influye fuertemente en la morfología de las AAP, y es un hecho observado que a mayor pureza, mayor orden en la geometría de los nanodornos.
2. En el proceso de anodización es posible controlar la distancia interdomo, de tal manera que se pueda encontrar una resonancia del plasmón de superficie (**RPS**) a diferentes longitudes de onda en el intervalo de respuesta plasmónica del Al.
3. Debido al aumento de temperatura al iluminar los substratos con nanodornos de baja y alta pureza, podemos apreciar que tienen una absorción de energía más eficiente que los substratos no texturizados, lo cual atribuimos a que los plasmones decaen de manera no radiativa y ceden su energía a la red.
4. Las metapelículas de Al en substratos con nanodornos de alta y baja pureza, presentan un comportamiento de $\rho(T)$ curvo, el cual es más notable a temperaturas debajo de 250 K, atribuimos esto a que la morfología nanodornica reduce el camino libre medio del electrón.
5. Al iluminar las metapelículas de Al con una longitud de onda cercana a su **RPS**, de manera consistente se presenta un ligero aumento en la resistividad eléctrica en comparación de cuando se iluminaba con otras longitudes de onda, atribuimos esto a una respuesta plasmónica del material.
6. Los resultados al iluminar las muestras con el láser de 830 nm muestran un comportamiento de aumento de ρ el cual es mayor que cuando se iluminaban con las otras longitudes de onda, esto se puede atribuir a la disminución del número de electrones debido a que excitamos algunos a una banda desocupada de mayor energía, pero estos resultados se estudiarán en un proyecto futuro.

Apéndice

Intensidad de los láseres

Para tener un estimado del número de fotones que se hace incidir a las muestras con los diferentes láseres, se llevó a cabo el cálculo de los fotones por unidad de tiempo por unidad de área. Se hicieron incidir de manera normal los tres láseres sobre el área de un fotodiodo SIEMENS BPW34. La incidencia se hizo con una fibra óptica acoplada al láser y sin la fibra óptica, también se utilizó una lente convergente para enfocar el láser en el área del fotodiodo.

Con ayuda de la curva de sensibilidad relativa del fotodiodo, mostrada en la Figura A-1, podemos obtener la energía por unidad de tiempo para cada longitud de onda incidente.

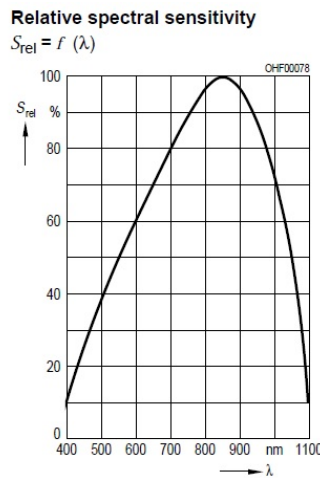


Figura A-1: Curva de sensibilidad relativa del fotodiodo SIEMENS BPW34.

Tenemos que para el fotodiodo $S_\lambda = 0,62A/W$ para una λ de 850nm, en nuestro caso tenemos:

$$\lambda=671\text{nm} \longrightarrow 68\% \Rightarrow S_\lambda = 0,43A/W$$

$$\lambda=532\text{nm} \longrightarrow 49\% \Rightarrow S_\lambda = 0,30A/W$$

$$\lambda=445\text{nm} \longrightarrow 27\% \Rightarrow S_\lambda = 0,17A/W$$

Dividiendo la corriente generada en el fotodiodo por cada láser (en A) entre su respectiva sensibilidad relativa del fotodiodo S_λ , obtenemos la potencia generada por cada láser $W = \frac{J}{s}$, que es la energía que recibe el fotodiodo por unidad de segundo.

Dividiendo entre el área del fotodiodo $0,07\text{cm}^2$ obtenemos la potencia entre área $\frac{P}{A}$.

Ahora, sabemos que el número de fotones por unidad de tiempo por unidad de área está dado por:

$$\Phi = \frac{n(E)}{(\Delta t)A} = \frac{P}{A} \quad (4.1)$$

Donde:

E= energía de los fotones incidentes ($4,46 \times 10^{-19}$ J azul, $3,73 \times 10^{-19}$ J verde y $2,95 \times 10^{-19}$ J rojo.) Δt =tiempo=1 s

A= área del fotodiodo= $0,07\text{cm}^2$

n= número de fotones

Por lo cual, para calcular el número de fotones por unidad de tiempo por unidad de área se divide $\frac{P}{A}$ entre la energía de cada fotón.

Mostramos las curvas de $\frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$ en función de la corriente aplicada a las fuentes de cada láser. En la Figura A-2 a) se observa la incidencia con ayuda de la fibra óptica y en la Figura A-2 b) cuando se hizo la incidencia directa.

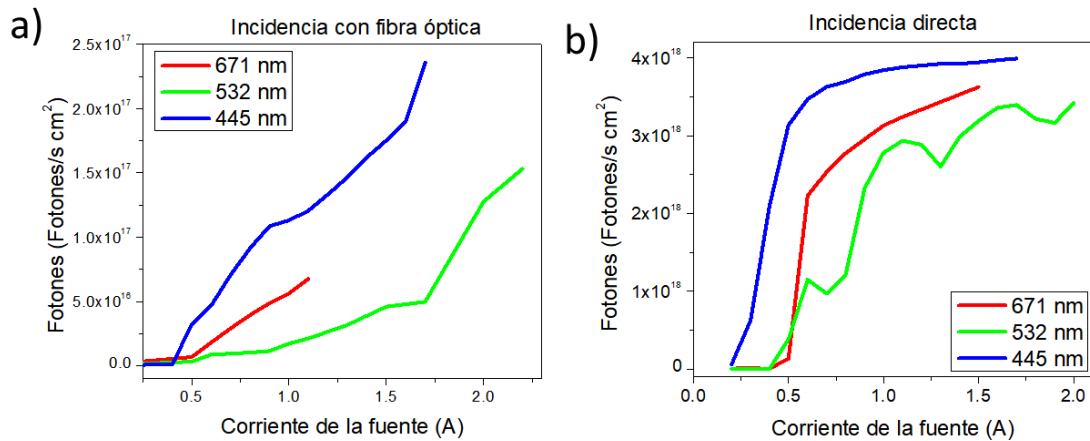


Figura A-2: Gáficas de $\frac{\text{fotones}}{(\text{s})\text{cm}^2}$ en función de la corriente aplicada a las fuentes de cada láser cuando la incidencia se hace a) Con la fibra óptica, b) De manera directa.

Bibliografía

- [1] Stefan A. Maier **Plasmonics: Fundamentals and applications**. Centre for Photonics and Photonic Materials Department of Physics, University of Bath, UK. edit. Springer, (2007).
- [2] Heinz Raether **Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings**. Hamburg, edit. Springer-Verlag, (1986).
- [3] I. Masanobu **Plasmonics Resonators Fundamentals, Advances, and Applications**. Pan Stanford Publishing, (2016).
- [4] Shevchenko K G et. al. 2017 Surface plasmon resonance as a tool for investigation of non-covalent nanoparticle interactions in heterogeneous self-assembly disassembly systems *Biosens. Bioelectron.* **88**, 3.
- [5] Francisco J. García Vidal y Luis Martín Moreno. 2008 Plasmones Superficiales *Investigación y Ciencia*, Revista.
- [6] <http://www.fisica.unam.mx/noticiasanalizanpplasmones2014.php>
- [7] Ozbay E. 2006 Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions *Science*, **331**, 189.
- [8] A. Y. Julián 2012 Nano estructuras plasmónicas para SERS Laboratorio de fotónica y optoelectrónica, *Instituto Balseiro*, Argentina, Tesis de Maestría.
- [9] N. Bachar 2014 Spin Scattering in Superconducting Granular Aluminum Films *Tel Aviv University*, Tesis de Maestría.
- [10] Zhengqi Liu, et. al. 2017 Aluminum and silicon hybrid nano-cavities for four-band, near-perfect light absorbers *Materials Letters*, **194**, 13.
- [11] Eugene Hecht **Óptica**. Adelphi University, edit. Pearson, (2017).
- [12] S K Bandyopadhyay and A K Pal 1979 The effect of grain boundary scattering on the electron transport of aluminium films *Journal of Physics D: Applied Physics*, **12**, 953.
- [13] C. Kittel **Introduction to Solid State Physics.**, University of California, Berkeley, edit. John Wiley and Sons, Inc, (2005).

- [14] H. E. Hall **Física del Estado Sólido**. Universidad de Manchester Departamento de Física. edit. LIMUSA, (1978).
- [15] David J, Griffiths **INTRODUCTION TO ELECTRODYNAMICS**. Department of Physics, Reed College, edit. Prentice Hall, (1989).
- [16] Sears y Zemansky **Física universitaria con física moderna Volumen 2.**, Udecimosegunda edición (2009).
- [17] Lewi Tonks and Irving Langmuir. 1929 Oscillations in Ionized Gases *Phys. Rev.*, **33**, 195.
- [18] A. D. Rakic et al. 1998 Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices *Applied Optics*, **37**, 5271.
- [19] C. J. Powell and J. B. Swann 1961 Origin of the Characteristic Electron Energy Losses in Magnesium *Phys. Rev.*, **116**, 81.
- [20] P. B. Johnson and R. W. Christy 1972 Optical Constants of the Noble Metals *Phys. Rev.*, **B6**, 4370.
- [21] J. D. Jackson **Clasical Electrodynacs**. New York. edit. Wiley, (1999).
- [22] D. Mendoza 1983 Juntas Tunel Luminosas, Universidad Nacional Autónoma de México, *Facultad de Ciencias*, Tesis de Licenciatura.
- [23] A. D. Boardman **Electromagnetic Surface Modes.**, John Willey and Sons, (1982).
- [24] Begoña Tomás Navarro 2010 Diseño y caracterización de nanopartículas plasmónicas para sensado en el infrarrojo *Centro de Tecnología Nanofotónica* (NTC), Tesis de Maestría.
- [25] R. H. Ritchie. 1957 Losses by Fast Electrons in Thin Films *Phys. Rev.* **106**, 874.
- [26] Donald R. Askeland **Ciencia e Ingeniería de los Materiales**. Universidad de Missouri - Rolla. edit. International Thomson Editores, (1998).
- [27] G. Deutscher, et. al. 1972 *Low Temp.Phys.* LT13 **5**, 573.
- [28] David Brust 1970 Band structure and optical properties of aluminum *Solid State Communications* **8**, 413.
- [29] H. Ehrenreich, H.R. Philipp and B. Segal 1963 Optical Propertes of Aluminum *Phys. Rev.* **132**, 5.
- [30] Genet C. and Ebbesen T. W. 2007 Light in tiny holes *Nature* **445**, 39.
- [31] Papaioannou E T, et. al. 2011 Surface plasmons and magneto-optic activity in hexagonal Ni anti-dot arrays *Opt. Express* **19**, 77.

- [32] R González-Campuzano, J. M. Saniger and D. Mendoza 2017 Plasmonic resonances in hybrid systems of aluminum nanostructured arrays and few layer graphene within the UV–IR spectral range *Nanotechnology* **28**, 9pp.
- [33] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin **Solid State Physics.**, Cornell University (1976).
- [34] P. D. Desai, H. M. James, and C. Y. Ho. 1984 Electrical Resistivity of Aluminum and Manganese *Journal of Physical and Chemical* **13**, 39pp.
- [35] P. Chudzinski and T. Giamarchi. 2011 Collective excitations and low-temperature transport properties of bismuth *Phys. Rev.* **84**, 16pp.
- [36] J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Gulding. 1969 Anodic Oxide Films on Aluminium. *Chem. Rev.* **69**, 365.
- [37] Hidetsugu Sakaguchi and Jie Zhao. 2010 Coupled-map-lattice model for spontaneous pore formation in anodic oxidation *Phys. Rev.* **81**, 031603.
- [38] C. T. Sousa, et. al. 2014 Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications *Applied Physics Reviews* **1**, 031102.
- [39] F. Keller, M. S. Hunter, AND D. L. Robinson. 1953 Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum *Electrochemical Society* **100**, 411.
- [40] S. Ono, N. Masuk. 2003 Evaluation of Pore Diameter of Anodic Porous Films Formed on Aluminum *Surface and Coating Technology* 139.
- [41] Eftekhari, A. **Nanostructured Materials in Electrochemistry.** Wiley Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim, (2008).
- [42] W.M. Mullins and B.L. Averbach. 1988 The Electronic Structure OF Anodized and Etched Aluminum Alloy Surfaces *Surface Science* **206**, 52.
- [43] H. K. Leung, et. al. 1976 Band-structure effects on transistor in aluminum *Phys. Rev.* **16**, 10.
- [44] Qiushi Guo, et. al. 2018 Efficient electrical detection of mid-infrared graphene plasmons at room temperature *Nature Material* **17**, 986–992.
- [45] Mark L. Brongersma, et. al. 2015 Plasmon-induced hot carrier science and technology *Nature Nanotechnology* **10**, 25.
- [46] Marta Michalska-Domanska, et. al. 2017 Characterization of nanopores arrangement of anodic alumina layers synthesized on low and high-purity aluminum by two-step anodizing in sulfuric acid with addition of ethylene glycol at low temperature *Porous Mater* **24**, 779.

- [47] S.-Z. Kure-Chu, et. al. 2015 Controllable Fabrication of Networked Three-Dimensional Nanoporous Anodic Alumina Films on Low-Purity Al Materials *Electrochemical Society*, **162**, C24-C34.
- [48] W. J.Stepniowski, et. al. 2011 *Surface and Coatings Technology* **206**, 1416.