



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

EFFECTO DE UNA MONOCAPA DE
NANOPARTÍCULAS DE ORO EN EL REALCE DE
FOTOLUMINISCENCIA DE PUNTOS CUÁNTICOS DE
SILICIO

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

Físico

PRESENTA:

Jorge Alberto Betancourt Delgadillo

DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alejandro Reyes Coronado



Cd. Universitaria, Cd. de México, 2022



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

1. Datos del alumno

Betancourt

Delgadillo

Jorge Alberto

55 43 53 90 61

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias

Física

414043853

2. Datos del tutor

Dr

Alejandro

Reyes

Coronado

3. Datos del sinodal 1

Dr.

Juan Carlos

Alonso

Huitrón

4. Datos del sinodal 2

Dra.

Bertha

Molina

Brito

5. Datos del sinodal 3

Dra.

María Beatriz

de la Mora

Mojica

6. Datos del sinodal 4

Dr.

Giuseppe

Pirruccio

7. Datos del trabajo escrito

Efecto de una monocapa de nanopartículas de oro en el realce de fotoluminiscencia de puntos cuánticos de silicio

75

2022

Agradecimientos

En estas líneas agradezco a quienes me brindaron apoyo y me guiaron durante mis estudios profesionales en la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM). Primeramente, en el ámbito académico, agradezco al Dr. Alejandro Reyes Coronado, tanto por sus enseñanzas como por no darse por vencido en los momentos más complicados de la realización de este trabajo. Asimismo, agradezco al proyecto DGAPA-UNAM PAPIIT IN107122 por el apoyo económico que me otorgó a lo largo de un año para desarrollar mi trabajo de tesis de licenciatura.

Más allá de lo meramente académico quiero agradecer antes que a nadie a las personas que son la piedra angular sin la cual no hubiera podido edificar nada de lo que he logrado, a Jorge, Betty y Nidia, mis padres y mi hermana, que tal vez sin intender por completo ni mi trabajo, ni mis decisiones o la vida académica que he decidido llevar no me han dado nada más que su apoyo y amor incondicional, una vida jamás me bastará para terminar de agradecerles.

Quiero agradecer también a mis tíos, Jaime, Lulú, Chava y, con especial mención, Héctor, quienes de manera explícita y con las más honestas y amorosas de las intenciones me han apoyado y acompañado en este proceso que ha sido mi educación universitaria, así como a todos los miembros de mi extensa familia que se han preocupado por mí y me han alentado en esta etapa, a todos, muchísimas gracias.

Como parte de lo que siempre consideraré a una segunda familia quiero agradecer también a la familia Mayorga, Norma, Paty, Kari, Dani, por abrirle las puertas de su casa a un niño en una ciudad nueva y brindarle, sin deberlo siquiera, la experiencia que sólo una familia te puede dar, la de pertenecer a un hogar.

Continuo agradeciendo (sin ningún orden en particular y a riesgo de omitir uno que otro nombre a causa de mi torpeza) a todas aquellas personas que conocí en esta ciudad, que tanto grande e interesante que es puede ser muy cruel si no se tiene la compañía adecuada, la cual afortunadamente encontré. Le agradezco mucho a Los Panzones, por conocerme, aceptarme y mostrarme el maravilloso mundo de la música, que sólo me ha dado felicidad, gracias hermanos Torres, Chato y todos aquellos compañeros musicales con los que he podido compartir escenario y experiencias. Le agradezco a los miembros de mi grupo de investigación por estar siempre dispuestos a echar una mano y compartir sus conocimientos, además de siempre estar dispuestos a echarse unos tragos y una buena plática, a Alejandro, José, Chucho, Juan, Luis, Lalo, Isa, Daniel y Amauri. No por ser estar al final los menos importantes, les agradezco a mis compañeros con los que compartí la carrera, quienes me han ofrecido no sólo diversión y buenos momentos, si no también apoyo en los momentos difíciles y la oportunidad de mutuamente convertirnos en familia: al Momo, mi primer y más grande amigo desde que pisé la facultad, al Conde, que me ha mostrado la capacidad de las personas para cambiar, al Polanco, por siempre tener una buena actitud ante la vida y sobre todo las adversidades, al Sergio, ejemplo de humildad y camaradería, al Juan, que me ha mostrado

que *el juego* de la vida académica es más divertido en compañía, a la Jaz, quién día con día me muestra la genialidad, resiliencia y capacidad de crecer que puede tener una persona y a todos aquellxs compañerxs que en algún momento me han dejado compartir la experiencia de la educación superior. De igual manera, no menos importantes, les agradezco a muchas personas más que se han cruzado por mi vida en este proceso y me han enseñado bastante, por decir lo menos, algunas convirtiéndose en parte fundamental de mi vida, a Clau, Mar, Andrea, Ili, Moni, Silvia, Vale, Yara (gracias particulares por dejarme terminar este trabajo en tu casa) y todas aquellas que por alta de memoria, pericia y espacio no puedo mencionar de manera explícita. Muchas gracias a todas y todos.

P.S. Quiero dar una mención especial de agradecimiento a aquellos héroes anónimos que día con día ofrecen y gestionan los espacios en los que la comunidad académica se vuelve eso mismo, una comunidad, generando una verdadera cohesión social. Gracias a Café Caribe, Fonda El Rey, Los Murales, Café 76, Barragavia, La Metropolitana, etc.

Resumen/Abstract

El silicio es ampliamente utilizado en la industria moderna por sus propiedades electrónicas, siendo sus ejemplos de aplicaciones más notables la fotovoltaica y la microelectrónica. Sin embargo, las aplicaciones tecnológicas del silicio en la fotónica no han sido tan vastas, debido a problemas para excitarlo de manera óptima. Se ha mostrado que, cuando el silicio es confinado a la escala nanométrica (denominados puntos cuánticos), ocurre un aumento en su eficiencia de emisión, en particular de la fotoluminiscencia. Sin embargo, el aumento no es aún suficiente para satisfacer los criterios tecnológicos actuales. Se ha reportado que una alternativa para mejorar la eficiencia de la emisión de los puntos cuánticos es el acoplamiento con nanoestructuras de partículas metálicas, en particular con monocapas de nanopartículas de oro. En este trabajo de tesis de licenciatura se presenta un análisis teórico de un experimento en particular, en el cual se reporta el realce en la fotoluminiscencia de puntos cuánticos de silicio, embebidos en una matriz de Si_3N_4 y soportados en un sustrato de silicio cristalino, debido a la presencia de una monocapa de nanopartículas esféricas de oro depositadas al azar sobre un sustrato. El realce en la fotoluminiscencia varía conforme cambia el grosor de una capa de Si_3N_4 que separa a la monocapa de nanopartículas de oro de la región en donde se encuentran los puntos cuánticos de silicio. De manera concreta, en este trabajo se analiza tanto la distribución de campo eléctrico en la región con puntos cuánticos así como la reflectancia para un sistema multicapa (aire, sustrato, monocapa, Si_3N_4 y aire) por el método de matriz de transferencia, modelando a la monocapa como un medio efectivo utilizando el modelo dipolar. El modelo dipolar se basa en representar a las nanopartículas de oro como dipolos eléctricos puntuales inducidos, que interactúan con cada uno de los dipolos eléctricos inducidos en el sustrato (dipolos imagen), con lo cual se puede determinar una función dieléctrica efectiva anisótropa. Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis de licenciatura muestran que la presencia de la monocapa de nanopartículas de oro no es el factor determinante en el realce de la fotoluminiscencia, sino que es un efecto de resonancia tipo Fabry-Pèrot debido al espaciador entre la monocapa y la región de los puntos cuánticos. Sin embargo, la presencia de la monocapa sí genera una contribución a la fotoluminiscencia al reflejar la luz emitida por los propios puntos cuánticos, efecto que se puede modular al cambiar el tamaño de las NPs formando la monocapa.

Silicon is widely used in modern industry for its electronic properties, its most notable application examples being photovoltaics and microelectronics. However, technological applications of silicon in photonics have not been as vast, due to problems in exciting it optimally. It has been shown that when silicon is confined to the nanometer scale (referred to as quantum dots), there is an increase in their emission efficiency, in particular of photoluminescence. However, the increase is not yet enough to meet current technological criteria. It has been reported that an alternative to improve the emission efficiency of quantum dots is the coupling with metallic nanostructures, in particular with gold nanoparticles forming a monolayer. In this bachelor thesis, a theoretical analysis of a particular experiment is presented, in which the enhancement in the photoluminescence of silicon quantum dots, embedded in a Si_3N_4 matrix and supported on a crystalline silicon substrate, due to the presence of a monolayer of spherical gold nanoparticles randomly deposited on a substrate, is reported. The enhancement in photoluminescence varies as the thickness of a layer of Si_3N_4 separating the monolayer of gold nanoparticles from the region where the silicon quantum dots are found changes. Specifically, this work analyzes both the electric field distribution in the region with quantum dots as well as the reflectance for a multilayer system (air, substrate, monolayer, Si_3N_4 and air) by the

transfer matrix method, modeling the monolayer as an effective medium using the dipole model. The dipole model is based on representing the electromagnetic response of gold nanoparticles as punctual induced electric dipoles, interacting with the image electric dipoles induced within the substrate, with which an effective anisotropic dielectric function can be determined. The results obtained in this thesis show that the presence of the monolayer of gold nanoparticles is not the determining factor in the enhancement of photoluminescence, but rather it is a Fabry-Pèrot resonance effect due to the spacer between the monolayer and the region of quantum dots. However, the presence of the monolayer does generate a contribution to photoluminescence by reflecting the light emitted by the quantum dots themselves, an effect that can be tuned by changing the size of the NPs forming the monolayer.

*¿Qué es la vida? Un frenesí.
¿Qué es la vida? Una ilusión,
una sombra, una ficción,
y el mayor bien es pequeño:
que toda la vida es sueño,
y los sueños, sueños son.*

La vida es sueño

Calderón de la Barca

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	v
Introducción	1
1. Teoría	3
1.1. Método de matriz de transferencia	4
1.1.1. Polarización s	5
1.1.2. Polarización p	9
1.2. Modelo dipolar	12
1.2.1. Función dieléctrica efectiva de una monocapa de nanopartículas	13
1.2.1.1. Índice de refracción efectivo de una monocapa de nanopartículas	24
2. Antecedentes y motivación experimental	31
3. Resultados	35
3.1. Respuesta óptica de una monocapa de NPs aleatoriamente localizadas	35
3.1.1. Monocapa suspendida libre	37
3.1.2. Monocapa soportada	42
3.2. Respuesta óptica del sistema con puntos cuánticos	46
3.2.1. Efecto de la monocapa de NPs en la excitación de los puntos cuánticos . .	47
3.2.2. Reflexión del espectro de emisión de los puntos cuánticos por la monocapa	53
3.2.3. Efecto de monocapas con nanopartículas de mayor tamaño	54
Conclusiones	59
A. Índice de refracción y función dieléctrica de los materiales utilizados en los cálculos	61
A.1. Nitruro de Silicio (Si_3N_4)	61
A.2. Silicio (Si)	62
A.3. Oro (Au)	63

B. Corrección de tamaño para partículas esféricas

65

Introducción

Las propiedades físicas de los materiales dependen en general del tamaño del sistema. Por ejemplo, a escala nanométrica —de 1 a 100 nm—, la respuesta electromagnética (EM) de bulto de los metales es menos relevante que los efectos de superficie [1]. La *nanoplasmonica* estudia la respuesta EM a esta escala y el interés en su estudio se ha renovado debido a las posibles aplicaciones que presentan al diseñarse estructuras compuestas por elementos nanométricos, como las metasuperficies [2] que consisten en capas bidimensionales compuestas por elementos materiales a la nanoescala. Las metasuperficies han demostrado tener propiedades inusuales al interactuar con la radiación EM, de tal manera que han aflorado una gran cantidad de aplicaciones tecnológicas: generación de colores estructurados en transmisión [3], películas antirreflejantes de amplio espectro [4], sensado [5], antenas [6], holografía plana [7], espectroscopía [8], generadores de vórtices [9], entre otras.

El silicio ha sido utilizado extensivamente en la industria moderna por sus propiedades electrónicas, siendo sus ejemplos de aplicaciones más notables la fotovoltaica y la microelectrónica [10, 11]. Sin embargo, las aplicaciones del silicio en la fotónica no han sido tan abundantes debido a que es un semiconductor de banda indirecta, por lo que su eficiencia de emisión es baja [12]. Se ha mostrado que, cuando el silicio es confinado en regiones no mayores de 10 nm, ocurre un ligero alineamiento entre el mínimo de la banda de valencia y el máximo de la banda de conducción, generando un aumento en su eficiencia de emisión, de alrededor del 2 % en la fotoluminiscencia [13]. Sin embargo, dicho aumento no es suficiente para satisfacer los requerimientos tecnológicos actuales. Una alternativa para aumentar la eficiencia de la emisión de los puntos cuánticos es el acoplamiento con metasuperficies metálicas [14]. En el 2015 se publicó un artículo [15] en donde se muestra de manera experimental el realce en la fotoluminiscencia de puntos cuánticos de silicio mediante la presencia de una monocapa de partículas de oro aleatoriamente localizadas. En dicha publicación se muestra un aumento en la fotoluminiscencia integrada de los puntos cuánticos de hasta el 105 %, siendo el aumento sensible a la distancia de separación entre la monocapa y los puntos cuánticos.

En este trabajo de tesis de licenciatura se presenta un análisis teórico del experimento reportado en 2015 [15], en el cual se muestra el realce en la fotoluminiscencia de puntos cuánticos de silicio, embebidos en Si_3N_4 y soportados en un sustrato de silicio cristalino, debido a la presencia de una monocapa de nanopartículas esféricas de oro depositadas al azar sobre un sustrato. El realce en la fotoluminiscencia varía conforme cambia el grosor de una capa de Si_3N_4 que separa a la monocapa de nanopartículas de oro de los puntos cuánticos de silicio. De manera concreta, se analizan tanto la distribución de campo eléctrico en la región con puntos cuánticos como la

reflectancia para un sistema multicapa (aire, sustrato, monocapa, Si_3N_4 y aire) por el método de matriz de transferencia [16], modelando a la monocapa como un medio efectivo utilizando el modelo dipolar [17]. El modelo dipolar se basa en representar a las nanopartículas de oro junto a sus imágenes inducidas en el sustrato como dipolos eléctricos puntuales, con lo cual se puede determinar una función dieléctrica efectiva anisótropa. Los resultados obtenidos en este trabajo de tesis de licenciatura muestran que la presencia de la monocapa de nanopartículas de oro no es el factor determinante en el realce de la fotoluminiscencia, sino que es un efecto de resonancia tipo Fabry-Pèrot debido al espaciador entre la monocapa y la región de los puntos cuánticos. Sin embargo, se muestra que la presencia de la monocapa sí genera una contribución a la fotoluminiscencia al reflejar la luz emitida por los propios puntos cuánticos, efecto que se puede volver más eficiente al aumentar el tamaño de las NPs.

El sistema que se estudia teóricamente en esta tesis de licenciatura se basa en un trabajo experimental previo [15], en el cual se mide el cambio en la fotoluminiscencia de un conjunto de puntos cuánticos de silicio al interactuar con una monocapa de nanopartículas de oro. Dicho sistema experimental consiste en un conjunto de puntos cuánticos (QDs) de silicio, embebidos en una matriz de nitruro de silicio (Si_3N_4), separados por medio de un espaciador de Si_3N_4 (sin QDs) de una monocapa de nanopartículas esféricas de oro (AuNPs) depositadas al azar sobre un sustrato de silicio cristalino (ver Fig. 1.1). Al iluminar el sistema con un haz láser continuo de longitud de onda $\lambda_0 = 325 \text{ nm}$, incidiendo a un ángulo de 45° (respecto a la dirección de estratificación del sistema), los QDs generan fotoluminiscencia (PL) en un intervalo entre 350 nm y 800 nm, cuya intensidad se ve influenciada por la presencia de la monocapa de AuNPs. Al variar la distancia entre la monocapa de AuNPs y los QDs (dada por el grosor del espaciador de Si_3N_4), experimentalmente se observa que la fotoluminiscencia alcanza un máximo para un grosor de 10 nm [15].

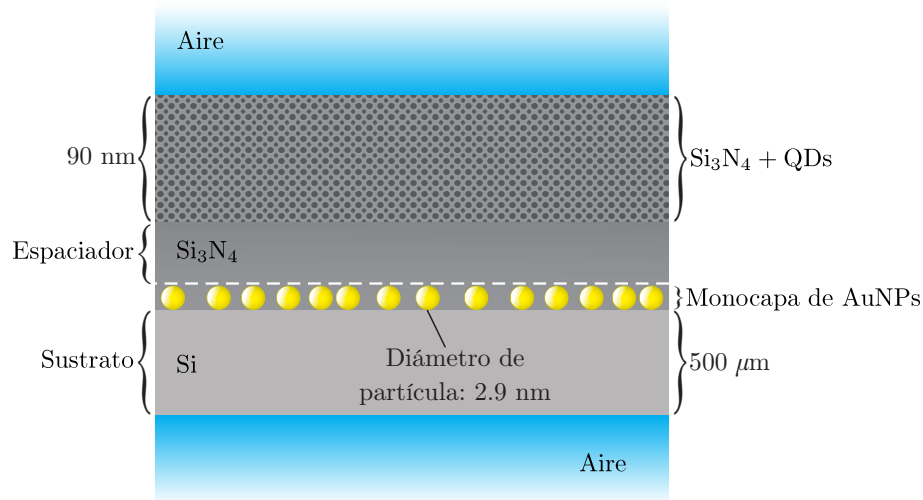


Fig. 1.1: Sistema multicapa formado por una capa de 90 nm de grosor de puntos cuánticos de silicio embebidos en una matriz de nitruro de silicio, seguido de una segunda capa de nitruro de silicio (sin puntos cuánticos, fungiendo como un espaciador) de grosor variable, sobre una monocapa de nanopartículas de oro con diámetro de 2.9 nm, localizadas al azar, soportadas por un sustrato de silicio cristalino de 500 μm de grosor. Todo el sistema se considera embebido en aire.

Desde el punto de vista teórico, se modela al sistema como un conjunto de capas estratificadas cuya respuesta óptica se puede calcular mediante el método de matriz de transferencia [16]. Este método requiere caracterizar cada capa de material con un índice de refracción. Para el índice de refracción del Si_3N_4 (tanto en presencia de QDs como en ausencia, ya que éstos no modifican el índice de refracción de la matriz de Si_3N_4) se utilizan los datos reportados por Philipp [18] (ver Fig. A.1 en el apéndice A), mientras que para el Si se obtuvo de datos experimentales reportados por Aspnes y Studna [19] (ver Fig. A.2 en el apéndice A). En el caso de la monocapa de AuNPs, ésta se representará como un medio efectivo debido a que las NPs (de diámetro promedio de 2.9 nm) son muy pequeñas respecto a la longitud de onda del láser con el que se ilumina ($\lambda_0 = 325$ nm), por lo que se puede despreciar el esparcimiento. Para calcular el índice de refracción efectivo de la monocapa de NPs es necesario considerar la función dieléctrica del oro, la cual se obtiene de los datos de Johnson y Christy [20] (ver Fig. A.3 en el apéndice A) y, debido a las dimensiones de las NPs, es necesario realizar una corrección por tamaño (ver apéndice B). En la literatura es común encontrar el modelo de Maxwell Garnett (MGM) para caracterizar la respuesta óptica de medios efectivos en dos dimensiones (2D) [21]. Sin embargo, el MGM fue desarrollado para sistemas en tres dimensiones (3D), por lo que su uso en sistemas 2D es cuestionable [22]. Un modelo adecuado para sistemas 2D siguiendo ideas similares a las del MGM, es el llamado modelo dipolar (DM) [17], el cual caracteriza a una monocapa de nanopartículas desordenadas con una función dieléctrica efectiva anisótropa a partir de considerar a las NPs como dipolos eléctricos inducidos. En las secciones 1.1 y 1.2 se presentarán el método de matriz de transferencia y el modelo dipolar, respectivamente.

1.1. Método de matriz de transferencia

El método de matriz de transferencia [16] permite calcular los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión de un sistema multicapa al ser iluminado con una onda electromagnética (EM) plana monocromática, a través de los elementos de la llamada *matriz de transferencia* o *matriz característica*, la cual contiene información de la propagación de la onda EM a través de las $N-1$ interfaces del sistema de N medios (ver Fig. 1.2).

A partir de los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión, es posible calcular la reflectancia, la transmitancia y la distribución de los campos EMs en todo punto del sistema, tanto para polarización s como para polarización p ¹, para lo cual es conveniente considerar que la respuesta óptica del sistema completo se puede escribir como

$$n(z) = \begin{cases} n_1 & z_1 > z \\ \vdots & \\ n_l & z_{l-1} < z < z_l, \\ \vdots & \\ n_N & z_{N-1} < z \end{cases} \quad (1.1)$$

¹La notación s y p nace a partir de los vocablos en alemán *Senkrecht* y *Parallel* que significan perpendicular y paralelo, respectivamente.

donde n_l es el índice de refracción del l -ésimo medio, como se muestra en la Fig. 1.2.

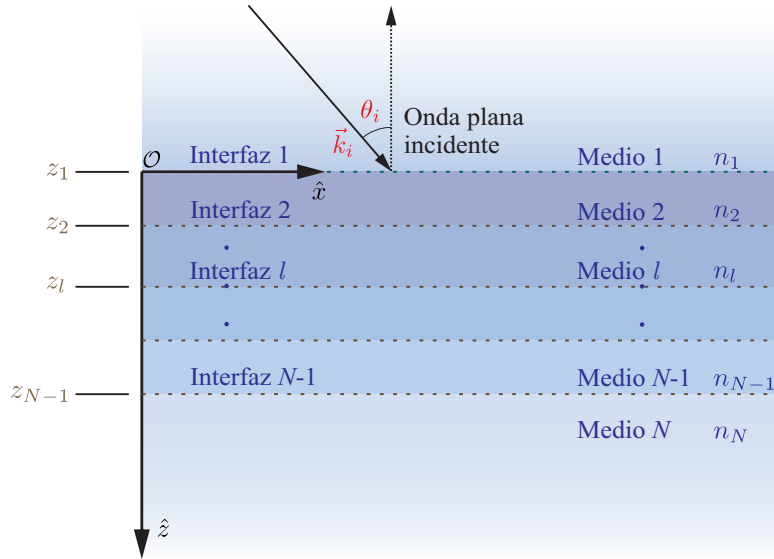


Fig. 1.2: Esquema de la incidencia de una onda EM plana monocromática, representada por el vector de onda \vec{k}_i , sobre un sistema multicapa de N medios.

A continuación se desarrollará el cálculo tanto de los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión, como de la matriz de transferencia para ambas polarizaciones, siguiendo la metodología descrita en el libro de Yeh [16].

1.1.1. Polarización s

Considerando un sistema multicapa de N medios sobre el cual incide una onda EM plana con polarización s , como se muestra en la Fig. 1.3, el campo eléctrico asociado a la onda incidente se puede escribir como

$$\vec{E} = E_y \hat{y} = E(z) e^{i(k_x x - \omega t)} \hat{y}, \quad (1.2)$$

con ω la frecuencia de la onda EM incidente y k_x la componente en la dirección x (paralela a las interfaces) del vector de onda. La amplitud $E(z)$ está dada por

$$E(z) = \begin{cases} A_1 e^{ik_{1z}(z-z_1)} + B_1 e^{-ik_{1z}(z-z_1)} & z_1 > z \\ \vdots & \\ A_l e^{ik_{lz}(z-z_{l-1})} + B_l e^{-ik_{lz}(z-z_{l-1})} & z_{l-1} < z < z_l, \\ \vdots & \\ A_N e^{ik_{Nz}(z-z_{N-1})} + B_N e^{-ik_{Nz}(z-z_{N-1})} & z_{N-1} < z \end{cases} \quad (1.3)$$

donde k_{lz} es la proyección del vector de onda en la dirección z al propagarse en el l -ésimo medio. A_l y B_l son los coeficientes asociados para representar al campo eléctrico en el l -ésimo medio como una superposición de ondas que se propagan en las direcciones z y $-z$ ², respectivamente.

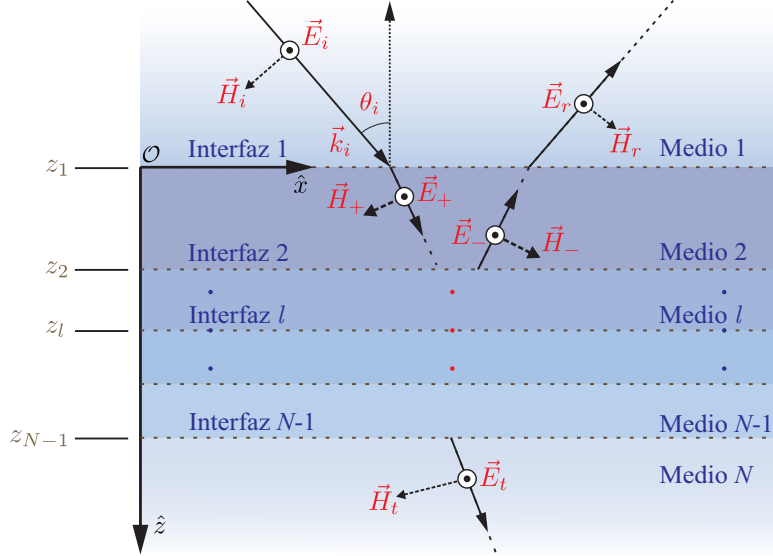


Fig. 1.3: Esquema de la propagación de una onda EM con polarización s incidiendo sobre un sistema multicapa de N medios. Los subíndices i, r, t refieren a los campos EMs de la onda incidente, reflejada y transmitida por el sistema, respectivamente, mientras que los subíndices $+$ y $-$ representan a los campos EMs totales asociados a ondas que se propagan en la dirección z y $-z$, respectivamente.

El campo \vec{H} de la onda EM se puede calcular mediante la ley de Faraday-Lenz

$$-\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \nabla \times \vec{E}. \quad (1.4)$$

Considerando que los campos EMs corresponden a los de una onda EM plana, y con base en la relación constitutiva $\vec{B} = \mu \vec{H}$, la Ec. (1.4) se escribe como

$$\vec{H} = \frac{1}{i\omega\mu} \nabla \times \vec{E}, \quad (1.5)$$

donde μ es la permeabilidad magnética del medio en donde se propaga la onda EM.

Sustituyendo la Ec. (1.2) en la Ec. (1.5) se obtiene

$$\vec{H} = \frac{1}{i\omega\mu} \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ 0 & E_y & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{i\omega\mu} \left(-\frac{\partial E_y}{\partial z} \hat{x} + \frac{\partial E_y}{\partial x} \hat{z} \right) = H_x \hat{x} + H_z \hat{z}. \quad (1.6)$$

²Puesto que en el N -ésimo medio las ondas EMs sólo se propagan en la dirección \hat{z} , como se muestra en la Fig. 1.3, entonces el coeficiente B_N debe ser igual a cero. Sin embargo se incluye en la descripción del sistema por generalidad. Lo anterior se discutirá con detalle al final de la sección.

Explícitamente, las componentes del campo \vec{H} están dadas por

$$H_x = \frac{-1}{i\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial z} = \frac{-1}{i\omega\mu} \frac{\partial E(z)}{\partial z} e^{i(k_x x - \omega t)}, \quad (1.7)$$

$$H_z = \frac{1}{i\omega\mu} \frac{\partial E_y}{\partial x} = \frac{k_x}{\omega\mu} E(z) e^{i(k_x x - \omega t)}. \quad (1.8)$$

A partir de la Ec. (1.7), la componente H_x se puede escribir como

$$H_x = H(z) e^{i(k_x x - \omega t)}, \quad (1.9)$$

donde, con base en la Ec. (1.3), $H(z)$ está dada (considerando que todos los medios son no magnéticos) por

$$H(z) = \frac{-1}{i\omega\mu_0} \frac{\partial E(z)}{\partial z} = \begin{cases} \frac{k_{1z}}{\omega\mu_0} (-A_1 e^{ik_{1z}(z-z_1)} + B_1 e^{-ik_{1z}(z-z_1)}) & z_1 > z \\ \vdots \\ \frac{k_{lz}}{\omega\mu_0} (-A_l e^{ik_{lz}(z-z_{l-1})} + B_l e^{-ik_{lz}(z-z_{l-1})}) & z_{l-1} < z < z_l \\ \vdots \\ \frac{k_{Nz}}{\omega\mu_0} (-A_N e^{ik_{Nz}(z-z_{N-1})} + B_N e^{-ik_{Nz}(z-z_{N-1})}) & z_{N-1} < z \end{cases} \quad (1.10)$$

Al propagarse la onda EM a través del sistema se debe cumplir que las componentes de los campos EMs paralelas a las interfaces sean continuas³, las cuales corresponden a las direcciones x y y (ver Fig. 1.3). Aplicando la condición de contorno a las Ecs. (1.3) y (1.10), las cuales son la parte dependiente de z de los campos EMs, se obtiene para la primera interfaz que

$$A_1 + B_1 = A_2 + B_2, \quad (1.11)$$

$$k_{1z}(A_1 - B_1) = k_{2z}(A_2 - B_2). \quad (1.12)$$

Puesto que $k_{lz} = k_0 n_l \cos \theta_l$, con k_0 el número de onda asociado al medio 1 (ver Fig. 1.3) y θ_l el ángulo entre el eje z y la dirección de propagación de las ondas EMs en el l -ésimo medio, entonces las Ecs. (1.11) y (1.12) se pueden expresar de forma matricial como

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_1 \cos \theta_1 & -n_1 \cos \theta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_2 \cos \theta_2 & -n_2 \cos \theta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}. \quad (1.13)$$

Las condiciones de contorno de la componente paralela de los campos EMs a las interfaces subsiguientes requieren que

$$A_l e^{i\phi_l} + B_l e^{-i\phi_l} = A_{l+1} + B_{l+1} \quad (1.14)$$

$$k_{lz}(A_l e^{i\phi_l} - B_l e^{-i\phi_l}) = k_{l+1z}(A_{l+1} - B_{l+1}), \quad (1.15)$$

³Las componentes del campo \vec{H} paralelas a las interfaces son continuas, ya que se considera que no existen corrientes externas en ninguna interfaz.

con $\phi_l = k_{lz}(z_l - z_{l-1})$, por lo que las Ecs. (1.14) y (1.15) se pueden escribir como

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_l \cos \theta_l & -n_l \cos \theta_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\phi_l} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_l} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_{l+1} \cos \theta_{l+1} & -n_{l+1} \cos \theta_{l+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_{l+1} \\ B_{l+1} \end{pmatrix}. \quad (1.16)$$

Definiendo las matrices

$$D_l = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ n_l \cos \theta_l & -n_l \cos \theta_l \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad P_l = \begin{pmatrix} e^{i\phi_l} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_l} \end{pmatrix}, \quad (1.17)$$

las Ecs. (1.13) y (1.16) se reescriben, respectivamente, como

$$D_1 \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = D_2 \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = D_1^{-1} D_2 \begin{pmatrix} A_2 \\ B_2 \end{pmatrix}, \quad (1.18)$$

$$D_l P_l \begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix} = D_{l+1} \begin{pmatrix} A_{l+1} \\ B_{l+1} \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad \begin{pmatrix} A_l \\ B_l \end{pmatrix} = P_l^{-1} D_l^{-1} D_{l+1} \begin{pmatrix} A_{l+1} \\ B_{l+1} \end{pmatrix}, \quad (1.19)$$

por lo tanto, utilizando las Ecs. (1.18) y (1.19), es posible relacionar los campos EMs en la primera y la última interfaz, a través de la expresión

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = (D_1^{-1} D_2)(P_2^{-1} D_2^{-1} D_3) \cdots D_l (P_l^{-1} D_l^{-1} D_{l+1}) \cdots D_{N-1} (P_{N-1}^{-1} D_{N-1}^{-1} D_N) \begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix}. \quad (1.20)$$

Modificando la asociación de los elementos en la Ec. (1.20) se obtiene

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} &= D_1^{-1} (D_2 P_2^{-1} D_2^{-1}) D_3 \cdots (D_l P_l^{-1} D_l^{-1}) D_{l+1} \cdots (D_{N-1} P_{N-1}^{-1} D_{N-1}^{-1}) D_N \begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} \\ &= D_1^{-1} \left[\prod_{l=2}^{N-1} D_l P_l^{-1} D_l^{-1} \right] D_N \begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_N \\ B_N \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.21)$$

donde D_l^{-1} denota la inversa de la matriz D_l , así como P_l^{-1} denota la inversa de P_l , y M es la llamada *matriz de transferencia* o *matriz característica* [16]. Asociando a los coeficientes A_1 , B_1 y A_N con la intensidad del campo eléctrico incidente, reflejado y transmitido, respectivamente, y asumiendo que $B_N = 0$ (esto debido a que en el medio N no puede haber ninguna onda que se propague en la dirección $-\hat{z}$), entonces el coeficiente de amplitud de reflexión del sistema está dado por

$$r_s = \frac{B_1}{A_1} = \frac{M_{21}}{M_{11}}. \quad (1.22)$$

Análogamente, el coeficiente de amplitud de transmisión del sistema está dado por

$$t_s = \frac{A_N}{A_1} = \frac{1}{M_{11}}. \quad (1.23)$$

1.1.2. Polarización p

Dada una onda EM que incide sobre un sistema multicapa de N medios, con polarización p (ver Fig. 1.4), entonces su campo \vec{H} se puede escribir como

$$\vec{H} = H_y \hat{y} = H(z) e^{i(k_x x - \omega t)} \hat{y}, \quad (1.24)$$

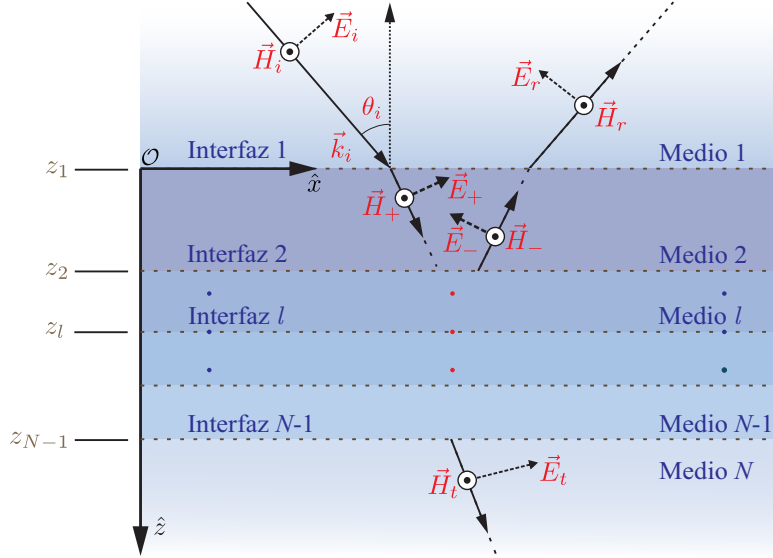


Fig. 1.4: Esquema de la propagación de una onda EM con polarización p incidiendo sobre un sistema multicapa de N medios. Los subíndices i, r, t refieren a los campos EMs de la onda incidente, reflejada y transmitida por el sistema, respectivamente, mientras que los subíndices $+$ y $-$ representan a los campos EMs totales asociados a ondas que se propagan en la dirección z y $-z$, respectivamente.

donde $H(z)$ está dada por

$$H(z) = \begin{cases} A'_1 e^{ik_{1z}(z-z_1)} + B'_1 e^{-ik_{1z}(z-z_1)} & z_1 > z \\ \vdots & \\ A'_l e^{ik_{lz}(z-z_{l-1})} + B'_l e^{-ik_{lz}(z-z_{l-1})} & z_{l-1} < z < z_l \\ \vdots & \\ A'_N e^{ik_{Nz}(z-z_{N-1})} + B'_N e^{-ik_{Nz}(z-z_{N-1})} & z_{N-1} < z \end{cases} \quad (1.25)$$

El campo eléctrico de la onda EM se puede calcular mediante la ley de Ampère-Maxwell

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}_{\text{ext}} = \nabla \times \vec{H}. \quad (1.26)$$

Considerando que los campos EMs corresponden a los de una onda plana, que no hay presencia

de corrientes externas y con base a la relación constitutiva $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$, la Ec. (1.26) se escribe como

$$\vec{E} = \frac{-1}{i\omega\epsilon} \nabla \times \vec{H}, \quad (1.27)$$

donde ϵ es la permitividad eléctrica o función dieléctrica del medio en donde se propaga la onda EM. Sustituyendo la Ec. (1.24) en la Ec. (1.27) se obtiene

$$\vec{E} = \frac{-1}{i\omega\epsilon} \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ 0 & H_y & 0 \end{vmatrix} = \frac{1}{i\omega\epsilon} \left(\frac{\partial H_y}{\partial z} \hat{x} - \frac{\partial H_y}{\partial x} \hat{z} \right) = E_x \hat{x} + E_z \hat{z}. \quad (1.28)$$

Explícitamente, las componentes del campo eléctrico están dadas por

$$E_x = \frac{1}{i\omega\epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial z} = \frac{1}{i\omega\epsilon} \frac{\partial H(z)}{\partial z} e^{i(k_x x - \omega t)}, \quad (1.29)$$

$$E_z = \frac{-1}{i\omega\epsilon} \frac{\partial H_y}{\partial x} = \frac{-k_x}{\omega\epsilon} H(z) e^{i(k_x x - \omega t)}. \quad (1.30)$$

A partir de la Ec. (1.29) la componente E_x se puede escribir como

$$E_x = E(z) e^{i(k_x x - \omega t)}, \quad (1.31)$$

donde, con base en la Ec. (1.25), $E(z)$ está dada por

$$E(z) = \frac{1}{i\omega\epsilon} \frac{\partial H(z)}{\partial z} = \begin{cases} \frac{k_{1z}}{\omega\epsilon_1} (A'_1 e^{ik_{1z}(z-z_1)} - B'_1 e^{-ik_{1z}(z-z_1)}) & z < z_1 \\ \vdots \\ \frac{k_{lz}}{\omega\epsilon_l} (A'_l e^{ik_{lz}(z-z_{l-1})} - B'_l e^{-ik_{lz}(z-z_{l-1})}) & z_{l-1} < z < z_l, \\ \vdots \\ \frac{k_{Nz}}{\omega\epsilon_N} (A'_N e^{ik_{Nz}(z-z_{N-1})} - B'_N e^{-ik_{Nz}(z-z_{N-1})}) & z_{N-1} < z \end{cases} \quad (1.32)$$

con ϵ_l la función dieléctrica del l -ésimo medio. Imponiendo la continuidad de las componentes de los campos EMs paralelas a la primera interfaz, se obtiene que

$$A'_1 + B'_1 = A'_2 + B'_2, \quad (1.33)$$

$$\epsilon_2 k_{1z} (A'_1 - B'_1) = \epsilon_1 k_{2z} (A'_2 - B'_2). \quad (1.34)$$

Puesto que $k_{lz} = k_0 n_l \cos \theta_l$ y $\epsilon_l = n_l^2 / (c^2 \mu_0)$ (suponiendo que todos los medios son no magnéticos), con c la velocidad de la luz, entonces las Ecs. (1.33) y (1.34) se pueden expresar de forma matricial como

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \cos \theta_1 / n_1 & -\cos \theta_1 / n_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_1 \\ B'_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \cos \theta_2 / n_2 & -\cos \theta_2 / n_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix}. \quad (1.35)$$

Para las siguientes interfaces, la condición de continuidad de las componentes de los campos EMs

paralelas requiere que

$$A'_l e^{i\phi_l} + B'_l e^{-i\phi_l} = A'_{l+1} + B'_{l+1} \quad (1.36)$$

$$n_{l+1}^2 k_{lz} (A'_l e^{i\phi_l} - B'_l e^{-i\phi_l}) = n_l^2 k_{l+1z} (A'_{l+1} + B'_{l+1}), \quad (1.37)$$

con $\phi_l = k_{lz}(z_l - z_{l-1})$, por lo que las Ecs. (1.36) y (1.37) se pueden escribir como

$$\begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \cos \theta_l/n_l & -\cos \theta_l/n_l \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i\phi_l} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_l} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_l \\ B'_l \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \cos \theta_{l+1}/n_{l+1} & -\cos \theta_{l+1}/n_{l+1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_{l+1} \\ B'_{l+1} \end{pmatrix}. \quad (1.38)$$

Definiendo las matrices

$$D'_l = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \cos \theta_l/n_l & -\cos \theta_l/n_l \end{pmatrix} \quad \text{y} \quad P'_l = \begin{pmatrix} e^{i\phi_l} & 0 \\ 0 & e^{-i\phi_l} \end{pmatrix}, \quad (1.39)$$

las Ecs. (1.35) y (1.38) se reescriben, respectivamente, como

$$D'_1 \begin{pmatrix} A'_1 \\ B'_1 \end{pmatrix} = D'_2 \begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} A'_1 \\ B'_1 \end{pmatrix} = D'^{-1}_1 D'_2 \begin{pmatrix} A'_2 \\ B'_2 \end{pmatrix}, \quad (1.40)$$

$$D'_l P'_l \begin{pmatrix} A'_l \\ B'_l \end{pmatrix} = D'_{l+1} \begin{pmatrix} A'_{l+1} \\ B'_{l+1} \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{pmatrix} A'_l \\ B'_l \end{pmatrix} = P'^{-1}_l D'^{-1}_l D'_{l+1} \begin{pmatrix} A'_{l+1} \\ B'_{l+1} \end{pmatrix}, \quad (1.41)$$

por lo tanto, utilizando las Ecs. (1.40) y (1.41), es posible relacionar los campos EMs en la primera y la última interfaz a través de la expresión

$$\begin{pmatrix} A'_1 \\ B'_1 \end{pmatrix} = (D'^{-1}_1 D'_2)(P'^{-1}_2 D'^{-1}_2 D'_3) \cdots D'_l (P'^{-1}_l D'^{-1}_l D'_{l+1}) \cdots D'_{N-1} (P'^{-1}_{N-1} D'^{-1}_{N-1} D'_N) \begin{pmatrix} A'_N \\ B'_N \end{pmatrix}. \quad (1.42)$$

Modificando la asociación de los elementos en la Ec. (1.42) se obtiene

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} A'_1 \\ B'_1 \end{pmatrix} &= D'^{-1}_1 (D'_2 P'^{-1}_2 D'^{-1}_2) D'_3 \cdots (D'_l P'^{-1}_l D'^{-1}_l) D'_{l+1} \cdots (D'_{N-1} P'^{-1}_{N-1} D'^{-1}_{N-1}) D'_N \begin{pmatrix} A'_N \\ B'_N \end{pmatrix} \\ &= D'^{-1}_1 \left[\prod_{l=2}^{N-1} D'_l P'^{-1}_l D'^{-1}_l \right] D'_N \begin{pmatrix} A'_N \\ B'_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} M'_{11} & M'_{12} \\ M'_{21} & M'_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} A'_N \\ B'_N \end{pmatrix} = M' \begin{pmatrix} A'_N \\ B'_N \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (1.43)$$

Asociando a los coeficientes A'_1 , B'_1 y A'_N con la intensidad del campo \vec{H} incidente, reflejado y transmitido, respectivamente, y asumiendo que $B'_N = 0$ (esto debido a que en el medio N no puede haber ninguna onda que se propague en la dirección $-\hat{z}$), entonces el coeficiente de amplitud de reflexión del sistema está dado por

$$r_p = \frac{B'_1}{A'_1} = \frac{M'_{21}}{M'_{11}}. \quad (1.44)$$

Análogamente el coeficiente de amplitud de transmisión del sistema está dado por

$$t_p = \frac{A'_N}{A'_1} = \frac{1}{M'_{11}}. \quad (1.45)$$

A través de los desarrollos realizados en esta sección, cabe destacar la similitud tanto en el procedimiento como en el resultado al calcular los coeficientes de amplitud de reflexión y transmisión para ambas polarizaciones, ya que en ambos casos se busca representar a las ondas EMs que se propagan en el espacio como una combinación lineal de ondas planas que se propagan en ambos sentidos de la dirección de estratificación del sistema (lo que corresponde a z y $-z$ en el desarrollado previo). Esto a su vez lleva a que la forma funcional de dichos coeficientes sea prácticamente la misma al expresarla en términos de los elementos de la matriz de transferencia correspondiente. La diferencia en la forma funcional con que se representan, por ejemplo r_s y r_p , es la forma en la que están definidas las llamadas matrices dinámicas [16] D_i y D'_i [ver Ecs. (1.17) y (1.39)], las cuales representan el cambio en la magnitud de los campos EMs al propagarse a través de una interfaz.

1.2. Modelo dipolar

El modelo dipolar (DM por sus siglas en inglés) es una teoría de medio efectivo que caracteriza la respuesta óptica de una monocapa de nanopartículas aleatoriamente localizadas sobre un sustrato, por medio de una función dieléctrica efectiva anisótropa [17]. El DM se construye a partir de considerar que cada NP se comporta como un dipolo eléctrico inducido por una onda EM plana que incide sobre el sistema, y dado que la monocapa de NPs es un sistema 2D, entonces la función dieléctrica efectiva de la monocapa, $\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\text{ef}}$, se puede escribir como

$$\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}_{\text{ef}}(\lambda) = \begin{bmatrix} \epsilon_{\parallel}(\lambda) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel}(\lambda) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp}(\lambda) \end{bmatrix}, \quad (1.46)$$

donde los subíndices \parallel y \perp indican la dirección respecto al plano en el cual se encuentran localizadas las NPs (ver Fig. 1.5).

La anisotropía mostrada en la Ec. (1.46) se debe a que los electrones en la monocapa, de manera efectiva, tienen una movilidad limitada respecto a la dirección perpendicular al plano que describe la monocapa, mientras que en cualquier dirección paralela al plano de la monocapa los electrones no tienen limitaciones en su movilidad.

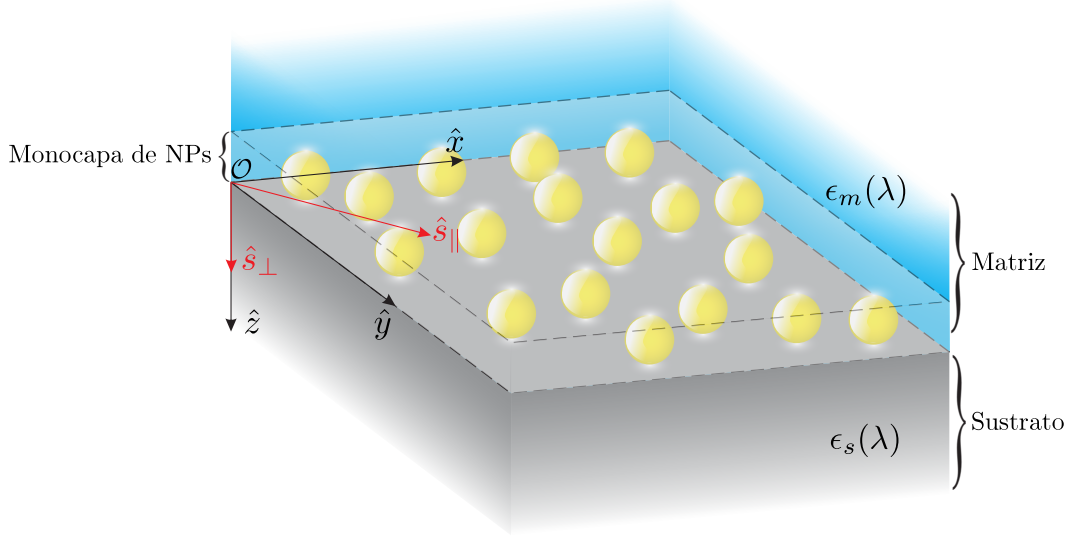


Fig. 1.5: Esquema de una monocapa de NPs esféricas aleatoriamente localizadas, soportadas sobre un sustrato con función dieléctrica $\epsilon_s(\lambda)$ y embebidas en un medio caracterizado por $\epsilon_m(\lambda)$, denominado matriz. La dirección \hat{s}_\perp representa una de las direcciones de anisotropía de la función dieléctrica efectiva de la monocapa, que es perpendicular al plano que contiene a las NPs, y que para fines de los cálculos corresponde con la dirección z . La dirección \hat{s}_\parallel representa la otra dirección de anisotropía de la función dieléctrica, paralela al plano de las NPs, es decir el plano XY .

1.2.1. Función dieléctrica efectiva de una monocapa de nanopartículas

El sistema a considerar está compuesto por una monocapa de NPs esféricas idénticas, de radio a y localizadas aleatoriamente, soportadas sobre un sustrato caracterizado por una función dieléctrica $\epsilon_s(\lambda)$ y embebidas en un matriz caracterizada por una función dieléctrica $\epsilon_m(\lambda)$, sobre las cuales incide una onda EM monocromática con longitud de onda λ (ver Fig. 1.6). Si el radio de las NPs cumple con la condición de que $a \ll \lambda$, entonces la monocapa de NPs se puede considerar como un sistema de dipolos eléctricos inducidos, caracterizada por una función dieléctrica efectiva⁴ como la que describe la Ec. (1.46).

Suponiendo que la respuesta de las NPs al interactuar con un campo eléctrico promedio \vec{E} es lineal, la polarización \vec{P} o el momento dipolar promedio por unidad de volumen de la monocapa está dada por

$$\vec{P} = \epsilon_m \overset{\leftrightarrow}{\chi}_e^{\text{ef}} \cdot \vec{E}, \quad (1.47)$$

donde $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_e^{\text{ef}}$ es la susceptibilidad eléctrica efectiva de la monocapa —en la Ec. (1.47) aparece ϵ_m debido a que que las NPs se encuentran inmersas en ese medio (ver Fig. 1.6)—.

⁴Se asume que la permeabilidad magnética efectiva de la monocapa es igual a la del vacío.

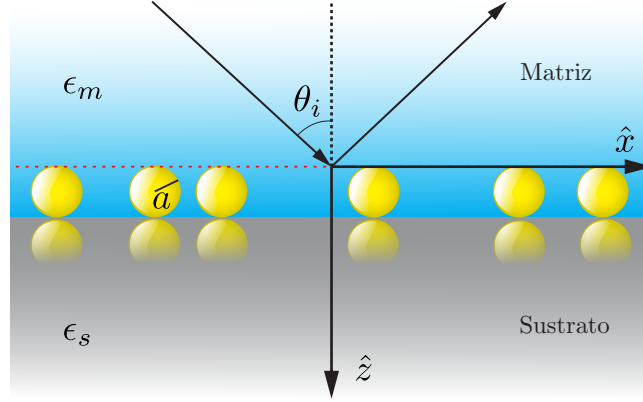


Fig. 1.6: Esquema de una monocapa de nanopartículas esféricas aleatoriamente localizadas, soportadas sobre un sustrato con función dieléctrica ϵ_s y embebidas en un medio caracterizado por ϵ_m , denominado matriz.

Entonces, la función dieléctrica efectiva de la monocapa de NPs está dada por [17]

$$\overleftrightarrow{\epsilon}^{\text{ef}} = \epsilon_m \left(\mathbb{I} + \overleftrightarrow{\chi}_e^{\text{ef}} \right), \quad (1.48)$$

donde \mathbb{I} es la matriz identidad. Despejando $\overleftrightarrow{\chi}_e^{\text{ef}}$ de la Ec. (1.48) y sustituyéndola en la Ec. (1.47), es posible calcular la función dieléctrica efectiva de la monocapa de NPs en función del campo eléctrico promedio \vec{E} y la polarización \vec{P} .

Para calcular el campo eléctrico promedio en la monocapa se considera que el camino óptico que recorre la luz al incidir en una NP es muy pequeño en comparación a la longitud de onda de la onda EM incidente, es decir $2a \cos \theta_i \ll \lambda$, donde θ_i es el ángulo de incidencia de la onda EM. Bajo esta aproximación, tomando en cuenta la continuidad de la componente del campo eléctrico paralela a la interfaz, es posible asumir que la componente paralela del campo eléctrico promedio en la monocapa, \vec{E}_{\parallel} , es aproximadamente igual a la componente paralela del campo eléctrico externo (en la matriz), $\vec{E}_{\parallel}^{\text{ext}}$, evaluado en la interfaz entre la matriz y la monocapa de NPs (ver Fig. 1.6), es decir

$$\vec{E}_{\parallel} = \vec{E}_{\parallel}^{\text{ext}}, \quad (1.49)$$

en donde el superíndice “ext” se refiere a la suma del campo eléctrico incidente más el campo eléctrico reflejado. Considerando la continuidad de la componente perpendicular del vector de desplazamiento eléctrico, para la interfaz entre la matriz y la monocapa de NPs, se cumple que

$$D_{\perp} = D_{\perp}^{\text{ext}} \Rightarrow \epsilon_{\perp}^{\text{ef}} E_{\perp} = \epsilon_m E_{\perp}^{\text{ext}}. \quad (1.50)$$

Sustituyendo $\overset{\leftrightarrow}{\chi}_e^{\text{ef}}$ de la Ec. (1.48) en la Ec. (1.47) se obtiene que

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \left(\overset{\leftrightarrow}{\epsilon}^{\text{ef}} - \epsilon_m \mathbb{I} \right) \cdot \vec{E} \\ &= \begin{pmatrix} \epsilon_{\parallel} - \epsilon_m & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\parallel} - \epsilon_m & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} - \epsilon_m \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix}.\end{aligned}\quad (1.51)$$

La Ec. (1.51) se puede expresar en términos de las direcciones paralela y perpendicular al plano que contiene a las NPs, respectivamente, como

$$\vec{P}_{\parallel} = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_m) \vec{E}_{\parallel}, \quad (1.52a)$$

$$P_{\perp} = (\epsilon_{\perp} - \epsilon_m) E_{\perp}. \quad (1.52b)$$

Sustituyendo las componentes perpendicular y paralela del campo eléctrico promedio, Ecs. (1.49) y (1.50), respectivamente, en las Ecs. (1.52) se obtiene el momento dipolar promedio por unidad de volumen en función del campo eléctrico externo, la función dieléctrica de la matriz y la función dieléctrica efectiva de la monocapa, es decir,

$$\vec{P}_{\parallel} = (\epsilon_{\parallel} - \epsilon_m) \vec{E}_{\parallel}^{\text{ext}} = \left(\frac{\epsilon_{\parallel}^{\text{ef}}}{\epsilon_m} - 1 \right) \epsilon_m \vec{E}_{\parallel}^{\text{ext}}, \quad (1.53a)$$

$$P_{\perp} = (\epsilon_{\perp} - \epsilon_m) \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{\perp}} E_{\perp}^{\text{ext}} = \left(1 - \frac{\epsilon_m}{\epsilon_{\perp}^{\text{ef}}} \right) \epsilon_m E_{\perp}^{\text{ext}}. \quad (1.53b)$$

Dado que se asume que el sistema se encuentra en un régimen cuasiestático⁵, es posible considerar al sistema de la monocapa de NPs como una colección de $N \gg 1$ dipolos eléctricos inducidos \vec{p}_i , localizados en posiciones aleatorias \vec{R}_i , correspondiente al centro de la i -ésima NP (ver Fig. 1.7). El momento dipolar inducido \vec{p}_i se asume proporcional al campo eléctrico local, es decir, a la suma del campo eléctrico externo \vec{E}^{ext} y el campo resultante de la interacción del momento dipolar de la i -ésima NP con los demás dipolos inducidos en el resto de las NPs, considerando además el campo eléctrico producido por los dipolos imagen (inducidos en el sustrato) de cada una de las NPs (considerando la autoimagen), es decir,

$$\vec{p}_i = \epsilon_m \alpha_{\text{pol}} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \sum_{j=1}^N \overset{\leftrightarrow}{U}_{ij} \cdot \vec{p}_j \right], \quad (1.54)$$

donde $\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}$ es el tensor dipolar que describe la interacción entre los dipolos \vec{p}_i y \vec{p}_j , α_{pol} es la polarizabilidad estática del material dada por

$$\alpha_{\text{pol}} = 4\pi a^3 \left(\frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m} \right), \quad (1.55)$$

y ϵ_p la función dieléctrica del material que constituye a las NPs.

⁵Puesto que se cumple la condición $2a \cos \theta_i \ll \lambda$, entonces se puede suponer que el campo eléctrico que excita a las NPs es muy parecido a un campo eléctrico constante, por lo tanto se le denomina cuasiestático.

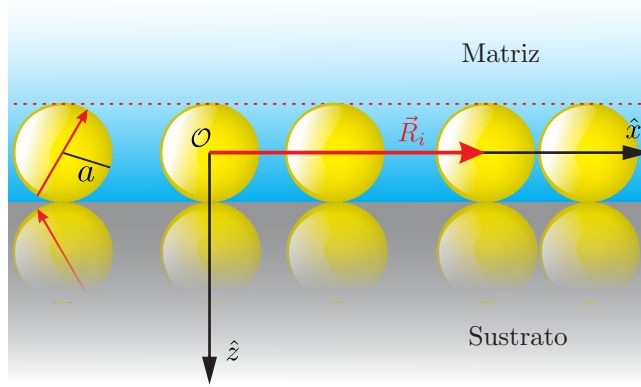


Fig. 1.7: Localización de los dipolos eléctricos inducidos en las NPs respecto a un origen arbitrario denotado por \mathcal{O} .

El término $\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}$ en la Ec. (1.54) se puede separar en dos tensores: uno que considera la interacción del i -ésimo dipolo con el j -ésimo dipolo (separados por una distancia R_{ij}), $\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}^d$, y otro que considera la interacción del i -ésimo dipolo con el j -ésimo dipolo imagen (separados por una distancia R_{ij}^I , ver Fig. 1.8), $\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}^I$, es decir

$$\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij} = \overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}^d + \overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}^I, \quad (1.56a)$$

donde

$$\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}^d = \frac{1 - \delta_{ij}}{4\pi\epsilon_m R_{ij}^5} \left(3\vec{R}_{ij}\vec{R}_{ij} - \mathbb{I}R_{ij}^2 \right), \quad (1.56b)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}^I = \frac{1}{4\pi\epsilon_m R_{ij}^{I5}} \left(3\vec{R}_{ij}^I\vec{R}_{ij}^I - \mathbb{I}R_{ij}^{I2} \right) \cdot \vec{M}, \quad (1.56c)$$

con $\vec{R}_{ij} = \vec{R}_i - \vec{R}_j$ la distancia entre los dipolos inducidos \vec{p}_i y \vec{p}_j , $\vec{R}_{ij}^I = \vec{R}_i - \vec{R}_j - 2a\hat{e}_z$ la distancia entre el dipolo inducido \vec{p}_i y el dipolo imagen \vec{p}_j^I (ver Fig. 1.8), y \vec{M} dada por

$$\vec{M} = \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + \epsilon_m} \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad (1.57)$$

que contiene la información del cambio de magnitud y dirección de los dipolos imagen inducidos en el sustrato.

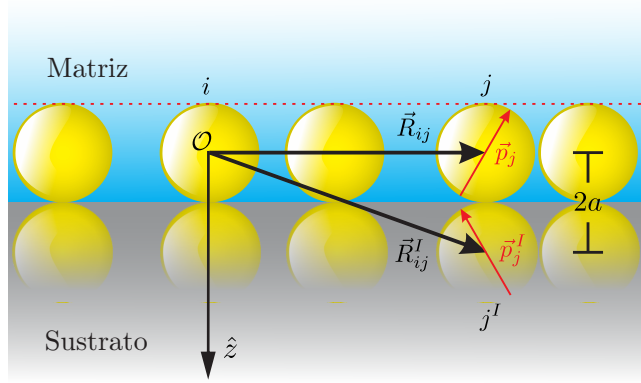


Fig. 1.8: Localización del j -ésimo dipolo eléctrico inducido y su imagen respecto al i -ésimo dipolo inducido.

Dado que las NPs están localizadas de manera aleatoria sobre el sustrato formando la monocapa, entonces las matrices asociadas a los tensores $\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}^d$ y $\overset{\leftrightarrow}{U}_{ij}^I$ serán matrices aleatorias. En lugar de recurrir a la inversión matricial (que requeriría la posición exacta de las NPs) se puede resolver el problema utilizando la aproximación de campo medio [23] (MFA, por sus siglas en inglés). Bajo esta aproximación se considera que el desorden en las esferas sobre el sustrato es, en promedio, homogéneo e isotrópico, y que \vec{P} apunta en la dirección de \vec{E}^{ext} , tal como lo describen las Ecs. (1.53a) y (1.53b).

En general, se puede escribir la expresión para los dipolos inducidos como

$$\vec{p}_i = \langle \vec{p} \rangle + \Delta \vec{p}_i, \quad (1.58)$$

donde $\Delta \vec{p}_i$ representa las fluctuaciones alrededor del promedio $\langle \vec{p} \rangle$. Escribiendo la Ec. (1.54) como

$$\begin{aligned} \vec{p}_i &= \epsilon_m \alpha_{pol} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \sum_{j=1}^N \overset{\leftrightarrow}{U}_{ij} \cdot (\vec{p}_j + \langle \vec{p} \rangle) - \langle \vec{p} \rangle \right] \\ &= \epsilon_m \alpha_{pol} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \sum_{j=1}^N \overset{\leftrightarrow}{U}_{ij} \cdot \langle \vec{p} \rangle + \sum_{j=1}^N \overset{\leftrightarrow}{U}_{ij} \cdot (\vec{p}_j - \langle \vec{p} \rangle) \right], \end{aligned} \quad (1.59)$$

se puede sustituir la Ec. (1.58) en la Ec. (1.59), de donde se obtiene

$$\vec{p}_i = \epsilon_m \alpha_{pol} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \sum_{j=1}^N \overset{\leftrightarrow}{U}_{ij} \cdot \langle \vec{p} \rangle + \sum_{j=1}^N \overset{\leftrightarrow}{U}_{ij} \cdot \Delta \vec{p}_j \right]. \quad (1.60)$$

Con base en la MFA se pueden ignorar la fluctuaciones de los dipolos inducidos, por lo tanto la

Ec. (1.60) se reescribe como

$$\vec{p}_i = \epsilon_m \alpha_{\text{pol}} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \sum_{j=1}^N \vec{U}_{ij} \cdot \langle \vec{p} \rangle \right]. \quad (1.61)$$

Calculando el promedio de la Ec. (1.61) se obtiene

$$\langle \vec{p} \rangle = \left\langle \epsilon_m \alpha_{\text{pol}} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \sum_{j=1}^N \vec{U}_{ij} \cdot \langle \vec{p} \rangle \right] \right\rangle. \quad (1.62)$$

El promedio configuracional de una función $F(x)$ está definido como

$$\langle F(x) \rangle = \sum_C P_C F_C(x) \quad (1.63)$$

donde P_C representa la probabilidad de que el sistema se encuentre en una configuración C y $F_C(x)$ es el valor que toma la función $F(x)$ en dicha configuración. De la Ec. (1.63) se observa que el promedio configuracional es una operación lineal, por lo tanto la Ec. (1.62) se puede expresar como

$$\langle \vec{p} \rangle = \epsilon_m \alpha_{\text{pol}} \left[\langle \vec{E}^{\text{ext}} \rangle + \left\langle \sum_{j=1}^N \vec{U}_{ij} \cdot \langle \vec{p} \rangle \right\rangle \right]. \quad (1.64)$$

Dado que el campo eléctrico externo no depende de la configuración de las NPs en la monocapa entonces $\langle \vec{E}^{\text{ext}} \rangle = \vec{E}^{\text{ext}}$. Por otro lado, ya que el promedio configuracional de una cantidad es el mismo independientemente de la configuración específica en la que se encuentre un sistema, entonces la Ec. (1.64) se reescribe como

$$\langle \vec{p} \rangle = \epsilon_m \alpha_{\text{pol}} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \left\langle \sum_{j=1}^N \vec{U}_{ij} \right\rangle \cdot \langle \vec{p} \rangle \right]. \quad (1.65)$$

La Ec. (1.65) se puede resolver mediante la inversión de matrices. Sin embargo, es conveniente separar primero la contribución asociada a la autoimagen (la imagen generada por el i -ésimo dipolo inducido), por lo que

$$\langle \vec{p} \rangle = \epsilon_m \alpha_{\text{pol}} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \left(\left\langle \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{U}_{ij} \right\rangle + \vec{U}_{ii}^I \right) \cdot \langle \vec{p} \rangle \right]. \quad (1.66)$$

Considerando que el promedio es de carácter configuracional entonces, se puede escribir que [17]

$$\left\langle \sum_{j=1, j \neq i}^N \vec{U}_{ij} \right\rangle = \frac{N}{V} \int \vec{U}(\vec{R}) g(\vec{R}) d^3 R, \quad (1.67)$$

donde N es el número de NPs en la monocapa, V es el volumen delimitado por el plano de los dipolos inducidos (que coincide con los centros de las NPs) y el plano de los dipolos imagen

(ver Fig. 1.9), $g(\vec{R})$ es la función de correlación de pares, la cual se puede interpretar como la probabilidad de encontrar una esfera a una distancia R dada otra esfera colocada en el origen. Puesto que en promedio el sistema es homogéneo e isótropo, entonces la función g sólo depende de la distancia R entre las NPs.

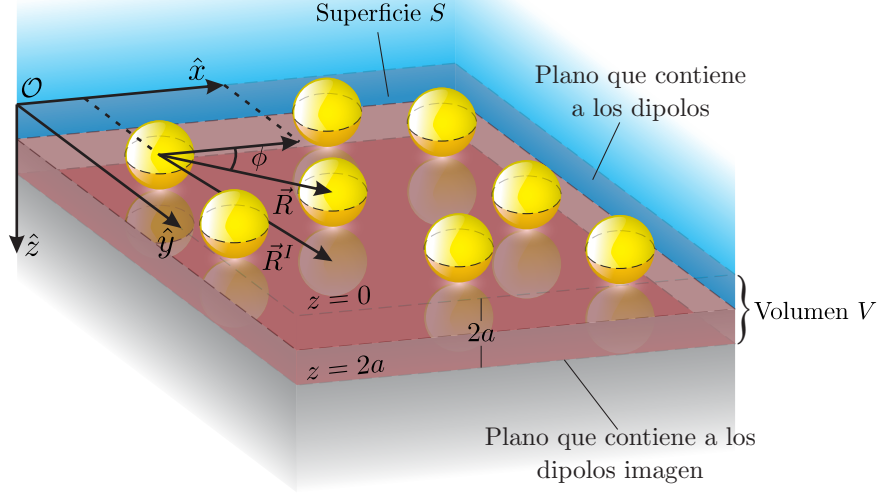


Fig. 1.9: Volumen V delimitado por los planos de los dipolos inducidos y sus imágenes.

Entonces, la Ec. (1.66) se reescribe como

$$\langle \vec{p} \rangle = \epsilon_m \alpha_{\text{pol}} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \left(\frac{N}{V} \int_V \vec{U}(\vec{R}) g(R) d^3 R + \vec{U}_{ii}^{\leftrightarrow I} \right) \cdot \langle \vec{p} \rangle \right]. \quad (1.68)$$

El vector de polarización se relaciona con el promedio de los momentos dipolares como

$$\vec{P} = \frac{N}{V} \langle \vec{p} \rangle, \quad (1.69)$$

por lo que, sustituyendo la Ec. (1.68) en la Ec. (1.69), se obtiene

$$\vec{P} = \epsilon_m \alpha_{\text{pol}} \frac{N}{V} \left[\vec{E}^{\text{ext}} + \left(\int_V \vec{U}(\vec{R}) g(\vec{R}) d^3 R + \frac{V}{N} \vec{U}_{ii}^{\leftrightarrow I} \right) \cdot \vec{P} \right], \quad (1.70)$$

donde

$$\vec{U}(\vec{R}) = \vec{U}^{\leftrightarrow d}(\vec{R}) + \vec{U}^{\leftrightarrow I}(\vec{R}), \quad (1.71)$$

con $\vec{U}^{\leftrightarrow d}$ y $\vec{U}^{\leftrightarrow I}$ las contribuciones de los dipolos y de sus imágenes, respectivamente, las cuales están

dadas por [17]

$$\overset{\leftrightarrow}{U}^d(\vec{R}) = \frac{3\hat{R}\hat{R} - \mathbb{I}}{4\pi\epsilon_m R^3}, \quad (1.72)$$

$$\overset{\leftrightarrow}{U}^I(\vec{R}) = \frac{3\hat{R}^I\hat{R}^I - \mathbb{I}}{4\pi\epsilon_m R^3} \cdot \overset{\leftrightarrow}{M}. \quad (1.73)$$

El vector $\vec{R} = (R_x, R_y, 0)$ es un vector en el plano $z = 0$ (ver Fig. 1.9), mientras que la posición del dipolo imagen respectivo está dada por $\vec{R}^I = \vec{R} + 2a\hat{e}_z = (R_x, R_y, 2a)$. Entonces la integral de volumen en la Ec. (1.70) se puede reemplazar por una integral de superficie:

$$\int_V \overset{\leftrightarrow}{U}(\vec{R})g(R)d^3R = 2a \int_S \overset{\leftrightarrow}{U}(\vec{R})g(R)d^2R, \quad (1.74)$$

donde S es la superficie de la monocapa, que se relaciona con el volumen de integración como $2aS = V$ (ver Fig. 1.9).

Los tensores asociados a la contribución de los dipolos y sus imágenes se escriben, respectivamente, en forma matricial como

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{U}^d &= \frac{1}{4\pi\epsilon_m R^3} \left[3 \begin{pmatrix} R_x^2/R^2 & R_x R_y/R^2 & 0 \\ R_x R_y/R^2 & R_y^2/R^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_m R^3} \begin{pmatrix} 3R_x^2/R^2 - 1 & 3R_x R_y/R^2 & 0 \\ 3R_x R_y/R^2 & 3R_y^2/R^2 - 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.75)$$

$$\begin{aligned} \overset{\leftrightarrow}{U}^I &= \frac{1}{4\pi\epsilon_m (R^2 + 4a^2)^{3/2}} \left[\frac{3}{R^2 + 4a^2} \begin{pmatrix} R_x^2 & R_x R_y & -2aR_x \\ R_x R_y & R_y^2 & -2aR_y \\ -2aR_x & -2aR_y & 4a^2 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \right] \cdot \overset{\leftrightarrow}{M} \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_m (R^2 + 4a^2)^{5/2}} \begin{pmatrix} 3R_x^2 - R^2 - 4a^2 & 3R_x R_y & 6aR_x \\ 3R_x R_y & 3R_y^2 - R^2 - 4a^2 & 6aR_y \\ 6aR_x & 6aR_y & 8a^2 - R^2 \end{pmatrix} \cdot A \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \\ &= \frac{A}{4\pi\epsilon_m (R^2 + 4a^2)^{5/2}} \begin{pmatrix} -(3R_x^2 - R^2 - 4a^2) & -3R_x R_y & 6aR_x \\ -3R_x R_y & -(3R_y^2 - R^2 - 4a^2) & 6aR_y \\ -6aR_x & -6aR_y & 8a^2 - R^2 \end{pmatrix}, \end{aligned} \quad (1.76)$$

donde $A = (\epsilon_s - \epsilon_m)/(\epsilon_s + \epsilon_m)$ es el factor imagen, el cual representa la proporción de la magnitud de los dipolos imagen respecto a la magnitud de los dipolos inducidos.

La k -ésima componente de \vec{P} [Ec. (1.70)] está dada por

$$\begin{aligned} P_k &= \alpha_{\text{pol}} \frac{N}{V} \left[\epsilon_m E_k^{\text{ext}} + \left(2a\epsilon_m \int_S U^{dkk}(\vec{R})g(R)d^2R \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + 2a\epsilon_m \int_S U^{Ikk}(\vec{R})g(R)d^2R + \frac{V}{N}\epsilon_m U_{ii}^{Ikk} \right) P_k \right]. \end{aligned} \quad (1.77)$$

Si \vec{R} es un vector en el plano $z = 0$ entonces su proyección en el eje X está dada por $R_x = \cos \phi R$, donde ϕ es el ángulo entre \vec{R} y el eje X (ver Fig. 1.9), entonces

$$U^{dxx} = \frac{3 \cos^2 \phi - 1}{4\pi\epsilon_m R^3}, \quad U^{Ixx} = -A \frac{R^2(3 \cos^2 \phi - 1) - 4a^2}{4\pi\epsilon_m (R^2 + 4a^2)^{5/2}}, \quad (1.78)$$

$$U^{dzz} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_m R^3}, \quad U^{Izz} = A \frac{8a^2 - R^2}{4\pi\epsilon_m (R^2 + 4a^2)^{5/2}}. \quad (1.79)$$

Para determinar el valor de la componente P_k es necesario calcular dos integrales de superficie por coordenada [ver Ec. (1.77)]. Sin embargo, el cálculo para P_x es el mismo que para P_y ⁶, por lo tanto el cálculo de las cuatro integrales necesarias para obtener todas las componentes P_k es:

$$2a\epsilon_m \int_S U^{dxx}(\vec{R})g(R)d^2R = \frac{2a}{4\pi} \int_0^{2\pi} (3 \cos^2 \phi - 1)d\phi \int_0^\infty \frac{g(R)}{R^3} R dR = \frac{a}{2} \int_0^\infty \frac{g(R)}{R^2} dR, \quad (1.80)$$

$$\begin{aligned} 2a\epsilon_m \int_S U^{Ixx}(\vec{R})g(R)d^2R &= -A \frac{2a}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} g(R) \frac{R^2(3 \cos^2 \phi - 1) - 4a^2}{(R^2 + 4a^2)^{5/2}} R d\phi dR \\ &= -A \frac{2a}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} g(R) \frac{R^3(3 \cos^2 \phi - 1)}{(R^2 + 4a^2)^{5/2}} d\phi dR \\ &\quad + A \frac{2a}{4\pi} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} g(R) \frac{R4a^2}{(R^2 + 4a^2)^{5/2}} d\phi dR \\ &= -A \frac{a}{2} \int_0^\infty \frac{g(R)R(R^2 - 8a^2)}{(R^2 + 4a^2)^{5/2}} dR, \end{aligned} \quad (1.81)$$

$$2a\epsilon_m \int_S U^{dzz}(R)g(R)d^2R = \frac{-2a}{4\pi} 2\pi \int_0^\infty \frac{g(R)}{R^3} R dR = -a \int_0^\infty \frac{g(R)}{R^2} dR \quad (1.82)$$

$$2a\epsilon_m \int_S U^{Izz}(R)g(R)d^2R = Aa \int_0^\infty \frac{g(R)R(8a^2 - R^2)}{(R^2 + 4a^2)^{5/2}} dR, \quad (1.83)$$

y considerando el cambio de variable $R = 2ax$ se definen

$$g \equiv 2a \int_0^\infty \frac{g(R)}{R^2} dR = \int_0^\infty \frac{g(2ax)}{x^2} dx, \quad (1.84)$$

$$g^I \equiv 2a \int_0^\infty \frac{g(R)R(R^2 - 8a^2)}{(R^2 + 4a^2)^{5/2}} dR = \int_0^\infty \frac{g(2ax)x(x^2 - 2)}{(x^2 + 1)^{5/2}} dx. \quad (1.85)$$

A su vez, los términos que involucran a la autoimagen están dados como

$$\epsilon_m U_{ii}^{Ixx} = \frac{A}{4\pi(2a)^3}, \quad \epsilon_m U_{ii}^{Izz} = \frac{2A}{4\pi(2a)^3}, \quad (1.86)$$

que corresponden a considerar el límite cuando $R \rightarrow 0$ en los términos correspondientes a las imágenes en las Ecs. (1.78) y (1.79).

⁶El cálculo de P_y no se muestra de manera explícita ya que es idéntico al de P_x , debido a la simetría de la monocapa en el plano paralelo a las interfaces que la delimitan.

Multiplicando la polarizabilidad [Ec. (1.55)] por el factor N/V se obtiene

$$\alpha_{\text{pol}} \frac{N}{V} = 4\pi a^3 \frac{(\epsilon_p - \epsilon_m)}{(\epsilon_p + 2\epsilon_m)} \frac{N}{2aS} = 2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}}, \quad (1.87)$$

donde $\Theta = N\pi a^2/S$ es la fracción de cubierta y $\tilde{\alpha}_{\text{pol}} = (\epsilon_p - \epsilon_m)/(\epsilon_p + 2\epsilon_m)$ es la polarizabilidad adimensional.

Sustituyendo los cálculos anteriores en las componentes del vector de polarización [Ec. (1.77)] para x y z se obtiene

$$\begin{aligned} P_x &= 2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}} \left[\epsilon_m E_x^{\text{ext}} + \left(\frac{g}{4} - \frac{Ag^I}{4} + A \frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{16} \right) P_x \right], \\ P_x \left[1 - \left(\frac{g}{2} - \frac{Ag^I}{2} + A \frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{8} \right) \right] &= 2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}} \epsilon_m E_x^{\text{ext}}, \\ \boxed{P_x} &= \frac{2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{1 - A \frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{8} - \frac{\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{2} (g - Ag^I)} \epsilon_m E_x^{\text{ext}}, \end{aligned} \quad (1.88)$$

$$\begin{aligned} P_z &= 2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}} \left[\epsilon_m E_z^{\text{ext}} - \left(\frac{g}{2} + \frac{Ag^I}{2} - A \frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{8} \right) P_z \right], \\ P_z \left[1 - \left(g + Ag^I - A \frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{4} \right) \right] &= 2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}} \epsilon_m E_z^{\text{ext}}, \\ \boxed{P_z} &= \frac{2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{1 - A \frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{4} + \Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}} (g + Ag^I)} \epsilon_m E_z^{\text{ext}}. \end{aligned} \quad (1.89)$$

Igualando las Ecs. (1.88) y (1.89) a las Ecs. (1.53) se obtienen las funciones dieléctricas efectivas:

Funciones dieléctricas efectivas

$$\epsilon_{\parallel}^{\text{ef}} = \epsilon_m \left(1 + \frac{2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{1 - A \frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{8} - \frac{\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{2} (g - Ag^I)} \right), \quad (1.90)$$

$$\epsilon_{\perp}^{\text{ef}} = \epsilon_m \left(1 - \frac{2\Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{1 - A \frac{\tilde{\alpha}_{\text{pol}}}{4} + \Theta \tilde{\alpha}_{\text{pol}} (g + Ag^I)} \right)^{-1}. \quad (1.91)$$

A partir de las Ecs. (1.90) y (1.91) se puede graficar la función dieléctrica efectiva de una monocapa de NPs en función tanto de la longitud de onda (λ) de la onda EM incidente, como de la fracción de cubierta (Θ) (si se conocen las funciones dieléctricas del material de las NPs, el sustrato y la matriz, así como el radio de las NPs).

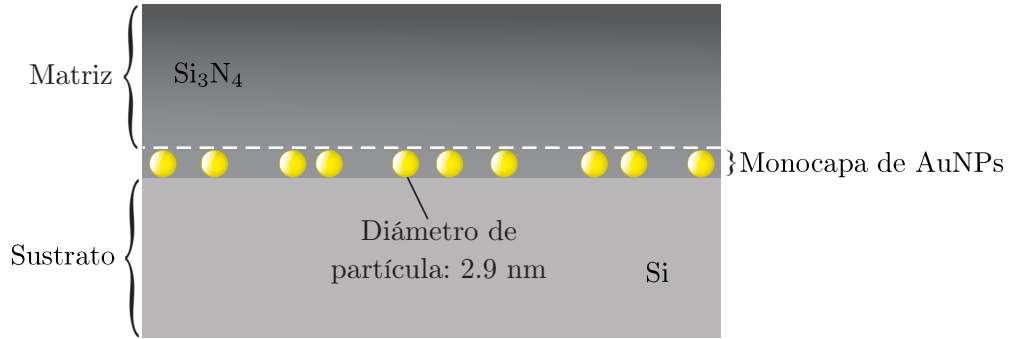


Fig. 1.10: Sistema de NPs de oro con diámetro de 2.9 nm, embebidas en una matriz de Si_3N_4 y soportadas sobre un sustrato de Si.

Para un sistema de NPs de oro [considerando datos experimentales para la función dieléctrica de Johnson y Christy [20] con corrección por tamaño (ver apéndice B)] de radio $a = 1.45$ nm, embebidas en Si_3N_4 (con función dieléctrica dada por datos experimentales de Philipp [18]) y soportadas sobre Si (con función dieléctrica dada por datos experimentales de Aspnes y Studna [19]), ver Fig. 1.10, las funciones dieléctricas efectiva paralela y perpendicular se muestran en la Fig. 1.11.

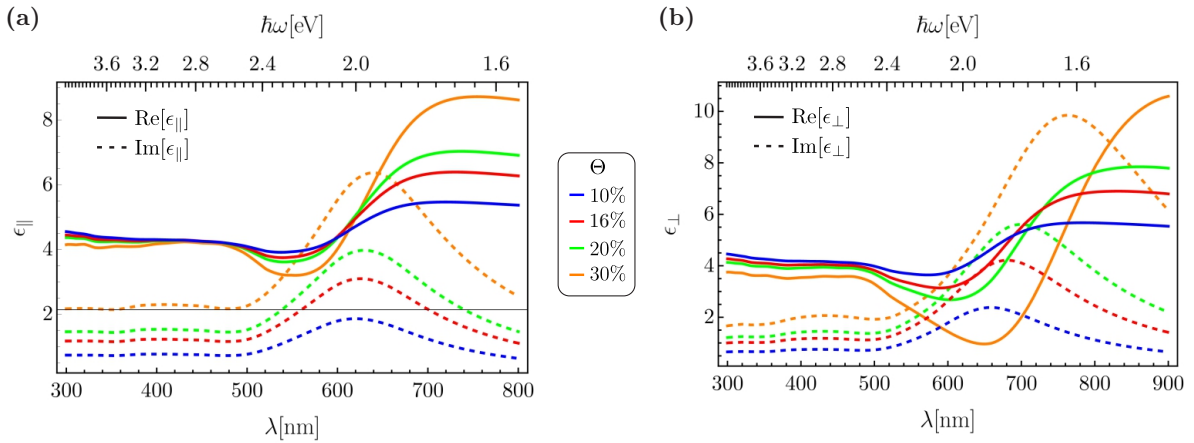


Fig. 1.11: Función dieléctrica efectiva de una monocapa de NPs de oro embebidas en una matriz de Si_3N_4 , soportadas sobre un sustrato de Si, con radio de partícula de $a = 1.45$ nm, en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para cuatro fracciones de cubierta Θ : 10% (curvas azules), 16% (curvas rojas), 20% (curvas verdes) y 30% (curvas naranjas). Las curvas continuas representan la parte real, mientras que las curvas discontinuas representan la parte imaginaria. (a) Función dieléctrica efectiva paralela y (b) Función dieléctrica efectiva perpendicular.

En la Fig. 1.11 (a) se observa la variación de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva paralela de la monocapa al cambiar la fracción de cubierta Θ . Se observa que la parte real de ϵ_{\parallel} presenta un punto de inflexión cercano a los 600 nm (que corresponde al máximo de la parte imaginaria correspondiente). Al aumentar Θ , la magnitud de ϵ_{\parallel} disminuye para las longitudes de onda menores a la del punto de inflexión, mientras que para longitudes de onda mayores aumenta. En el caso de la parte imaginaria de ϵ_{\parallel} , al aumentar Θ , aumenta su magnitud,

además de presentar un corrimiento al rojo en su máximo, de 620 nm a 637 nm al pasar de 10 % a 30 % de fracción de cubierta. En la Fig. 1.11 (b) se observa la variación de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica efectiva perpendicular de la monocapa conforme cambia la fracción de cubierta. Conforme aumenta Θ , la parte real de ϵ_{\perp} disminuye en magnitud para longitudes de onda menores a la longitud de onda del punto de inflexión alrededor de 600 nm (de manera similar a la parte real de ϵ_{\parallel}), para longitudes de onda mayores la magnitud de la parte real de ϵ_{\perp} aumenta. Para la parte imaginaria de ϵ_{\perp} , al aumentar Θ se presenta un aumento en su magnitud, así como un corrimiento al rojo de su máximo, de 657 nm a 762 nm al pasar de 10 % a 30 % de fracción de cubierta (similar a ϵ_{\parallel}).

Puesto que el radio de las NPs no varía, entonces un aumento de la fracción de cubierta implica un aumento en la cantidad de NPs en la monocapa. Lo anterior explica los cambios que se presentan en las funciones dieléctricas: al haber más NPs, la absorción debe incrementar para la frecuencia de resonancia de las mismas, lo que se ve reflejado en el aumento de la parte imaginaria de las funciones dieléctricas.

1.2.1.1. Índice de refracción efectivo de una monocapa de nanopartículas

Considerando una onda EM plana cuyos campos EMs son de la forma $\vec{F} = F e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}-\omega t)}$, entonces las ecuaciones de Faraday-Lenz y Ampère-Maxwell, Ecs. (1.4) y (1.26) (considerando que no hay corrientes externas) se escriben, respectivamente, como

$$\vec{k} \times \vec{E} = \omega \mu \vec{H}, \quad (1.92)$$

$$\vec{k} \times \vec{H} = -\omega \vec{D}, \quad (1.93)$$

donde ω y \vec{k} son la frecuencia y el vector de onda de la onda EM, respectivamente, y μ es la permeabilidad magnética del medio en el que se propaga la onda EM. Despejando \vec{H} de la Ec. (1.92) y sustituyéndolo en la Ec. (1.93) se obtiene

$$\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E}) = -\omega^2 \mu \vec{D}. \quad (1.94)$$

Dado que la monocapa de NPs está caracterizada por una función dieléctrica efectiva anisótropa, tal como lo expresa la Ec. (1.46), entonces la relación constitutiva entre el campo eléctrico y el vector de desplazamiento eléctrico es $\vec{D} = \epsilon_0 \overleftrightarrow{\epsilon}^{\text{ef}} \cdot \vec{E}$. Si se sustituye \vec{D} en la Ec. (1.94) y se aplica la identidad del doble producto vectorial al término $\vec{k} \times (\vec{k} \times \vec{E})$, se obtiene la siguiente ecuación

$$\vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}) - k^2 \vec{E} = -\omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \overleftrightarrow{\epsilon}^{\text{ef}} \cdot \vec{E}. \quad (1.95)$$

Factorizando \vec{E} de la Ec. (1.95) y considerando que $\omega^2 \mu_0 \epsilon_0 = k_0^2$, se obtiene

$$(\vec{k}\vec{k} - k^2 \mathbb{I} + k_0^2 \overleftrightarrow{\epsilon}^{\text{ef}}) \cdot \vec{E} = 0. \quad (1.96)$$

Considerando una onda EM con polarización s , de tal manera que su vector de onda y campo eléctrico se pueden representar, respectivamente, como $\vec{k} = (k_x, 0, k_z)$ y $\vec{E} = (0, E_y, 0)$, entonces

la Ec. (1.96) se reescribe de forma matricial, como

$$\begin{pmatrix} k_x^2 - k^2 + k_0^2 \epsilon_{\parallel} & 0 & k_x k_z \\ 0 & -k^2 + k_0^2 \epsilon_{\parallel} & 0 \\ k_x k_z & 0 & k_z^2 - k^2 + k_0^2 \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix} = 0. \quad (1.97)$$

De la Ec. (1.97) se tiene que

$$(k^2 - k_0^2 \epsilon_{\parallel}) E_y = 0, \quad (1.98)$$

de donde se obtiene

$$k^2 = k_0^2 \epsilon_{\parallel}. \quad (1.99)$$

Considerando una onda EM con polarización p , tal que el vector de onda y el campo eléctrico de la onda EM son, respectivamente, $\vec{k} = (k_x, 0, k_z)$ y $\vec{E} = (E_x, 0, E_z)$, entonces al sustituir \vec{k} y \vec{E} en la Ec. (1.96) se obtiene, en forma matricial,

$$\begin{pmatrix} k_x^2 - k^2 + k_0^2 \epsilon_{\parallel} & 0 & k_x k_z \\ 0 & -k^2 + k_0^2 \epsilon_{\parallel} & 0 \\ k_x k_z & 0 & k_z^2 - k^2 + k_0^2 \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} = 0, \\ \begin{pmatrix} k_0^2 \epsilon_{\parallel} - k_z^2 & 0 & k_x k_z \\ 0 & -k^2 + k_0^2 \epsilon_{\parallel} & 0 \\ k_x k_z & 0 & k_0^2 \epsilon_{\perp} - k_x^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} = 0. \quad (1.100)$$

La solución no trivial al sistema de ecuaciones planteado en la Ec. (1.100) se encuentra haciendo cero el determinante de la matriz que multiplica al vector de campo eléctrico, obteniendo

$$\begin{aligned} (k_0^2 \epsilon_{\parallel} - k_z^2)(k_0^2 \epsilon_{\perp} - k_x^2) - k_x^2 k_z^2 &= 0, \\ k_0^4 \epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp} - k_z^2 k_0^2 \epsilon_{\perp} - k_x^2 k_0^2 \epsilon_{\parallel} + k_x^2 k_z^2 - k_x^2 k_z^2 &= 0, \\ k_0^2 \epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp} - k_z^2 \epsilon_{\perp} - k_x^2 \epsilon_{\parallel} &= 0, \end{aligned} \quad (1.101)$$

y despejando k_0^2 de la Ec. (1.101) se obtiene una relación de dispersión elíptica para la polarización p , tal que

$$\frac{k_x^2}{\epsilon_{\perp}} + \frac{k_z^2}{\epsilon_{\parallel}} = k_0^2. \quad (1.102)$$

Definiendo $\vec{k}^{\text{ef}} = k_0 n^{\text{ef}} \hat{s}$ con n^{ef} el índice de refracción efectivo y $\hat{s} = (s_x, 0, s_z)$ el vector unitario en la dirección de propagación de la onda EM, se puede determinar el índice de refracción efectivo para ambas polarizaciones. En el caso de la polarización s , sustituyendo $|\vec{k}|^2$ en la Ec. (1.99), se obtiene

$$k_0^2 (n_s^{\text{ef}})^2 = k_0^2 \epsilon_{\parallel}, \quad (1.103)$$

por lo tanto

Índice de refracción efectivo, polarización s

$$n_s^{\text{ef}} = \sqrt{\epsilon_{\parallel}}. \quad (1.104)$$

Para el caso de la polarización p , sustituyendo las componentes de \vec{k} en la Ec. (1.102) se obtiene

$$\frac{k_0^2 (n_p^{\text{ef}})^2 s_x^2}{\epsilon_{\perp}} + \frac{k_0^2 (n_p^{\text{ef}})^2 s_z^2}{\epsilon_{\parallel}} = k_0^2, \quad (1.105)$$

o bien

Índice de refracción efectivo, polarización p

$$\frac{s_x^2}{\epsilon_{\perp}} + \frac{s_z^2}{\epsilon_{\parallel}} = \frac{1}{(n_p^{\text{ef}})^2}. \quad (1.106)$$

A partir de las Ecs. (1.104) y (1.106) se calcula el índice de refracción efectivo de una monocapa de NPs para polarización s y p , respectivamente. Para una monocapa de NPs de oro caracterizada por las funciones dieléctricas mostradas en la Fig. 1.11 (basada en el sistema representado en la Fig. 1.10), sobre la que incide una onda EM con polarización s , el índice de refracción efectivo en función de la longitud de onda λ se muestra en la Fig. 1.12.

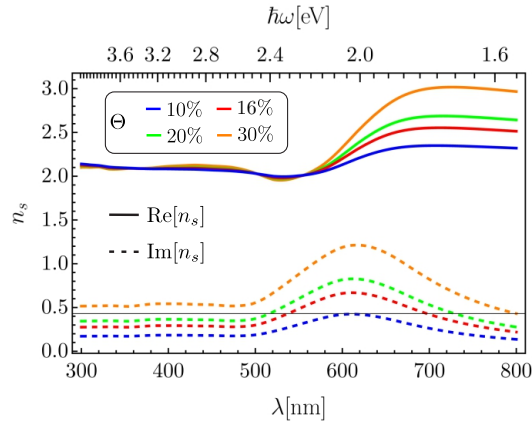


Fig. 1.12: Índice de refracción efectivo para polarización s de una monocapa de NPs de oro embebidas en una matriz de Si_3N_4 , soportada sobre un sustrato de Si, con radio de partícula de $a = 1.45$ nm, en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para cuatro fracciones de cubierta Θ : 10% (curvas azules), 16% (curvas rojas), 20% (curvas verdes) y 30% (curvas naranjas). Las curvas continuas representan la parte real, mientras que las curvas discontinuas representan la parte imaginaria.

En la Fig. 1.12 se muestra la variación de las partes real e imaginaria del índice de refracción efectivo para polarización s de la monocapa al cambiar la fracción de cubierta Θ . Se observa que la parte real de n_s aumenta en magnitud a partir de 550 nm. En el caso de la parte imaginaria de n_s , al aumentar Θ aumenta su magnitud, además de presentar un corrimiento al rojo en su

máximo, variando de 610 nm a 617 nm al incrementar la fracción de cubierta de 10 % a 30 %.

Por otro lado, el índice de refracción efectivo para polarización p también depende de la dirección de propagación de la onda EM incidente [ver Ec. (1.106)]. Para una monocapa de NPs de oro caracterizada por las funciones dieléctricas mostradas en la Fig. 1.11, el índice de refracción efectivo para polarización p se muestra en las Figs. 1.13 y 1.14.

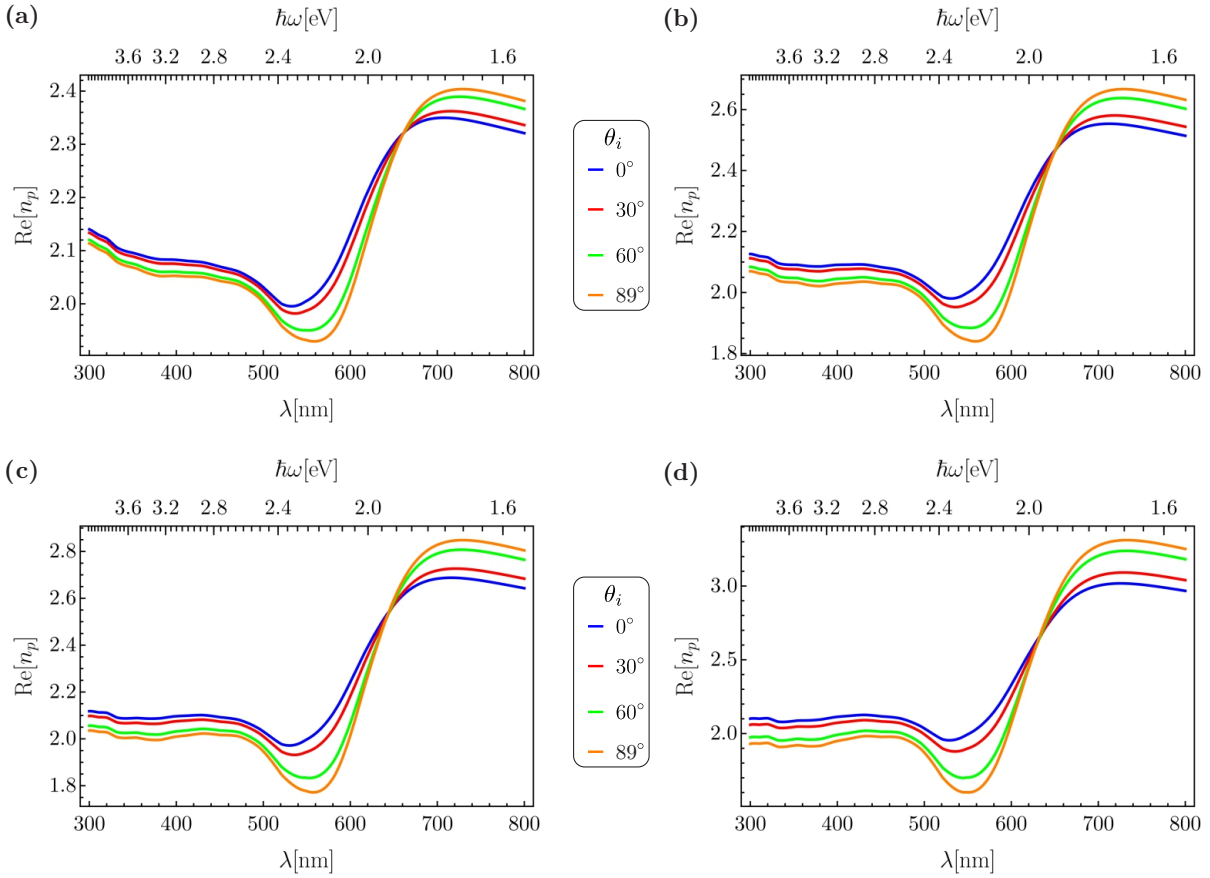


Fig. 1.13: Parte real del índice de refracción efectivo para polarización p de una monocapa de NPs de oro, embebidas en una matriz de Si_3N_4 , soportada sobre un sustrato de Si, con radio de partícula de $a = 1.45$ nm, en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para un ángulo de incidencia de 0° (curvas azules), 30° (curvas rojas), 60° (curvas verdes) y 89° (curvas naranjas). La fracción de cubierta se varió desde (a) 10 %, (b) 16 %, (c) 20 % hasta (d) 30 %.

En la Fig. 1.13 se observa el efecto tanto del cambio en el ángulo de incidencia como de la fracción de cubierta en la parte real del índice de refracción efectivo para polarización p . En la Fig. 1.13 (a) se observa que conforme aumenta θ_i , la magnitud de la parte real de n_p disminuye para longitudes de onda menores a un punto de inflexión ubicado a 661 nm, mientras que para longitudes de onda mayores aumenta. Al aumentar la fracción de cubierta el comportamiento de la magnitud de la parte real de n_p es el mismo, pero cambia la posición del punto de inflexión, ubicándose en 650, 644 y 633 nm, para fracciones de cubierta de 16 %, 20 % y 30 %, respectivamente.

En la Fig. 1.14 se muestra el efecto tanto del cambio en el ángulo de incidencia como de

la fracción de cubierta en la parte imaginaria del índice de refracción efectivo para polarización p . Se observa que para las cuatro fracciones de cubierta que se muestran, la magnitud de la parte imaginaria de n_p aumenta a partir de un punto de inflexión, localizado en 556, 541, 533 y 524 nm, para fracciones de cubierta de 10 %, 16 %, 20 % y 30 %, respectivamente. Para longitudes de onda hasta el punto de inflexión la magnitud de la parte imaginaria de n_p presenta variaciones muy pequeñas, siendo la mayor de 0.08 [ver Fig. 1.14 (d)].

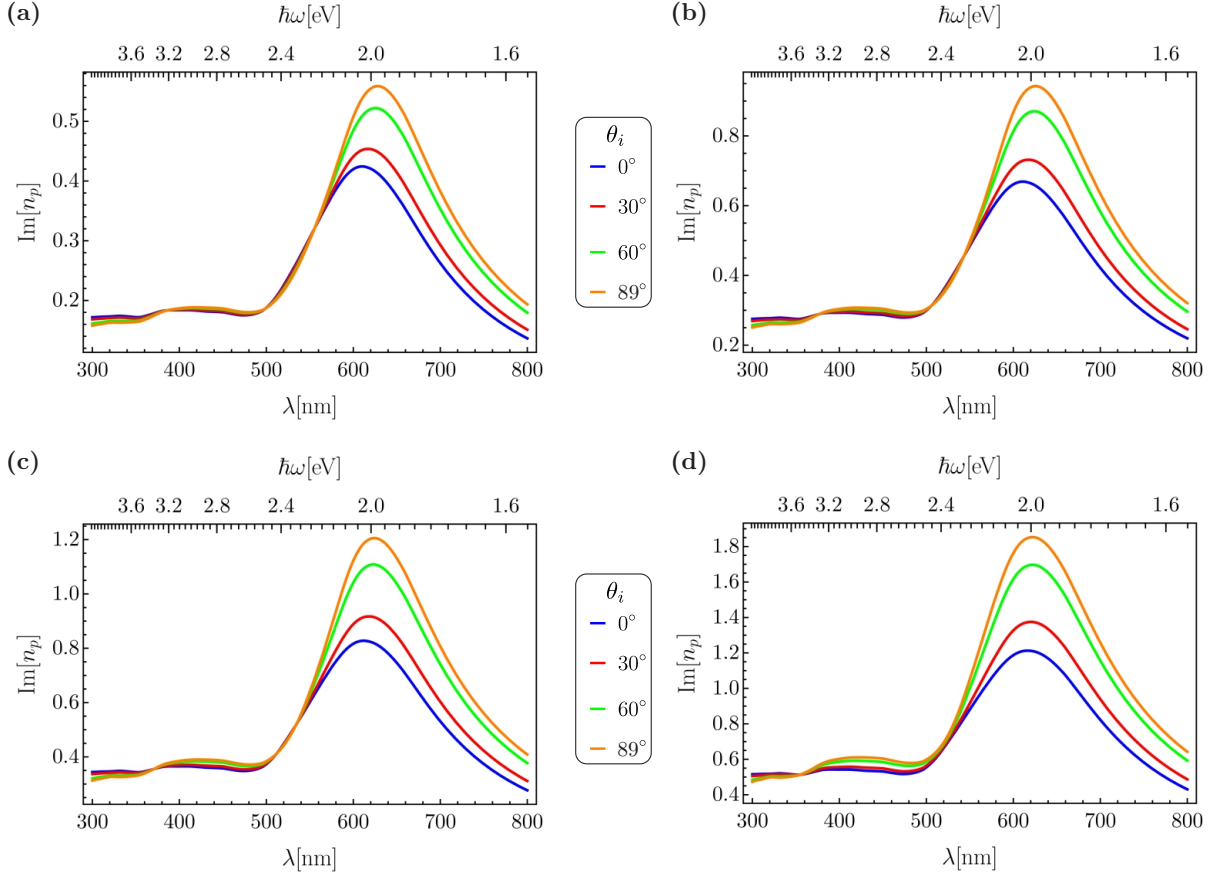


Fig. 1.14: Parte imaginaria del índice de refracción efectivo para polarización p de una monocapa de NPs de oro, embebidas en una matriz de Si_3N_4 , soportada sobre un sustrato de Si, con radio de partícula de $a = 5$ nm, en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para un ángulo de incidencia de 0° (curvas azules), 30° (curvas rojas), 60° (curvas verdes) y 89° (curvas naranjas). La fracción de cubierta se varió desde (a) 10 %, (b) 16 %, (c) 20 % hasta (d) 30 %.

Mediante la Ec. (1.99) se puede calcular la relación de dispersión de una onda EM con polarización s al propagarse en una monocapa de NPs representada por un medio efectivo. Para un sistema como el que se representa en la Fig. 1.10 la relación de dispersión se muestra en la Fig. 1.15.

En la Fig. 1.15 se observan tanto la parte real de k (curva azul) como la parte imaginaria (curva roja) en comparación con la relación de dispersión de una onda EM propagándose en el vacío (curva negra discontinua). La parte imaginaria de k está relacionada con la pérdida de energía de la onda EM por absorción, y en la Fig. 1.15 se puede apreciar que $\text{Im}[k]$ presenta un máximo alrededor de 2.07 eV (599 nm), es decir, en dicha frecuencia el medio efectivo presenta

una absorción mayor. Por otro lado, la parte real de k muestra un punto de inflexión a la misma frecuencia en la que se presenta el máximo de absorción del medio efectivo.

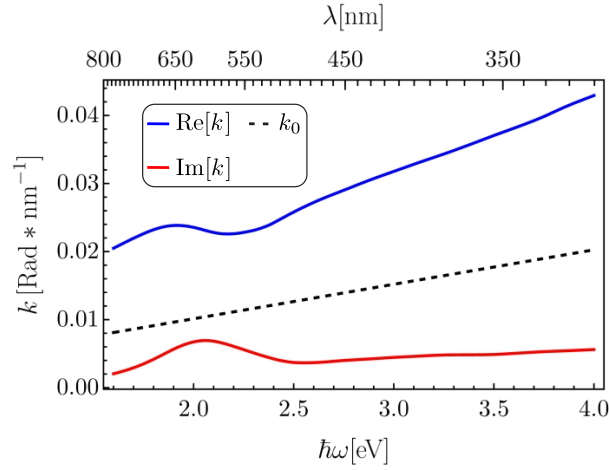


Fig. 1.15: Relación de dispersión para una onda EM con polarización s , propagándose en una monocapa de NPs de oro de 1.45 nm de radio, soportadas sobre Si y embebidas en Si_3N_4 , en función de la energía $\hbar\omega$ y la longitud de onda λ . La curva azul representa la parte real de k , la curva roja su parte imaginaria y la curva negra discontinua representa la relación de dispersión de la misma onda EM al propagarse en el vacío.

En el caso de que la onda EM incidente tenga polarización p , la relación de dispersión de la onda EM al propagarse en el medio efectivo está descrita por la Ec. (1.102), en la cual se aprecia que la relación de dispersión cambia dependiendo del ángulo de incidencia de la onda EM. En la Fig. 1.16 se muestra la relación de dispersión de las componentes k_x y k_z , en función de la frecuencia de la onda EM incidente.

En las Figs. 1.16(a-d) se muestra el comportamiento de la componente k_x en función de la frecuencia para cuatro ángulos de incidencia diferentes. Se observa que la parte real de k_x presenta una relación lineal respecto a $\hbar\omega$, con una pendiente menor a la de la relación de dispersión de la onda EM en el vacío para ángulos menores a $\sim 30^\circ$, y superándola para ángulos mayores. En el caso de la parte imaginaria de k_x , es prácticamente cero, lo que implica que cuando la onda EM se propaga en esta dirección no hay absorción.

En las Figs. 1.16(e-h) se muestra la relación de dispersión de k_z . Cuando la onda EM incide perpendicular a la monocapa, la componente k_z coincide con la relación de dispersión para polarización s , como se observa al comparar la Fig. 1.16(e) con la Fig. 1.15. Conforme aumenta el ángulo de incidencia la parte imaginaria de k_z aumenta en magnitud, indicando que conforme aumenta el ángulo de incidencia los efectos de absorción son más importantes.

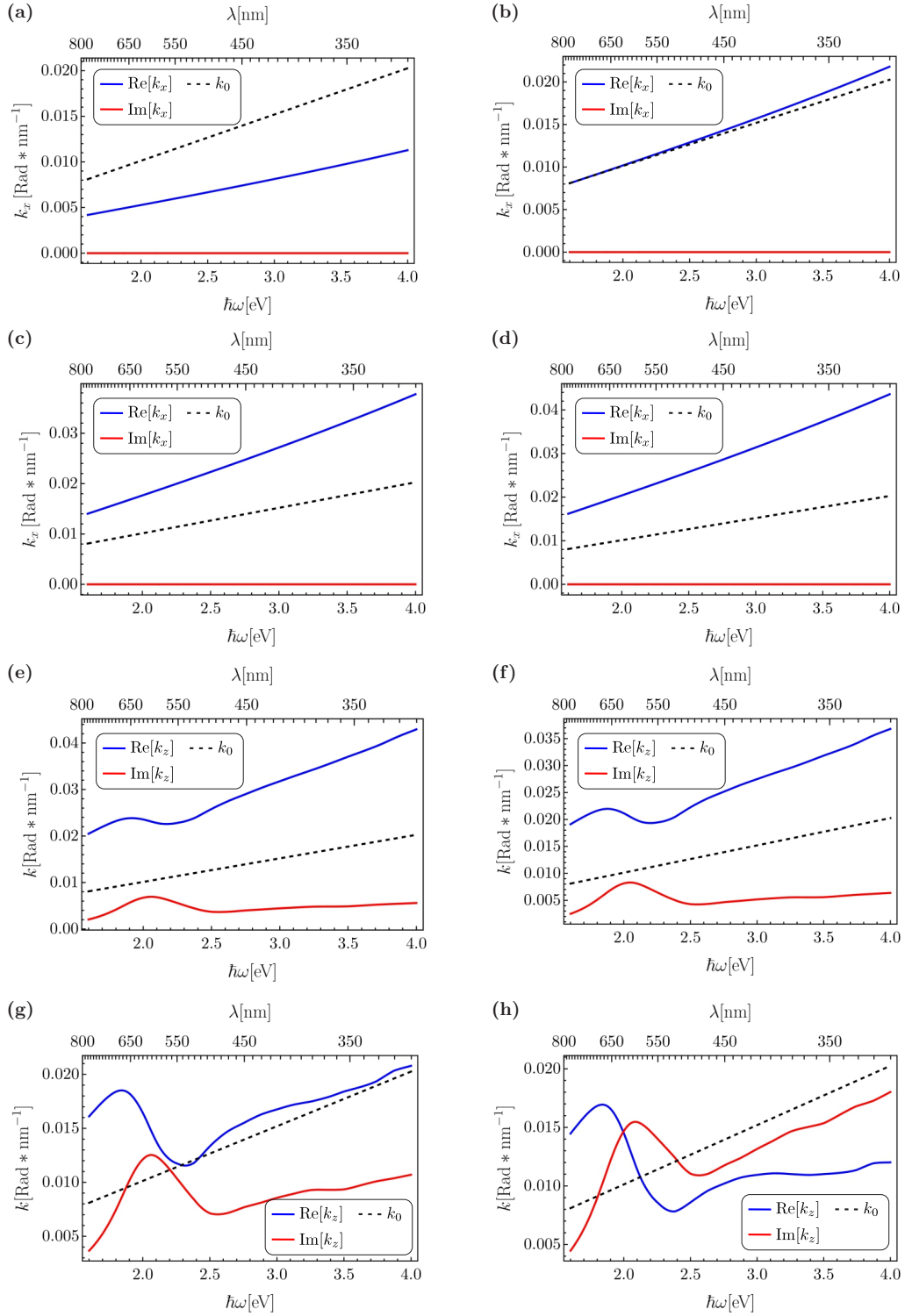


Fig. 1.16: Relación de dispersión de la componente k_x (a-d) y k_z (e-h) para una onda EM con polarización p , propagándose en una monocapa de NPs de oro de 1.45 nm de radio, soportadas sobre Si y embebidas en Si_3N_4 , en función de la energía $\hbar\omega$. La curva azul representa la parte real de k_x , la curva roja su parte imaginaria y la curva negra discontinua representa la relación de dispersión de la misma onda EM al propagarse en el vacío. El ángulo de incidencia se varió desde (a) y (e) 15° , (b) y (f) 30° , (c) y (g) 60° hasta (d) y (h) 89° .

Antecedentes y motivación experimental

En el trabajo que es el punto de partida de esta tesis [15], se presentan como resultados principales los datos experimentales del realce en la fotoluminiscencia (PL) de puntos cuánticos (QDs), ante la presencia de una monocapa de NPs de oro —las cuales tienen un diámetro promedio de 2.9 nm y una fracción de cubierta de 16 %— para un sistema como el que se esquematiza en la Fig. 1.1. En este trabajo se comparó el espectro de PL entre la ausencia y la presencia de las NPs de oro, variando el grosor del espaciador de Si_3N_4 , como se muestra en la Fig. 2.1.

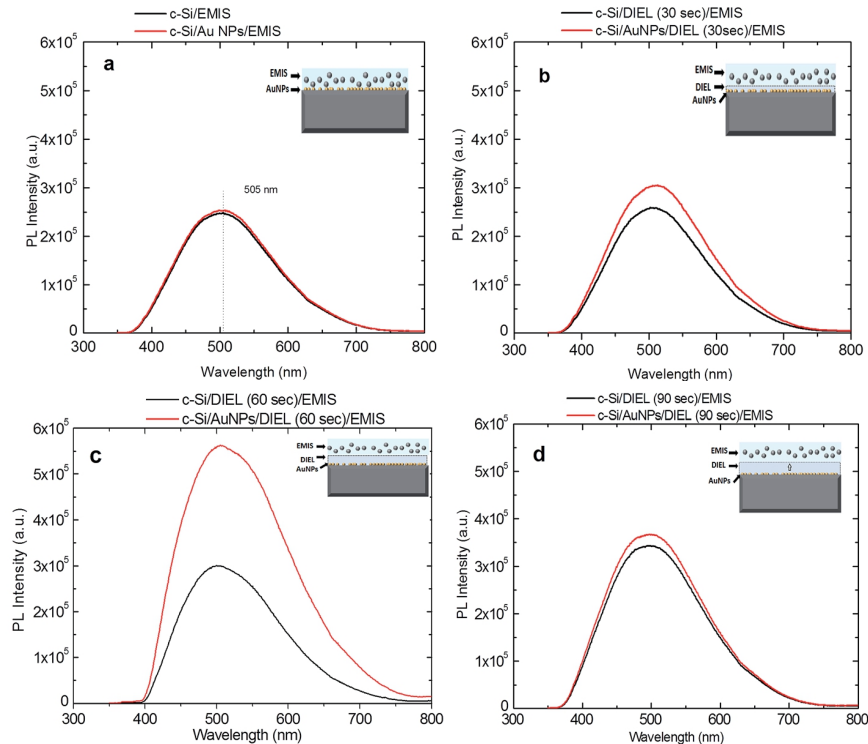


Fig. 2.1: Espectros de PL —extraídas de [15]— del sistema multicapa para diferentes grosores del espaciador (abreviado como DIEL en el artículo). Grosor **a** 0 nm, **b** 5 nm, **c** 10 nm y **d** 15 nm. Las líneas negras representan el espectro de PL de un sistema sin AuNPs, mientras que las líneas rojas representan el espectro del sistema correspondiente en presencia de AuNPs.

2. ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN EXPERIMENTAL

En la Fig. 2.1 se muestran las mediciones de la PL para cuatro valores distintos de grosor del espaciador, es decir, la distancia entre los QDs y las NPs de oro. Los espectros de PL se recolectaron en una habitación oscura a temperatura ambiente con un espectrofluorómetro Fluoromax-Spex, utilizando como detector una fibra óptica. La PL se excitó al iluminar el sistema con un haz láser continuo, no enfocado y no polarizado, con una potencia de 25 mW emitido por un láser Kimmon de He-Cd, operando a $\lambda = 325$ nm (3.81 eV), a un ángulo de incidencia de 45° [15].

A partir de los resultados presentados en la Fig. 2.1 se observa que el realce en la PL es un fenómeno que depende de la separación entre las nanopartículas (NPs) de oro y los QDs. Resalta que en la Fig. 2.1 a, donde la separación entre la monocapa de NPs y los QDs es de 0 nm, a pesar de la presencia de las AuNPs, no hay un cambio en el espectro de PL. En la Fig. 2.1 b se encontró un aumento del 17% en el pico máximo de PL con una separación de entre las NPs y los QDs de 5 nm. Para la configuración de la Fig. 2.1 c se observó que, en presencia de AuNPs, el pico máximo de PL presenta un realce de 87%, mientras que la PL integrada se realza en 105%, donde la separación entre las NPs y las QDs es de 10 nm. Finalmente, en la Fig. 2.1 d se observó un incremento del 7% en la intensidad del pico de PL, con separación de 15 nm [15].

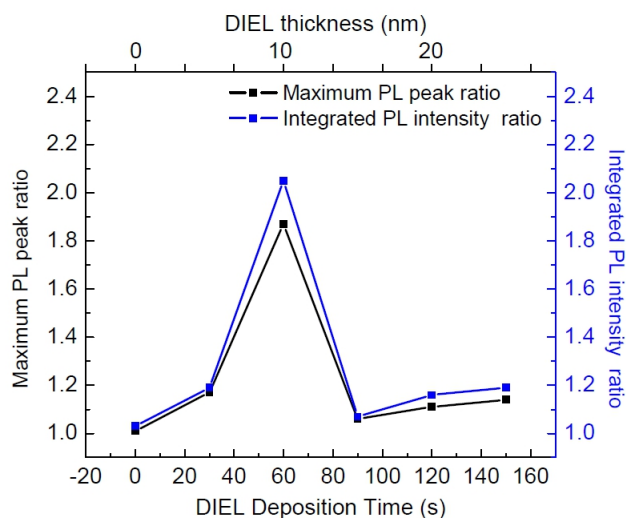


Fig. 2.2: Razón de intensidad de PL —extraída de [15]— entre un sistema multicapa con y sin AuNPs, para diferentes grosores del espaciador. Los puntos negros corresponden a la razón de intensidad de PL en el máximo del espectro y los puntos azules corresponden a la razón de la intensidad integrada de PL. Se muestran los datos obtenidos para 0, 30, 60, 90, 120 y 150 s, que corresponden a grosores de 0, 5, 10, 15, 20 y 25 nm, respectivamente.

La información tanto del realce en el pico de intensidad como en la PL integrada se resume en la Fig. 2.2, donde se muestran las razones de intensidad contra el tiempo de deposición del espaciador de Si_3N_4 , que se relaciona con el grosor del espaciador, a razón de 5 nm de grosor por cada 30 s de deposición [15]. Se puede observar que, para un tiempo de deposición de 0 s, las razones de intensidad son 1, por lo tanto la presencia de la monocapa de NPs de oro no contribuye al realce de la fotoluminiscencia. Al aumentar el tiempo de deposición (y por lo tanto la distancia entre las NPs y los QDs), las razones de intensidad medidas son mayores que 1, con un aumento

significativo a los 60 s (10 nm de grosor de espaciador), donde la razón de intensidad del máximo tiene una magnitud cercana a 1.9 y la razón de intensidad integrada de 2.1.

Resultados

Para calcular las propiedades ópticas de sistemas multicapa se emplea el método de matriz de transferencia (ver sección 1.1), lo que requiere conocer las funciones dieléctricas de los materiales que componen al sistema multicapa. Dentro del sistema existe una monocapa de nanopartículas (NPs) de oro, esféricas e idénticas, la cual cuenta con una fracción de cubierta aproximadamente de 16 %, por lo tanto se puede modelar su respuesta óptica efectiva mediante el modelo dipolar (DM, ver sección 1.2). En la primera sección de este capítulo se analiza la respuesta óptica efectiva de una monocapa de NPs esféricas de Au aleatoriamente localizadas, empleando el DM. Se calculan tanto la reflectancia R como la transmitancia T para sistemas de monocapas no soportadas, es decir, embebidas en el espacio libre, así como para sistemas de monocapas embebidas en una matriz y soportadas sobre un sustrato. Asimismo, se muestra la relación entre las propiedades ópticas de una partícula aislada con las propiedades ópticas de una monocapa. Finalmente, en la segunda sección, se calculan las propiedades ópticas de un sistema multicapa que modela al experimento que se estudia en esta tesis. En una primera parte se analizan la distribución espacial de la intensidad de campo eléctrico a través del sistema multicapa, así como la reflectancia, para correlacionar dichas cantidades con los resultados experimentales [15]. En la segunda parte se estudia la emisión de luz por parte de los puntos cuánticos (QDs) y cómo ésta es reflejada por la monocapa de NPs. Por último, en la tercera parte se estudia el efecto en la respuesta óptica del sistema al aumentar el tamaño de las NPs de oro en la monocapa.

3.1. Respuesta óptica de una monocapa de NPs aleatoriamente localizadas

Para calcular las propiedades ópticas de una monocapa aleatoria de NPs esféricas idénticas embebidas en una matriz, y soportada sobre un sustrato, se puede emplear el DM (sección 1.2) siempre que la monocapa de NPs tenga una fracción de cubierta menor a $\sim 30\%$ y el radio de las NPs sea mucho menor que la longitud de onda del haz que incide en el sistema. El DM caracteriza a la monocapa de NPs como un medio efectivo, lo que permite calcular sus propiedades ópticas tanto para una monocapa suspendida en un medio no absorbente (*free standing monolayer*, FSM) como para el sistema matriz-monocapa-sustrato. En esta sección se calcula la reflectancia R y transmitancia T , tanto para una FSM como para una monocapa de NPs de oro soportada, comparando los efectos de considerar la corrección de tamaño para la función dieléctrica del oro (mostradas en el apéndice B), así como su relación con las propiedades ópticas de un partícula

3. RESULTADOS

esférica aislada embebida en una matriz.

A partir de la llamada teoría de Mie¹ se pueden calcular las secciones transversales de extinción, absorción y esparcimiento C_{ext} , C_{abs} y C_{sca} , respectivamente, para una partícula esférica de cualquier tamaño, embebida en cualquier material no absorbente. Las distintas secciones transversales se relacionan entre sí mediante el teorema óptico [25]

$$C_{\text{ext}} = C_{\text{abs}} + C_{\text{sca}}. \quad (3.1)$$

La sección transversal de extinción describe cómo se extingue la luz que incide sobre una partícula esférica, en función de la longitud de onda, a través de dos mecanismos: absorción y esparcimiento. En particular, la magnitud de la sección transversal de esparcimiento varía de manera proporcional respecto a las dimensiones de la partícula. Al disminuir el tamaño de la partícula también disminuye la magnitud de la sección transversal de esparcimiento, lo que se traduce en que los efectos de absorción predominen en la respuesta óptica de la partícula [25]. Para una partícula de oro de radio 1.45 nm, embebida en aire y Si_3N_4 , las eficiencias de extinción y esparcimiento demuestran en la Fig. 3.1, tanto para el caso en el que se considera una corrección por tamaño para la función dieléctrica de la partícula esférica, como en el que no se considera dicha corrección.

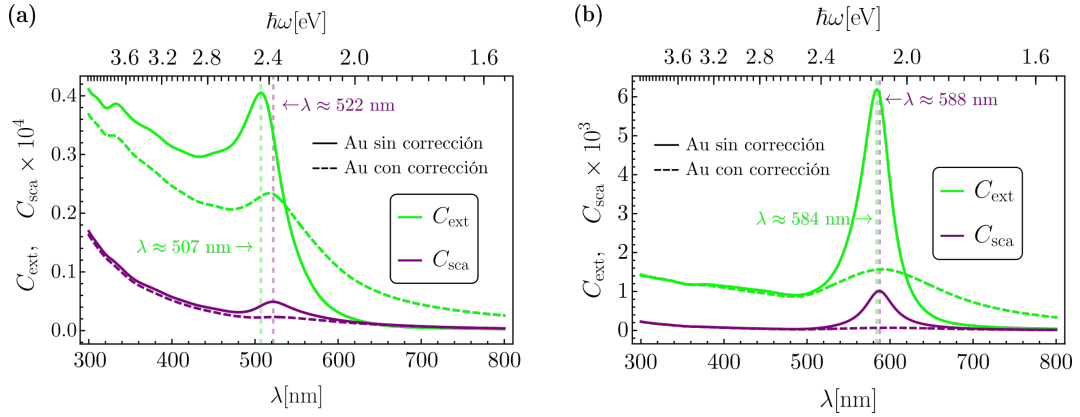


Fig. 3.1: Secciones transversales de extinción y esparcimiento para una partícula esférica de 1.45 nm de radio hecha de oro (datos experimentales de Johnson y Christy [20]). Las curvas verdes representan la sección transversal de extinción, mientras que las curvas púrpuras representan la sección transversal de esparcimiento, considerando tanto la función dieléctrica del oro sin corrección de tamaño (curvas continuas), como con corrección (curvas discontinuas). Las líneas verticales discontinuas marcan la posición del máximo de las secciones transversales. (a) Partícula esférica embebida en aire y (b) embebida en Si_3N_4 .

Como se observa en la Fig. 3.1, tanto para una matriz de aire como de Si_3N_4 , la sección transversal de esparcimiento es menor a la sección transversal de extinción: cuatro órdenes de magnitud para el aire y tres órdenes de magnitud para el Si_3N_4 . Por lo tanto, el principal mecanismo de extinción corresponde a la absorción, es decir, $C_{\text{ext}} \approx C_{\text{abs}}$. Al comparar las Figs. 3.1(a) y 3.1(b)

¹La mal llamada teoría de Mie es en realidad una solución a las ecuaciones de Maxwell propuesta por Gustav Mie [24] para una onda EM plana que incide sobre una partícula esférica. A pesar de que se nombra a partir de Gustav Mie, cabe resaltar que dicha solución fue desarrollada antes que Mie por ilustres predecesores como Ludvig Lorenz o Peter Debye.

se observa que hay dos diferencias entre los efectos de las matrices de aire y de Si_3N_4 . Por un lado, la resonancia para ambas secciones transversales es menor en el caso de la matriz de aire, estando en $\lambda \approx 512$ nm, mientras que para la matriz de Si_3N_4 se encuentran en $\lambda \approx 583$ nm. Por otro lado, la magnitud de las resonancias de las secciones transversales cambian dependiendo del material del que se compone la matriz en la que se encuentra la partícula aislada, siendo mayores por un orden de magnitud las secciones transversales para la matriz de Si_3N_4 respecto a la de aire.

En la Fig. 3.1 también se observa el efecto que tiene el considerar una corrección por tamaño en la función dieléctrica que caracteriza a la partícula esférica de oro. De manera cualitativa, el efecto tanto para la matriz de aire como la de Si_3N_4 es el mismo. Al aplicar la corrección por tamaño, la magnitud de la resonancia de las secciones transversales disminuye en magnitud, mientras que la longitud de onda a la que se presenta dicha resonancia muestra un ligero corrimiento al rojo. Particularmente, al aplicar la corrección de tamaño, para la matriz de aire, la magnitud de la sección transversal de extinción cambia por un factor de ~ 0.5 , con un corrimiento al rojo de ~ 11 nm, mientras que la sección transversal de esparcimiento se modifica por un factor de ~ 0.5 , con un corrimiento de ~ 6 nm. En el caso de la matriz de Si_3N_4 , la sección transversal de extinción cambia por un factor de ~ 0.25 , con un corrimiento al rojo de ~ 8 nm. Por otro lado, para la sección transversal de esparcimiento la magnitud cambia por un factor de ~ 0.6 , con un corrimiento al rojo de ~ 9 nm.

3.1.1. Monocapa suspendida libre

Para describir las propiedades ópticas de una monocapa desordenada de NPs esféricas se emplea el DM [Ecs. (1.104) y (1.106)], calculando el índice de refracción efectivo de la monocapa para los casos de polarización s y p , respectivamente. El cálculo del índice de refracción efectivo de la monocapa requiere conocer tanto el índice de refracción del material que compone a las nanopartículas en la monocapa como el índice de refracción de la matriz. A partir del índice de refracción efectivo de la monocapa, se calcula la reflectancia $R = rr^*$ y transmitancia $T = (n_l \cos \theta_l / n_1 \cos \theta_1) tt^*$, para ambas polarizaciones, a partir de las Ecs. (1.22), (1.23), (1.44) y (1.45), para el caso de una monocapa sin sustrato, es decir, en el espacio libre (en inglés *free standing monolayer*, FSM). A continuación se muestran resultados para R y T de una FSM de NPs esféricas de oro de radio $a = 1.45$ nm, con una fracción de cubierta $\Theta = 0.16$ y dos casos para la matriz: (i) aire y (ii) Si_3N_4 , tanto para polarización s como p . La elección de los materiales de las matrices se debe a: en el caso del Si_3N_4 , es el medio en el cual se encuentran embebidas las NPs del sistema que se estudia al final del capítulo, por lo que es útil conocer cuáles son y cómo cambian las propiedades una monocapa de NPs en Si_3N_4 al agregar elementos al sistema; en el caso del aire, calcular las propiedades ópticas de una FSM permite contrastar con el caso de de Si_3N_4 , así como correlacionar las propiedades ópticas de una FSM con las de partícula aislada.

En la Fig. 3.2 se muestran la reflectancia R y la transmitancia T para una FSM de NPs de oro, embebida en aire, en función de la longitud de onda λ y el ángulo de incidencia θ_i [Figs. 3.2 (a)-(d)], tanto para polarización s como p . También se muestran gráficas de R y T en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$ de la luz incidente, para diferentes valores del ángulo de incidencia: $\theta = 0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ y 80° , para ambas polarizaciones [Figs. 3.2 (e)-(h)]. En las Figs. 3.2 (e)-(h) se compara también la respuesta óptica de la FSM considerando la función dieléctrica para

3. RESULTADOS

el oro sin (curvas continuas) y con (curvas discontinuas) corrección de tamaño (ver apéndice B).

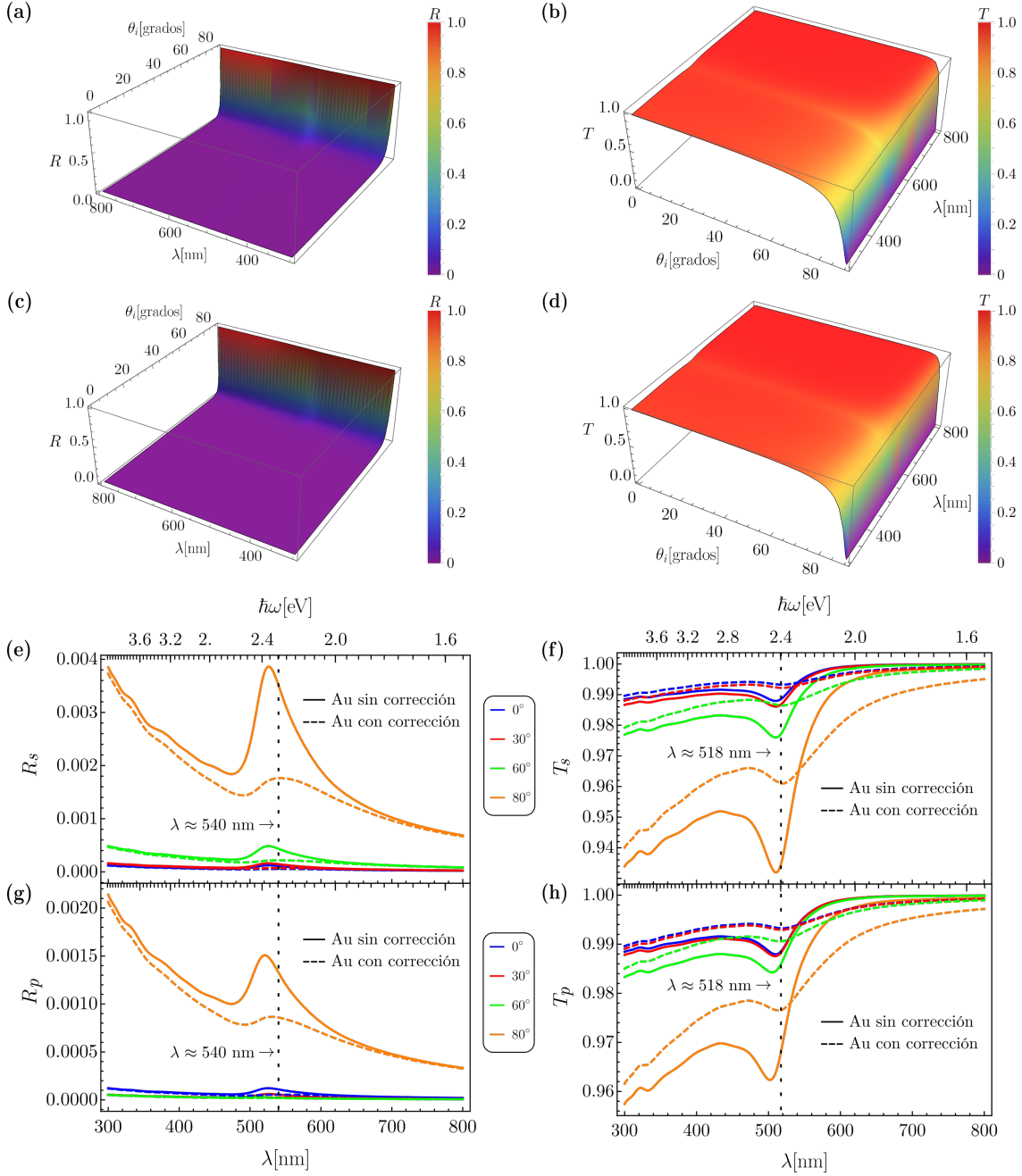


Fig. 3.2: Mapas de reflectancia en polarización (a) s y (c) p y de transmitancia en polarización (b) s y (d) p para una FSM de NPs de oro, con radio de 1.45 nm (sin corrección por tamaño) y fracción de cubierta de 16 %, embebida en aire, en función de la longitud de onda λ y del ángulo de incidencia θ_i . Cortes de los mapas de reflectancia en polarización (e) s y (g) p , y de transmitancia (f) s y (h) p , en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para ángulos de incidencia: $\theta_i = 0^\circ$ (azul), 30° (rojo), 60° (verde) y 80° (naranja), considerando tanto la función dieléctrica del oro sin (curvas continuas) y con corrección de tamaño (curvas discontinuas). Las líneas verticales punteadas en negro denotan la longitud de onda de la resonancia considerando corrección por tamaño.

En las Figs. 3.2(a) y 3.2(b) se muestra R y T , respectivamente, para polarización s , mientras que en las Figs. 3.2(c) y 3.2(d) para polarización p . Se muestran sólo los cálculos sin corrección de tamaño, ya que al utilizar la corrección de tamaño no se aprecia la estructura de las gráficas. Debido a lo anterior, en las Figs. 3.2(e) y 3.2(f) se muestran los cortes correspondientes a las Figs. 3.2(a) y 3.2(b) de manera respectiva, incluyendo los resultados en donde se considera la corrección de tamaño. Al observar la Fig. 3.2(e) se aprecia que, para el caso sin corrección de tamaño (curva continua), el máximo de la reflectancia está localizado en $\lambda \approx 525$ nm, y se observa que es poco sensible al cambio del ángulo de incidencia, difiriendo con el máximo de la sección transversal de esparcimiento de una sola esfera de oro en aire por tan sólo ~ 3 nm [ver Fig. 3.1(a)]. Al considerar la corrección de tamaño (curva discontinua), se observa que la resonancia de la reflectancia se modifica en magnitud por un factor de ~ 0.46 , presentando a su vez tanto un ensanchamiento como un corrimiento hacia el rojo, localizándose en $\lambda \approx 535$ nm, el cual también es poco sensible al cambio del ángulo de incidencia. En la Fig. 3.2(f) se observa que para el caso sin corrección de tamaño (curva continua), la transmitancia tiene un mínimo localizado en $\lambda \approx 510$ nm (línea negra vertical punteada), que difiere en ~ 3 nm con el máximo de la sección transversal de extinción para una partícula esférica aislada de oro embebida en aire [ver Fig. 3.1(a)]. De manera similar a la reflectancia, cuando se aplica la corrección de tamaño (curva discontinua) el mínimo de la transmitancia se corre hacia el rojo, localizándose en $\lambda \approx 518$ nm, que coincide con el máximo de la sección transversal de extinción para una partícula aislada [ver Fig. 3.1(a)], siendo también poco sensible al cambio del ángulo de incidencia; por otro lado, al aplicar la corrección por tamaño, el espectro muestra un ensanchamiento alrededor del mínimo, y la magnitud aumenta por un factor de ~ 1.03 .

En las Figs. 3.2(g) y 3.2(h) se muestran los cortes correspondientes a las Figs. 3.2(c) y 3.2(d), respectivamente, incluyendo los resultados en donde se considera la corrección de tamaño. En las Figs. 3.2(g) y 3.2(h) se puede observar, para el caso sin corrección de tamaño, que de manera global la magnitud de R es menor y la de T mayor, respecto a sus análogos en polarización s . Además, para polarización p , se observa sensibilidad en la longitud de onda a la cual se encuentra la resonancia respecto al ángulo de incidencia, variando en ~ 5 nm para R y ~ 8 nm para T , al pasar de 0° a 80° en el ángulo de incidencia, y en ambos casos hacia el azul. Al aplicar la corrección de tamaño al caso de polarización p , los efectos son análogos a los de polarización s : se presenta el mismo corrimiento al rojo al igual que el mismo ensanchamiento alrededor de las resonancias de los espectros; la diferencia entre las dos polarizaciones consiste en que los cambios en la magnitud de las resonancias son menores para polarización p , disminuyendo por un factor de ~ 0.57 para R y aumentando por un factor de ~ 1.01 para T al aplicar la corrección de tamaño. Al comparar las propiedades ópticas de la FSM en aire con la de partícula aislada se observa que hay una correlación entre las ubicaciones de las longitudes de onda a las cuales se encuentran las resonancias para ambos sistemas. Con los resultados obtenidos se puede contrastar a continuación el caso en el que se tiene una matriz de Si_3N_4 .

En la Fig. 3.3 se muestran la reflectancia R y la transmitancia T para una FSM de NPs de oro, embebida en Si_3N_4 , en función de la longitud de onda λ y el ángulo de incidencia θ_i [Figs. 3.3(a)-(d)], tanto para polarización s como p . También se muestran gráficas de R y T en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$ de la luz incidente, para diferentes valores del ángulo de incidencia: $\theta_i=0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ y 80° , para ambas polarizaciones [Figs. 3.3(e)-(h)]. En las Figs. 3.3(e)-(h) se compara también la respuesta óptica de la FSM considerando la función dieléctrica para el oro sin (curvas continuas) y con (curvas discontinuas) corrección de tamaño.

3. RESULTADOS

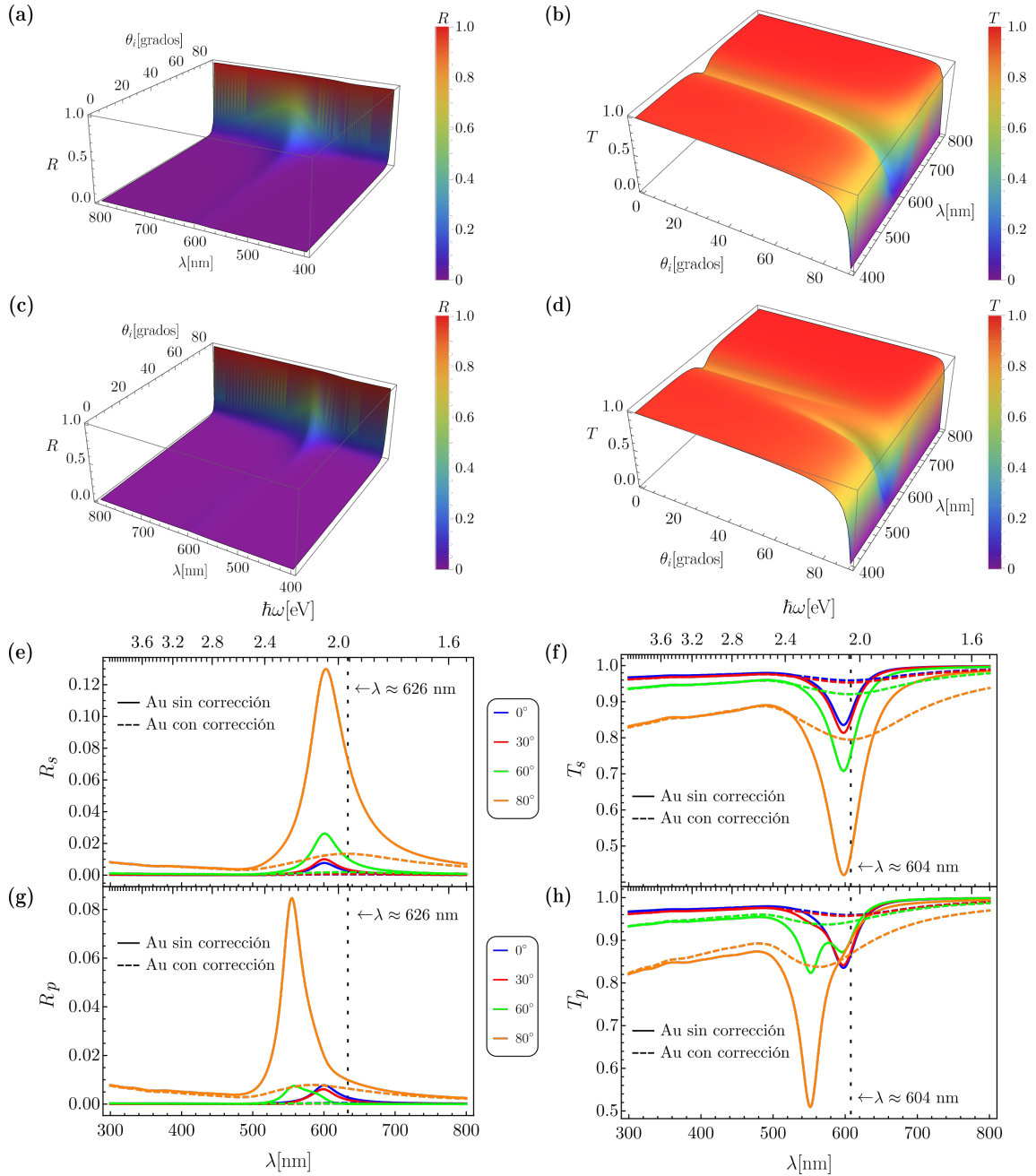


Fig. 3.3: Mapas de reflectancia en polarización (a) *s* y (c) *p* y de transmitancia en polarización (b) *s* y (d) *p* para una FSM de NPs de oro, con radio de 1.45 nm (sin corrección por tamaño) y fracción de cubierta de 16 %, embebida en Si_3N_4 , en función de la longitud de onda λ y del ángulo de incidencia θ_i . Cortes de los mapas de reflectancia en polarización (e) *s* y (g) *p*, y de transmitancia (f) *s* y (h) *p*, en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para ángulos de incidencia: $\theta_i = 0^\circ$ (azul), 30° (rojo), 60° (verde) y 80° (naranja), considerando tanto la función dieléctrica del oro sin (curvas continuas) y con corrección de tamaño (curvas discontinuas). Las líneas verticales punteadas en negro denotan la longitud de onda de la resonancia considerando corrección por tamaño.

En las Figs. 3.3(a) y 3.3(b) se muestra R y T , respectivamente, para polarización s , mientras que en las Figs. 3.3(c) y 3.3(d) para polarización p . Se muestran sólo los cálculos sin corrección de tamaño, ya que al utilizar la corrección de tamaño no se aprecia la estructura de las gráficas. Debido a lo anterior, en las Figs. 3.3(e) y 3.3(f) se muestran los cortes de las Figs. 3.3(a) y 3.3(b), incluyendo los resultados con corrección de tamaño. En la Fig. 3.3(e) se observa que para el caso sin corrección de tamaño (curva continua) el máximo de la reflectancia está localizado en $\lambda \approx 600$ nm (línea negra vertical punteada), siendo poco sensible al cambio del ángulo de incidencia; dicha resonancia tiene una diferencia de ~ 12 nm respecto al máximo de la sección transversal de esparcimiento de una esfera aislada de oro en Si_3N_4 [ver Fig. 3.1(b)]. Al considerar la corrección de tamaño en la función dieléctrica del oro (curva discontinua), se observa que la reflectancia disminuye en magnitud por un factor de ~ 0.1 , mientras que la resonancia presenta tanto un ensanchamiento como un corrimiento hacia el rojo, localizándose en $\lambda \approx 628$ nm, con poca sensibilidad al cambio del ángulo de incidencia. En la Fig. 3.3(f) se observa que para el caso sin corrección de tamaño (curva continua), la transmitancia tiene un mínimo localizado en $\lambda \approx 598$ nm (línea negra vertical punteada), que presenta poca sensibilidad al cambio del ángulo de incidencia y muestra una diferencia de ~ 15 nm respecto al máximo de la sección transversal de extinción para una partícula aislada de oro embebida en Si_3N_4 [ver Fig. 3.1(b)]. De manera similar a la reflectancia, cuando se aplica la corrección de tamaño (curva discontinua) el espectro de la transmitancia presenta un ensanchamiento alrededor de su resonancia, la cual se corre hacia el rojo ~ 8 nm, siendo poco sensible al ángulo de incidencia.

En las Figs. 3.3(g) y 3.3(h) se muestran los cortes respectivos a las Figs. 3.3(c) y 3.3(d), incluyendo los resultados con corrección de tamaño. En las Figs. 3.3(g) y 3.3(h) se puede observar que para el caso sin corrección de tamaño (curvas continuas), a diferencia de la polarización s , para polarización p la longitud de onda a la cual está la resonancia, tanto para R como para T , es más sensible al cambio del ángulo de incidencia, presentándose una segunda resonancia a una longitud de onda $\lambda \approx 555$ nm. Al aplicar la corrección de tamaño (curvas discontinuas) para polarización p se observan efectos similares que para polarización s : hay un ensanchamiento de los espectros alrededor de las resonancias, así como un corrimiento al rojo de ~ 27 nm para R y de ~ 8 nm para T . Asimismo, también se presenta el aumento de sensibilidad en la posición de las resonancias en función del ángulo de incidencia. Sin embargo, en el caso con corrección de tamaño, la variación de la resonancia se muestra como una transición suave, a diferencia del caso sin corrección donde hay dos resonancias bien diferenciadas.

Como se puede observar en las Figs. 3.2 y 3.3, tanto para la matriz de aire como de Si_3N_4 , la posición de la resonancia se corre al azul conforme aumenta el ángulo de incidencia cuando se considera polarización p . En el caso de la matriz de aire este corrimiento es del orden de ~ 7 nm al cambiar de 0° a 80° en θ_i , mientras que para la matriz de Si_3N_4 es del orden de ~ 45 nm, además de que aparece una segunda resonancia bien diferenciada. La aparición de la segunda resonancia en el caso de la FSM embebida en Si_3N_4 se debe al efecto colectivo de las NPs de oro. Para entender por qué ocurre dicho efecto en el Si_3N_4 es útil comparar la respuesta de partícula aislada para ambas matrices. En la Fig. 3.1 se observa que la sección transversal de extinción en la resonancia de una partícula esférica de oro de 1.45 nm de radio es 15 veces mayor al estar en una matriz de Si_3N_4 que en una matriz de aire; para que una partícula de oro embebida en aire tuviera una resonancia con sección transversal equivalente necesitaría tener un radio de 3.6 nm, entonces se puede interpretar que al estar embebidas en Si_3N_4 las NPs de 1.45 nm de radio se comportan como partículas de mayor radio. Al comportarse como partículas de tamaño mayor la

interacción entre partículas cercanas es mayor, lo que implica que el comportamiento colectivo cobra una mayor relevancia.

De manera resumida, tanto para la matriz de aire como de Si_3N_4 existe una correlación entre las propiedades ópticas de partícula aislada y las de una FSM, la cual se observa en la estructura que tienen los espectros y la ubicación de las resonancias. Sin embargo, al considerar la matriz de Si_3N_4 , se hacen notorios los efectos de la interacción entre las partículas de la monocapa, lo cual no se aprecia para la matriz de aire. Por otro lado, se observa que al considerar una corrección de tamaño para la función dieléctrica del oro se atenúa la respuesta óptica de la FSM; tanto para la matriz de aire como de Si_3N_4 e independientemente de la polarización se observa que, al considerar la corrección de tamaño, la resonancia de la reflectancia disminuye en magnitud, mientras que la resonancia de la transmitancia aumenta, y en ambos casos la resonancia presenta un corrimiento al rojo.

3.1.2. Monocapa soportada

Con el objetivo de entender el papel que tiene la monocapa de NPs en la respuesta óptica del sistema estudiado (ver Fig. 1.1), es útil analizar las propiedades de una monocapa de NPs de oro de radio $a = 1.45$ nm, con una fracción de cubierta $\Theta = 0.16$, embebida en una matriz de Si_3N_4 (datos experimentales de Philipp [18]) y soportada sobre un sustrato de silicio (datos experimentales de Aspnes y Studna [19]) (ver Fig. 3.4), los cuales son los materiales que conforman al sistema estudiado experimentalmente [15]. De manera análoga al caso de la FSM, para describir las propiedades ópticas de una monocapa soportada a partir del DM, se emplean las Ecs. (1.104) y (1.106) para calcular el índice de refracción efectivo de la monocapa, para los casos de polarización s y p , respectivamente. A partir de los índices de refracción de los medios que conforman al sistema de la monocapa soportada, se calcula la reflectancia $R = rr^*$ y transmitancia $T = (n_l \cos \theta_l / n_1 \cos \theta_1) tt^*$ por medio de las Ecs. (1.22), (1.23), (1.44) y (1.45). A continuación se muestran resultados para R y T para una monocapa soportada, para polarización s y p , comparando también los casos con y sin corrección por tamaño en la función dieléctrica del oro.

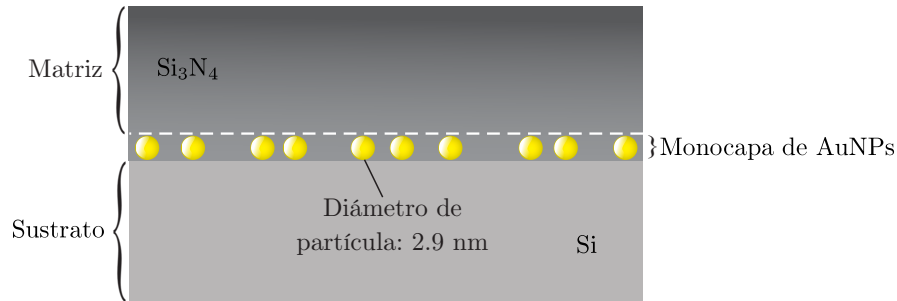


Fig. 3.4: Monocapa de nanopartículas de oro con diámetro de 2.9 nm, embebida en una matriz de nitruro de silicio y soportada sobre un sustrato de silicio.

En la Fig. 3.5 se muestran la reflectancia R y la transmitancia T para una monocapa de NPs de oro, embebida en Si_3N_4 y soportada sobre silicio, en función de la longitud de onda λ y la energía

$\hbar\omega$ de la luz incidente, para diferentes valores del ángulo de incidencia: $\theta_i=0^\circ$, 30° , 60° y 80° , para polarizaciones s y p , comparando la respuesta óptica al considerar la función dieléctrica del oro sin (curvas continuas) y con corrección de tamaño (curvas discontinuas). En las Figs. 3.5(a) y 3.5(b) se muestra R y T , respectivamente para polarización s , mientras que en las Figs. 3.5(c) y 3.5(d) se muestra, de manera respectiva, R y T para polarización p .

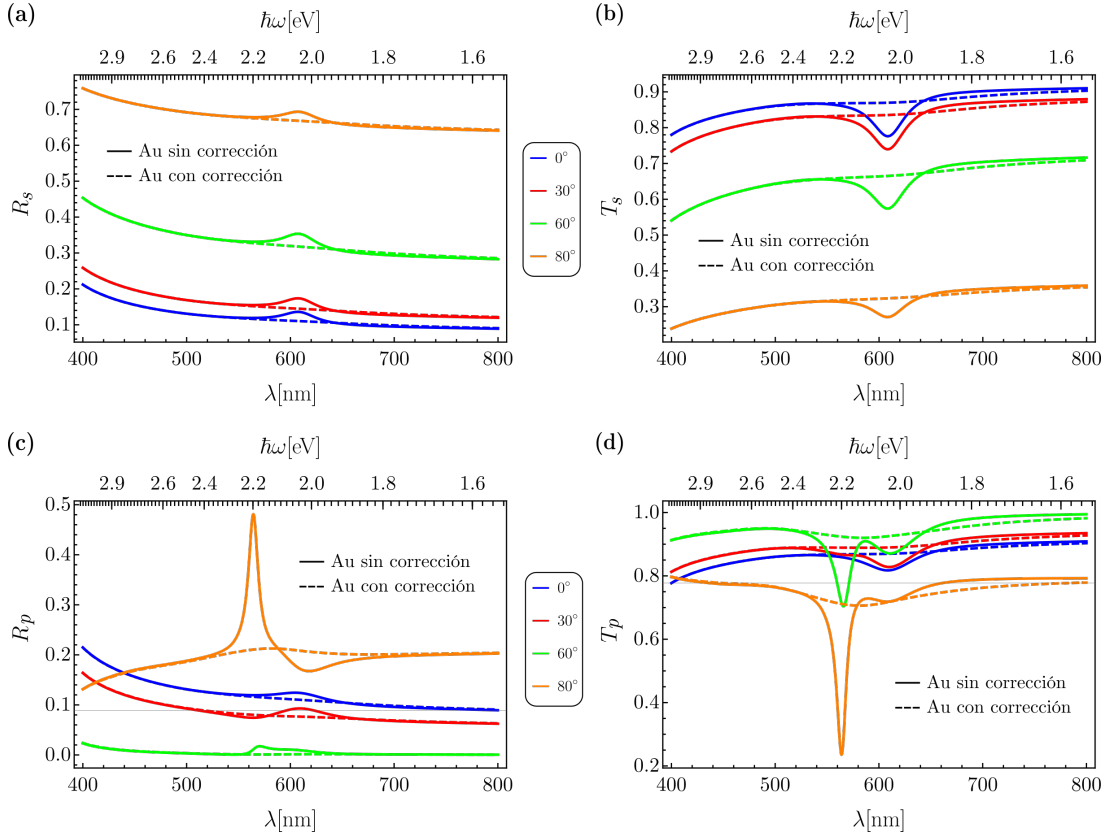


Fig. 3.5: (a) Reflectancia y (b) transmitancia para polarización s , y (c) reflectancia y (d) transmitancia para polarización p para una monocapa de NPs de oro, con 1.45 nm de radio y fracción de cubierta de 16 %, embebida en una matriz de Si_3N_4 y soportada sobre un sustrato de silicio, en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para ángulos de incidencia de 0° (curvas azules), 30° (curvas rojas), 60° (curvas verdes) y 80° (curvas naranjas), considerando tanto la función dieléctrica del oro sin corrección de tamaño (curvas continuas) como con corrección por tamaño (curvas discontinuas).

En la Fig. 3.5(a) se observa que, al considerar la presencia de un sustrato, el máximo local de la reflectancia se corre aproximadamente 8 nm hacia el rojo respecto a su análogo en FSM [ver Fig. 3.3(e)]. Sin embargo, la forma del espectro de la reflectancia refleja el efecto de partícula aislada. De manera similar a la FSM, al aplicar la corrección de tamaño en el caso de la monocapa soportada se observa un atenuamiento en la magnitud de la resonancia, la cual cambia por un factor de ~ 0.95 , pero, a diferencia de la FSM, el corrimiento al rojo de la resonancia, producto de la corrección de tamaño, es menor ante la presencia del sustrato, siendo de ~ 3 nm. En la Fig. 3.5(b) se observa en la transmitancia que al considerar el sustrato se presenta un corrimiento al rojo de ~ 8 nm respecto al análogo de FSM [ver Fig. 3.3(f)] y el espectro preserva el efecto de la

partícula aislada. De manera similar a la reflectancia, la corrección de tamaño atenúa la respuesta de la resonancia en la transmitancia, haciendo que aumente por un factor de ~ 1.11 ; asimismo, a diferencia de la transmitancia en la FSM, el corrimiento al rojo causado por la corrección de tamaño es menor, siendo de ~ 5 nm ante la presencia del sustrato. En las Fig. 3.5(c) y 3.5(d) se observa que, para polarización p la presencia del sustrato genera un corrimiento al rojo de ~ 9 nm respecto a sus análogos de FSM [Figs. 3.3(g) y 3.3(h), respectivamente], tanto para R como para T . Una característica que se preserva al incluir el sustrato es la aparición de una segunda resonancia, que muestra sensibilidad respecto al ángulo de incidencia en el caso de polarización p . Sin embargo, en el caso de la monocapa soportada, el corrimiento al azul de la resonancia es mayor respecto a la FSM, siendo de ~ 45 nm al cambiar θ_i de 0° a 80° . Al aplicar la corrección de tamaño se observa de nuevo un atenuamiento en la magnitud de la resonancia, llegando a disminuir hasta por ~ 0.47 para R [ver Fig. 3.5(c)] y aumentando hasta por un factor de ~ 2.8 para T [ver Fig. 3.5(d)]. Del mismo modo, al considerar la corrección de tamaño se conserva la sensibilidad de la posición de la resonancia respecto al ángulo de incidencia, corriéndose hacia el azul en ~ 30 nm, tanto para R como para T . Los resultados mostrados en la Fig. 3.5 muestran cómo cambian las propiedades ópticas de la monocapa soportada al considerar una corrección por tamaño. Sin embargo, para entender de manera cuantitativa el efecto de la presencia de la monocapa en el sistema de matriz-sustrato es útil comparar la respuesta óptica de un sistema de monocapa soportada contra el mismo sistema pero sin monocapa, como se muestra en la Fig. 3.6.

En la Fig. 3.6 se compara la respuesta óptica de un sistema con NPs en donde se considera la función dieléctrica del oro con corrección de tamaño (curvas continuas) en contraposición a un sistema matriz-sustrato sin monocapa (curvas discontinuas). Se muestran la reflectancia R y la transmitancia T para una monocapa de NPs de oro, embebida en Si_3N_4 y soportada sobre silicio, en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$ de la luz incidente, para diferentes valores del ángulo de incidencia: $\theta_i=0^\circ, 30^\circ, 60^\circ$ y 80° , para polarizaciones s y p . En las Figs. 3.6(a) y 3.6(b) se muestra R y T , respectivamente para polarización s , mientras que en las Figs. 3.6(c) y 3.6(d) se muestra, de manera respectiva, R y T para polarización p .

En las Figs. 3.6(a) y 3.6(b) se observa que tanto las reflectancias como las transmitancias de ambos sistemas solamente difieren alrededor de las longitudes de onda de resonancia de partícula aislada localizadas alrededor de $\lambda \approx 611$ nm para R y de $\lambda \approx 617$ nm para T .

En las Figs. 3.6(c) y 3.6(d) se observa que el caso de polarización p es similar al de polarización s en el sentido de que la diferencia entre las propiedades ópticas se da solamente en las resonancias de partícula aislada, estando en $\lambda \approx 624$ nm para un ángulo de incidencia de 0° y presentando un corrimiento hacia el azul en ~ 44 nm al llegar a los 80° , tanto para R como para T . Sin embargo, la diferencia es más notable para un ángulo de incidencia de 80° , en donde la diferencia máxima para R es de ~ 0.2 y para T de ~ 0.1 , mientras que para polarización s la diferencia máxima en R es de ~ 0.009 y en T de ~ 0.02 .

3.1 Respuesta óptica de una monocapa de NPs aleatoriamente localizadas

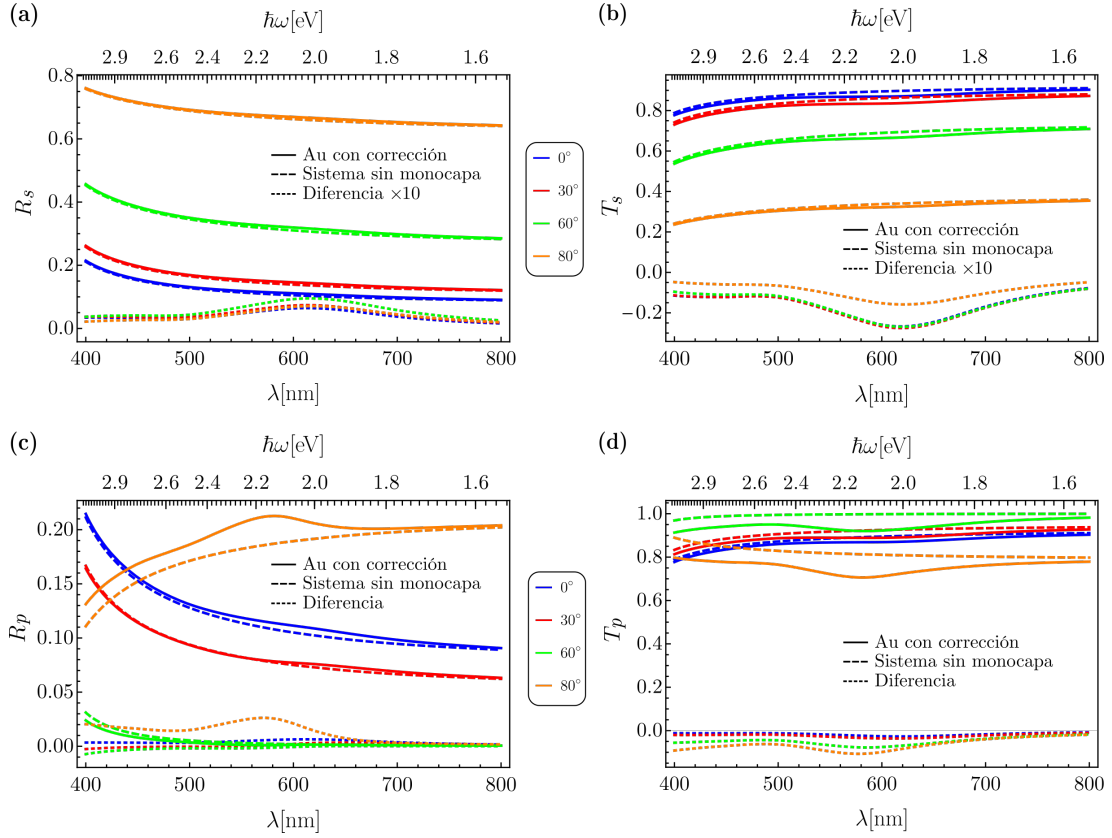


Fig. 3.6: Comparación de la reflectancia y transmitancia entre una monocapa de NPs de oro (considerando corrección de tamaño), con 1.45 nm de radio y fracción de cubierta de 16 %, embebida en una matriz de Si_3N_4 y soportada sobre un sustrato de silicio (curvas continuas) y un sistema matriz-sustrato sin monocapa (curva discontinuas) en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para ángulos de incidencia de 0° (curvas azules), 30° (curvas rojas), 60° (curvas verdes) y 80° (curvas naranjas). (a) Reflectancia y (b) transmitancia para polarización s , y (c) reflectancia y (d) transmitancia para polarización p . Las curvas punteadas representan la diferencia entre el sistema con y sin monocapa.

Otro efecto que genera la consideración del sustrato en el sistema es la aparición del ángulo de Brewster en la polarización p , como se muestra en la Fig. 3.7(b), en contraposición con la Fig. 3.7(a). El ángulo de Brewster es el ángulo para el cual la reflectancia es cero, observándose en polarización p y apareciendo por el contraste entre los índices de reflexión de la matriz y el sustrato (por lo tanto no se observa en el caso de la FSM). Para la Fig. 3.7(b) el ángulo de Brewster se presenta en $\theta_i \approx 71^\circ$.

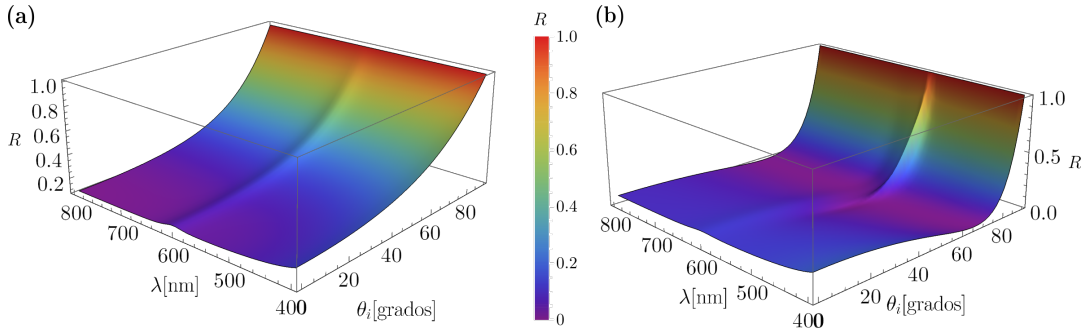


Fig. 3.7: Reflectancia y transmitancia de una monocapa de NPs de oro sin corrección de tamaño, con 1.45 nm de radio y fracción de cubierta de 16 %, embebida en Si_3N_4 y soportada sobre silicio, en función de la longitud de onda λ y el ángulo de incidencia θ_i . (a) Polarización s y (b) polarización p .

A partir del análisis de las propiedades ópticas de partícula esférica aislada, una FSM y una monocapa soportada sobre un sustrato, se concluye que existe una correlación entre los tres sistemas, la cual se observa al comparar los espectros de las propiedades ópticas. Se observa que tanto una FSM como una monocapa soportada presentan una resonancia que se encuentra a una longitud de onda cercana a la de la resonancia de partícula aislada. Sin embargo, cabe resaltar que al cambiar de un sistema de partícula aislada a una FSM o a una monocapa soportada, la longitud de onda a la cual se presenta la resonancia en las propiedades ópticas muestra un corrimiento, variando por factores como la polarización de la luz con la que se iluminan los sistemas, el ángulo de incidencia y el material del que está hecho el sustrato. Con base en los resultados obtenidos se observa que para una monocapa de NPs de oro, embebida en Si_3N_4 y soportada sobre silicio, las resonancias tanto para la reflectancia como para la transmitancia se encuentran entre 580 nm y 620 nm. Cabe mencionar que en el arreglo experimental se utiliza un láser con longitud de onda de 325 nm para excitar al sistema, y que dicha longitud de onda está fuera de la región de resonancia de la monocapa.

3.2. Respuesta óptica del sistema con puntos cuánticos

Para entender cuál es la relación entre la presencia de la monocapa de NPs de oro y el realce de la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos (QDs) que se observa experimentalmente [15] al modificar el grosor del espaciador, se analizarán dos propiedades ópticas del sistema: (i) la distribución de intensidad de campo eléctrico en la región donde se ubican los QDs (ver Fig. 1.1), dado que la intensidad de la fotoluminiscencia de los QDs es directamente proporcional a la intensidad del campo eléctrico que los excita [26], así como (ii) la reflexión del espectro de emisión de los QDs por la monocapa de NPs. Dado que experimentalmente se observa que la fotoluminiscencia de los QDs es sensible a la separación entre la monocapa de NPs y los QDs (espaciador, ver Fig. 1.1), entonces es conveniente calcular la distribución de campo eléctrico en función del grosor del espaciador. La reflexión del espectro de los QDs no depende del grosor del espaciador puesto que entre los QDs y la monocapa de NPs no hay ninguna interfaz. En la primera subsección a continuación se analiza la distribución de intensidad de campo eléctrico en la región donde se ubican los QDs, en función del grosor del espaciador, comparando los resultados

para dos sistemas medidos experimentalmente [15]: un sistema en el que se considera la presencia de una monocapa de NPs y otro sistema en el cual se omite por completo la presencia de la monocapa de NPs. En la segunda subsección se estudia cómo se refleja el espectro de emisión de los QDs debido a la presencia de la monocapa, y por tanto su contribución a la fotoluminiscencia total. Finalmente, en la tercera subsección se analiza el efecto en las propiedades ópticas del sistema al aumentar el tamaño de las NPs que conforman la monocapa, proponiendo alternativas para mejorar el diseño del sistema y optimizar la emisión de la fotoluminiscencia de los QDs.

3.2.1. Efecto de la monocapa de NPs en la excitación de los puntos cuánticos

En el artículo en que se basa este trabajo de tesis [15] se comparan un sistema con NPs y un sistema sin NPs, en el cual se omite por completo la monocapa de NPs, generando que el sistema sin monocapa presente 2.9 nm menos de grosor. En dicho trabajo se menciona que la deposición de las diferentes capas que conforman al sistema se realiza en el siguiente orden: primero se tiene el sustrato de silicio, sobre el cual se realiza el crecimiento de las NPs de oro mediante la técnica de *sputtering*; después se depone una capa de Si_3N_4 , la cual cumple el papel del espaciador. El proceso se finaliza al deponer la capa de Si_3N_4 dopada con QDs de silicio. Con base en el proceso de fabricación del sistema, es razonable considerar que la diferencia entre los sistemas con y sin NPs analizados experimentalmente consiste en eliminar por completo a la monocapa de NPs, como se esquematiza en la Fig. 3.8. Con el fin de analizar el efecto que tiene la presencia de la monocapa de NPs de oro en la fotoluminiscencia de los QDs se comparan las propiedades ópticas de los dos sistemas que fueron medidos experimentalmente [15]: uno consiste en el sistema que presenta la monocapa de NPs de oro, el otro es un sistema en el que no hay NPs, en donde el espacio que ocuparía la monocapa no existe (ver Fig. 3.8).

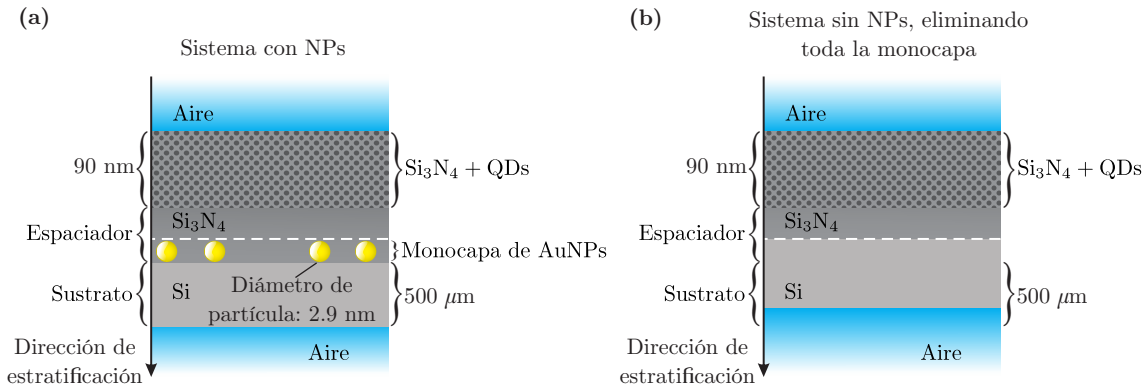


Fig. 3.8: (a) Sistema multicapa formado por una capa de 90 nm de grosor de QDs de silicio embebidos en una matriz de Si_3N_4 , seguido de una segunda capa de Si_3N_4 (sin QDs, fungiendo como un espaciador) de grosor variable, sobre una monocapa de NPs de oro de diámetro 2.9 nm, localizadas al azar, soportadas sobre un sustrato de silicio cristalino de $500 \mu\text{m}$ de grosor y embebido todo el sistema en aire. (b) Mismo sistema que en (a), pero eliminando el espacio que comprende a la monocapa.

Dado que la fotoluminiscencia de los QDs es proporcional al campo eléctrico que los excita, se calcula la distribución de campo eléctrico en la región de los QDs en función del grosor del

3. RESULTADOS

espaciador. En la Fig. 3.9 se muestra la comparación entre la distribución de intensidad de campo eléctrico normalizado respecto al campo eléctrico de la onda EM incidente, en función de la posición a lo largo de la dirección de estratificación y para diferentes valores de espaciador (0, 5, 10 y 15 nm), entre los sistemas que se muestran en las Figs. 3.8(a) y 3.8(b) (curvas azules y rojas, respectivamente), así como la diferencia entre ambos (curvas negra punteadas), al ser iluminados con una onda EM que incide a un ángulo de $\theta_i=45^\circ$ respecto a la dirección de estratificación (como en el experimento reportado en [15]), con una longitud de onda de $\lambda=325$ nm.

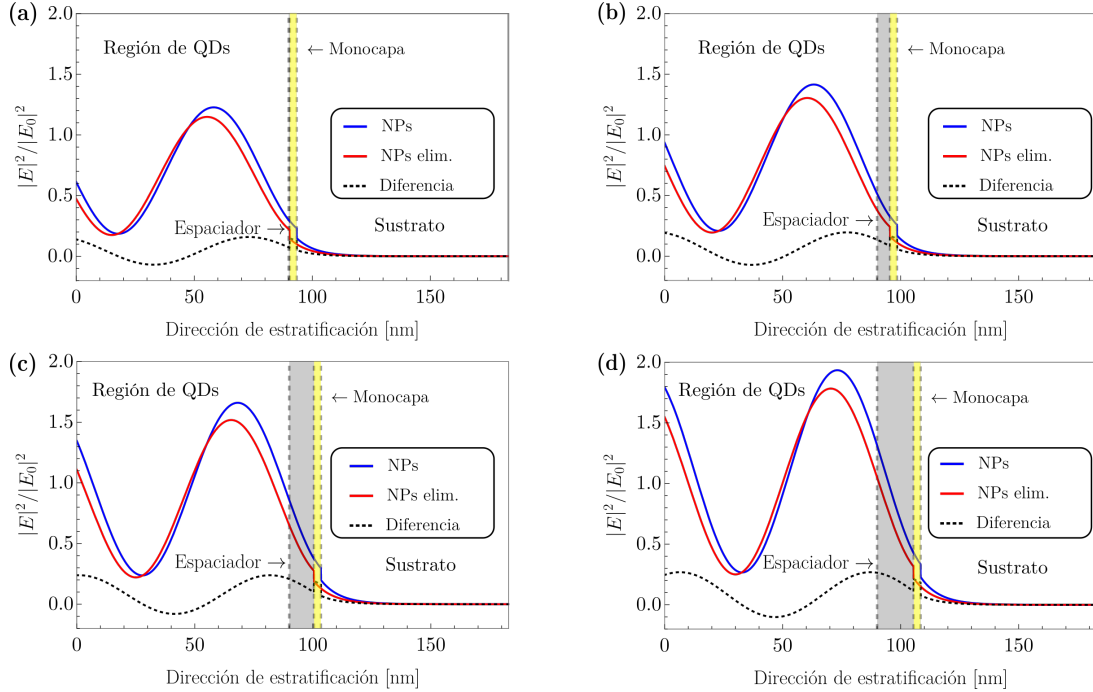


Fig. 3.9: Intensidad de campo eléctrico normalizada respecto a la intensidad de campo eléctrico incidente en la región donde se encuentran los QDs, para diferentes grosores del espaciador. El cero de la dirección de estratificación coincide con la interfaz entre la zona de los puntos cuánticos y el aire (ver Fig. 3.8). La región gris corresponde al espaciador y la región amarilla a la monocapa de NPs. La curva azul representa la intensidad de campo eléctrico para el sistema con NPs, mientras que la roja corresponde al sistema donde se elimina toda la capa que ocuparía la monocapa de NPs. La curva negra punteada representa la diferencia entre las curvas azules y rojas. Grosor de espaciador de (a) 0, (b) 5, (c) 10 y (d) 15 nm.

En la Fig. 3.9 se observa que, si se considera el omitir la presencia de las NPs eliminando por completo el estrato que contiene a la monocapa de NPs, la diferencia de la distribución de intensidad de campo eléctrico (DICE) entre los sistemas con y sin monocapa es positiva en casi toda la región que contiene QDs. Para analizar de manera cuantitativa la diferencia entre los dos casos se presenta en la Fig. 3.10(a) una gráfica del cociente de la integral de la distribución de intensidad de campo eléctrico entre los casos con y sin NPs de oro (caso donde se elimina por completo el espacio ocupado por la monocapa), en función del grosor del espaciador, para tres intervalos de integración diferentes: 0-90 nm (curva azul), 10-90 nm (curva roja) y 20-90 nm (curva verde). Los valores de los límites de integración corresponden a la escala que se utiliza en la Fig. 3.9, donde 0 nm corresponde a la interfaz entre la zona con los QDs y el aire, y 90 nm a

la interfaz entre la zona con los QDs y el espaciador. El hecho de que se consideren diferentes intervalos de integración corresponde a que experimentalmente se ha observado que los QDs tienden a concentrarse en una región más cercana al espaciador, debido al método de deposición.

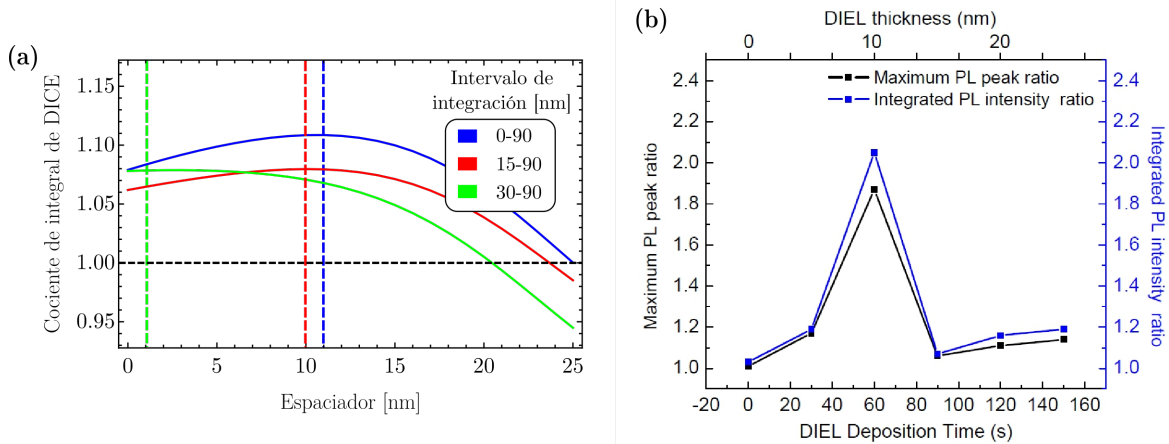


Fig. 3.10: (a) Cociente de la integral de distribución de intensidad de campo eléctrico (DICE) del caso con NPs entre el caso sin NPs, en función del grosor del espaciador. La integral se calculó para diferentes límites de integración: 0-90 nm (curva azul), 15-90 nm (curva roja) y 30-90 nm (curva verde), y las líneas verticales denotan el máximo en cada caso. (b) Cociente de intensidad de PL —extraída de [15]— entre un sistema multicapa con y sin AuNPs, para diferentes grosores del espaciador. Los puntos negros corresponden al cociente de intensidad de PL en el máximo del espectro y los puntos azules corresponden al cociente de la intensidad integrada de PL. Se muestran los datos obtenidos para 0, 30, 60, 90, 120 y 150 s, que corresponden a grosores de 0, 5, 10, 15, 20 y 25 nm, respectivamente.

En la Fig. 3.10(a) se observa que, al integrar sobre toda la región que contiene los QDs (curva azul), el cociente de la integral de distribución de campo eléctrico, con NPs respecto a sin NPs, es siempre mayor que uno (línea horizontal negra punteada), alcanzando su máximo alrededor de un grosor de espaciador de ~ 11 nm y presentando un valor de ~ 1.08 para un espaciador de 0 nm. Lo anterior implica que la contribución neta de campo eléctrico a los QDs es mayor cuando está presente la monocapa de NPs de oro, lo cual es coincidente con los resultados experimentales que se muestran en la Fig. 3.10(b) —extraídos de [15]—. En la Fig. 3.10(a) se muestra que, al modificar el intervalo de integración, el máximo del cociente se ubica en grosores de espaciador menores, cambiando de ~ 11 nm a ~ 9 nm al cambiar el límite inferior de integración de 0 nm a 15 nm. Esto muestra que el considerar que exista una distribución no uniforme de QDs es un factor al cual es sensible la relación entre la cantidad de campo eléctrico que excita a los QDs al haber o no monocapa, y por lo tanto es un parámetro que se debe considerar al momento de diseñar el sistema experimental. Al comparar las Figs. 3.10(a) y 3.10(b) se observa que existe un intervalo de integración (es decir, una región efectiva de presencia de QDs) en el cual coincide el máximo del cociente de la integral de DICE [Fig. 3.10(a)] con el máximo del cociente de fotoluminiscencia [Fig. 3.10(b)], por lo que se concluye que es posible reproducir los resultados experimentales, considerando que los puntos cuánticos se encuentran distribuidos en el intervalo de 15 a 90 nm.

Al comparar los sistemas con y sin NPs (en donde se elimina el espacio que ocuparía la monocapa)

3. RESULTADOS

se encuentra que el sistema con NPs presenta una mayor cantidad de campo eléctrico en la región de puntos cuánticos, lo que es coincidente con el experimento. Sin embargo, una comparación adecuada para conocer el efecto real de la monocapa es comparar el sistema con y sin NPs, pero considerando que las NPs de oro de la monocapa se reemplazan por Si_3N_4 , es decir que se considera una capa de 2.9 nm de Si_3N_4 , como se muestra en la Fig. 3.11.

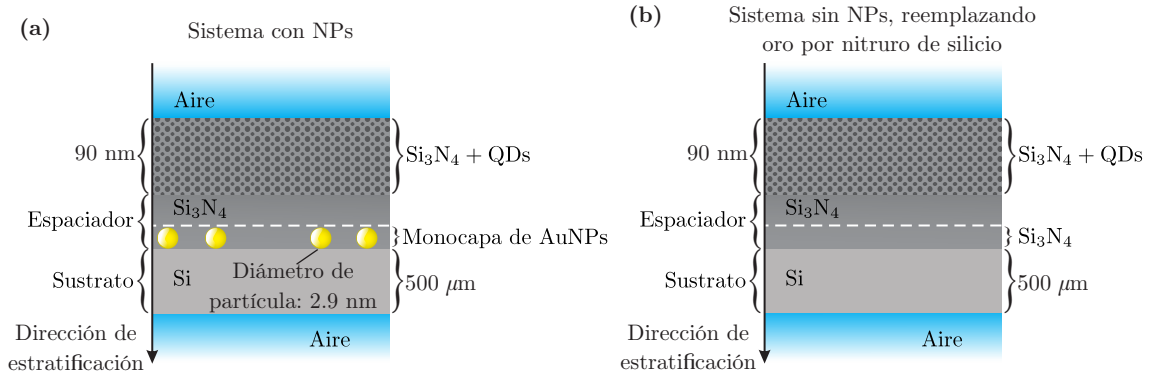


Fig. 3.11: Esquema de dos sistemas multicapa a comparar. **(a)** Sistema multicapa formado por una capa de 90 nm de grosor de QDs de silicio embebidos en una matriz de Si_3N_4 , seguido de una segunda capa de Si_3N_4 (sin QDs, fungiendo como un espaciador) de grosor variable, sobre una monocapa de NPs de oro con diámetro de 2.9 nm, localizadas al azar, soportadas por un sustrato de silicio cristalino de $500 \mu\text{m}$ de grosor, embebido todo el sistema en aire. **(b)** Sistema análogo a **(a)** en el que se reemplazan las NPs de oro por Si_3N_4 .

En la Fig. 3.12 se muestra la comparación de la distribución de intensidad de campo eléctrico en función de la posición a lo largo de la dirección de estratificación y para diferentes valores de espaciador (0, 5, 10 y 15 nm), entre los sistemas que se muestran en las Figs. 3.11(a) y 3.11(b) (curvas azules y rojas, respectivamente), así como la diferencia entre ambos (curva negra punteada), al ser iluminados con una onda EM que incide a un ángulo de $\theta_i=45^\circ$ respecto a la dirección de estratificación, con una longitud de onda de $\lambda=325 \text{ nm}$.

En la Fig. 3.12 se observa que la distribución de la intensidad de campo eléctrico a lo largo de la dirección de estratificación es prácticamente la misma, tanto para el sistema en el que hay NPs como en el que se reemplazan las NPs por Si_3N_4 , siendo la diferencia máxima de ~ 0.04 en la región donde se encuentran los puntos cuánticos, independientemente del grosor del espaciador. Dicha diferencia es un orden de magnitud menor respecto a la diferencia análoga para la comparación entre los sistemas en donde se omite por completo la presencia de la monocapa (quitando 2.9 nm de Si_3N_4). Lo anterior sugiere que la monocapa no tiene realmente un efecto significativo en el realce de la fotoluminiscencia y que las diferencias observadas en la Fig. 3.10(a) se deben en realidad a un efecto Fabry-Pèrot generado por la diferencia de 2.9 nm de Si_3N_4 .

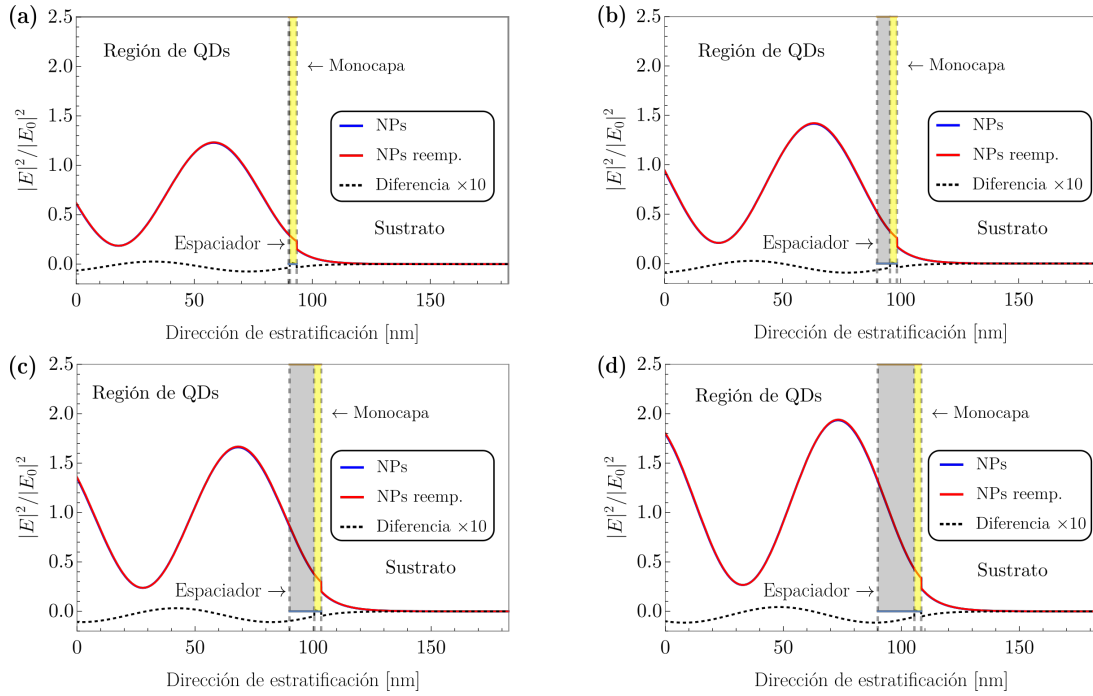


Fig. 3.12: Intensidad de campo eléctrico normalizada en función de la región donde se encuentran los QDs, para diferentes grosores del espaciador. El cero de la dirección de estratificación coincide con la interfaz entre la zona de los puntos cuánticos y el aire. La región gris corresponde al espaciador, mientras que la región amarilla corresponde a donde estaría la monocapa de NPs. La curva azul representa la intensidad de campo eléctrico para el sistema con NPs, mientras que la roja corresponde al sistema donde se reemplaza la monocapa de NPs por Si_3N_4 . La curva negra punteada representa la diferencia entre la intensidad de campo eléctrico de ambos sistemas, multiplicada por diez. Grosor de espaciador de (a) 0, (b) 5, (c) 10 y (d) 15 nm.

Para determinar de manera cuantitativa en qué caso la distribución de campo eléctrico es mayor en la región donde se encuentran los QDs, se calculó la integral de las distribuciones de intensidad de campo eléctrico mostradas en la Fig. 3.12. En la Fig. 3.13 se muestra el cociente de la integral de la distribución de intensidad de campo eléctrico entre los casos con y sin NPs de oro (caso donde se reemplazan las NPs de oro por Si_3N_4), en función del grosor del espaciador, para tres intervalos de integración diferentes: 0-90 nm (curva azul), 15-90 nm (curva roja) y 30-90 nm (curva verde).

En la Fig. 3.13 se observa que, al calcular el cociente de la integral de distribución de campo eléctrico con NPs, respecto al caso sin NPs (reemplazando el oro por Si_3N_4), integrando sobre toda la región con QDs (curva azul), el valor del cociente es menor que uno hasta un espaciador de ~ 23 nm. Lo anterior implica que no solo la distribución de intensidad de campo eléctrico es comparable para ambos casos, sino que la contribución neta de campo eléctrico es mayor cuando no hay presencia de NPs de oro, lo que contradice a la idea de que la monocapa puede excitar a los QDs de manera más eficiente. Por otro lado, para un espaciador de 0 nm el cociente presenta un valor de ~ 0.996 , es decir una diferencia de ~ 0.004 respecto a 1, mientras que, en el caso en donde se elimina por completo el espacio correspondiente a la monocapa, la diferencia respecto a 1 es de ~ 0.08 , es decir, un orden de magnitud mayor. Esta diferencia se debe a la capa de 2.9 nm

de Si_3N_4 , que es la diferencia entre los sistemas mostrados en las Figs. 3.8(b) y 3.11(b).

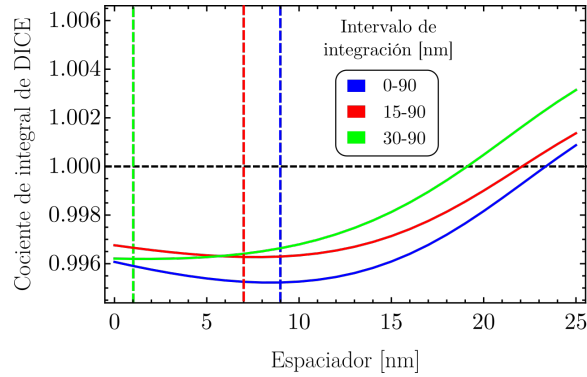


Fig. 3.13: Cociente de la integral de distribución de intensidad de campo eléctrico (DICE) del caso con NPs entre el caso sin NPs (reemplazando el oro por Si_3N_4), en función del grosor del espaciador. La integral se calculó para diferentes límites de integración: 0-90 nm (curva azul), 15-90 nm (curva roja) y 30-90 nm (verde). Las líneas verticales denotan la posición del mínimo en cada curva.

En la Fig. 3.13 se observa que, al variar la región de integración, el mínimo del cociente se desplaza hacia valores de espaciador menores, pasando de ~ 9 nm a ~ 6 nm al cambiar el límite inferior de integración de 0 nm a 15 nm. Lo anterior refuerza el hecho de que la distribución de los QDs se debe considerar a la hora de diseñar el experimento.

Los resultados que se muestran en las Figs. 3.12 y 3.13 indican que la presencia de la monocapa de NPs de oro no juega un papel en la excitación de los QDs. Esto es razonable debido a que, como se mostró en la subsección 3.1.2, la longitud de onda a la cual se excita el sistema (325 nm) se encuentra fuera del rango en el cual la monocapa responde a la luz incidente.

Al comparar los resultados obtenidos en el análisis del caso en donde se elimina la monocapa de NPs contra el caso en el que se reemplazan las NPs de oro por Si_3N_4 , hay varios puntos a destacar. En primer lugar, al analizar los resultados asociados al caso en el que se sustituyen las NPs de oro por Si_3N_4 , se puede argumentar que la presencia de la monocapa de NPs de oro no es el factor determinante en el aumento de la cantidad de campo eléctrico en la región en donde se encuentran los QDs, y por consecuencia, en el aumento en la fotoluminiscencia de los QDs. Esto se muestra de manera clara tanto en la Fig. 3.12, en donde se observa que la distribución de campo eléctrico es prácticamente la misma tanto si se considera la presencia de la monocapa como si se reemplazan las NPs de oro por Si_3N_4 , como en la Fig. 3.13, en donde se observa de manera cuantitativa que la monocapa no aumenta la intensidad del campo eléctrico en la región de los QDs, llegando inclusive a disminuirla para espaciadores entre 0 nm a ~ 22 nm. En segundo lugar, al comparar el caso en donde se elimina por completo la monocapa, respecto al caso donde se reemplazan las NPs por Si_3N_4 , se debe notar que la diferencia entre ambos es una capa de 2.9 nm de Si_3N_4 , la cual, al no ser considerada genera una diferencia notable en la distribución de campo eléctrico, como se observa en los resultados mostrados en la Fig. 3.9. Esto sugiere que el fenómeno que en realidad genera el aumento de la fotoluminiscencia es el aumento de campo eléctrico resultado de un efecto Fabry-Pèrot. Por último, el hecho de que la presencia de la monocapa no sea un factor determinante en cómo cambia la fotoluminiscencia de

los QDs es debido a que, por el tamaño de las NPs, la monocapa no puede interactuar de manera eficiente con el láser que excita a los QDs (325 nm). Sin embargo, un factor que puede contribuir al aumento en la fotoluminiscencia es la interacción entre el espectro de emisión de los QDs y la monocapa, por lo que es necesario realizar un análisis de cómo es que la monocapa refleja dicho espectro.

3.2.2. Reflexión del espectro de emisión de los puntos cuánticos por la monocapa

En la sección 3.1 se mostró que la monocapa presenta una resonancia alrededor de 600 nm, por lo que el láser que ilumina al sistema con $\lambda=325$ nm no la excita. Sin embargo, la luz emitida por los QDs contiene longitudes de onda en el rango en el que la monocapa se excita de manera eficiente, por lo que surge la pregunta de si la monocapa puede tener un efecto reflejando el espectro de emisión de los QDs, y por lo tanto contribuir a la fotoluminiscencia observada experimentalmente. En la Fig. 3.14 se muestra el espectro de emisión asociado a los QDs embebidos en Si_3N_4 . La curva que corresponde al espectro de los QDs estudiados en [15] es la etiquetada como “Sample C”.

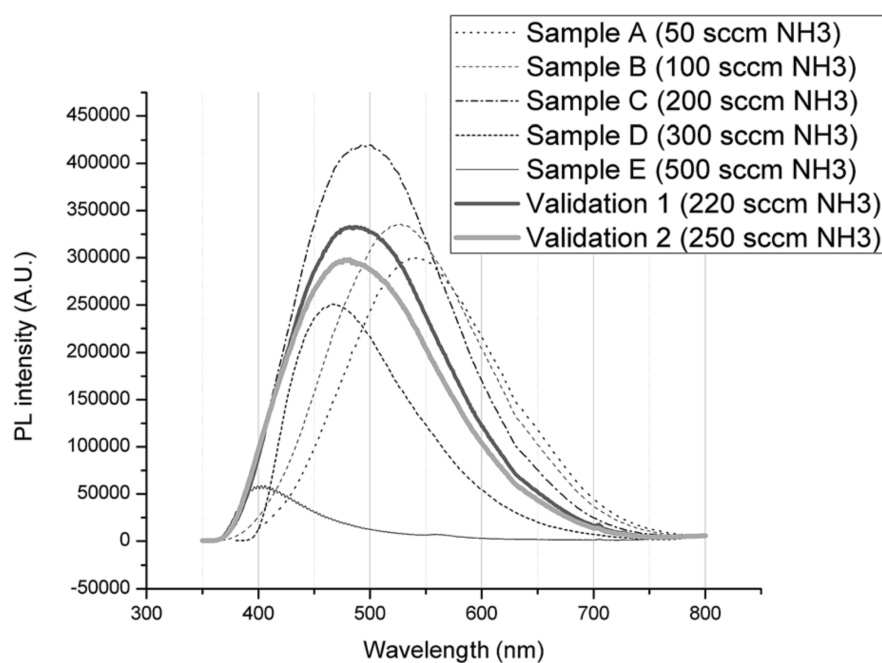


Fig. 3.14: Espectros de fotoluminiscencia de puntos cuánticos —extraída de [15]—. La curva que corresponde al espectro de los puntos cuánticos utilizados en [15] corresponde a la etiquetada como “Sample C”.

Para determinar cómo refleja la monocapa el espectro emitido por los QDs, primero se normaliza el espectro mostrado en la Fig. 3.14 respecto a su máximo y se calcula la reflectancia del sistema ponderada por dicho espectro. Cabe resaltar que la luz que se emite desde los QDs no encuentra una interfaz entre el Si_3N_4 y las NPs. Por lo tanto, la respuesta es independiente del grosor del

espaciador. En la Fig. 3.15 se muestra el espectro de reflectancia asociado a la emisión de los QDs en función de la longitud de onda λ , tanto para un sistema con NPs de oro (curva continua), así como para un sistema en el que se reemplazan las NPs de oro por Si_3N_4 (curva discontinua), presentando también la diferencia entre ambos (curva punteada).

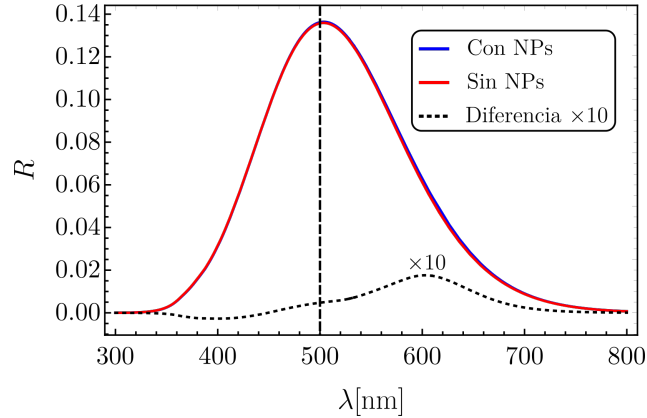


Fig. 3.15: Espectro de reflectancia asociado a la emisión de los QDs para un sistema con NPs de oro (curva azul), sin NPs reemplazando el oro por Si_3N_4 (curva roja), y su diferencia multiplicada por diez (curva punteada).

En la Fig. 3.15 se observa que la parte que se refleja del espectro de emisión de los QDs presenta un máximo de $\sim 14\%$ alrededor de $\lambda \approx 500$ nm, que coincide con el espectro original de los QDs (Fig. 3.14). También se observa que la diferencia entre el sistema con y sin NPs de oro tiene un máximo alrededor de $\lambda \approx 600$ nm, longitud de onda a la cual la monocapa presenta una resonancia, lo que concuerda con los resultados mostrados en la subsección 3.1.2, sin embargo la diferencia máxima es de ~ 0.001 . El cálculo de la reflectancia del espectro de los QDs no puede explicar los resultados reportados en [15], puesto que dicha reflectancia no depende del grosor del espaciador, aunque sí genera un aumento en la luz que llega al detector al momento de medir la fotoluminiscencia, pero es una contribución muy pequeña. Aún teniendo en cuenta la reflexión del espectro de los QDs por la monocapa, el efecto predominante en el realce de la fotoluminiscencia es la interferencia tipo Fabry-Pèrot y no la presencia de la monocapa *per se*, por lo que surge la pregunta si se pueden mejorar las propiedades ópticas del sistema optimizando la monocapa (aumentando el tamaño de las NPs), tanto en la diferencia de distribución del campo eléctrico al haber o no NPs, así como la contribución de la reflexión del espectro de emisión de los QDs.

3.2.3. Efecto de monocapas con nanopartículas de mayor tamaño

Como se ha mostrado anteriormente, la sola presencia de la monocapa de NPs no es un factor determinante en el realce de la fotoluminiscencia de los QDs, debido a que, por su tamaño (diámetro de 2.9 nm), la monocapada de NPs no se excita manera eficiente por el láser incidente (325 nm). Por lo tanto, es de interés analizar cómo cambiarían las propiedades ópticas del sistema al aumentar el tamaño de las NPs, puesto que, aunque la resonancia para NPs de

mayor diámetro se presentará a una longitud de onda mayor, se podría optimizar la reflectancia del espectro de los QDs. Para determinar qué sucede al aumentar el diámetro de las NPs se analizarán dos casos: NPs con diámetro de 10 nm y 20 nm, calculando tanto la distribución de intensidad de campo eléctrico como la reflectancia del espectro de emisión de los QDs, y comparando entre los casos en donde se tiene una monocapa de NPs y donde se reemplazan las NPs de oro por Si_3N_4 . En las Fig. 3.16 y 3.17 se muestra la distribución de intensidad de campo eléctrico en función de la posición a lo largo de la dirección de estratificación y para diferentes valores de espaciador (0, 5, 10 y 15 nm), para un sistema multicapa con NPs tanto de 10 nm, como de 20 nm de diámetro respectivamente, considerando los casos con y sin NPs (curvas azules y rojas, respectivamente), así como la diferencia entre ambos (curva negra punteada), al ser iluminados con una onda EM que incide a un ángulo de $\theta_i=45^\circ$, con una longitud de onda de $\lambda=325$ nm.

En la Fig. 3.16 se observa que al aumentar el tamaño de las NPs, la diferencia entre las distribuciones de intensidad de campo eléctrico entre los casos con y sin NPs es mayor respecto al sistema con NPs de 2.9 nm de diámetro, donde la mayor diferencia entre los dos casos es de 0.04 [ver Fig. 3.12]. En cambio, al considerar un diámetro de 10 nm la mayor diferencia es de -0.1.

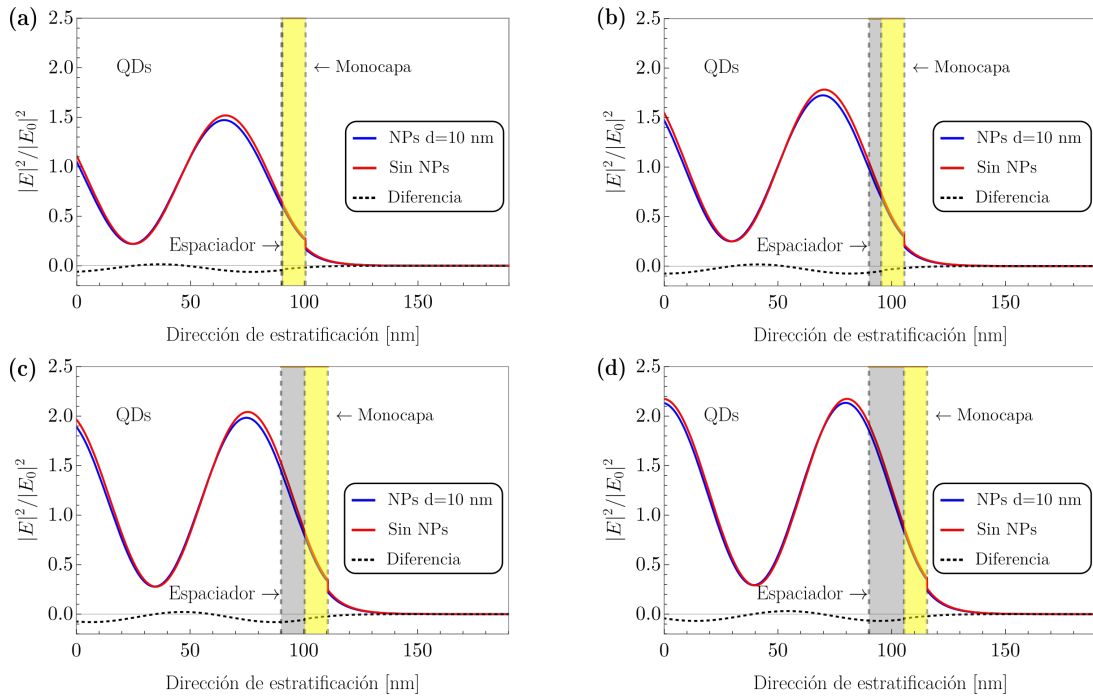


Fig. 3.16: Intensidad de campo eléctrico, normalizada respecto a la intensidad del campo eléctrico incidente, en la región donde se encuentran los QDs para diferentes grosores de espaciador. Sistema con NPs de diámetro $d=10$ nm con grosores de espaciador de: (a) 0, (b) 5, (c) 10 y (d) 15 nm. El cero de la dirección de estratificación coincide con la interfaz entre los puntos cuánticos y el aire, la región gris corresponde al espaciador y la región amarilla corresponde a la monocapa de NPs. La curva azul representa la intensidad de campo eléctrico para el sistema con NPs, mientras que la curva roja corresponde al sistema donde se reemplazan las NPs por Si_3N_4 . La curva negra punteada corresponde a la diferencia entre ambos sistemas.

En la Fig. 3.17 se observa que para el sistema con NPs de 20 nm de diámetro la diferencia

3. RESULTADOS

mayor llega a -0.3. Los resultados mostrados en las Figs. 3.16 y 3.17 muestran la sensibilidad de la distribución de intensidad de campo eléctrico a las dimensiones de las NPs. Sin embargo, el que la diferencia sea negativa indica que la presencia de la monocapa disminuye la cantidad de campo eléctrico en la región donde se encuentran los QDs. Para determinar si la monocapa mejora o no las propiedades ópticas al cambiar el tamaño de las NPs es útil comparar la reflectancia del sistema con y sin NPs.

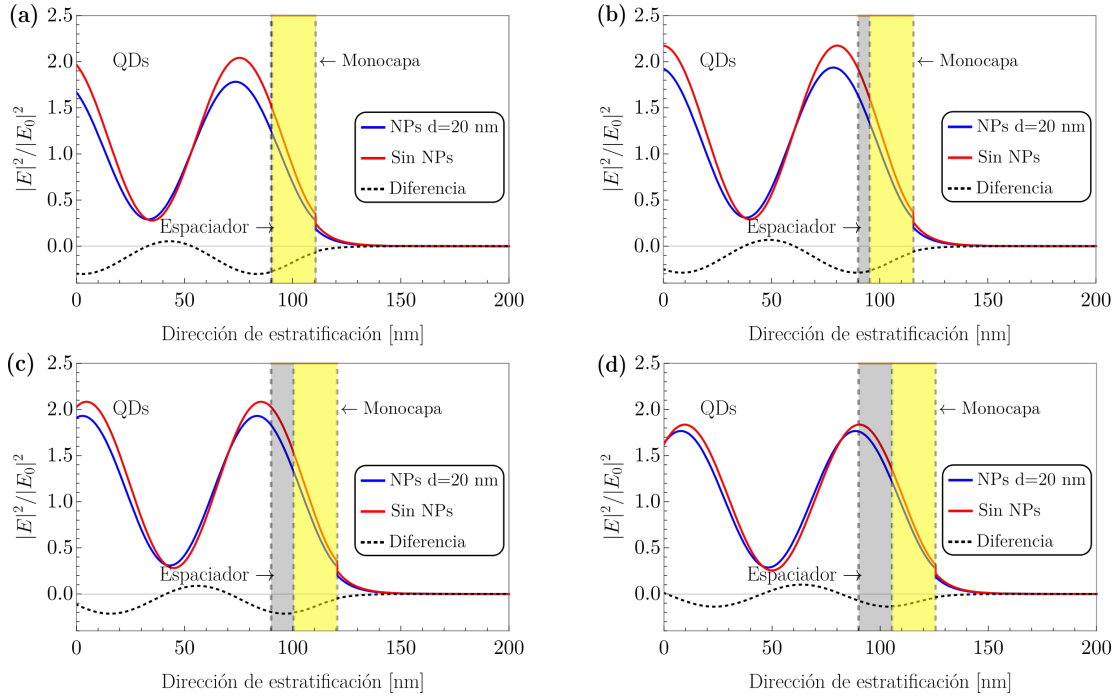


Fig. 3.17: Intensidad de campo eléctrico, normalizada respecto a la intensidad del campo eléctrico incidente, en la región donde se encuentran los QDs para diferentes grosores de espaciador. Sistema con NPs de diámetro $d=20$ nm con grosores de espaciador de: (a) 0, (b) 5, (c) 10 y (d) 15 nm. El cero de la dirección de estratificación coincide con la interfaz entre los puntos cuánticos y el aire, la región gris corresponde al espaciador y la región amarilla corresponde a la monocapa de NPs. La curva azul representa la intensidad de campo eléctrico para el sistema con NPs, mientras que la curva roja corresponde al sistema donde se reemplazan las NPs por Si_3N_4 . La curva negra punteada corresponde a la diferencia entre ambos sistemas.

En la Fig. 3.18 se muestra la comparación de la reflectancia del sistema multicapa, en función de la longitud de onda λ , para un ángulo de incidencia de $\theta_i = 45^\circ$; entre los casos con y sin NPs (curvas continuas y discontinuas, respectivamente) así como su diferencia (curvas punteadas), para diferentes valores del espaciador (0, 5, 10, 15, 20 y 25 nm), para los sistemas con NPs de 10 nm [Fig. 3.18(a)] y 20 nm [Fig. 3.18(b)] de diámetro.

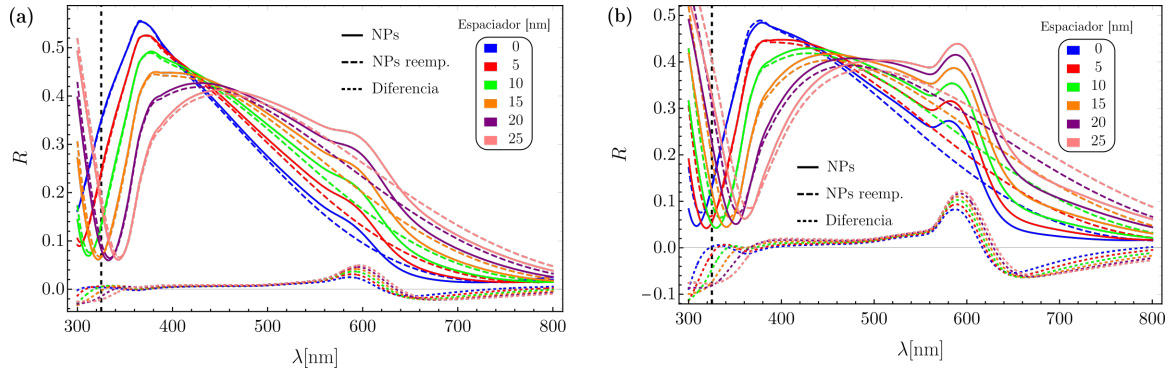


Fig. 3.18: Reflectancia en función de la longitud de onda para diferentes grosores de espaciador. Las curvas continuas corresponden al sistema con NPs, mientras que las curvas discontinuas representan al sistema donde se reemplazan las NPs de oro por Si_3N_4 . Las curvas punteadas representan la diferencia entre el sistema con NPs menos el sistema sin NPs y la línea vertical negra discontinua denota la longitud de onda a la cual se ilumina el sistema a estudiar ($\lambda=325$ nm). Sistema con NPs de diámetro de (a) 10 nm y (b) 20 nm.

En la Fig. 3.18 se observa que, al aumentar el tamaño de las NPs, la diferencia de la reflectancia entre el sistema con y sin NPs se vuelve significativa para dos regiones de longitud de onda: una alrededor de $\lambda \approx 325$ nm y otra de $\lambda \approx 600$ nm. Ambas regiones son de importancia pues la primera corresponde a la longitud de onda del láser que ilumina al sistema y la segunda corresponde a la región en la que se encuentra el espectro de emisión de los QDs (ver Fig. 3.14). Como se observa en la Fig. 3.18(a), en el caso de las NPs con $d=10$ nm, la diferencia alrededor $\lambda \approx 325$ nm alcanza hasta -0.04 , mientras que para la región de $\lambda \approx 600$ nm la diferencia máxima es de 0.045 , esto para un grosor de espaciador de 25 nm. Por otro lado, en la Fig. 3.18(b), para el caso de NPs de 20 nm de diámetro, se observa que la diferencia en la reflectancia alrededor de $\lambda \approx 325$ nm alcanza hasta -0.1 , mientras que para $\lambda \approx 600$ nm la diferencia máxima es de 0.12 , también para un espaciador de 25 nm. El hecho de que la diferencia de reflectancia sea negativa para $\lambda \approx 325$ nm implica que la presencia de la monocapa disminuye la cantidad de luz que se refleja, por lo tanto no es útil para optimizar la fotoluminiscencia. El aumento en la reflectancia alrededor de $\lambda \approx 600$ nm, al ser mayor que cero impacta de manera positiva a la cantidad de luz reflejada del espectro de emisión de los QDs. De manera análoga a la subsección anterior, en la Fig. 3.19 se muestra la comparación de los espectros de reflectancia, para sistemas con NPs con diámetro de (a) 10 nm y (b) 20 nm, asociados a la emisión de los QDs en función de la longitud de onda λ , entre un sistema con NPs de oro (curva continua) y uno en donde se reemplazan las NPs de oro por Si_3N_4 (curva discontinua), presentando también la diferencia entre ambos (curva punteada).

En la Fig. 3.19 se observa que, al aumentar el diámetro de las NPs, se genera un aumento en la luz reflejada del espectro de emisión de los QDs por la monocapa de NPs. En el caso experimental, con partículas de 2.9 nm de diámetro, la diferencia de reflectancia máxima respecto al caso sin NPs fue de ~ 0.001 , mientras que para NPs de 10 nm de diámetro la diferencia máxima es de ~ 0.02 y para NPs de 20 nm de diámetro de ~ 0.07 .

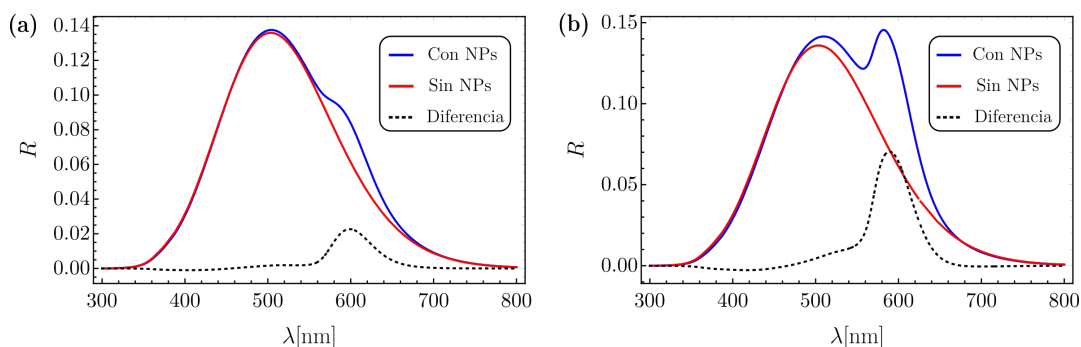


Fig. 3.19: Espectro de reflectancia asociado a la emisión de los QDs para un sistema con NPs de oro (curva continua), sin NPs, reemplazando el oro por Si_3N_4 (curva discontinua) y su diferencia (curva punteada). Sistema con NPs de diámetro de **(a)** 10 nm y **(b)** 20 nm.

A partir de los resultados anteriores se pueden concluir varios puntos respecto al efecto en las propiedades ópticas del sistema multicapa que genera el aumentar el tamaño de las NPs. Primeramente, al excitar el sistema con una longitud de onda de 325 nm la presencia de la monocapa genera una disminución en la reflectancia, siendo más notoria conforme aumenta el grosor del espaciador. Con base en este resultado la monocapa no sería útil para optimizar las propiedades ópticas del sistema. Por otro lado, la diferencia positiva de reflectancia entre el caso con NPs y sin NPs para $\lambda \approx 600$ nm genera un aumento en la luz reflejada del espectro de emisión de los QDs. En este sentido la presencia de la monocapa es útil para optimizar la fotoluminiscencia. Por último, los resultados obtenidos muestran que la presencia de la monocapa trae consigo tanto efectos positivos como negativos para la optimización de la fotoluminiscencia, por lo tanto, para determinar si vale la pena utilizar NPs de tamaño mayor es necesario comparar de manera cuantitativa la intensidad de luz que se pierde respecto a la que se gana. Como trabajo futuro sería de interés analizar otros materiales que conformen a las NPs en la monocapa, buscando optimizar la respuesta tanto en la longitud de onda de excitación de la monocapa como en la región espectral a la que emiten los QDs.

Conclusiones

El objetivo principal de esta tesis de licenciatura fue determinar cuál es el efecto que tiene la presencia de una monocapa de nanopartículas de oro en el realce de la fotoluminiscencia de puntos cuánticos de silicio, basándose en los resultados experimentales reportados previamente [15]. Para determinar el mecanismo físico a través del cual se realiza la fotoluminiscencia, se calculó tanto la distribución de la intensidad de campo eléctrico a lo largo de la región donde se encuentran los puntos cuánticos como la reflectancia del sistema multicapa, que consiste en un conjunto de puntos cuánticos de silicio embebidos en una matriz de nitruro de silicio, separados por medio de un espaciador de nitruro de silicio (sin puntos cuánticos) de una monocapa de nanopartículas esféricas de oro depositadas al azar sobre un sustrato de silicio cristalino, considerando que el sistema se ilumina con una onda electromagnética plana monocromática no polarizada. Para calcular las propiedades ópticas del sistema se utilizó el método de matriz de transferencia, el cual requiere caracterizar a cada capa de material con un índice de refracción. Para caracterizar el índice de refracción de la monocapa se utilizó el modelo dipolar, el cual caracteriza a la monocapa de nanopartículas con un índice de refracción efectivo anisótropo.

Para entender el papel de la monocapa de nanopartículas en las propiedades ópticas del sistema multicapa se calcularon primero las propiedades ópticas de una partícula esférica aislada de oro en Si_3N_4 , después se calcularon las propiedades ópticas de una monocapa suspendida libre de nanopartículas de oro embebidas en Si_3N_4 y finalmente de una monocapa de nanopartículas de oro embebidas en una matriz de Si_3N_4 y soportada sobre un sustrato de silicio (como en el arreglo experimental reportado). Se encontró que la resonancia de partícula aislada se preserva tanto en la monocapa suspendida libre como en la monocapa soportada, con una ligera variación en la longitud de onda de la resonancia. Dichos cálculos mostraron que una monocapa de nanopartículas esféricas de oro de 2.9 nm de diámetro, embebida en una matriz de Si_3N_4 y soportada sobre silicio presenta una resonancia alrededor de ~ 600 nm de longitud de onda. Al calcular las propiedades ópticas del sistema multicapa completo se encontró que la presencia de la monocapa *per se* no es el mecanismo principal a través del cual se realiza la fotoluminiscencia. Se llegó a esta conclusión al calcular la distribución de intensidad de campo eléctrico a lo largo de la región con puntos cuánticos, integrarla en dicha región y calcular el cociente de dicha integral entre dos sistemas: un sistema con nanopartículas y otro sistema sin nanopartículas, en el cual se reemplazaron las nanopartículas de oro por nitruro de silicio. El cálculo del cociente de la integral de distribución de intensidad de campo eléctrico mostró que no solo la distribución de campo eléctrico es prácticamente la misma tanto para el caso con nanopartículas como el caso sin nanopartículas, sino que la contribución de campo eléctrico es ligeramente mayor sin nanopartículas, lo que contradice a los resultados experimentales. Al analizar la forma en la que se fabricaron las muestras que

se midieron experimentalmente, se realizó la misma comparación de la distribución de campo eléctrico pero considerando que cuando no hay nanopartículas éstas no son reemplazadas por nitruro de silicio, sino que se elimina todo el estrato que representa a la monocapa. Al calcular el cociente de la integral de la distribución de campo eléctrico en función del espaciador para esta nueva configuración, se encontró que el caso con NPs presenta una mayor contribución de campo eléctrico en la región de los puntos cuánticos. Esto implica que el mecanismo principal que genera el aumento de campo eléctrico en los puntos cuánticos, y por lo tanto un aumento en la fotoluminiscencia, no es la presencia de la monocapa de nanopartículas de oro, sino un efecto de resonancia Fabry-Pèrot debido a la diferencia de 2.9 nm de nitruro de silicio.

Posteriormente se contestó la pregunta de si existe una contribución a las mediciones de fotoluminiscencia debida a la reflexión de la propia luz emitida por los puntos cuánticos en la monocapa, ya que hay un traslape entre la región de resonancia de la monocapa y el espectro de emisión de los puntos cuánticos. Se encontró que la monocapa efectivamente refleja una parte de la luz emitida por los puntos cuánticos. Sin embargo, al no haber realmente una interfaz entre los puntos cuánticos y la monocapa, esta contribución no depende del grosor del espaciador, por lo que corresponde a una contribución global a la fotoluminiscencia del sistema, y por tanto no explica el realce observado experimentalmente.

Por último, se calcularon las propiedades ópticas de dos sistemas considerando que las nanopartículas que conforman la monocapa tienen un diámetro de 10 nm y 20 nm. Los cálculos mostraron que, al aumentar las dimensiones de las nanopartículas, la respuesta óptica del sistema se vuelve menos intensa para la longitud de onda a la que se iluminó el sistema ($\lambda=325$ nm) y más intensa para la región de resonancia de la monocapa, generando un aumento de hasta 2% en la fotoluminiscencia reflejada para una monocapa con nanopartículas de 10 nm y de hasta 7% para nanopartículas de 20 nm de diámetro. Por lo tanto, el aumentar el tamaño de las nanopartículas es una alternativa para modular la respuesta de la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos.

En resumen, se concluye que la sola presencia de la monocapa no genera un impacto significativo en el realce de la fotoluminiscencia. Sin embargo, bajo ciertas condiciones, una monocapa puede contribuir a aumentar la fotoluminiscencia. En primer lugar hay que considerar que para que una monocapa interactúe de manera eficiente con los puntos cuánticos es recomendable que la fuente de luz primaria que excita al sistema esté en el intervalo de resonancia de la monocapa; la posición de dicha resonancia dependerá tanto de la geometría de las nanopartículas (tamaño y forma) como del material del que estén constituidas y la fracción de cubierta de la monocapa, por lo tanto un trabajo posterior podría ser analizar diferentes materiales y geometrías que optimicen la fotoluminiscencia de los puntos cuánticos. Por otro lado, como se observó en los cálculos para nanopartículas de mayor tamaño, la presencia de la monocapa disminuye la reflectancia del sistema. Sin embargo, esa pérdida de luz se puede deber tanto a procesos de absorción como de transmisión en la monocapa. Por lo tanto, otro trabajo a realizar en un futuro sería analizar la absorción y transmitancia del sistema para determinar el mecanismo de pérdida y así proponer alternativas al diseño experimental.

Índice de refracción y función dieléctrica de los materiales utilizados en los cálculos

Para calcular la respuesta óptica de un sistema multicapa es necesario conocer los índices de refracción de los materiales que conforman cada capa. En el caso del sistema descrito en la Fig. 1.1 es necesario contar con el índice de refracción del Si_3N_4 y del Si, que corresponden a la matriz y al sustrato sobre el que se localizan las NPs de oro, respectivamente. En el caso de la monocapa de NPs de oro el índice de refracción se calcula a partir de las ecs. (1.104 y 1.106), para lo cual es necesario calcular previamente las funciones dieléctricas efectivas mostradas en las ecs. (1.90) y (1.91), cuyo cálculo requiere, a su vez, conocer las funciones dieléctricas tanto de la matriz, el sustrato y las NPs de oro.

La información de los índices de refracción y las funciones dieléctricas de los materiales que conforman a la matriz, el sustrato y las NPs se obtuvieron haciendo una interpolación de tipo *spline* con los datos experimentales.

A.1. Nitruro de Silicio (Si_3N_4)

Para el Si_3N_4 se utilizaron los datos experimentales para el índice de refracción reportados por Philipp [18], con los cuales se calculó también la función dieléctrica. Tanto los datos experimentales como la interpolación para el índice de refracción y la función dieléctrica se muestran en la Fig. A.1

A. ÍNDICE DE REFRACCIÓN Y FUNCIÓN DIELECTRICA DE LOS MATERIALES UTILIZADOS EN LOS CÁLCULOS

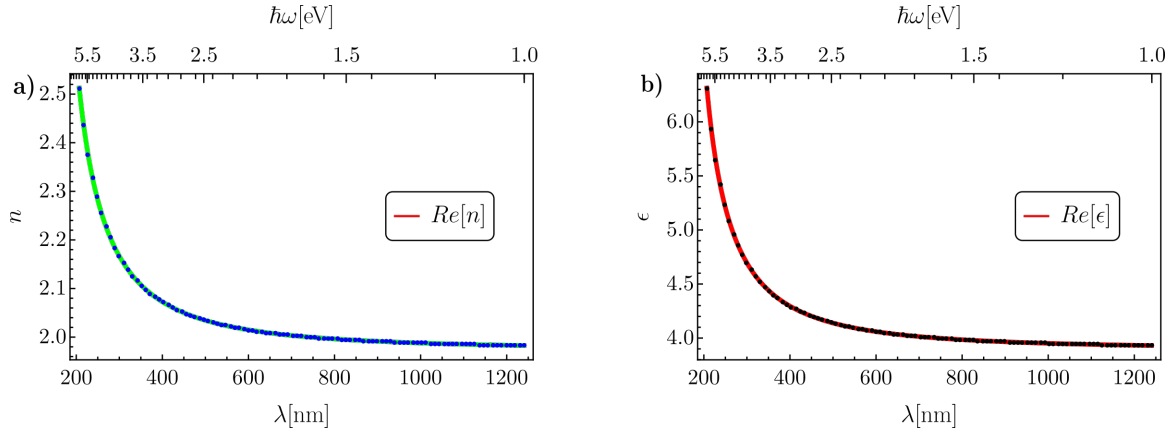


Fig. A.1: Índice de refracción y función dieléctrica del nitruro de silicio en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, con base en los datos reportados por Philipp [18]. **a)** Parte real del índice de refracción. **b)** Parte real de la función dieléctrica. Los puntos representan a los datos experimentales utilizados para interpolar la función.

En la Fig. A.1 se muestra sólo la parte real tanto del índice de refracción como de la función dieléctrica, esto es debido a que en la región del espectro EM en donde se encuentran los datos (200 nm - 1240 nm), la parte imaginaria del índice de refracción y la función dieléctrica del Si_3N_4 es cero [18].

A.2. Silicio (Si)

Para el Si se utilizaron los datos experimentales para el índice de refracción y la función dieléctrica reportados por Aspnes y Studna [19], los cuales se muestran en la Fig. A.2.

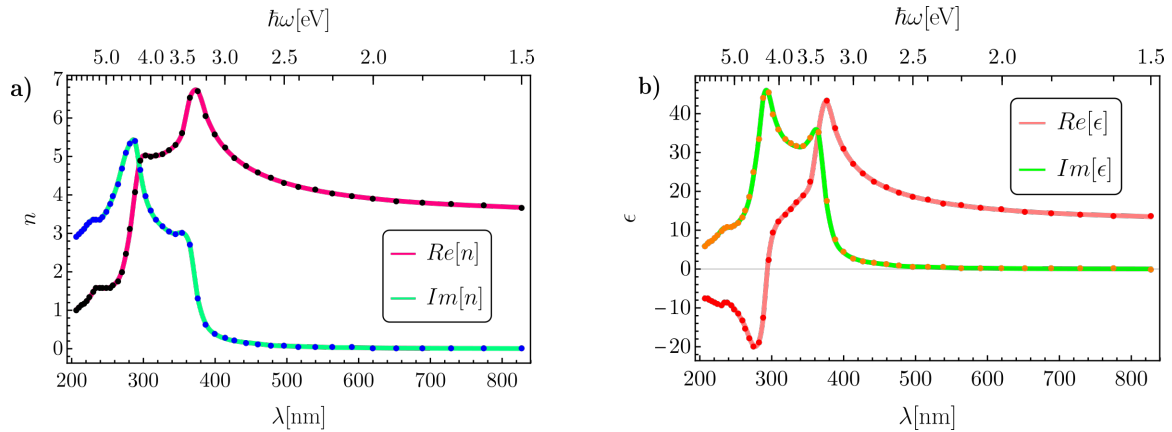


Fig. A.2: Índice de refracción y función dieléctrica del silicio en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, con base en los datos reportados por Aspnes y Studna [19]. **a)** Parte real e imaginaria del índice de refracción. **b)** Parte real e imaginaria de la función dieléctrica. Los puntos representan a los datos experimentales utilizados para interpolar la función.

A.3. Oro (Au)

En el caso del oro se utilizaron los datos experimentales para el índice de refracción reportados por Johnson y Christy [20], como se muestra en la Fig. A.3.

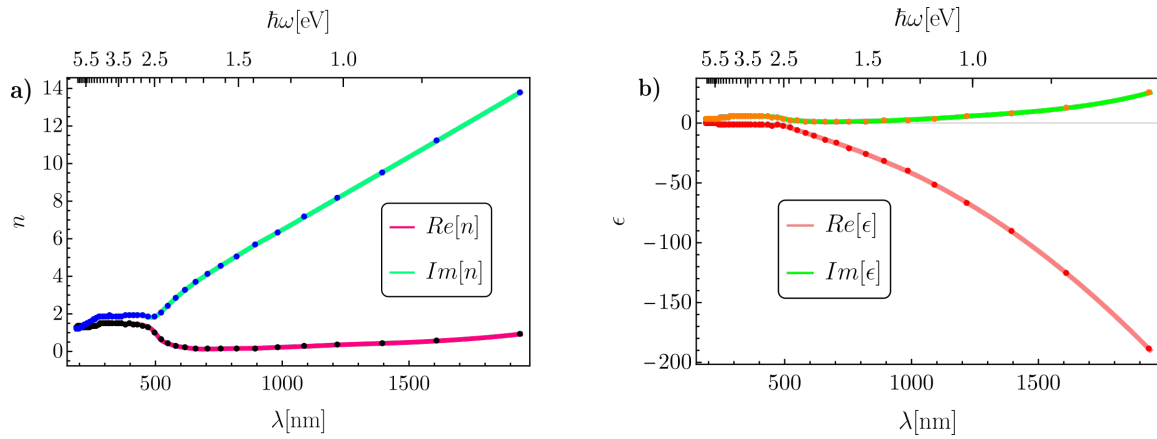


Fig. A.3: Índice de refracción y función dieléctrica del oro en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, con base en los datos reportados por Johnson y Christy [20]. **a)** Parte real e imaginaria del índice de refracción. **b)** Parte real e imaginaria de la función dieléctrica. Los puntos representan a los datos experimentales utilizados para interpolar la función.

Corrección de tamaño para partículas esféricas

En el modelo de Drude-Sommerfeld la función dieléctrica de un material está dada por la expresión [27]

$$\epsilon_D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}, \quad (\text{B.1})$$

con ω_p la frecuencia de plasma y γ una constante fenomenológica de amortiguamiento que depende de las dimensiones y geometría del material. En el caso de un material en bulto dicha constante es

$$\gamma_B = \frac{v_F}{L}, \quad (\text{B.2})$$

donde v_F es la velocidad de Fermi del material y L es el camino libre medio, que representa la distancia promedio que recorren los electrones entre eventos de colisiones [28].

Para metales típicos como el oro, a frecuencias del espectro visible y a una temperatura de 273 K, el camino libre medio de los electrones libres es de ~ 56 nm [27], por lo que para NPs de oro con radios menores a 60 nm es necesario realizar una corrección de la constante fenomenológica de amortiguamiento para el material de bulto. La corrección de γ_B para una partícula esférica de radio a se calcula al considerar el camino libre medio efectivo de los electrones, proporcional al radio de la partícula, obteniendo así un término de amortiguamiento adicional que se añade a la de bulto [28], es decir,

$$\gamma = \gamma_B + \gamma_a = v_F \left(\frac{1}{L} + \frac{A}{a} \right), \quad (\text{B.3})$$

donde A es un parámetro, del orden de la unidad [29, 30], que depende de la teoría con la que se calcule el camino libre medio efectivo [28]. Entonces, para NPs esféricas modeladas por una función dieléctrica tipo Drude [Ec. (B.1)], la corrección de tamaño para la función dieléctrica es

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_B^{\text{exp}}(\omega) - \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_B)} \right) + \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i(\gamma_B + Av_F/a))} \right), \quad (\text{B.4})$$

donde a la función dieléctrica experimental, ϵ_B^{exp} , se le resta la contribución de Drude de bulto y se le añade una función dieléctrica con la corrección $\gamma = \gamma_B + \gamma_a$. Para llevar a cabo la corrección es necesario calcular los parámetros ω_p y γ_B que mejor ajusten el modelo de Drude-Sommerfeld a los datos experimentales. Sin embargo, la función dieléctrica experimental del material ϵ_B^{exp} depende del método de fabricación de la muestra y del sustrato sobre el que se deposita [31, 32]. Para el ajuste de ω_p y γ_B es necesario considerar que el comportamiento tipo Drude es válido para el límite $\omega \rightarrow 0$ (caso estático), por lo que el ajuste debe hacerse hasta una cierta frecuencia de corte en la que el modelo de Drude aún sea válido [30], tomando en cuenta que la elección de la frecuencia de corte para el ajuste modifica el resultado de los parámetros de Drude.

Para determinar los parámetros ω_p y γ_B del modelo de Drude [Ec. (B.1)] se emplea el método propuesto en [30], donde se construyen dos relaciones lineales entre $\epsilon' = \text{Re}[\epsilon_B^{\text{exp}}(\omega)]$ y $\epsilon'' = \text{Im}[\epsilon_B^{\text{exp}}(\omega)]$. Las partes real e imaginaria de la Ec. (B.1) son

$$\epsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2 \omega^2}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2}, \quad (\text{B.5a})$$

$$\epsilon'' = \frac{\omega_p^2 (\omega\gamma)}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2}, \quad (\text{B.5b})$$

donde se omitió la dependencia en ω de ϵ' y ϵ'' . De la Ec. (B.5a) se obtiene que $1 - \epsilon' = \omega_p^2 \omega^2 / [\omega^4 + (\omega\gamma)^2]$, calculando $(1 - \epsilon')\gamma/\omega$ y sustituyéndolo en la Ec. (B.5b), se obtiene que

$$\omega\epsilon'' = \gamma(1 - \epsilon'). \quad (\text{B.6})$$

Del mismo modo, al calcular la suma de los cuadrados de $(1 - \epsilon')$ y ϵ'' se obtiene

$$(1 - \epsilon')^2 + (\epsilon'')^2 = \frac{\omega_p^4 \omega^4}{[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]^2} + \frac{\omega_p^4 (\omega\gamma)^2}{[\omega^4 + (\omega\gamma)^2]^2} = \frac{\omega_p^4}{\omega^4 + (\omega\gamma)^2}. \quad (\text{B.7})$$

Sustituyendo la Ec. (B.7) en la Ec. (B.5a) se obtiene la relación

$$\omega^2[(1 - \epsilon')^2 + (\epsilon'')^2] = \omega_p^2(1 - \epsilon'). \quad (\text{B.8})$$

Al graficar el lado izquierdo de las Ecs. (B.6) y (B.8) como función de $1 - \epsilon'$ se obtienen dos relaciones lineales sin ordenada al origen por lo que, al emplear los valores experimentales de la función dieléctrica y realizando un ajuste lineal de los datos calculados, se pueden determinar ω_p y γ_B . Para determinar la frecuencia de corte se observa cuándo los datos calculados no corresponden a una recta que cruza por el origen. En ese régimen la función dieléctrica deja de ser descrita por el modelo de Drude.

En la Fig. B.1 se muestran las gráficas de las Ecs. (B.6) en azul y (B.8) en rojo, donde se emplearon los datos experimentales para la función dieléctrica del oro obtenidos de [20]. En el caso del oro, el modelo de Drude-Sommerfeld describe los datos experimentales para $\hbar\omega < 1.76$ eV (delimitado por la línea vertical gris); los datos considerados para el ajuste se muestran como anillos, el resto como discos. Mediante un ajuste lineal de los datos experimentales, se determinó que para el oro $\hbar\omega_p = (8.70 \pm 0.02)$ eV y $\hbar\gamma = (8.29 \pm 0.08) \times 10^{-2}$ eV.

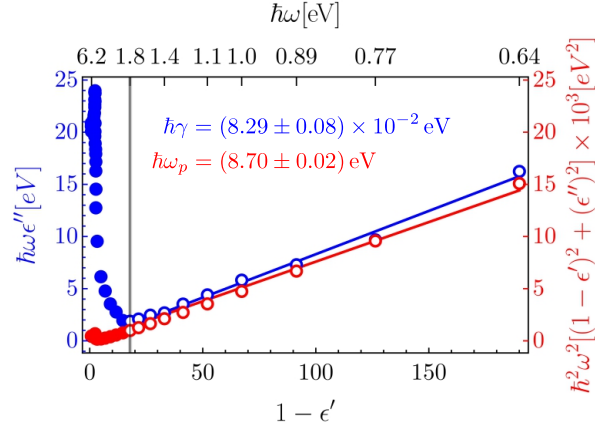


Fig. B.1: Determinación de los parámetros $\hbar\gamma$ (azul) y $\hbar\omega_p$ (rojo) mediante las Ecs. (B.6) y (B.8), respectivamente, para los datos experimentales de la función dieléctrica del oro obtenidos de [20]; la dependencia en la energía $\hbar\omega$ se muestra en la escala superior. Los anillos corresponden a datos considerados para el ajuste al modelo de Drude-Sommerfeld, mientras que los discos corresponden a los datos de contribuciones que no se ajustan al modelo; la división entre ambos regímenes corresponde a la línea vertical gris, que se encuentra en $\hbar\omega \approx 1.76$ eV.

En la Fig. B.2 se muestra la corrección por tamaño de la función dieléctrica del oro para partículas esféricas en el espectro que abarcan los datos experimentales [Fig. B.2a)] y en la ventana del espectro visible [Fig. B.2b)], considerando $A = 1$ en la Ec. (B.4) [29]. Tanto para la parte real (azul) como para la parte imaginaria (rojo), la función dieléctrica de bulto corresponde a las líneas continuas; la función dieléctrica para NPs esféricas de radio $a = 10$ nm corresponde a las líneas discontinuas; para $a = 5$ nm, líneas punto-discontinuas; y para $a = 1.45$ nm (radio promedio de las NPs en la monocapa del sistema experimental estudiado), líneas punteadas. Asimismo, se observa que la función dieléctrica para NPs se asemeja a la de bulto para energías $\hbar\omega > 2.5$ eV. Sin embargo, para $\hbar\omega < 2.5$ eV, los efectos de tamaño son apreciables y más significativos conforme se reduce el radio de las NPs.

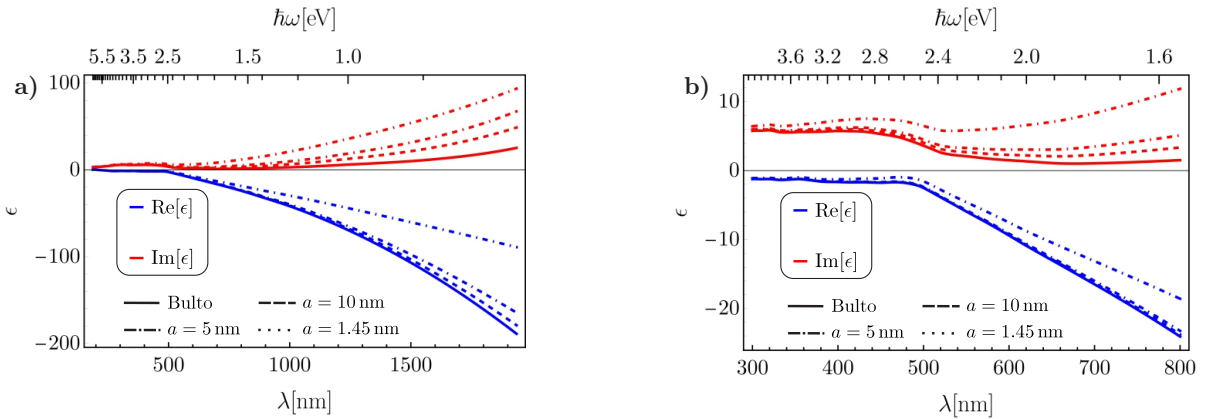


Fig. B.2: Comparación de la función dieléctrica (parte real en azul e imaginaria en rojo) en función de la longitud de onda λ y la energía $\hbar\omega$, para el oro en bulto (líneas continuas) y para NPs esféricas de radio $a = 10$ nm (líneas discontinuas), $a = 5$ nm (líneas punto-discontinuas) y $a = 1.45$ nm (líneas punteadas).

Bibliografía

- [1] J. Zhao, A. O. Pinchuk, J. M. McMahon, S. Li, L. K. Ausman, A. L. Atkinson y G. C. Schatz. Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles. *Accounts of chemical research*, **41**(12):1710-1720, 2008 (citado en la pág. 1).
- [2] O. Quevedo-Teruel, H. Chen, A. Díaz-Rubio, G. Gok, A. Grbic, G. Minatti, E. Martini, S. Maci, G. V. Eleftheriades, M. Chen y col. Roadmap on metasurfaces. *Journal of Optics*, **21**(7):073002, 2019 (citado en la pág. 1).
- [3] A. K. González-Alcalde y A. Reyes-Coronado. Large angle-independent structural colors based on all-dielectric random metasurfaces. *Opt Commun*, **475**:126289, 2020 (citado en la pág. 1).
- [4] A. K. González-Alcalde, I. Y. Rojas-Martinez y A. Reyes-Coronado. Broadband antireflective random metasurfaces. *JOSA B*, **38**(6):1974-1983, 2021 (citado en la pág. 1).
- [5] P. K. Jain, X. Huang, I. H. El-Sayed y M. A. El-Sayed. Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine. *Accounts of chemical research*, **41**(12):1578-1586, 2008 (citado en la pág. 1).
- [6] M. Losurdo, Y. Gutiérrez, A. Suvorova, M. M. Giangregorio, S. Rubanov, A. S. Brown y F. Moreno. Gallium plasmonic nanoantennas unveiling multiple kinetics of hydrogen sensing, storage, and spillover. *Advanced Materials*:2100500, 2021 (citado en la pág. 1).
- [7] C. Shen, R. Xu, J. Sun, Z. Wang y S. Wei. Metasurface-based holographic display with all-dielectric meta-axilens. *IEEE Photonics Journal*, **13**(5):1-5, 2021 (citado en la pág. 1).
- [8] S. A. Rosales, F. González, F. Moreno e Y. Gutiérrez. Non-absorbing dielectric materials for surface-enhanced spectroscopies and chiral sensing in the UV. *Nanomaterials*, **10**(10):2078, 2020 (citado en la pág. 1).
- [9] L. Zhang, J. Guo y T. Ding. Ultrathin dual-mode vortex beam generator based on anisotropic coding metasurface. *Scientific Reports*, **11**(1):1-8, 2021 (citado en la pág. 1).
- [10] D. Sarti y R. Einhaus. Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry. *Solar energy materials and solar cells*, **72**(1-4):27-40, 2002 (citado en la pág. 1).
- [11] A. I. Kingon, J.-P. Maria y S. Streiffer. Alternative dielectrics to silicon dioxide for memory and logic devices. *Nature*, **406**(6799):1032-1038, 2000 (citado en la pág. 1).
- [12] D. J. L. Pavesi y col. *Silicon fundamentals for photonics applications*. Springer, 2004, páginas 1-50 (citado en la pág. 1).
- [13] D. Das y A. Samanta. Quantum size effects on the optical properties of nc-si qds embedded in an a-sio x matrix synthesized by spontaneous plasma processing. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**(7):5063-5071, 2015 (citado en la pág. 1).

- [14] A Benami, Y El Hassouani, A Oliver y A López-Suárez. Effect of silver nanoparticles on the photoluminescence of silicon nanocrystals. *Spectroscopy Letters*, **47**(5):411-414, 2014 (citado en la pág. 1).
- [15] A. L. Muñoz-Rosas, A. Rodríguez-Gómez, J. A. Arenas-Alatorre y J. C. Alonso-Huitrón. Photoluminescence enhancement from silicon quantum dots located in the vicinity of a monolayer of gold nanoparticles. *RSC Adv.*, **5**(7):92923-92931, 2015. DOI: [10.1039/C5RA19114A](https://doi.org/10.1039/C5RA19114A) (citado en las págs. 1, 3, 31, 32, 35, 42, 46-49, 53, 54, 59).
- [16] P. Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. Wiley, 2005 (citado en las págs. 2, 4, 5, 8, 12).
- [17] R. G. Barrera, M. del Castillo-Mussot, G. Monsivais, P. Villaseñor y W. L. Mochán. Optical properties of two-dimensional disordered systems on a substrate. *Phys. Rev. B*, **43**(17):13819-13826, 1991. DOI: [10.1103/PhysRevB.43.13819](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.13819) (citado en las págs. 2, 4, 12, 14, 18, 20).
- [18] H. R. Philipp. Optical properties of silicon nitride. *Journal of The Electrochemical Society*, **120**(2):295, 1973. DOI: [10.1149/1.2403440](https://doi.org/10.1149/1.2403440) (citado en las págs. 4, 23, 42, 61, 62).
- [19] D. E. Aspnes y A. A. Studna. Dielectric functions and optical parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs, and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B*, **27**:985-1009, 2, 1983. DOI: [10.1103/PhysRevB.27.985](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.27.985) (citado en las págs. 4, 23, 42, 62).
- [20] P. B. Johnson y R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, **6**(12):4370, 1972 (citado en las págs. 4, 23, 36, 63, 66, 67).
- [21] L. Bossard-Giannesini, H. Cruguel, E. Lacaze y O. Pluchery. Plasmonic properties of gold nanoparticles on silicon substrates: understanding fano-like spectra observed in reflection. *Appl. Phys. Lett.*, **11**(109):111901, 2016. DOI: [10.1063/1.4962731](https://doi.org/10.1063/1.4962731) (citado en la pág. 4).
- [22] A. Reyes-Coronado, G. Morales-Luna, O. Vázquez-Estrada, A. García-Valenzuela y R. G. Barrera. Analytical modeling of optical reflectivity of random plasmonic nano-monolayers. *Opt. Express*, **26**(10):12660-12683, 2018. DOI: [10.1364/OE.26.012660](https://doi.org/10.1364/OE.26.012660) (citado en la pág. 4).
- [23] R. K. Pathria y P. D. Beale. *Statistical mechanics*. Elsevier, 2011 (citado en la pág. 17).
- [24] G. Mie. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der physik*, **330**(3):377-445, 1908 (citado en la pág. 36).
- [25] C. F. Bohren y D. R. Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, 1998 (citado en la pág. 36).
- [26] L. Jacak, P. Hawrylak y A. Wojs. *Quantum dots*. Springer Science & Business Media, 2013 (citado en la pág. 46).
- [27] N. Ashcroft y N. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976 (citado en la pág. 65).
- [28] U. Kreibig y M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, 1995 (citado en la pág. 65).
- [29] C. Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles : the influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem*, **100**(111):3806-3819, 2007 (citado en las págs. 65, 67).
- [30] L. J. Mendoza Herrera, D. Muñetón Arboleda, D. C. Schinca y L. B. Scaffardi. Determination of plasma frequency, damping constant, and size distribution from the complex dielectric function of noble metal nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **116**(23):233105, 2014. ISSN: 10897550. DOI: [10.1063/1.4904349](https://doi.org/10.1063/1.4904349) (citado en las págs. 65, 66).
- [31] A. Raja, L. Waldecker, J. Zipfel, Y. Cho, S. Brem, J. D. Ziegler, M. Kulig, T. Taniguchi, K. Watanabe, E. Malic, T. F. Heinz, T. C. Berkelbach y A. Chernikov. Dielectric disorder in two-dimensional materials. *Nature Nanotechnology*, **14**(September), 2019. ISSN: 1748-3395. DOI: [10.1038/s41565-019-0520-0](https://doi.org/10.1038/s41565-019-0520-0) (citado en la pág. 66).

- [32] V. B. Svetovoy, P. J. Van Zwol, G. Palasantzas y J. T. M. De Hosson. Optical properties of gold films and the casimir force. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, **77**(3):1-12, 2008. ISSN: 10980121. DOI: [10.1103/PhysRevB.77.035439](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.035439) (citado en la pág. 66).

