



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

***RESONANCIAS PLASMÓNICAS Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE
METAPELÍCULAS DE B_i ; BÚSQUEDA DEL GROSOR CRÍTICO PARA EL
CONFINAMIENTO CUÁNTICO EN PELÍCULAS DELGADAS.***

T E S I S

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

P R E S E N T A

M. EN C. DAVID EDUARDO MARTÍNEZ LARA

TUTOR PRINCIPAL:

Dr. Doroteo Mendoza López
Instituto de Investigaciones en Materiales

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

Dr. Francisco Morales Leal
Instituto de Investigaciones en Materiales

Dr. Raúl Patricio Esquivel Sirvent
Instituto de Física

Ciudad de México

Noviembre 2023



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.

**Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales – UNAM
Acuerdo del Comité Académico del 28 de junio de 2023**

Declaración de Autoría

Yo, David Eduardo Martínez Lara, hago constar que esta tesis titulada, “RESONANCIAS PLASMÓNICAS Y RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DE METAPELÍCULAS DE Bi; BÚSQUEDA DEL GROSOR CRÍTICO PARA EL CONFINAMIENTO CUÁNTICO EN PELÍCULAS DELGADAS.” y el trabajo presentado en ella son de mi autoría, asimismo,

Yo confirmo que:

Este trabajo fue hecho totalmente durante el periodo de mis estudios de Doctorado en el Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales (PCeIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

Ninguna parte del presente trabajo ha sido usada para algún tipo de grado o certificación en la UNAM, ni en alguna otra Institución.

Cuando se ha citado el trabajo de otros autores, siempre se ha dado la fuente de origen. Con la excepción de dichas citas, la totalidad de la información contenida en el presente trabajo es de mi autoría.

He reconocido todas las fuentes de ayuda usadas en este trabajo.

Cuando el trabajo fue hecho en colaboración con otros, he especificado cuáles fueron sus contribuciones.

Afirmo que el material presentado no se encuentra protegido por derechos de autor y me hago responsable de cualquier reclamo relacionado con la violación de derechos de autor.

Hago constar que el trabajo que presento es de mi autoría y que todas las ideas, citas textuales, datos, ilustraciones, gráficas, etc., sacados de cualquier obra o debidas al trabajo de terceros, han sido debidamente identificados y citados en el cuerpo del texto y en la bibliografía.

Acepto que, en caso de no respetar lo anterior puedo ser sujeto de sanciones universitarias.

Nombre Alumno: David Eduardo Martínez Lara

Firma:



Nombre del Tutor: Dr. Doroteo Mendoza López

Firma:



Fecha: 5 de septiembre del 2023

*Un científico en su laboratorio no es solo
un simple técnico; también es un niño que
enfrenta un fenómeno natural que lo
impresiona como si fuera un cuento de
hadas.*

Marie Curie.

Agradecimientos

Principalmente a MIS PADRES **Esteban** y **María** ya que por ellos llegue hasta aquí y seguiré más adelante, de igual manera a mis tíos Francisco y Rosita y a mis primos Erika, Sonia, Hugo y Toño, por tantas cosas gracias una vez más.

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

A la Dra. Lourdes S. Bazán y el Dr. Omar Novelo Peralta por su apoyo con la microscopía electrónica (SEM) y su generosa disposición durante toda la investigación. Al Quím. Miguel Ángel Canseco Martínez, al Dr. Carlos David Ramos Vilchis, a la M. en C. Adriana Tejeda Cruz, al Fis. Carlos Flores Morales y a Caín González Sánchez por su gran apoyo en la espectrofotometría UV-Vis-IR, equipo de vacío, obtención de difractogramas de RX, microscopía de fuerza atómica (AFM) y equipos de cómputo, respectivamente. Todos ellos pertenecientes al Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM-UNAM). Su contribución fue esencial para el desarrollo del proyecto.

A los Doctores Francisco Morales Leal, Raúl Patricio Esquivel Sirvent, Stephen Muhl Saunders y Raúl Escamilla Guerrero, por sus valiosas observaciones y apoyo en sus diferentes áreas de conocimiento. A la Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada, por el préstamo de su equipo magnetron sputtering, materiales como Nb y Bi y la disponibilidad que siempre me ha brindado, a la Dra. Osmar Depablos, por su apoyo para los depósitos con el equipo magnetron sputtering. Al Dr. Agustín Conde Gallardo (CINVESTAV), por su apoyo en las mediciones de resistencia eléctrica a bajas

temperaturas. Además, quiero destacar que todos ellos, siempre estuvieron disponibles y dispuestos a brindarme su asesoría, lo cual fue de gran valor. Por otro lado, a mis amigos y Doctores José Luis Benítez Benítez, Ricardo González Campuzano y Benjamín Millán Ramos por su amistad, consejos y guiarme en este camino.

A la profesora Margarita Sánchez y Sánchez, quien me ha apoyado desde la licenciatura en todos los aspectos. A todos mis amigos que me han dado la fuerza para seguir adelante: Citlali, July, Yaz, Lore, Dianita, Flor, Kim, Yuriko, Gloria, Lalo y Ianka. Además, a mis profesores Ivon, Efraín Tocho y Marian por transmitirme su energía y enseñanza en las artes marciales (gracias por guiarme en esta bonita disciplina) y todos aquellos que no terminaría de mencionar, pero que son de gran apoyo en mi vida.

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

Resumen

Actualmente los materiales plasmónicos más utilizados en el intervalo UV-Vis-IR son oro, plata y aluminio, cada uno teniendo ciertas ventajas sobre los otros en determinadas longitudes de onda de este intervalo, pero se buscan alternativas de materiales plasmónicos que puedan reducir costos o crear nuevos dispositivos optoelectrónicos más eficientes, es aquí donde los metamateriales intervienen, ya que debido a las modificaciones hechas al material estos pueden tener propiedades físicas diferentes a las que se tiene de manera natural.

En el presente trabajo, se sintetizaron substratos de alúmina anódica porosa con una geometría periódica hexagonal, estos substratos se obtuvieron por el método de anodización electroquímica, donde por medio del voltaje aplicado nos permitió variar las dimensiones de la nanoestructura. Posteriormente, sobre los substratos se evaporaron películas delgadas de bismuto formando así lo que denominamos metapelículas, las cuales nos permitieron obtener respuestas plasmónicas y eléctricas diferentes a las que se obtienen en películas no texturizadas. Además, en comparación con las películas no texturizadas, las metapelículas permiten aumentar el área efectiva.

Aunque el bismuto se considera un material plasmónico deficiente en el rango UV-Vis-IR, hemos demostrado que por la texturización periódica de las metapelículas es posible excitar resonancias plasmónicas superficiales en este intervalo, lo cual hasta ahora solo se había logrado con nanopartículas. Además, se observó que su respuesta plasmónica es comparable con la de la plata, un material conocido por su excelente desempeño plasmónico, pero sin las limitaciones de tener transiciones interbanda (que

limiten su respuesta plasmónica) y con un costo más bajo. Por otro lado, a modo de comparación también evaluamos el plomo (considerado material plasmónico regular) y encontramos que en forma de metapelícula, también es posible obtener una respuesta plasmónica en el mismo intervalo de longitudes de onda. Sin embargo, el bismuto tiene la ventaja adicional de no ser tóxico, lo que lo convierte en una opción más segura y con mayores aplicaciones.

En cuanto a las propiedades de transporte eléctrico, se observó en general que en las metapelículas la resistividad eléctrica es menor que en una película no texturizada (depositada sobre vidrio). Por otro lado, si bien no se logró observar una interacción directa entre plasmones y los electrones de conducción la cual alterara las propiedades de transporte eléctrico, se obtuvieron cambios en los valores de resistencia eléctrica al iluminar la metapelícula (particularmente con la longitud de onda a la que se encontraba su resonancia plasmónica superficial), esto se atribuye a un calentamiento local generado por el decaimiento no radiativo de un plasmón.

Finalmente, en el caso particular del Bi, se han reportado múltiples trabajos teóricos y experimentales sobre el grosor de la película al cual ocurre la transición semimetal-semiconductor debida a un efecto de confinamiento cuántico. En esta investigación se implementó un sistema para llevar a cabo mediciones in situ de resistencia eléctrica en función del grosor y mediante ajustes de modelos teóricos, encontramos que el grosor en el cual ocurre la transición se encuentra en ~ 25 nm.

Abstract

Currently, the most commonly used plasmonic materials in the UV-Vis-IR range are gold, silver, and aluminum, each with specific advantages over the others at certain wavelengths within this range. However, there is a need for alternative plasmonic materials that can reduce costs or create more efficient optoelectronic devices. This way is where metamaterials have relevance. Due to the modifications made to the material, metamaterials can exhibit different physical properties than their natural counterparts.

In this study, synthesized porous anodic alumina substrates with a hexagonal periodic geometry using the electrochemical anodization method. The applied voltage during anodization allowed us to vary the dimensions of the nanostructure. Subsequently, thin bismuth films were evaporated onto the substrates, forming what we refer to as metafilms. These metafilms exhibited plasmonic and electrical responses different from those observed in non-textured films. Furthermore, compared to non-textured films, metafilms increased the effective surface area.

Although bismuth is considered a suboptimal plasmonic material in the UV-Vis-IR range, our study demonstrated that periodic texturing of metafilms can excite surface plasmonic resonances in this range, a feat previously achieved only with nanoparticles. Additionally, we found that bismuth's plasmonic response is comparable to silver's, a material renowned for its excellent plasmonic performance, but without the limitations of interband transitions (which restrict its plasmonic response) and at a lower cost. For comparison, we also evaluated lead (considered a standard plasmonic

material) and found that achieving a plasmonic response within the same wavelength range in the form of a metafilm. Moreover, bismuth has the added advantage of being non-toxic, making it a safer option with broader applications.

Concerning electrical transport properties, metafilms generally exhibited lower electrical resistivity than non-textured films (deposited on glass). Although a direct interaction between plasmons and conduction electrons, which could alter electrical transport properties, was not observed, changes in electrical resistance values were recorded when illuminating the metafilm, particularly at the wavelength where its surface plasmonic resonance was detected. This phenomenon is attributed to local heating generated by the non-radiative decay of a plasmon.

Finally, with regard to bismuth, multiple theoretical and experimental studies have been conducted to determine the film thickness at which the semimetal-semiconductor transition occurs due to a quantum confinement effect. In this research, a system was implemented to carry out in situ measurements of electrical resistance as a function of thickness, and through theoretical model adjustments, we found that the thickness at which the transition occurs is ~ 25 nm.

Siglas

- AAP: Alúmina Anódica Porosa.
- AFM: Microscopio de Fuerza Atómica.
- AP: Alta Pureza.
- BP: Baja Pureza.
- BC: Banda de Conducción.
- BV: Banda de Valencia.
- d: Grosor.
- dc: Grosor Crítico.
- Δ : Traslape entre bandas.
- Ea: Energía de Activación.
- ECC: Efecto de Confinamiento Cuántico.
- E_F : Energía de Fermi.
- Eg: Brecha de Energía Semiconductora.
- FAD: Disolución Asistida por Campo.
- FCC: Cúbica Centrada en las Caras.
- FIR: Lejano Infrarrojo.

- λ_F : Longitud de onda de Fermi.
- λ_{RPS} : Longitud de onda a la cual se encuentra la Resonancia Plasmónica Superficial.
- m_n : Masa efectiva del electrón.
- m_p : Masa efectiva del hueco.
- M: Masa Reducida.
- MP: Metapelícula.
- Nds: Nanodomos.
- Ndc: Nanoconcavidades.
- PPS: Polaritón Plasmónico Superficial.
- PZB: Primera Zona de Brillouin.
- Q_{PPS} : Factor de Calidad de Polaritón de Plasmón de Superficie.
- R: Resistencia eléctrica.
- RPS: Resonancias Plasmónicas Superficiales.
- RPSL: Resonancias Plasmónicas Superficiales Localizadas.
- SERS: Dispersión Raman Mejorada en Superficies.
- SEM: Microscopio Electrónico de Barrido.
- SM-SC: Semimetal-Semiconductor.
- SOI: Interacción Espín-Orbita.
- T: Temperatura.
- T_c : Temperatura Crítica Superconductora.

- TE: Transversal Eléctrico.
- TM: Transversal Magnético.
- TI: Transiciones Interbanda.
- UV-Vis-IR: Ultravioleta-Visible-Infrarrojo.

Índice general

Agradecimientos	II
Resumen	IV
Abstract	VI
Siglas	VIII
1. Introducción	1
1.1. Objetivos	4
1.2. Hipótesis	6
2. Marco teórico	7
2.1. Plasmones volumétricos	7
2.2. Plasmones superficiales	10
2.3. Excitaciones plasmónicas en nanoestructuras periódicas	19
2.4. Interacción electrón-plasmón	23
2.5. Transiciones interbanda	25
2.6. Propiedades plasmónicas y eléctricas de Bi, Ag y Pb	30
2.7. Transición Semimetal-Semiconductor debida al efecto de confinamiento cuántico en el Bismuto	35
3. Desarrollo Experimental	42
3.1. Síntesis de los substratos con Nanodomos y Nanoconcavidades	42
3.1.1. Síntesis de nanodomos	44

3.1.2. Síntesis de nanoconcavidades	45
3.2. Evaporación térmica - Síntesis de metapelículas	47
3.2.1. Evaporación térmica por medio de crisol	47
3.2.2. Evaporación térmica por medio de celda de efusión	49
3.3. Metapelículas	51
3.4. Caracterización morfológica y espectros de reflectancia	52
3.5. Mediciones eléctricas: resistencia vs temperatura y medición in situ	
resistencia vs grosor	54
3.5.1. Resistencia vs temperatura	54
3.5.2. Resistencia vs grosor (medición in situ)	56
4. Análisis y discusión de resultados	58
4.1. Metapelículas y respuesta plasmónica	59
4.1.1. Bismuto	60
4.1.2. Plata	66
4.1.3. Plomo	70
4.2. Respuesta eléctrica de películas no texturizadas y metapelículas	75
4.2.1. Bismuto	78
4.2.2. Plata	89
4.2.3. Plomo	92
4.3. Discusión general	97
5. Conclusiones	101
A. Anodización electroquímica y sustratos nanoestructurados	103
B. Aluminio y Niobio	110
B.0.1. Aluminio	110
B.0.2. Niobio	113
C. Bismuto	117
Publicaciones	145

Capítulo 1

Introducción

Durante las últimas décadas, el desarrollo de materiales a escalas nanométricas ha permitido grandes avances en diversas áreas de la investigación y actualmente se ha optado por el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, particularmente plasmónicos [1]-[4], estos han permitido el desarrollo de nuevos tratamientos contra el cáncer [5], la creación de metamateriales [6] o biosensores [7] y mejorar procesos ópticos como Dispersión Raman Mejorada en Superficies (SERS por sus siglas en inglés) [8], entre otras aplicaciones.

De manera general, cuando en un material excitamos sus electrones a estados de mayor energía, estos electrones excitados pueden interactúan con los iones del material y las demás cargas electrónicas, produciendo oscilaciones colectivas de carga eléctrica con determinada frecuencia o energía. Los plasmones son cuantizaciones de estas oscilaciones colectivas de carga y son características de cada material [6, 9, 10]. Los materiales más utilizados en la plasmónica son principalmente metales, debido a su alta densidad de electrones libres, tales como oro [11, 12], plata [13, 14] y aluminio [15, 16]. Pero también, se están explorando otras alternativas como AlZnO [17], Na [18], semiconductores, óxidos, y hasta materiales bidimensionales como el grafeno [19] y entre estas alternativas, se buscan materiales que no sean tóxicos con el medio ambiente y puedan ser biocompatibles para el posible desarrollo de biotecnología, es aquí donde el bismuto juega un papel importante, ya que por ejemplo, ha reempla-

zados materiales tóxicos como al mercurio, usado como electrodo para la detección de metales pesados [20, 21] y al plomo en la manufactura de grasas y lubricantes [22].

Si bien en el ámbito plasmónico, el bismuto es un material que se considera deficiente, es decir, con poca o nula respuesta plasmónica (en el intervalo UV-Vis-IR) [23], teóricamente al modificar su morfología de manera periódica, se podrían obtener respuestas plasmónicas en longitudes de onda donde el material en principio no tendría [9, 10, 24, 25]; llevar esto a la práctica permitiría el desarrollo de nuevos dispositivos plasmónicos, no necesariamente metálicos, los cuales podrían superar la eficiencia y disminuir costos de los dispositivos actualmente existentes.

Por otro lado, en cuanto a propiedades de transporte eléctrico, un fenómeno interesante que muestran los materiales en la nanoescala, es el llamado efecto de confinamiento cuántico (ECC), que en el caso particular del bismuto, puede provocar una transición semimetal-semiconductor (SM-SC) [26, 27], fenómeno que ha sido explorado desde los años 60. En diversos trabajos teóricos y experimentales se han reportado diferentes valores de grosor crítico (d_c) al cual ocurre la transición SM-SC, que varían entre los 5 y 90 nm [26]-[34]. Encontrar este d_c podría ayudar en la optimización de dispositivos microelectrónicos y optoelectrónicos, así como en el desarrollo de la espintrónica.

Con base en lo expuesto anteriormente, el bismuto ha sido reconocido como un material de notable relevancia en diversas aplicaciones científicas, por ejemplo, se ha comenzado a utilizar como un fotocatalizador y en reacciones de fotorreducción [35]; ha demostrado que puede ser estable como material bidimensional (llamado bismuteno), el cual al ponerlo sobre un sustrato de SiC, da lugar al fenómeno de acoplamiento espín-orbita a temperatura ambiente [36]; en el ámbito de la salud, se han desarrollado medicamentos a base de bismuto, presentando alta eficacia y pocos efectos secundarios, en la parte ambiental, ha sido catalogado como un metal pesado "verde", ya que ha sustituido al plomo (metal tóxico) y se cree que a futuro puede

resolver parcialmente los problemas ambientales relacionados con la contaminación por metales pesados [37]; en aplicaciones como material fotovoltaico, ha mostrado un alto potencial en dispositivos de conversión de energía sostenible y renovable debido a su baja toxicidad y alta estabilidad ambiental [38].

En consecuencia, este trabajo se centra en el estudio de las propiedades plasmónicas de películas de bismuto, pero nanoestructuradas con una morfología hexagonal periódica (metapelículas) para tratar de modificar su respuesta plasmónica en el intervalo UV-Vis-IR. Para tener un punto de comparación, se sintetizaron metapelículas de plata, considerada un material plasmónico eficiente (gran respuesta plasmónica en este intervalo) [23] así como un material con respuesta plasmónica intermedia, que fue el Pb [23] (también en metapelícula).

Por otro lado, desde los años 50 del siglo pasado, estudios teóricos reportan una cuasipartícula llamada plasmarón, que surge de la interacción de plasmones con los electrones [39] y mediante mediciones ópticas ha sido reportada en monocristales de bismuto [40]. Por lo cual, se llevaron a cabo mediciones eléctricas para observar el posible efecto de la respuesta plasmónica de las metapelículas con sus propiedades de transporte eléctrico. Adicionalmente, para el bismuto se trató de determinar el dc para que tenga lugar el ECC en películas delgadas, esto por medio de mediciones in situ de resistencia eléctrica en función del grosor.

A continuación, se detallan los objetivos e hipótesis de la investigación.

1.1. Objetivos

Objetivo general:

- Determinar el efecto de los plasmones en las propiedades de transporte eléctrico de películas delgadas texturizadas con una geometría periódica hexagonal (metapelículas) de Bi (considerado un material plasmónico deficiente) y comparar su respuesta con otros materiales como Ag (excelente material plasmónico) y Pb (como material plasmónico regular). Por otro lado, con la finalidad de encontrar el grosor crítico (d_c) en el cual ocurre la transición SM-SC debida al efecto de confinamiento cuántico (ECC), en películas delgadas no texturizadas de Bi, se realizarán mediciones in situ de resistencia eléctrica (R) en función del grosor (d) de la película, variando la temperatura (T) del sustrato.

Objetivos específicos:

- Demostrar que, mediante el proceso de anodización electroquímica de placas de Al, es posible obtener y manipular las dimensiones de un sustrato con geometría hexagonal periódica.
- Depositar películas delgadas de Bi, Ag y Pb sobre los sustratos texturizados (mediante el método de evaporación térmica), buscando un grosor en el cual la película permita que se mantenga la geometría del sustrato (formando así la metapelícula) y sea continua eléctricamente.
- Realizar mediciones de reflectancia en el intervalo UV-Vis-IR y observar si la texturización y dimensiones de las metapelículas de los diferentes materiales, permiten obtener mínimos en determinadas longitudes de onda que podamos asociar a RPS. Con particular interés en el Bi, dado que no existen informes sobre la presencia de RPS en películas continuas y en este intervalo de longitudes de onda.

- Llevar a cabo mediciones de $R(T)$ de películas no texturizadas (muestras de referencia) y las metapelículas, bajo condiciones de oscuridad e iluminación, en particular utilizando longitudes de onda a la cual se encuentra su RPS, para de esta manera estudiar si los plasmones superficiales tienen un efecto con los electrones de conducción modificando las propiedades de transporte eléctrico de la metapelícula.
- Determinar el grosor crítico (d_c) al cual ocurre la transición SM-SC en el Bi, por medio de mediciones de resistencia eléctrica (R) en función del grosor (d) variando la temperatura del sustrato. Cabe mencionar, que estas mediciones serán llevadas a cabo de manera in situ (evitando el óxido de la película al exponerla al ambiente), obteniendo valores de R conforme se va depositando el material.
- Analizar los datos obtenidos de las mediciones in situ del Bi (que es un semi-metal) para ver si mediante modelos teóricos es posible encontrar los intervalos donde se comporta como SM o SC, para de esta manera poder determinar el grosor crítico (d_c) de la transición. A su vez a modo de comparación, estas mediciones se harán en otros metales con comportamiento metálico ya conocido como Ag y Pb.

1.2. Hipótesis

- El modelo teórico para explicar las resonancias plasmónicas superficiales en una superficie texturizada, que suele usarse comúnmente para metales, es también aplicable a un semimetal como el bismuto.
- Dado que los plasmones son oscilaciones colectivas de carga eléctrica, se espera ver una interacción de los plasmones con los electrones de conducción (mediada por un plasmarón), modificando así las propiedades de transporte eléctrico en las metapelículas de bismuto (Bi), plata (Ag) y plomo (Pb).
- Para el estudio de la transición semimetal-semiconductor (SM-SC) en el bismuto, se espera que al tomar medidas para proteger la muestra del entorno y prevenir una oxidación (medición in situ), será posible observar la transición semimetal-semiconductor causada por el efecto de confinamiento cuántico (ECC) y determinar el grosor crítico (d_c).

Capítulo 2

Marco teórico

En este capítulo se presenta una introducción básica de la teoría plasmónica, interacción electrón-plasmón (plasmarón), transiciones interbanda y la transición SM-SC en películas delgadas debido al ECC. Además, se aborda de manera general algunas características plasmónicas y de transporte eléctrico de Bi, Ag y Pb que son los materiales de interés de esta investigación.

2.1. Plasmones volumétricos

Cuando en un gas ionizado las cargas positivas y negativas se equilibran, es decir, hay neutralidad de carga eléctrica, se le denomina un plasma [41, 42]. En el caso de los metales, que son considerados plasmas cuando se supone sus núcleos como iones positivos fijos y a su nube electrónica como electrones móviles. Se puede, mediante un agente externo (ondas electromagnéticas o cargas rápidas), hacer que los electrones salgan de sus posiciones de equilibrio, posteriormente tratando de regresar a ellas, aquí las fuerzas combinadas debido al momento del electrón y la fuerza de restitución pueden lograr una oscilación colectiva de cargas (en este caso electrones). Partiendo del modelo de Drude [43] es posible calcular la frecuencia de oscilación, llamada frecuencia de plasma volumétrico (ω_p) [43, 44].

Considerando que en un material se tiene un número n de electrones libres por unidad de volumen (densidad volumétrica de carga), a los cuales aplicamos un campo eléctrico externo (\mathbf{E}_{ext}), se tendrá la acción combinada de la fuerza eléctrica y la segunda Ley de Newton [45]:

$$F_e = q\mathbf{E} \quad (2.1)$$

$$F = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \quad (2.2)$$

Iguualamos 2.1 y 2.2 para obtener la ecuación de movimiento de las cargas q , en este caso electrones e con masa m [43]:

$$e\mathbf{E} = m \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} \quad (2.3)$$

Si el movimiento en \mathbf{x} tiene la forma oscilatoria $exp(i\omega t)$ [43] y al campo eléctrico \mathbf{E} lo expresamos de la siguiente manera:

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{P}_{ind}}{\epsilon_0} = -\frac{ne}{\epsilon_0} \mathbf{x} \quad (2.4)$$

Donde \mathbf{P}_{ind} es la polarización inducida, la Ecuación 2.3 podemos escribirla como:

$$\frac{-ne^2}{\epsilon_0} exp(i\omega t) = m[i^2\omega^2] exp(i\omega t) \quad (2.5)$$

Simplificando la Ecuación 2.5, donde $i^2 = -1$ se llega a la siguiente expresión:

$$\frac{ne^2}{\epsilon_0} = m\omega^2 \quad (2.6)$$

Despejando la frecuencia ω obtenemos la llamada frecuencia de plasma volumétrico (ω_p) [6, 43]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{m\epsilon_0}} \quad (2.7)$$

Este modelo teórico fue introducido en 1929 por Tonks y Langmuir, donde la frecuencia ω_p es una oscilación colectiva de electrones característica de cada material [44]. En la Tabla 2.1 se presentan algunos valores de ω_p para diferentes materiales.

Material	ω_p [eV]	ω_p [$\times 10^{15} Hz$]
Al	15.01	22.76
Ag	9.01	13.69
Pb	13.4	20.3
Bi	0.05	0.075
Au	9.03	13.72
Nb	20.8	31.53
Cu	10.83	16.45
Pt	9.59	14.57
Ti	7.29	11.08
Ni	15.92	24.19
Mg	10.6	16.1

Tabla 2.1: Frecuencia de plasma volumétrico (ω_p) de algunos materiales. Adaptado de [46, 47, 48].

En 1961 Powell y Swann comprobaron esto experimentalmente, al bombardear películas delgadas de Al y Mg con electrones [49], encontraron que los electrones emergen con pérdidas discretas de energía correspondientes a la excitación de uno o más plasmones, asociándole a cada plasmón una energía $\hbar\omega_p$. Además, observaron otra energía característica asociada a una excitación plasmónica superficial (tema que se abordará más adelante), como se aprecia en la Figura 2.1.

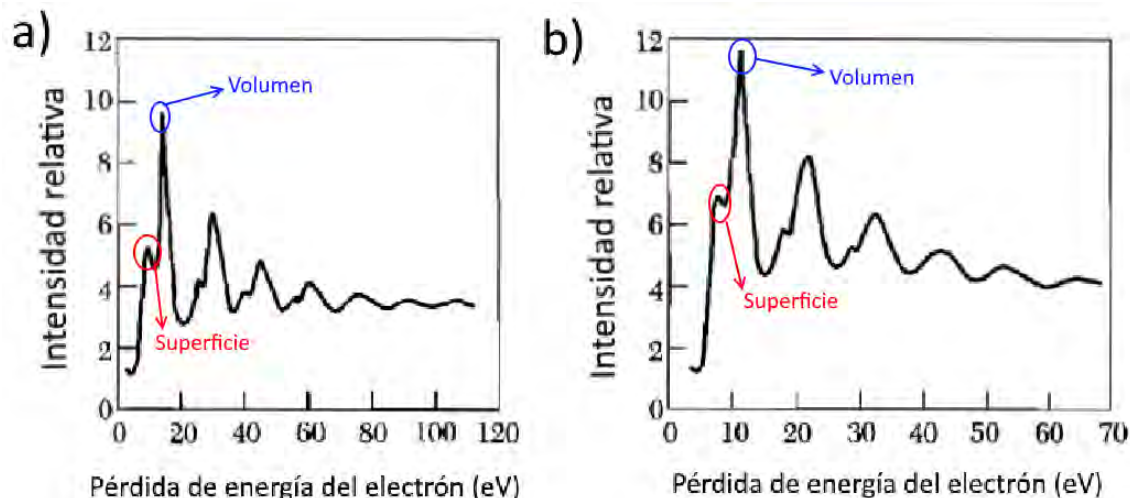


Figura 2.1: Espectro de pérdida de energía de electrones al bombardear una película delgada de a) Aluminio, donde se aprecia la pérdida en 10.3 eV debida al plasmón de superficie y en 15.3 eV al plasmón de volumen; b) Magnesio, donde se presentan los picos de pérdida definidos en 10.6 eV para el plasmón de volumen y en 7.1 eV para el plasmón de superficie. Imagen adaptada de [49].

Hasta el momento no se consideraron las dimensiones del material, superficies ni la interfase con otros materiales, es por eso que a estas oscilaciones se les denomina plasmones volumétricos y se pueden dar en las 3 dimensiones (ver Figura 2.2 a)).

2.2. Plasmones superficiales

Cuando se toman en cuenta las dimensiones del material, en particular para películas delgadas o nanoestructuras, la superficie domina sobre el volumen, es por ello que en estas dimensiones se manifiestan dos nuevos fenómenos:

- Resonancias plasmónicas superficiales (RPS):** Se dan cuando la oscilación colectiva de carga (electrones superficiales) se propaga entre la interfase de dos medios, generalmente un dieléctrico y un conductor, aquí la propagación del plasmón al ocurrir en la superficie es bidimensional (ver Figura 2.2 b)). En particular, cuando la perturbación que genera el plasmón consiste en ondas electromagnéticas (luz) se le denomina **polaritón plasmónico superficial (PPS)** [10].

- **Resonancias plasmónicas superficiales localizadas (RPSL):** Esto es cuando las dimensiones de la nanoestructura son menores que la longitud de onda incidente, lo que da una RPS pero no propagante (ver Figura 2.2 c)) [10].

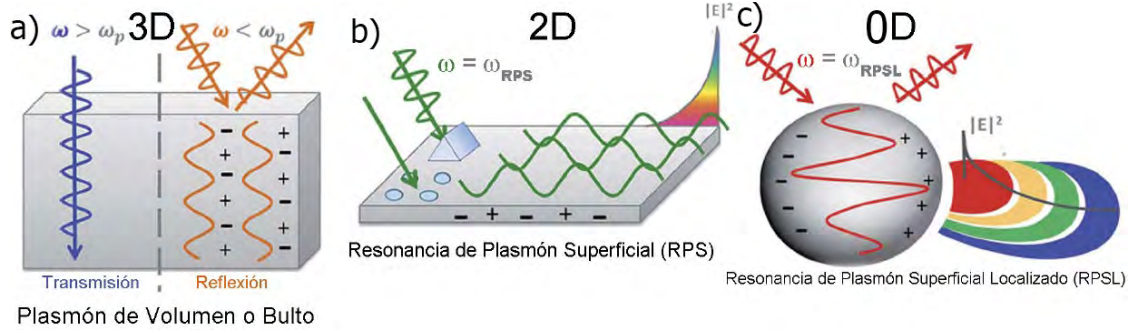


Figura 2.2: Esquemas representativos de resonancias plasmónicas a) Volumétricas o de bulto, b) Superficiales, donde se muestra cómo el campo electromagnético decae exponencialmente conforme nos alejamos de la interfase y c) Localizadas, aquí se crea un campo electromagnético local y amplificado. Imagen adaptada de [50].

Para describir los fundamentos físicos de estos fenómenos, supondremos que una onda electromagnética con frentes de onda planos incide en la superficie de nuestro material. Para ello, debemos resolver las ecuaciones de Maxwell en la interfase entre un medio dieléctrico (que en nuestro caso será aire) y un conductor (que para el desarrollo de este proyecto será Bi, Ag y Pb), por lo cual haremos uso de las ecuaciones de Maxwell en forma diferencial y medios materiales, en términos de cargas libres ρ_f y corrientes \mathbf{J}_f [45]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_f \quad (2.8)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.9)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.10)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_f + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \quad (2.11)$$

Donde \mathbf{D} es el vector de desplazamiento eléctrico, \mathbf{B} la densidad de flujo magnético y \mathbf{H} el campo magnético. Ahora, definimos la geometría de un sistema simple, por el cual se propagarán las ondas electromagnéticas unidimensionalmente, en este caso el

eje x , sin variación espacial en y , por lo que la función dieléctrica ϵ solo dependerá de z ($\epsilon(z)$), como se presenta en la Figura 2.3.

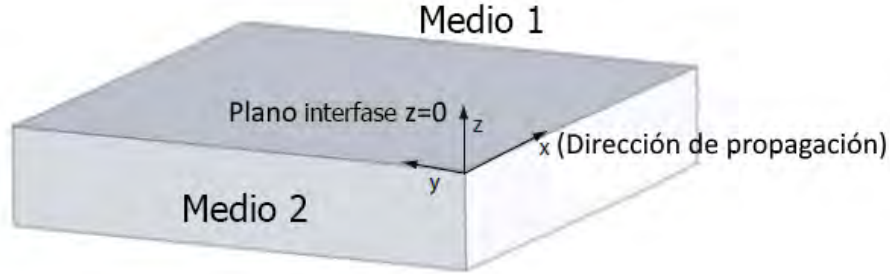


Figura 2.3: Geometría de la interfase entre dos medios (dieléctrico-conductor), en la cual se muestra el sistema cartesiano, con la interfase en $z=0$ y la propagación de la ondas electromagnéticas en el eje x . Adaptada de [10].

Ahora por simplicidad, usamos sólo la componente eléctrica (\mathbf{E}) de la onda electromagnética para describirla y dado que el campo eléctrico cumple con la ecuación de onda tenemos que [51]:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.12)$$

Por como se definió la geometría del sistema, el campo eléctrico de la onda incidente en la interfase queda expresado como: $\mathbf{E}_{(x,y,z)} = \mathbf{E}_{(z)} e^{ik_x x}$, por lo cual la Ecuación de onda 2.12 solo dependerá de la variable z :

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}_z}{\partial z^2} + (\epsilon k_0^2 - k_x^2) \mathbf{E} = 0 \quad (2.13)$$

Debemos encontrar las expresiones de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} , para ello, hacemos uso de la Ley de Faraday (Ecuación 2.10) y la Ley de Ampère-Maxwell (Ecuación 2.11) en forma de componentes [51], es decir, desarrollando el rotacional de cada una. Teniendo en cuenta las siguientes condiciones: la dependencia armónica del tiempo en la forma $\frac{\partial}{\partial t} = -i\omega$, por como se definió la propagación de la onda en el eje x $\frac{\partial}{\partial x} = ik_x$ y por la homogeneidad en el eje y $\frac{\partial}{\partial y} = 0$, se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones [10]:

$$\frac{\partial \mathbf{E}_y}{\partial z} = -i\omega \mu_0 \mathbf{H}_x \quad (2.14)$$

$$\frac{\partial \mathbf{E}_x}{\partial z} - ik_x E_z = i\omega\mu_0 \mathbf{H}_y \quad (2.15)$$

$$ik_x E_y = i\omega\mu_0 \mathbf{H}_z \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial \mathbf{H}_x}{\partial z} = i\omega\epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}_x \quad (2.17)$$

$$\frac{\partial \mathbf{H}_x}{\partial z} - ik_x H_z = -i\omega\epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}_y \quad (2.18)$$

$$ik_x H_y = -i\omega\epsilon\epsilon_0 \mathbf{E}_z \quad (2.19)$$

Para el conjunto de las seis ecuaciones anteriores, debemos descomponer la onda electromagnética incidente en sus dos tipos de polarización o modos transversales:

- **Transversal magnético (TM):** No existe ninguna componente del campo magnético \mathbf{H} en la dirección de propagación de la onda electromagnética, también se conoce como **polarización de tipo p** (ver Figura 2.4 a)).
- **Transversal eléctrico (TE):** En este caso no existe ninguna componente del campo eléctrico \mathbf{E} en la dirección de propagación de la onda electromagnética, también se conoce como **polarización de tipo s** (ver Figura 2.4 b)).

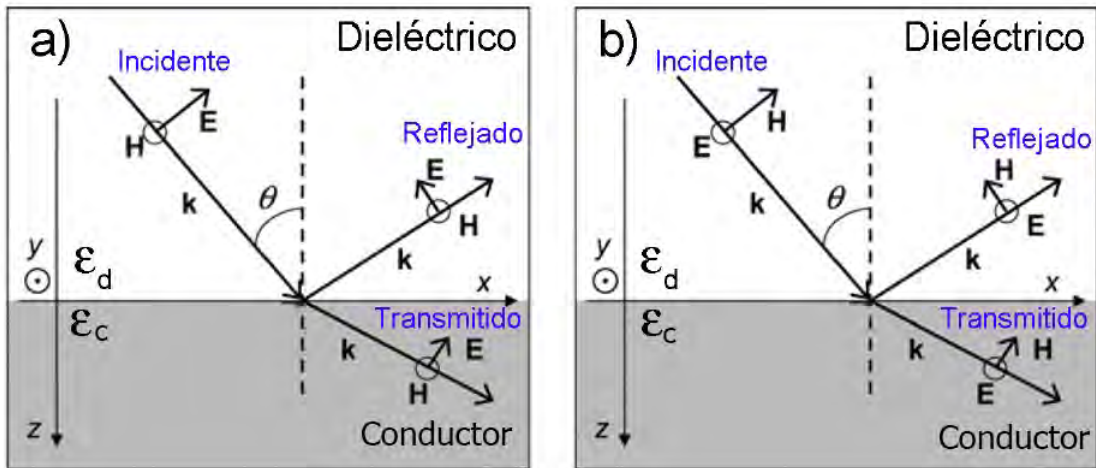


Figura 2.4: Representación esquemática de la polarización de la onda electromagnética o modos a) Transversal Magnético (TM) y b) Transversal Eléctrico (TE). En una interfase dieléctrico-conductor. Esquemas adaptados de [52].

Tomando los modos TM, por la geometría del sistema (ver Figura 2.3) tenemos sólo componentes de \mathbf{E} en las coordenadas x y z , de esta manera las Ecuaciones 2.14 a 2.19 se reducen a:

$$\mathbf{E}_x = -i \frac{1}{\omega \epsilon_0 \epsilon} \frac{\partial \mathbf{H}_y}{\partial z} \quad (2.20)$$

$$\mathbf{E}_z = -\frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon} \mathbf{H}_y \quad (2.21)$$

Y su respectiva ecuación de onda:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{H}_y}{\partial z^2} + (\kappa_0^2 \epsilon - k_x^2) \mathbf{H}_y = 0 \quad (2.22)$$

Por otro lado, para los modos TE tenemos sólo componentes de \mathbf{H} en las coordenadas x y z , por tanto, las Ecuaciones 2.14 a 2.19 se reducen a:

$$\mathbf{H}_x = i \frac{1}{\omega \mu_0} \frac{\partial \mathbf{E}_y}{\partial z} \quad (2.23)$$

$$\mathbf{H}_z = \frac{k_x}{\omega \mu_0} \mathbf{E}_y \quad (2.24)$$

Con su correspondiente ecuación de onda dada por:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}_y}{\partial z^2} + (\kappa_0^2 \epsilon - k_x^2) \mathbf{E}_y = 0 \quad (2.25)$$

Con el conjunto de estas ecuaciones describiremos las RPS en una única interfase dieléctrico-conductor. Considerando ambos medios semi-infinitos, con el dieléctrico en $z > 0$ y la parte real de su función dieléctrica positiva (normalmente $\epsilon_d \geq 1$), mientras que el conductor en $z < 0$ y la parte real de su función dieléctrica $\epsilon_c < 0$. En la Figura 2.5 se muestra la geometría del sistema para los modos TM.

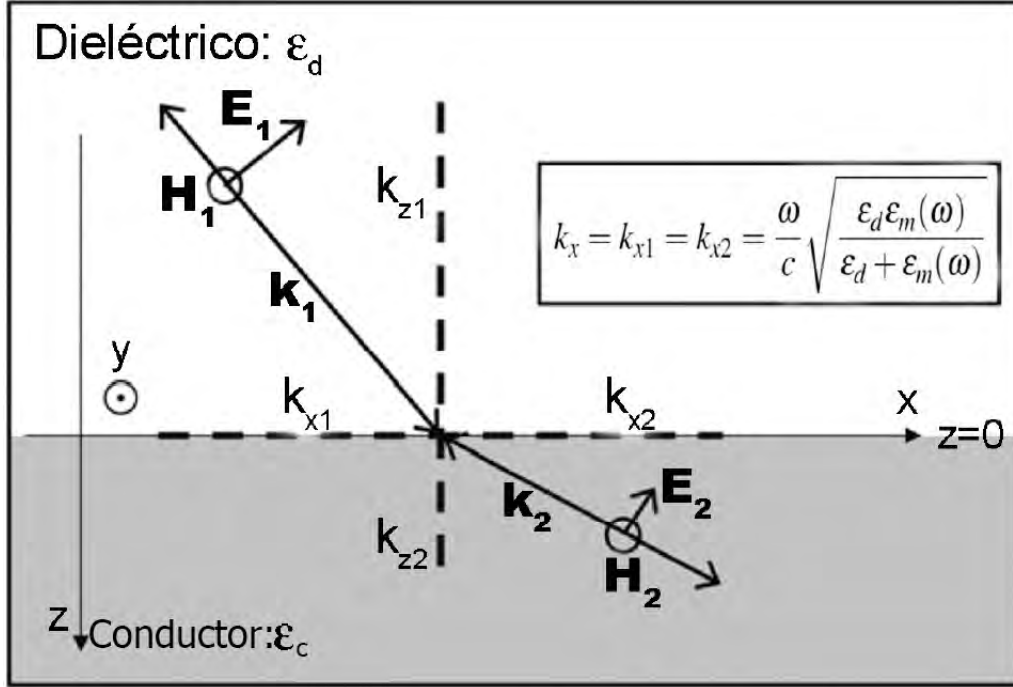


Figura 2.5: Diagrama de la geometría de la propagación de RPS para modos TM, en la interfase de dos medios semi-infinitos (dieléctrico-conductor). Adaptada de [52].

Comenzando por los modos TM, podemos obtener las condiciones de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} , por lo que para el medio dieléctrico ($z > 0$):

$$\mathbf{H}_y(z) = A_2 e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (2.26)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = iA_2 \frac{k_2}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (2.27)$$

$$\mathbf{E}_z(z) = -A_2 \frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (2.28)$$

Mientras que para el medio conductor ($z < 0$) se obtiene el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\mathbf{H}_y(z) = A_1 e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (2.29)$$

$$\mathbf{E}_x(z) = -iA_1 \frac{k_1}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (2.30)$$

$$\mathbf{E}_z(z) = -A_1 \frac{k_x}{\omega \epsilon_0 \epsilon_2} e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (2.31)$$

Donde k_1 y k_2 son las componentes del vector de onda perpendicular a la interfase entre los dos medios (k_1 correspondiente al dieléctrico y k_2 al conductor). Ahora, por continuidad de los campos eléctricos en la interfase se debe cumplir:

$$A_1 = A_2 \quad (2.32)$$

$$\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (2.33)$$

Además, \mathbf{H}_y debe satisfacer la Ecuación de onda 2.22, de esta manera se tiene:

$$k_1^2 = k_x^2 - k_0^2 \epsilon_1 \quad (2.34)$$

$$k_2^2 = k_x^2 - k_0^2 \epsilon_2 \quad (2.35)$$

Dividiendo la Ecuación 2.35 entre 2.34 e igualando con 2.33 obtenemos:

$$\frac{k_x^2 - k_0^2 \epsilon_2}{k_x^2 - k_0^2 \epsilon_1} = -\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} \quad (2.36)$$

Despejando k_x de la ecuación anterior y renombrando $\epsilon_1 = \epsilon_d$ como la función dieléctrica del dieléctrico y a $\epsilon_2 = \epsilon_c$ como la función dieléctrica del medio conductor, se llega a la **relación de dispersión de RPS** para el caso de dos medios semi-infinitos (dieléctrico-conductor) con una interfase plana:

$$k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_c}{\epsilon_d + \epsilon_c}} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_c}{\epsilon_d + \epsilon_c}} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_c}{\epsilon_d + \epsilon_c}} \quad (2.37)$$

Para los modos TE, las expresiones de \mathbf{E} y \mathbf{H} en el medio dieléctrico ($z > 0$) se tiene:

$$\mathbf{E}_y(z) = A_2 e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (2.38)$$

$$\mathbf{H}_x(z) = -i A_2 \frac{k_2}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (2.39)$$

$$\mathbf{H}_z(z) = A_2 \frac{k_x}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{-k_2 z} \quad (2.40)$$

Mientras que para el medio conductor ($z < \theta$):

$$\mathbf{E}_y(z) = A_1 e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (2.41)$$

$$\mathbf{H}_x(z) = iA_1 \frac{k_1}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (2.42)$$

$$\mathbf{H}_z(z) = A_1 \frac{k_x}{\omega \mu_0} e^{ik_x x} e^{k_1 z} \quad (2.43)$$

Donde las condiciones de continuidad de \mathbf{E}_y y \mathbf{H}_x en la interfase nos llevan a la siguiente relación:

$$A_1(k_1 + k_2) = 0 \quad (2.44)$$

Debido a que k_1 y k_2 son positivas, entonces debe pasar que $A_1 = 0$, pero por la Ecuación 2.32 $A_1 = A_2$ esto indica que las amplitudes de los campos deben ser cero. Concluyendo que **no existen modos plasmónicos de superficie para la polarización TE, sólo para modos TM.**

En la Figura 2.6 se presenta la relación de dispersión dada por la Ecuación 2.37, la cual si se resuelve para ω y un conductor con función dieléctrica tipo Drude, dada por la expresión $\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$, se puede demostrar que:

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{\omega_p^2}{2} + \frac{\epsilon_d + 1}{2\epsilon_d} c^2 k^2 \pm \sqrt{\frac{(\epsilon_d + 1)^2}{(2\epsilon_d)^2} c^4 k^4 + \frac{\epsilon_d + 1}{2\epsilon_d} \omega_p^2 c^2 k^2 + \frac{\omega_p^4}{4}} \quad (2.45)$$

Tomando el límite cuando $k \rightarrow \infty$ (vectores de onda grandes) y el signo negativo, conocidos como modos de Fano (cuando se toma el signo positivo se denominan modos de Brewster) [6, 53], la frecuencia de RPS tiende a la frecuencia de plasmón superficial característica, descrita por:

$$\omega_{PS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \quad (2.46)$$

Donde ω_{PS} es la frecuencia del plasmón de superficie, que queda en función del plasmón de volumen ω_p del medio conductor.

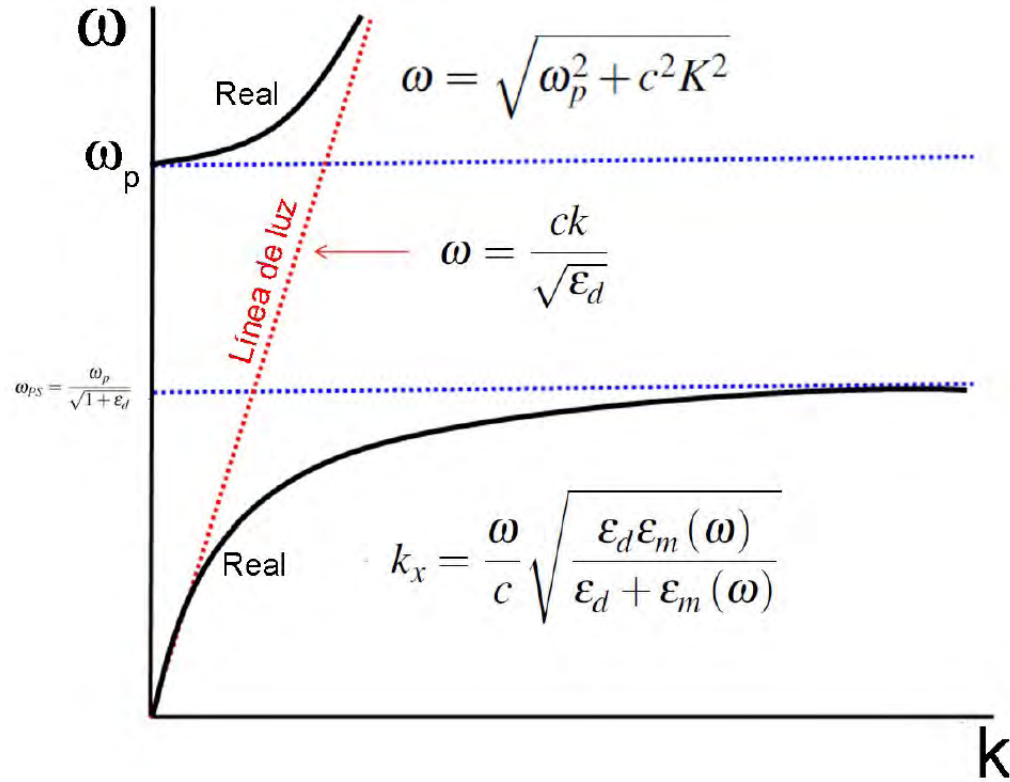


Figura 2.6: Relación de dispersión para un polaritón plasmónico superficial (PPS), en una interfase dieléctrico-conductor tipo Drude (Ecuación 2.37).

Como se aprecia en la Figura 2.6, se tiene una brecha prohibida de frecuencias, desde $\omega_{PS} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}}$ hasta ω_p . Además podemos notar que los plasmones de superficie son menos energéticos que los plasmones de volumen ($\omega_p > \omega_S$), lo cual también se mostró en los experimentos de Powell y Swann [49], como se presentó en la Figura 2.1.

2.3. Excitaciones plasmónicas en nanoestructuras periódicas

Como se presentó en la sección anterior, es posible bajo ciertas condiciones excitar polaritones plasmónicos superficiales (PPS) en una interfase plana, básicamente cuando la línea de luz coincide con la relación de dispersión (ver Figura 2.6). Pero existen varios métodos para dar al fotón (que se encuentra en la línea de luz de la Figura 2.6) el momento (k) necesario para cruzar con la relación de dispersión plasmónica (curva negra de la Figura 2.6), dando así origen a un PPS. Los más utilizados son acoplamientos por prismas y sus diferentes geometrías (como la configuración de Otto o de Kretschmann), pero para fines de este trabajo nos enfocaremos en el método de acoplamiento por nanoestructuras conductoras periódicas [10, 52].

Este método se basa en la dispersión de luz, de una onda electromagnética que incide con un ángulo θ (desde un medio dieléctrico) en una nanoestructura. Para explicar esto partiremos de una nanoestructura conductora periódica unidimensional, con periodo a y una altura h , como se muestra en la Figura 2.7.

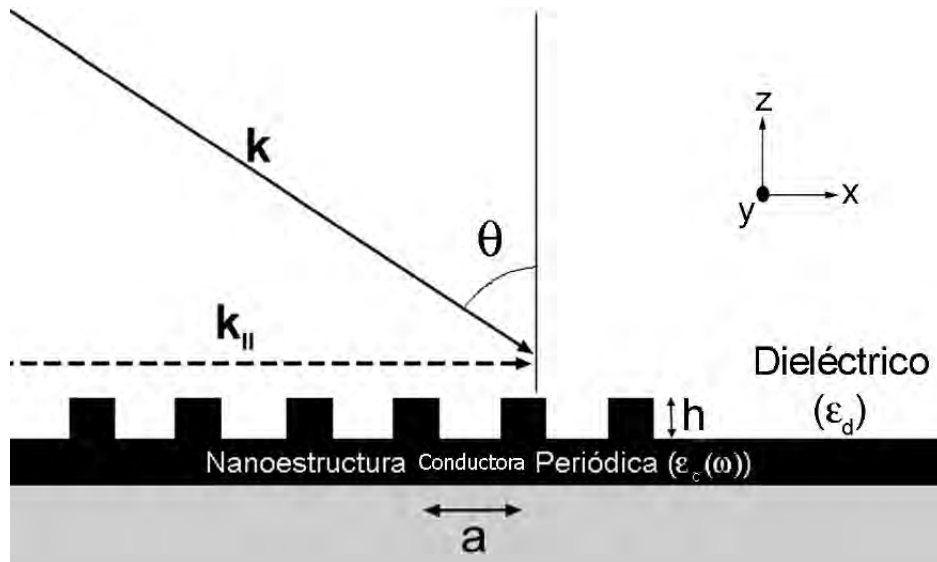


Figura 2.7: Representación de una nanoestructura conductora periódica, con periodo a , altura h y función dieléctrica $\epsilon_c(\omega)$, en la cual incide una onda electromagnética desde un medio dieléctrico con función dieléctrica ϵ_d . Figura adaptada de [10].

Cuando una onda de luz con un vector de onda k , incide con un ángulo θ (respecto de la normal) en nuestra nanoestructura periódica, se crearán ondas dispersadas con un vector de onda descrito por la siguiente ecuación:

$$k_x = k \pm mG \quad (2.47)$$

Donde m denotará el orden de dispersión (número entero) y G es un vector recíproco de periodicidad (de nuestra nanoestructura), definido como:

$$G = \frac{2\pi}{a} \quad (2.48)$$

Además, del vector de onda incidente k solo tendremos la componente x , es decir, en la dirección de nuestra nanoestructura, de esta manera la Ecuación 2.47 toma la forma:

$$k_x = k \sin(\theta) \pm m \frac{2\pi}{a} \quad (2.49)$$

Ahora para poder tener una RPS, debe pasar que el vector de onda de la onda dispersada k_x sea igual que el vector de onda de la RPS k_{RPS} (Ecuación 2.37), es decir:

$$k_x = k \sin(\theta) \pm m \frac{2\pi}{a} = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_c}{\epsilon_d + \epsilon_c}} = k_{RPS} \quad (2.50)$$

Donde $k_0 = \omega/c$ es el vector de onda de propagación en el vacío, ϵ_d y ϵ_c son las funciones dieléctricas del dieléctrico y del conductor, respectivamente. Hasta aquí se tienen las condiciones matemáticas para el caso unidimensional.

Ahora llevando el problema a dos dimensiones, en particular para una nanoestructura periódica hexagonal (que es el caso de interés de esta investigación), como se muestra en la Figura 2.8.

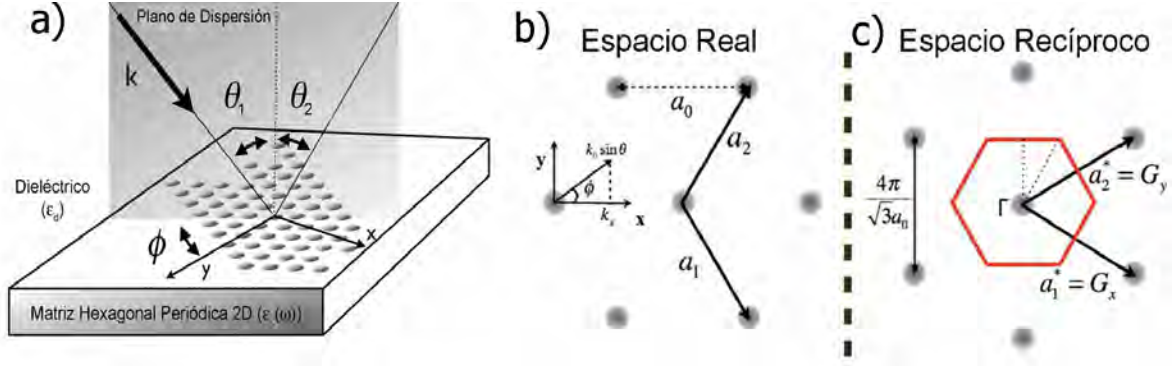


Figura 2.8: Representación de a) una nanoestructura bidimensional conductora periódica con función dieléctrica $\epsilon_c(\omega)$, en la cual incide una onda electromagnética desde un medio dieléctrico con función dieléctrica ϵ_d , b) Espacio real, donde se aprecia la estructura hexagonal y c) Espacio recíproco, donde se conserva la estructura hexagonal pero con una rotación de 30° respecto a la del espacio real. Figura adaptada de [25].

En este caso, se tiene la siguiente relación de dispersión para el vector de onda de las RPS [25]:

$$k_{RPS} = k_x + iG_x + jG_y \quad (2.51)$$

Donde G_x y G_y son los vectores base en el espacio recíproco de la red hexagonal (Figura 2.8 c)), i, j son números enteros que representan el orden de las RPS y como se aprecia en la Figura 2.8 a) k_x que es el vector de onda en el plano de la luz incidente, está en función de θ y el ángulo azimutal ϕ , por lo cual puede escribirse como:

$$k_x = |k_0| \text{sen}(\theta) \cos(\phi) x + |k_0| \text{sen}(\theta) \text{sen}(\phi) y \quad (2.52)$$

Además, los vectores G_x y G_y son inversamente proporcionales a a_0 (ver Figura 2.8 b)) con una magnitud de $|G_x| = |G_y| = \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}$ y para cuando la componente del vector de onda incidente k_x está a lo largo de G_x , la Ecuación 2.51 puede escribirse como [25]:

$$|k_{RPS}| = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta) + i \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)^2 + \left(j \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)^2 + \left(\frac{2\pi}{\lambda} \text{sen}(\theta) + i \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right) \left(j \frac{4\pi}{\sqrt{3}a_0}\right)} \quad (2.53)$$

Análogo al caso anterior, para poder tener una RPS, debe pasar que el vector de onda de la onda dispersada k_x , en este caso el dado por la Ecuación 2.37 sea igual que el vector de onda de la RPS (Ecuación 2.53). Por lo tanto igualando las Ecuaciones 2.37 y 2.53 obtenemos la relación de dispersión (con dependencia angular θ) para una red hexagonal periódica a lo largo de la dirección G_x [25]:

$$\frac{\varepsilon_m(\lambda)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\lambda)+\varepsilon_d} = \sin^2\theta + \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{\lambda}{a_0}(2i+j)\sin\theta + \frac{4}{3}\frac{\lambda^2}{a_0^2}(i^2+j^2+ij) \quad (2.54)$$

Como se mencionó anteriormente, en superficies planas (no texturizadas), debido a la conservación del momento del fotón [9, 54], solamente se pueden excitar plasmones superficiales en intervalos de energía muy reducidos, es decir, cuando la llamada línea de luz cruza con la relación de dispersión plasmónica (ver Figura 2.6). Aunque debido a los centros de dispersión en el material, como impurezas o límites de grano u ondas evanescentes, el fotón de la onda electromagnética incidente (que se encuentra en línea de luz de la Figura 2.6), puede obtener el momento (k) necesario para cruzar con la relación de dispersión plasmónica y así excitar plasmones superficiales en dichas superficies planas.

Para este trabajo, se utilizarán las RPS de primer orden $(i, j)=(1,0)$, por lo que λ se denotará como λ_{RPS} (indicando que es la longitud de onda a la cual se encuentra la resonancia plasmónica superficial). Además, la distancia a_0 será reemplazada por lo que se definirá más adelante en nuestras muestras como distancias interdomo e interconvidad (D_p), por lo que la Ecuación 2.54 toma la forma:

$$\frac{\varepsilon_m(\lambda_{RPS})\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\lambda_{RPS})+\varepsilon_d} = \sin^2\theta + \frac{4}{\sqrt{3}}\frac{\lambda_{RPS}}{D_p}\sin\theta + \frac{4}{3}\frac{\lambda_{RPS}^2}{D_p^2} \quad (2.55)$$

Cabe señalar que lo anterior es un modelo basado puramente en parámetros geométricos, para dos medios infinitos, considerando ambas superficies ideales y sin efectos de interferencia [25].

Para el desarrollo de esta investigación, se sintetizaron dos tipos de substratos nanoestructurados con una geometría hexagonal periódica, unos que denominamos nanodornos que son un dieléctrico (óxido de aluminio) y otros llamados nanocavidades que son conductores (aluminio). Para su síntesis, se utilizó el método de anodización electroquímica de placas de Al, donde por medio del voltaje aplicado, podemos variar los parámetros geométricos de la estructura hexagonal.

2.4. Interacción electrón-plasmón

Los plasmarones son cuasipartículas teóricas, que surgen de las interacciones de los electrones con las oscilaciones colectivas de las cargas en un plasma o plasmones en un medio [55]. El acoplamiento electrón-plasmón, ha sido estudiado teóricamente desde 1953 por Bohm y Pines [39], partiendo de un enfoque mecánico cuántico de un gas de electrones.

Posteriormente, se abordó desde diversos puntos de partida, tales como: teoría de perturbaciones desarrollado por Gell-Mann y Brueckner [56], un formalismo Hamiltoniano del movimiento de los electrones en un sólido, por Nozieres y Pines [57], Lundqvist mediante la aproximación de fase aleatoria, hace una analogía del acoplamiento electrón-plasmón con el polarón (cuasipartícula compuesta por un electrón asociado a un campo de polarización en la estructura cristalina donde se mueve) [58], pero es hasta 1972 donde a esta interacción electrón-plasmón se le da el nombre de acoplamiento plasmarón (actualmente conocido solo como plasmarón) por McCombe et al. [59], entre otros métodos teóricos, también tenemos el tratamiento por medio de la integral de trayectoria de Feynman, desarrollado por V. Sa-yakatanit et al. en 1985 [55].

Como se mencionó anteriormente, el plasmarón es una cuasipartícula que tiene un origen teórico, pero se han encontrado evidencias experimentales de esta cuasipartícula, principalmente a través de mediciones ópticas, por ejemplo: W. J. Ban et al., en mediciones de espectroscopia observan una anomalía en la parte real de la función dieléctrica en un monocristal de DySb, donde dicha anomalía se explica por el acoplamiento de un plasmarón [60]. Por otro lado, O. E. Dial et al., usando espectroscopia de tunelaje en un sistema bidimensional, demuestran la existencia de un plasmarón [61]; siguiendo en sistemas bidimensionales, se ha encontrado la evidencia de esta cuasipartícula en grafeno, tanto experimental [62] como teóricamente [63]. En particular, para el caso del Bi debido a su baja densidad electrónica, por medio de mediciones ópticas en monocristales, se observa una característica anómala de absorción del infrarrojo, atribuida a un plasmarón [40].

Con lo anterior expuesto, uno de los objetivos de este trabajo es observar si las RPS tienen un efecto en las propiedades de transporte eléctrico, esto mediante mediciones de resistencia eléctrica en función de la temperatura, de ser observado este efecto podría ser intermediado por un plasmarón.

2.5. Transiciones interbanda

Como se mencionó anteriormente, el modelo de Drude puede describir algunos metales en cierto intervalo de energías (longitudes de onda), pero como se aprecia en la Figura 2.9, debido a las transiciones interbanda (TI) este modelo se separa de los datos experimentales.

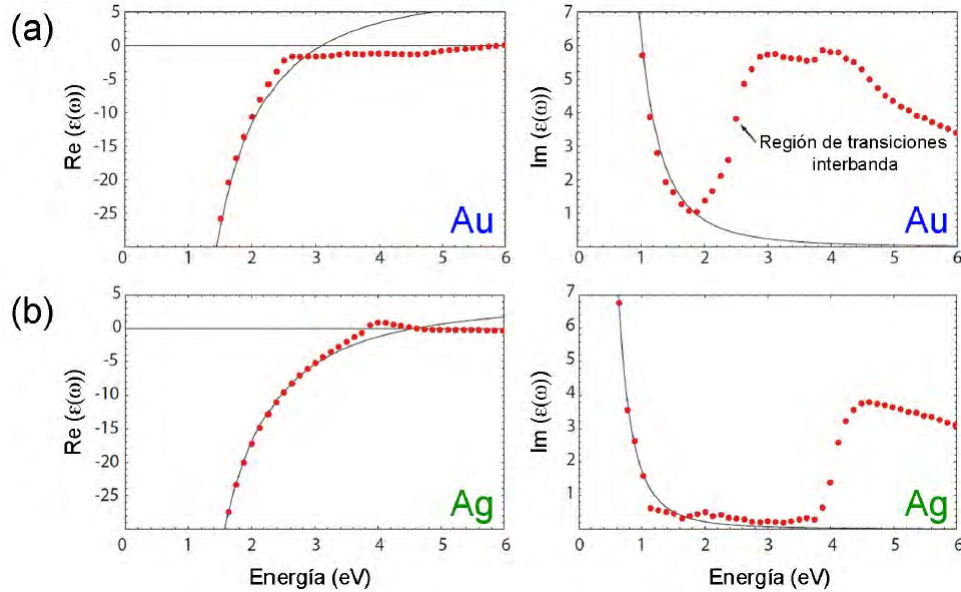


Figura 2.9: Partes real e imaginaria de la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ para a) oro y b) plata. Los puntos rojos muestran los datos experimentales [64], mientras que las líneas continuas negras son los valores obtenidos mediante el modelo de Drude. Imagen adaptada de [10].

Las TI son características de cada material, se explican mediante la estructura de bandas de energía y se presentan cuando los electrones libres alrededor de la energía de Fermi, absorben energía para pasar a una banda superior con estados desocupados. Al ser una absorción de energía se manifiesta como un mínimo en los espectros de reflectancia [10, 65], como se aprecia en la Figura 2.10.

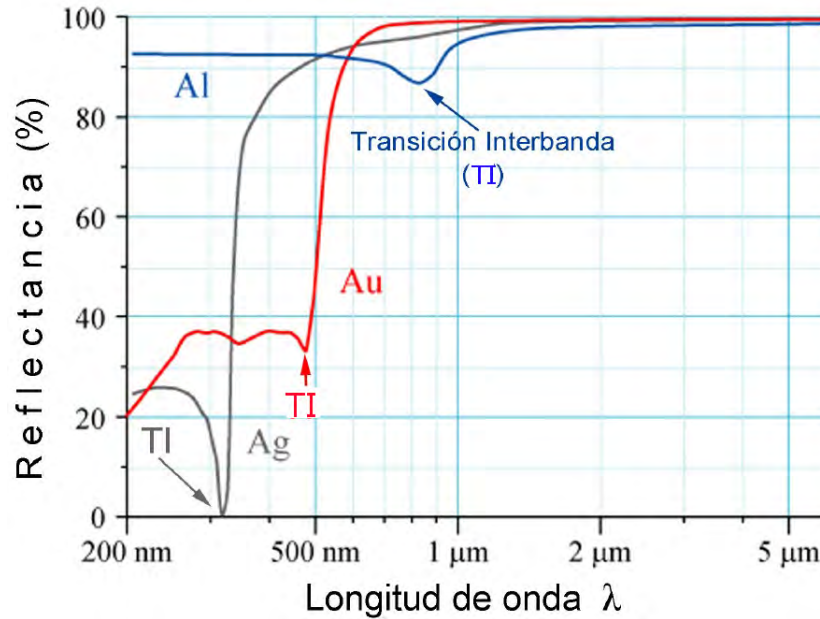


Figura 2.10: Espectros de reflectancia para Al, Ag y Au, donde se aprecia el mínimo característico de cada material asociado a su TI, 826 nm para Al [66], 318 nm para Ag [67] y 517 nm para Au [68]. Imagen adaptada de [69].

En el caso del bismuto que es considerado un semimetal, posee una baja conductividad eléctrica debido a su baja densidad de electrones libres a nivel de Fermi $\sim 3 \times 10^{17} - 10^{19}/\text{cm}^3$ [70, 71], en comparación con los metales $\sim 3 \times 10^{23}/\text{cm}^3$ (como Ag, Al o Pb). En este caso, se atribuye su alta resistencia eléctrica (en comparación con los metales) a su estructura cristalina, la cual es rómbica hexagonal (ver Figura 2.11 a)), provocando que su superficie de Fermi se vuelva elipsoidal (ver Figura 2.11 d)) y hace que las bandas de conducción y valencia se traslapen (indirectamente) a nivel de Fermi en diferentes direcciones cristalográficas (L y T) [72], como se muestra en color morado en la Figura 2.11 c).

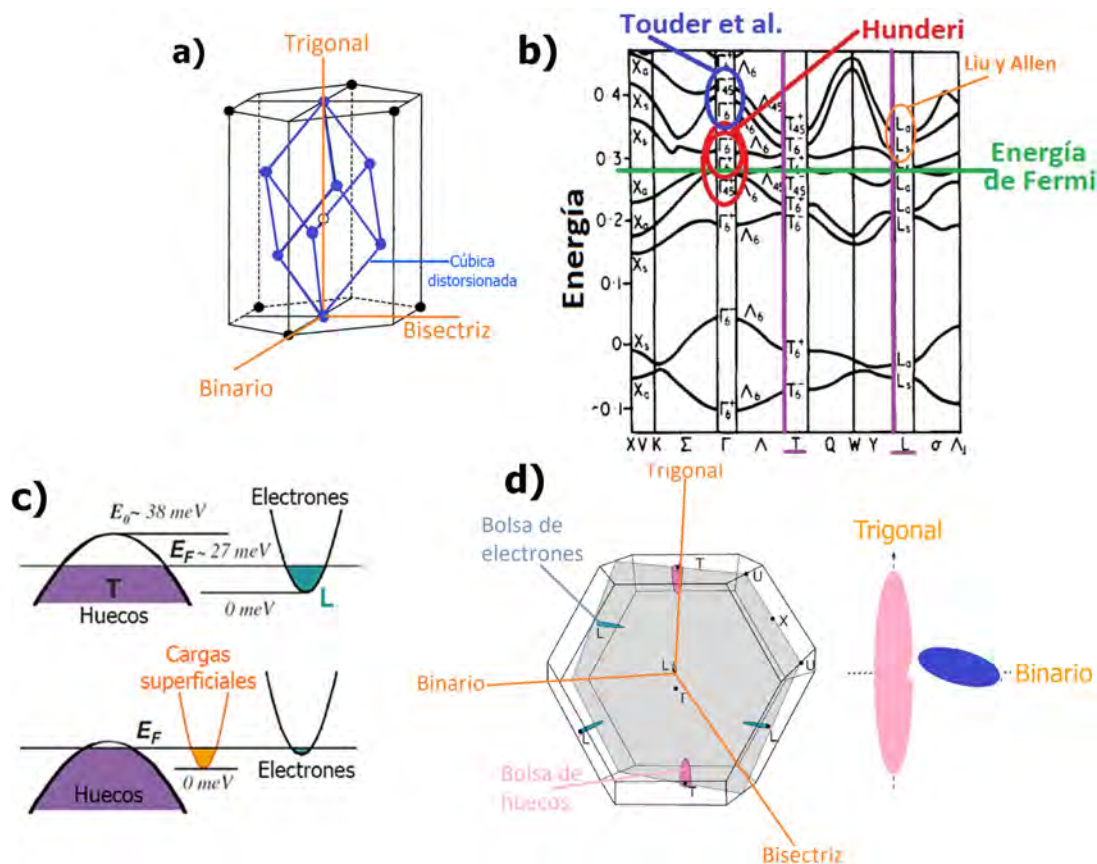


Figura 2.11: Esquemas para el Bi de a) Estructura cristalina rómbica hexagonal, donde se muestra la similitud con una estructura cúbica pero distorsionada (adaptada de [73]), b) Estructura de bandas a lo largo de sus ejes de simetría (adaptada de [74]), con verde se muestra la energía de Fermi, con morado las direcciones cristalográficas L y Γ que se traslapan. c) Traslape de bandas (en las direcciones L y T) para el material en bulto (arriba) y para películas delgadas en el intervalo de 10 a 100 nm de grosor (abajo). d) Superficie de Fermi en la PZB para el material en bulto (se asemeja a una elipse), donde se forman los bolsillos de electrones y huecos en los ejes binario, bisectriz y trigonal, también nombrados C_1 , C_2 y C_3 respectivamente. A la derecha se muestran las bolsas de electrones que están ligeramente inclinadas fuera del plano binario bisectriz (adaptada de [75] y [76]).

Respecto a sus TI (que son regiones de energía que nos impiden excitar plasmones en los materiales y se manifiestan como mínimos en los espectros de reflectancia), hablaremos en particular de una que produce un pico de absorción en la parte imaginaria de la función dieléctrica ubicado alrededor de 0.8 eV [77, 74]. Este valor fue adjudicado por Hunderi alrededor del punto Γ entre Γ_6^+ - Γ_6^- y los puntos Γ_{45}^+ - Γ_6^- (marcado con rojo en la Figura 2.11 b)) [74], tomando en cuenta los cálculos de la estructura de bandas de Golin [78]. También, Toudert et al. [77] consideran una contribución de la banda de absorción en Γ_6^- - Γ_{45}^- (marcado con azul en la Figura 2.11 b)), tomando los cálculos de Liu y Allen que sugieren que las bandas L_s - L_a (marcado con naranja en la Figura 2.11 b)) contribuyen al pico de absorción de la parte imaginaria de la función dieléctrica [73].

La importancia de las TI del Bi antes mencionadas, es porque a diferencia de los metales (que son los materiales más utilizados en la plasmónica en la región UV-Vis-IR), donde su respuesta plasmónica es debida a los electrones libres en la interfase del metal [10], en el bismuto su respuesta plasmónica se localiza en la región del lejano infrarrojo (FIR por sus siglas en inglés) [77]. Pero como se mencionó anteriormente, las TI modifican la función dieléctrica compleja del material, en particular contribuyen a que la parte real de dicha función dieléctrica se vuelva negativa (para la interfase aire-Bi) [77, 79] en el intervalo de $\sim 200 - 1300$ nm (comportamientos similares han sido observados en Si, Ge, GaN y SiC [80]-[83]), dando teóricamente las condiciones necesarias (Ecuación 2.50) para excitar RPS en este intervalo de longitudes de onda, por lo anterior mencionado, a la respuesta plasmónica del Bi en el intervalo UV-Vis-IR, se le ha denominado plasmónica interbanda [84, 85, 77] y a diferencia de la plasmónica por electrones libres (como en los metales), ocurre por electrones excitados de la banda de valencia a la banda de conducción, creando huecos en la banda de valencia. Estos electrones excitados y huecos resultan en oscilaciones de carga, generando los llamados plasmones interbanda.

Por otro lado, en el Bi a nivel de Fermi, podemos observar que la banda de conducción en el punto L se cruza con la de valencia en el punto T, como se muestra en la Figura 2.11 b), la banda de electrones L comienza a llenarse antes de que se rellene la banda de huecos T (ver Figura 2.11 c)), haciendo que su densidad de estados a nivel de Fermi sea despreciable [86] dando origen a su comportamiento semimetálico y a la formación de lo que se denominan bolsas de electrones y huecos, volviendo más compleja su superficie de Fermi (ver Figura 2.11 c)).

Por otro lado, en la plata su TI se encuentra en 3.8 eV [67] y se tiene una estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), es por ello que para temperaturas mayores a 80 K (lo que es menor a nuestro intervalo de trabajo), se puede dar una buena descripción de sus resistividades eléctricas considerando su superficie de Fermi como una esfera ideal (con ligeras deformaciones en los casos reales) [87]. En el caso del Pb, se tienen TI en 3.8, 4.4 y 5.2 eV [88] y aunque comparte la misma estructura FCC que la Ag, su superficie de Fermi es más compleja y no se puede aproximar a una esfera, debido a que involucra varias bandas de diferente simetrías.

2.6. Propiedades plasmónicas y eléctricas de Bi, Ag y Pb

Las propiedades plasmónicas de los materiales se clasifican dependiendo de la región del espectro electromagnético en la que se quiera trabajar, en esta sección se describirá una forma de clasificarlas, llamado factor de calidad de polaritón de plasmón de superficie (Q_{PPS}).

Dado que la interacción entre una onda electromagnética y un material se puede describir mediante la función dieléctrica compleja del material: $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, donde la parte imaginaria ϵ_2 describe el desfase de los electrones del material tras la aplicación de un campo eléctrico (como el generado por una onda electromagnética incidente) y la parte real ϵ_1 está relacionada con la frecuencia de las ondas que pueden propagarse en el material. En el régimen cuasiestático (que permite simplificar los cálculos, ya que se considera que los cambios en el sistema ocurren lentamente), los polaritones plasmónicos superficiales (PPS), dependen de la propagación de energía de las ondas en el material (parte real de la función dieléctrica) de forma cuadrática [23], por lo cual se define el factor de calidad de polaritón de plasmón de superficie como:

$$Q_{PPS} = \frac{\epsilon_1^2}{\epsilon_2} \quad (2.56)$$

Este factor es una medida que se utiliza para caracterizar la eficiencia y la capacidad de resonancia de los plasmones de superficie (tratando al plasmón como cuasipartícula) en los materiales. Un valor alto de Q_{PPS} (mayor a 100), indica una baja tasa de pérdida de energía y una alta capacidad de resonancia de los plasmones de superficie. En otras palabras, los materiales con un alto Q_{PPS} pueden mantener los plasmones de superficie durante más tiempo, con una mayor propagación y con menor disipación de energía [23]. En la Figura 2.12, se clasifican en tres grupos a algunos elementos de acuerdo a su Q_{PPS} en el intervalo UV-Vis-IR.

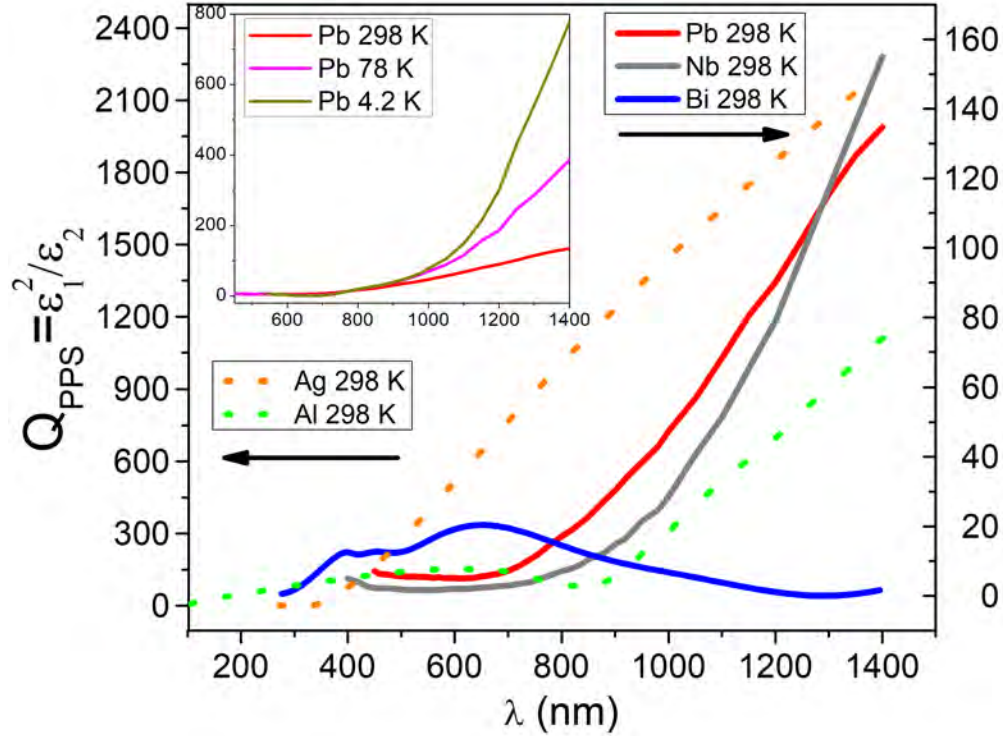


Figura 2.13: Curvas analíticas del Q_{PPS} del Al [89], Ag [89] (líneas punteadas y escala vertical izquierda), Pb [90], Bi [77] y Nb [91] (líneas continuas y escala vertical derecha), es apreciable que en este intervalo la plata es el material con mayor factor de calidad, seguido del aluminio. En el recuadro se muestran las curvas calculadas para el Pb a diferentes temperaturas 298, 78 y 4.2 K [92].

El Q_{PPS} está influenciado por varios factores, como la geometría y el tamaño de las nanoestructuras, así como las propiedades ópticas y eléctricas del material [23, 25, 10], es por ello que se espera mejorar la respuesta plasmónica con la morfología de las metapelículas. Otro factor que puede modificar el Q_{PPS} de manera indirecta es la temperatura, por ejemplo en el recuadro de la Figura 2.13 observamos que al disminuir la T , en el caso del Pb su Q_{PPS} aumenta considerablemente, esto podría deberse a una interacción espín-orbita (SOI por sus siglas en inglés) que se presenta a bajas temperaturas [92] y podría afectar algunas propiedades ópticas del Pb, en este caso su respuesta plasmónica.

Entre los materiales plasmónicos más utilizados en el intervalo UV-Vis-IR, la Ag ha sido ampliamente estudiada y en nuestro grupo de investigación hemos podido ajustar las RPS de metapelículas de Ag en determinadas longitudes de onda (en el intervalo UV-Vis-IR) [93]. En la actualidad, se han estado explorando alternativas de materiales plasmónicos, los cuales puedan ser más accesibles económicamente o que posean un mayor rango de sintonización plasmónica.

A pesar de que el Pb se considera un material plasmónico regular, por estudios recientes de nuestro grupo de investigación se muestra que, modificando la superficie de películas delgadas de Pb se obtiene una respuesta plasmónica, que podemos ajustar a longitudes de onda específicas en el intervalo de los 570-1300 nm [94]. Además, ha sido propuesto para aplicaciones ópticas, por ejemplo, en forma de nanopartículas puede ser utilizado como un filtro en el intervalo UV-Vis [95], o que nanohojas 2D de monóxido de Pb muestran gran absorción en la banda infrarroja para aplicaciones en fotónica no lineal [96].

Por otro lado, el Bi al ser considerado un material plasmónico deficiente, existe muy poca investigación sobre sus propiedades plasmónicas en el UV-Vis-IR, enfocados principalmente en nanopartículas [47, 71, 97]-[100]. Durante el desarrollo de este proyecto logramos sintetizar películas delgadas continuas, que mediante la variación de parámetros geométricos nos permiten ajustar la respuesta plasmónica del Bi en el intervalo antes mencionado [101] (esto se verá a detalle en la sección *Análisis y discusión de resultados*). Además, se ha mostrado que películas ultra delgadas de Bi tienen una gran absorción en el IR [102], nanoestructuras de Bi han sido utilizadas en fotocatalisis [103, 104], fotodetectores [105, 106] y moduladores ópticos [107, 108].

En cuanto a las propiedades de transporte eléctrico, por su alta conductividad eléctrica la Ag ha sido utilizada para el desarrollo de tintas conductoras [109], lo cual permite el desarrollo de electrónica impresa. El Pb se ha demostrado que puede ser utilizado en el desarrollo de celdas solares más eficientes debido a efectos fotovoltaicos

[110]. Por otro lado el Bi, presenta propiedades termoeléctricas y de magnetoresistencia [70], se considera como aislante topológico [111], es decir, en películas delgadas, la superficie tiene un comportamiento de tipo metálico (el cual ha sido considerado como un metal bidimensional [112]), mientras que en el interior un comportamiento de tipo semiconductor (por debajo de determinado grosor (d_c)), este fenómeno, ha sido observado en películas delgadas de Bi (que van desde los 15 hasta los 33 nm) a bajas temperaturas (entre 30 a 70 K), en sustratos de vidrio y de $BaF_2(111)$ [27, 32]. Además presenta una transición semimetal-semiconductor en determinadas dimensiones del sistema (ver sección *Transición Semimetal-Semiconductor debida al efecto de confinamiento cuántico en el Bismuto*).

En los metales se tiene un comportamiento creciente de la resistividad eléctrica (ρ) con la temperatura (T) y en particular a temperaturas alrededor de la de Debye (Θ_D) ese comportamiento es lineal [43]. En la Figura 2.14, se presentan las curvas experimentales de resistividad eléctrica en función de la temperatura de los metales de interés en este trabajo.

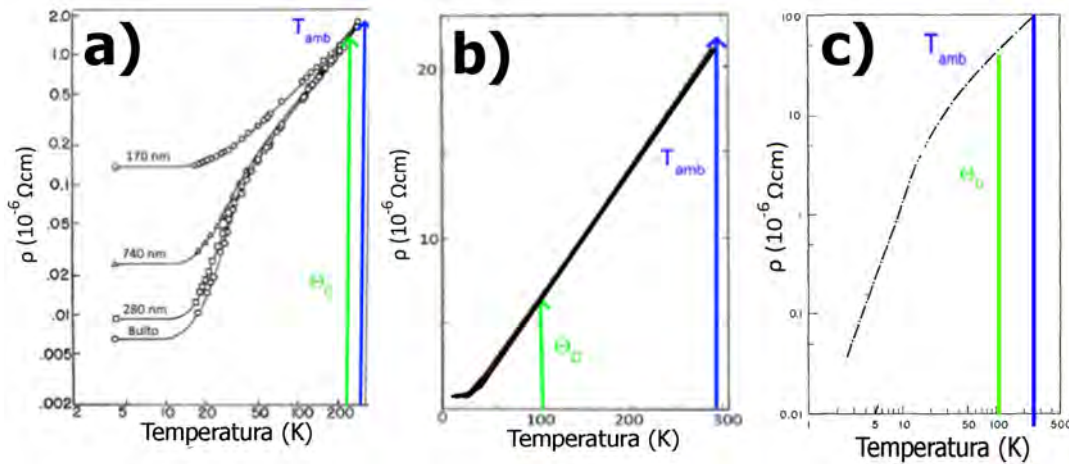


Figura 2.14: Curvas experimentales de $\rho(T)$ para películas delgadas de a) Ag con diferentes grosores de película y en bulto [113], b) Pb [114] y c) Bi [115]. En todas se aprecia el comportamiento lineal cercano a Θ_D .

Por otro lado, entre los metales elementales algunos presentan el fenómeno de superconductividad, que es cuando el valor de su ρ se va a cero y se da en ciertas temperaturas (T_c), por ejemplo, para Al es de 1.2 K [116], para el Pb 7.2 K [116], que es de las más altas T_c de metales elementales y en monocristales de Bi alrededor de los 0.5 mK [70]. Mientras que en el caso de la plata no se presenta superconductividad.

2.7. Transición Semimetal-Semiconductor debida al efecto de confinamiento cuántico en el Bismuto

El efecto de confinamiento cuántico (ECC) es un fenómeno universal en los materiales, uno de los primeros en dar indicios de esto fue V. N. Lutskii en 1965 [117], pero fue propuesto formalmente de manera teórica por Sandomirskii en 1967 [26] y experimentalmente en 1968 V. N. Lutskii y L. A. Kulik observaron por medio de mediciones de transmitancia un máximo (asociado a la brecha de energía), que cambiaba gradualmente con el grosor de películas delgadas de bismuto depositadas sobre substratos de KBr, lo cual se atribuyó al ECC [118].

Este fenómeno ocurre cuando las dimensiones del material se vuelven comparables a la longitud de onda de De Broglie de los portadores de carga en la superficie de Fermi. En consecuencia, los niveles de energía serán modificados, es decir, se cuantizará la densidad de estados en la superficie de Fermi, modificando la movilidad de los portadores de carga ($\mu = \frac{e^2\tau}{m}$, con τ siendo el tiempo promedio entre los procesos de dispersión); en otras palabras, el ECC modificará la conductividad del material y afectará todas sus propiedades que dependen de la movilidad de los portadores de carga. Entre otras consecuencias del ECC, se puede dar lugar al efecto Hall cuántico [119], así como a la modificación de la temperatura de transición superconductor del Pb [120] y en el caso particular del Bi la aparición de una brecha semiconductor (a determinado grosor crítico), dando origen a la transición semimetal-semiconductor (SM-SC) [32]. Cabe mencionar que se ha demostrado que el substrato puede modificar

el ECC en algunos materiales [119].

Para el caso de películas delgadas, el ECC sólo se presenta cuando la longitud de onda de De Broglie, asociada a los portadores de carga en la superficie de Fermi, es comparable con el grosor de la película. En este sentido, partiendo de la ecuación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.57)$$

Donde h es la constante de Planck, m y E la masa y energía de la partícula respectivamente. Dado que los procesos electrónicos relevantes se dan sobre la superficie de Fermi; la energía característica será la energía de Fermi (E_F) y para la masa usaremos la masa efectiva del electrón m_n . Por lo cual, la Ecuación 2.57 toma la siguiente forma, también conocida como longitud de onda de Fermi (λ_F):

$$\lambda_F = \frac{h}{\sqrt{2m_n E_F}} \quad (2.58)$$

De manera cualitativa, λ_F nos da el orden de magnitud de las dimensiones del material en las cuales puede ocurrir el ECC. Donde en el caso de metales, la longitud de onda de Fermi es muy pequeña, por ejemplo, en el Al se encuentra entre 0.3 y 0.4 nm (para estos grosores actualmente es muy complicado obtener una película eléctricamente continua). Por otro lado, en los semimetales, particularmente el Bi podemos calcularla utilizando $E_F = 25$ meV [70] y $m_n = 0.198m_e$ [75] (en el Apéndice C, se mostrará el porqué se elige esta masa efectiva del electrón que es en el eje binario $C1$, ver Figura 2.11 c)) obteniendo un valor de $\lambda_F \sim 20$ nm (en la literatura se encuentra reportada entre los 30 y 80 nm [70, 121, 122]), esto es un grosor suficiente para poder tener una película eléctricamente continua y en teoría poder observar la transición SM-SC debida al ECC.

Desde el punto de vista de la estructura de bandas, cuando en un semimetal (en bulto) se tiene un traslape (Δ) de la banda de valencia (BV) y la banda de conducción (BC), como el que se muestra en la Figura 2.15 a), los electrones y huecos pueden

considerarse como partículas independientes (con masas correspondientes a sus masas efectivas m_n para electrones y m_p para huecos) en un pozo de potencial con altura infinita y anchura d , (donde la anchura del pozo será el grosor de la película), a los cuales se les puede asociar una ecuación de onda.

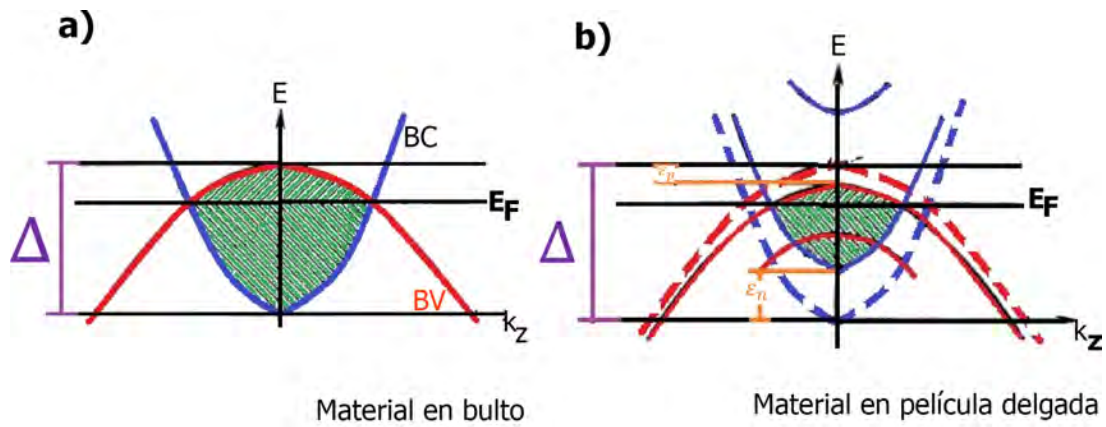


Figura 2.15: Representación de las bandas de conducción (BC), valencia (BV) y energía de Fermi (E_F) en un semiconductor: a) En bulto, donde se aprecia un traslape de las bandas (Δ). b) En película delgada, en este caso las bandas de conducción y valencia que tenía en bulto (curvas punteadas), comienzan a separarse en subbandas (curvas sólidas) y el traslape va disminuyendo, ϵ_n y ϵ_p (electrones y huecos respectivamente), son las diferencias de energías del nivel de las bandas en bulto a las subbandas formadas. En ambos casos la región verde es la ocupada por electrones y huecos. Figura adaptada de [26].

Conforme disminuimos las dimensiones del material (en películas delgadas sería el grosor) hasta ser comparables con λ_F , el ECC hace que la banda de conducción y la banda de valencia se separen en subbandas (ver Figura 2.15 b)), cuyos números corresponden a valores discretos del vector de onda a lo largo del grosor de la película. Como se mencionó previamente, al modificarse los niveles de energía se modifica la movilidad de los portadores de carga, donde a bajas temperaturas pueden observarse oscilaciones en la resistividad eléctrica en función del grosor (d) de la película, dichas oscilaciones se dan en múltiplos enteros de un grosor dc (ver Figura 2.16) [123].

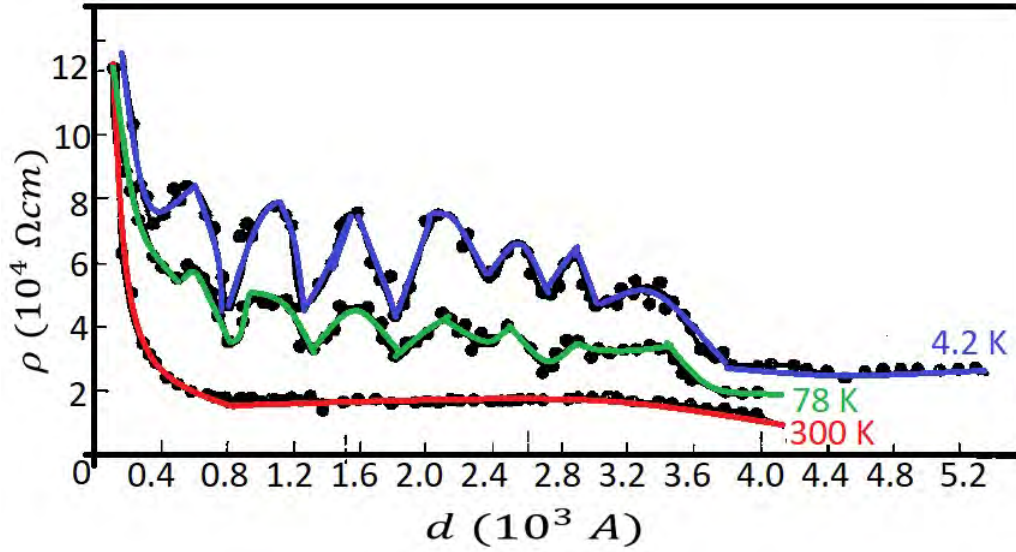


Figura 2.16: Curvas de resistividad eléctrica en función del grosor de una película de Bi depositada sobre substratos de mica. A bajas temperaturas, se aprecia la oscilación de la resistividad (debido al ECC) a grosores mayores y múltiplos del grosor crítico (d_c). Figura adaptada de [123].

Las energías para los electrones y huecos se pueden calcular mediante la función de onda asociada en el pozo de potencial de altura infinita (donde la anchura del pozo es el grosor d de la película) y resolviendo la ecuación de Schrödinger [26]:

$$\epsilon_{n,p} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{n,p} d^2} \quad (2.59)$$

Como se puede ver, estas energías (mostradas en la Figura 2.15 b)) están en función del grosor (d) de la película y conforme el grosor va disminuyendo, se llegará a un grosor crítico (d_c) que cumple la condición $\epsilon_n(d_c) + \epsilon_p(d_c) = \Delta$, lo cual hace que el traslape de bandas (Δ) desaparezca, dicho grosor crítico, puede ser expresado por la siguiente ecuación [26]:

$$d_c = \frac{\hbar \pi}{\sqrt{2M\Delta}} \quad (2.60)$$

Podemos observar que la ecuación anterior, queda en términos del traslape de bandas Δ (del material en bulto) y de M que es la masa reducida de las masas efectivas de los electrones y huecos ($M = \frac{m_n m_p}{m_n + m_p}$). Posteriormente, para grosores d menores que d_c una brecha de energía (E_g) comenzará a formarse (ver Figura 2.17 b)), dando así lugar a un estado semiconductor. El valor de dicha brecha esta dado por la expresión [26]:

$$E_g = \Delta \left(\frac{d_c^2}{d^2} - 1 \right) \quad (2.61)$$

Sustituyendo 2.60 en 2.61, obtenemos: [26]:

$$E_g = \left(\frac{h^2}{8Md^2} - \Delta \right) \quad (2.62)$$

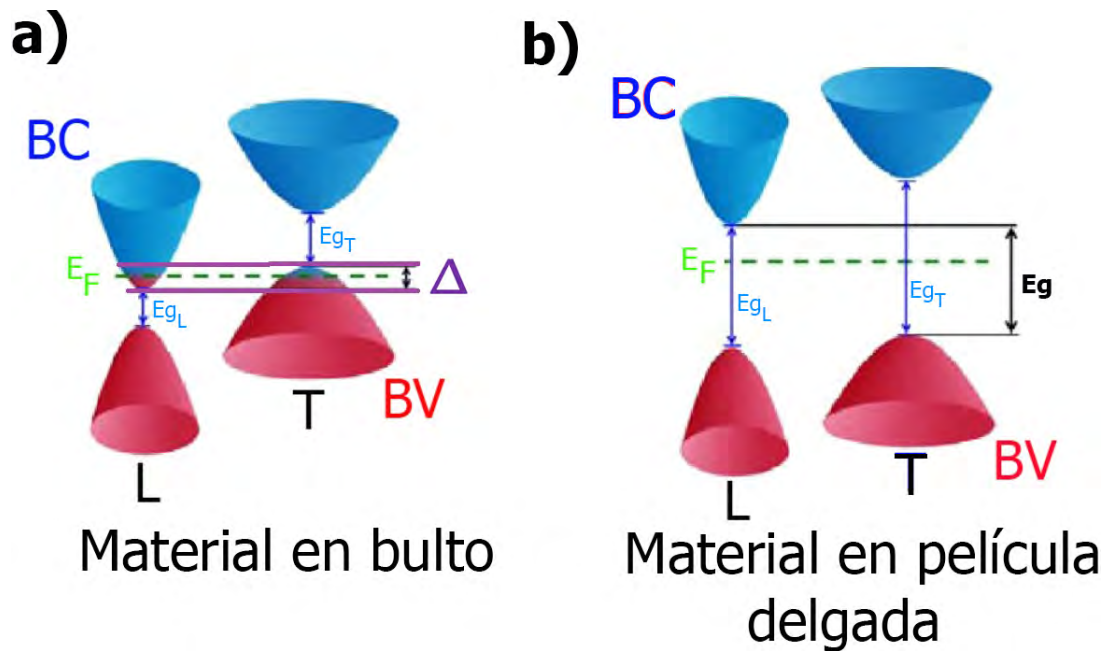


Figura 2.17: Representación de las bandas de conducción, valencia (en los puntos L y T) y energía de Fermi (E_F) en el bismuto: a) En bulto, donde se aparecía un traslape indirecto de las bandas (Δ). b) En película delgada, en este caso, al estar en un grosor menor al d_c se forma una brecha de energía (E_g) dando lugar así al estado SC. En ambos casos, se muestra la brecha de energía directa en los puntos L y T ($E_{g_{L,T}}$). Figura adaptada de [124].

Por otro lado, la conductividad eléctrica en el interior de la película estará dada por la siguiente ecuación [26]:

$$\sigma = \beta \cdot e^{-\frac{E_g}{2kT}} \quad (2.63)$$

Sustituyendo el valor de la E_g de 2.62 en 2.63, obtenemos:

$$\sigma = \beta \cdot e^{-\frac{\hbar^2}{16Md^2kT}} \cdot e^{-\frac{\Delta}{2kT}} \quad (2.64)$$

Nótese que el término $e^{-\frac{\Delta}{2kT}}$, será un valor que no depende del grosor d , por lo que se puede absorber en β (dando una nueva constante α), de esta manera la ecuación anterior puede escribirse como:

$$\sigma = \alpha \cdot e^{-\frac{\hbar^2}{16Md^2kT}} \quad (2.65)$$

Cabe mencionar que este es un modelo teórico ideal desarrollado por Sandomirskii, si se requiere más detalles del desarrollo del modelo, consultar la referencia [26].

En particular en el bismuto en bulto, se tiene un traslape indirecto de bandas, que va de la banda de valencia del punto T a la banda de conducción en el punto L (ver Figura 2.17 a)), mientras que cuando las dimensiones del sistema son menores a la longitud de onda de Fermi y al grosor crítico (d_c), el ECC produce la brecha de energía (E_g) mostrada en la Figura 2.17 b). Este fenómeno ha sido estudiado tanto teórica como experimentalmente en el bismuto [26]-[34], reportando grosores en los cuales ocurre la transición entre los 5 y 90 nm, pero la mayoría se encuentran entre los 20 y 33 nm. En este trabajo realizamos una medición experimental (para hallar dicho grosor) diferente a las reportadas en la literatura, lo cual se detalla en la sección *Resistencia vs grosor (medición in situ)*.

Como se mencionó anteriormente, el modelo teórico de Sandomirskii, solo considera la conductividad de la película delgada en el interior de ésta (Ecuación 2.63). En 2012, S. Xia et al. (siguiendo el modelo de Sandomirskii), proporcionan una expresión

para la conductividad eléctrica, pero incluyendo la contribución de la capa superficial de la película (en donde se tiene un comportamiento de tipo metálico), por lo cual la conductividad eléctrica puede modelarse como la suma de dos términos [32]:

$$\sigma_{xx} = \frac{\sigma}{d} + \alpha \cdot e^{-\frac{b}{kTd^2}} \quad (2.66)$$

Donde σ_{xx} es la conductividad total de la película, el primer término del lado derecho está relacionado con la conductividad en la superficie y el segundo, con la conductividad en el interior de la película, que es de tipo semiconductor como lo predice el modelo de Sandomirskii (con k la constante de Boltzmann y α una constante). Además, aplicando la regla de Matthiessen $\sigma = \frac{1}{(\rho_0 + \rho_T)}$, con ρ_0 la resistividad residual superficial y ρ_T la resistividad inducida por la interacción electron-fonón dada por $\rho_T = sT$ [125], con s y b constantes. Con lo anterior, la Ecuación 2.66 puede expresarse como [32]:

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{d(\rho_0 + sT)} + \alpha \cdot e^{-\frac{b}{kTd^2}} \quad (2.67)$$

Como se puede apreciar en la Ecuación 2.67, el primer término toma peso para temperaturas y grosores pequeños (películas ultra delgadas). Por otro lado, el segundo término podemos igualarlo con la Ecuación 2.65 (modelo de Sandomirskii), para obtener un valor del parámetro b :

$$b = \frac{h^2}{16M} \quad (2.68)$$

Finalmente, de la Ecuación 2.60, podemos despejar el traslape de bandas: $\Delta = \frac{h^2}{8Md_c^2}$ y expresarlo en términos de b :

$$\Delta = \frac{2b}{d_c^2} \quad (2.69)$$

De las relaciones anteriores, el modelo de la Ecuación 2.67 será utilizado para ajustarlo a los resultados experimentales, de esta manera se obtendrá el valor de b y d_c , para posteriormente calcular el traslape (Δ) con la Ecuación 2.69 y con ello el valor de la E_g (Ecuación 2.61) de la película en el estado SC (para grosores $d < d_c$).

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

En este capítulo se describen de manera general, los procesos experimentales llevados a cabo para la obtención de un sustrato nanoestructurado por medio de anodización electroquímica (más detalle del proceso se puede consultar el Apéndice A y las referencias [126, 127]) así como la evaporación térmica de películas delgadas de Bi, Ag y Pb sobre dicho sustrato, para formar las denominadas metapelículas. También, se detallan los sistemas implementados para llevar a cabo las mediciones eléctricas, tanto en películas depositadas sobre vidrio (muestras de referencia), como de las metapelículas en un entorno de obscuridad y bajo iluminación. Además, se describe el proceso de las mediciones in situ de resistencia eléctrica en función del grosor a diferentes temperaturas del sustrato, para películas no texturizadas de Bi, Ag y Pb.

3.1. Síntesis de los sustratos con Nanodomos y Nanoconcavidades

Para la síntesis de los sustratos con nanodomos (Nds) o nanoconcavidades (Ncs) se utilizaron placas de aluminio Sigma-Aldrich (con una pureza de 99.999%), 0.25 mm de grosor y de 2 cm \times 1 cm de superficie, las cuales se sometieron a un recocido térmico, para aumentar el tamaño de grano y liberar esfuerzos mecánicos. Posterior-

mente, se realizó un tratamiento químico para la limpieza de superficie (ver Figura A.5 en Apéndice A, para notar la importancia de estos procesos) y finalmente un electropulido, para obtener una superficie homogénea como se aprecia en la Figura 3.1 (para los detalles de los procesos antes mencionados consultar las referencias [126, 127]).

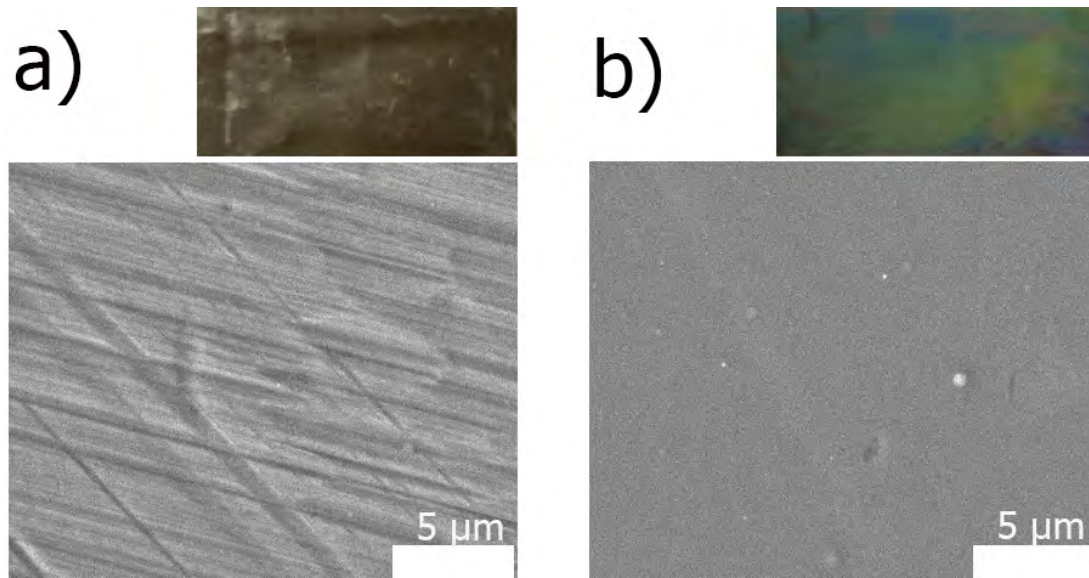


Figura 3.1: Fotografía (arriba) e imágenes SEM (abajo) de una placa de Al a) Virgen, se aprecian las irregularidades y defectos en la superficie, b) Después del electropulido, se puede apreciar una superficie uniforme y en la fotografía una apariencia tipo espejo.

El siguiente paso es el proceso de anodización electroquímica de las placas de Al (se puede consultar más detalle en el Apéndice A), durante este proceso las placas se colocan en una celda electroquímica a la que se le aplica una diferencia de potencial, con lo cual se obtiene la placa de aluminio anodizada de ambas caras (ver Figura A.3 en Apéndice A o 3.3 b)), dependiendo del sustrato que se quiera obtener Nds o Ncs, se deben seguir dos procesos diferentes, los cuales se describen a continuación:

3.1.1. Síntesis de nanodomos

1. Se coloca un marco de barniz a base de nitrocelulosa en toda la orilla de una de las caras de la placa de Al anodizada (la que quedó opuesta al electrodo de grafito) y en la parte interna del marco se pone una solución de hidróxido de sodio ($NaOH$) al 2.5 M durante 15 min, con la finalidad de eliminar el óxido de aluminio de esa cara y dejar intacta la otra (ya que en ésta los nanodomos son más ordenados), como se aprecia en la Figura 3.2 c). Una vez eliminado el óxido de aluminio se procede a limpiar con agua desionizada la muestra.
2. Se remueve el barniz con ayuda de acetona y el aluminio residual en la placa se elimina con una solución de ácido clorhídrico más cloruro de cobre (HCl 20% wt + $CuCl_2$ 0.5 M), esto sumergiendo la muestra en la solución ácida y enjuagando cuidadosamente con agua desionizada. De esta manera se obtendrá el substrato nanodomico, ver Figura 3.2 de la d) a la g).

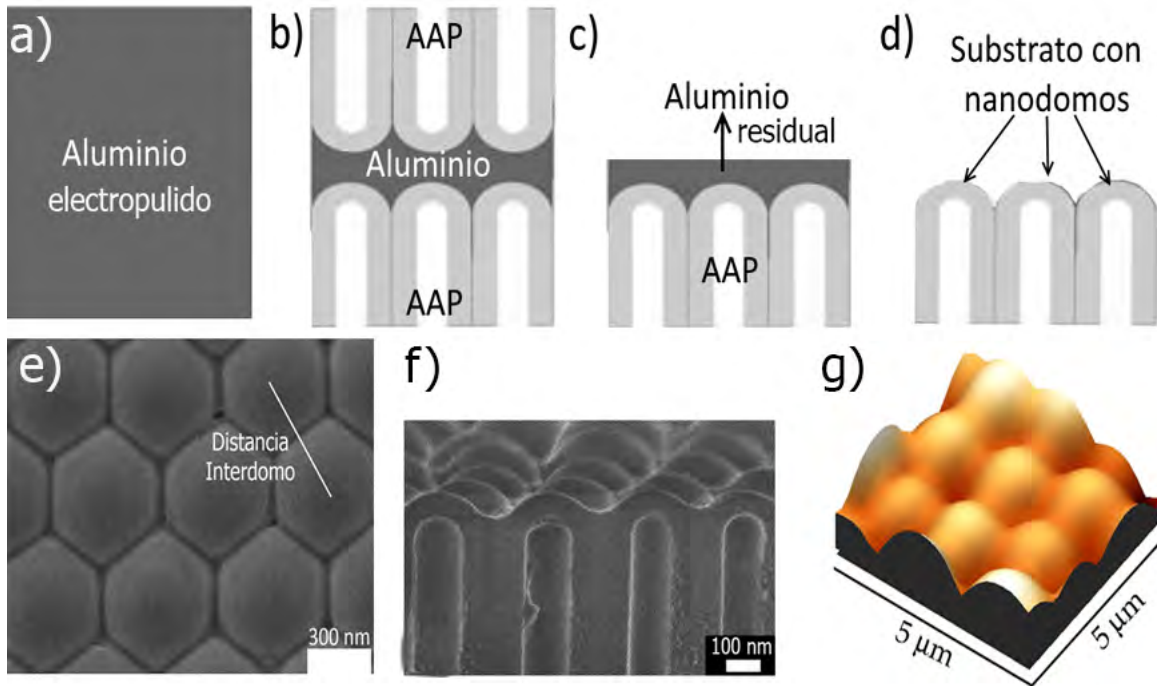


Figura 3.2: Representación esquemática del proceso para obtener el substrato con nanodomos (Nds). Vista transversal de una placa de aluminio a) Electropulida, b) Anodizada, c) Después de eliminar una cara de AAP, d) Después de eliminar el aluminio residual. Imágenes SEM de Nds vista desde una perspectiva e) Superficial, f) Transversal y g) Morfología obtenida mediante microscopía de fuerza atómica.

3.1.2. Síntesis de nanoconcavidades

1. La placa de aluminio anodizada se coloca en una solución de ácido fosfocrómico (H_3PO_4 al 6% wt + CrO al 1.8% wt), a una temperatura de 80 °C durante al menos 12 hrs, esto con la finalidad de eliminar la alúmina anódica porosa (AAP) de ambas caras de la placa, como se aprecia en la Figura 3.3 c).
2. Se enjuaga la muestra con agua desionizada y se coloca en ultrasonido con acetona por 15 min, para eliminar los residuos de ácido fosfocrómico. De esta manera se obtendrá el substrato con nanoconcavidades (las Ncs más ordenadas serán las que están en la cara que quedó frente a la placa de grafito durante el proceso de anodización), ver Figura 3.3 de la c) a la f).

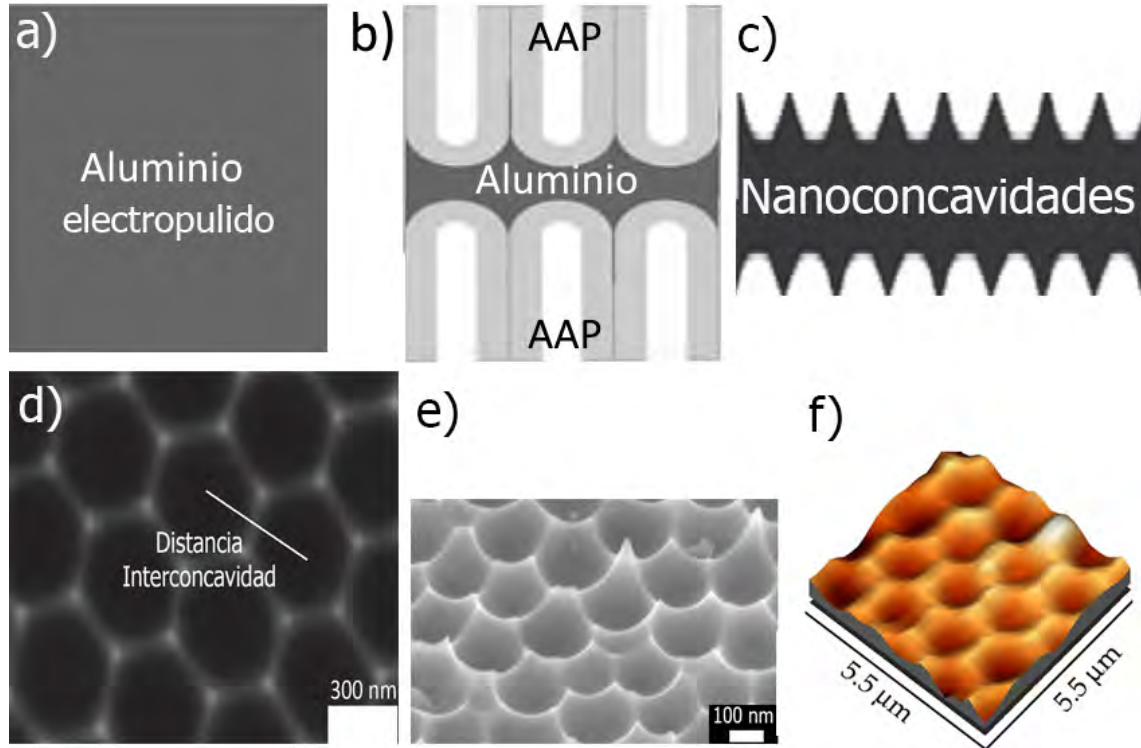


Figura 3.3: Representación esquemática del proceso para obtener el sustrato con nanoconcavidades. Vista transversal de una placa de aluminio a) Electropulida, b) Anodizada, c) Después de eliminar la AAP de ambas caras. Imágenes SEM de Ncs vista desde una perspectiva d) Superficial, e) Transversal y f) Morfología obtenida mediante microscopía de fuerza atómica.

De esta manera, se obtienen los sustratos de Nds y Ncs y como se muestra en la Figura A.7 a) (Apéndice A), se tiene una relación directamente proporcional entre el voltaje aplicado durante la anodización electroquímica y los parámetros geométricos del sustrato, particularmente las distancias interdomo (D_d) e interconcauidad (D_c).

Se puede utilizar aluminio de diferentes purzas durante el proceso de anodizado, pero la periodicidad y el orden de la geometría hexagonal de los sustratos con Nds y Ncs se verá afectado, por ejemplo en el Apéndice A Figura A.6, se muestra la diferencia al utilizar Al con una pureza menor.

3.2. Evaporación térmica - Síntesis de metapelículas

Sintetizados los substratos (Nds y Ncs), se prosiguió a evaporar térmicamente sobre ellos una película delgada de los siguientes materiales: bismuto, plata, plomo y aluminio (de este material se hablará más adelante) a estas películas texturizadas las denominamos metapelículas (MP). Para el desarrollo de este proyecto, se utilizaron dos sistemas de depósito que serán descritos a continuación, el primero de ellos es evaporación térmica por medio de crisol y el segundo, evaporación térmica por medio de celda de efusión.

3.2.1. Evaporación térmica por medio de crisol

Este sistema consta de una campana de vacío, la cual alcanza una presión de trabajo de $\sim 5 \times 10^{-6}$ torr. Dentro de la campana se encuentra una estructura, la cual nos permite en la parte inferior colocar crisoles (normalmente son de tántalo, tungsteno o molibdeno dependiendo del material a evaporar), en la parte intermedia tiene un tubo de cuarzo con la finalidad de que el material evaporado sólo se disperse hacia arriba y finalmente, en la parte superior nos permite colocar las muestras, las cuales quedan a la misma altura que un sensor de grosor. En la Figura 3.4 b) se muestra una imagen del interior del sistema.

En los crisoles se coloca el material a evaporar, en nuestro caso Bi, Ag, Pb, Al o C_{60} (este material se verá más adelante). En el porta muestras colocamos nuestros substratos Nds, Ncs o un vidrio, este último nos servirá para obtener películas delgadas no texturizadas. En la Figura 3.4 a) se muestra el sistema de evaporación completo.

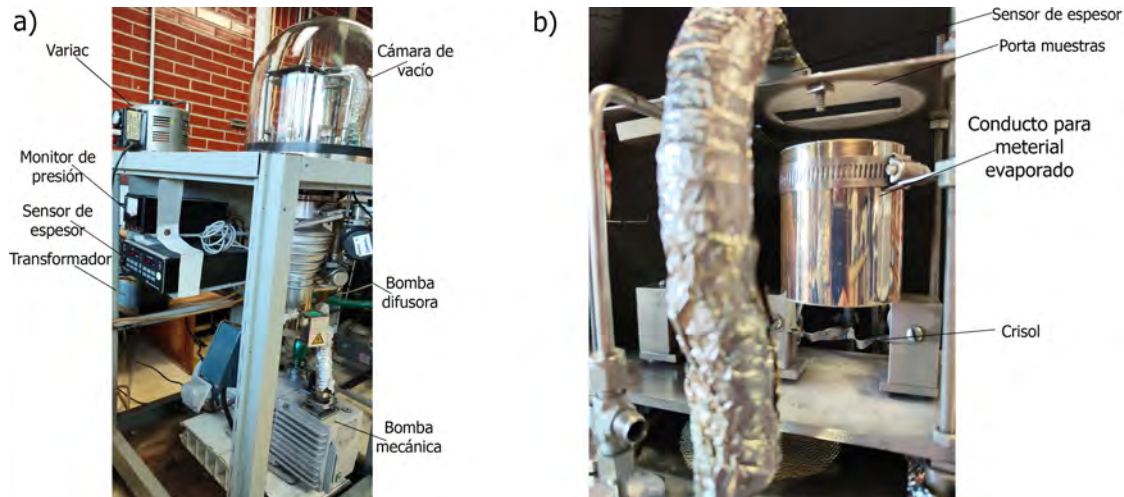


Figura 3.4: Sistema de evaporación térmica por medio de crisol, a) Vista exterior, donde se muestra la configuración de los equipos que permiten hacer vacío, evaporar y medir el grosor, b) Vista interior de la campana, se presenta el arreglo experimental que nos permite hacer la evaporación térmica.

Para la evaporación de los materiales, se aplica una diferencia de potencial por medio de un variac. Cabe mencionar que, por la configuración de este sistema, es complicado mantener una tasa de depósito estable, en la siguiente tabla se muestran las tasas mínimas de depósito que pueden obtenerse para los materiales utilizados.

Material	Tasa de depósito [$\text{\AA}/s$]
Al	30
Ag	10
Pb	50
Bi	20
C ₆₀	10

Tabla 3.1: Tasas mínimas de depósito que se pueden obtener en el sistema de evaporación térmica por medio de crisol.

Debido a que las tasas de depósito de los materiales pueden afectar la granularidad y la orientación cristalográfica de la película depositada, optamos por utilizar otro sistema que nos permitiera reducir y controlar las tasa de depósito.

3.2.2. Evaporación térmica por medio de celda de efusión

De igual manera que el sistema anterior, éste cuenta con una campana de vacío, la cual alcanza una presión de trabajo de $\sim 3 \times 10^{-6}$ torr. Pero dentro del sistema se tiene una celda de efusión, que es un cilindro rodeado por una resistencia calefactora, donde al aplicar corriente eléctrica a la resistencia, se calienta de manera uniforme todo el cilindro. Dentro de la celda de efusión colocamos un tubo de cuarzo que contiene el material a evaporar, ver Figura 3.5. La principal diferencia con el crisol (donde el material está en contacto directo con la resistencia), es que aquí el material se calienta de manera indirecta (ya que está dentro del tubo de cuarzo), esto nos permite un mayor control de la temperatura, lo que implica un mejor control en la tasa de depósito, para medir el grosor de la película se utilizó un sensor de grosores MAXTEK con una precisión de ± 0.1 nm.

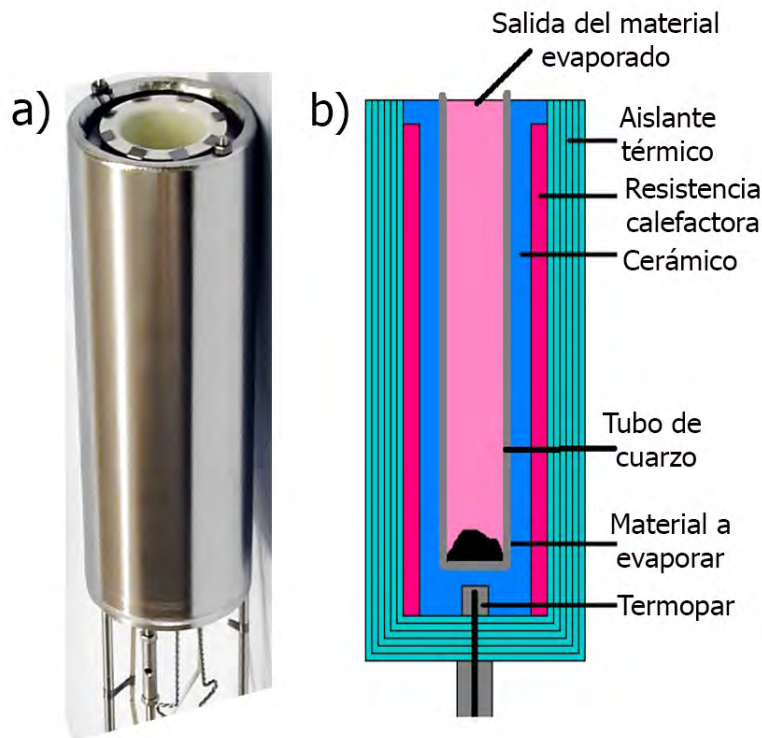


Figura 3.5: a) Imagen de una celda de efusión, donde se aprecia su geometría cilíndrica, imagen tomada de: <https://scientoomicron.com>, b) Esquema de un corte transversal de la celda de efusión, donde se muestran las principales partes que la constituyen.

Dentro de la campana se encuentra la celda de efusión, el porta muestras que es un bloque de cobre, en el cual se introducen dos resistencias calefactoras (con el fin de calentar el sustrato y mantenerlo a una temperatura estable durante todo el proceso de depósito) y es monitoreado por un termopar tipo K, también, se encuentra el sensor de grosor que es enfriado por agua. Por medio de una fuente de corriente se alimenta la celda de efusión. Cabe mencionar que para evaporar Bi se debe tener una temperatura de al menos 580 °C, mientras que para el Pb 550 °C. En la Figura 3.6, se muestra el arreglo experimental del sistema.

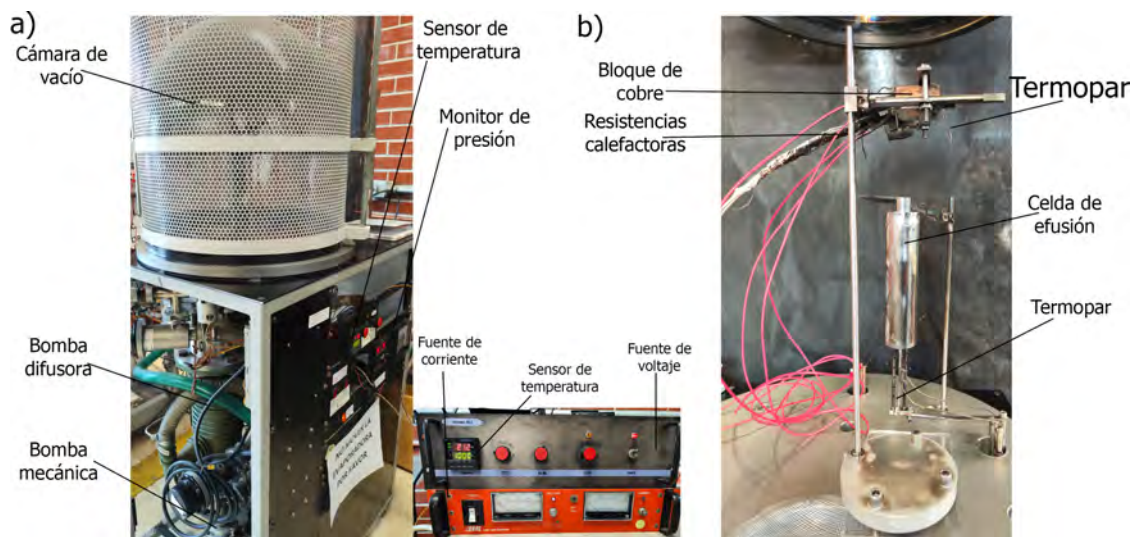


Figura 3.6: Sistema de evaporación térmica por medio de celda de efusión, a) Vista exterior, donde se muestra la configuración de los equipos que permiten hacer vacío, evaporar, medir el grosor y sensar temperaturas, b) Vista interior de la campana, se presenta el arreglo experimental que nos permite hacer la evaporación térmica.

En este sistema la celda de efusión nos limita a evaporar sólo materiales con bajo punto de fusión, por lo que de los utilizados en este proyecto únicamente pueden ser Bi y Pb, pero la ventaja que nos da es que reduce la tasa de depósito a $\sim 0.2\text{\AA}/s$ (para el caso de ambos materiales), esto es 100 veces menor en el caso del Bi y 250 para el Pb (en la sección *Análisis y discusión de resultados* se hablará de este asunto).

Cabe mencionar que, durante el desarrollo de este proyecto resultó necesario implementar este sistema, por lo que se destinó tiempo a este proceso.

3.3. Metapelículas

Al sistema de la película evaporada (Bi, Ag, Pb o Al) sobre el sustrato de Nds o Ncs lo denominamos metapelícula (MP). Durante la síntesis de varias metapelículas se observó que para tener una película que sea continuamente eléctrica y su grosor permita mantener la geometría del sustrato, éstas deben estar entre el intervalo de grosores de 40 nm a 80 nm. Para el caso de Al y Ag se depositaron usando sólo el sistema de evaporación térmica por medio de crisol, mientras que para Bi y Pb se utilizaron ambos sistemas de depósito, observando que a menor tasa de depósito la muestra es más homogénea. Cabe señalar que, en el caso del Bi, con ambos sistemas se consiguió tener continuidad eléctrica, por otro lado, las metapelículas de Pb sólo son continuamente eléctricas cuando se depositan con la celda de efusión.

Para tener muestras de referencia, también, se evaporaron películas delgadas sobre vidrio (película sin texturizar). En la Figura 3.7 se presentan imágenes SEM de MP de Bi, Ag, Pb y Al (tanto en Nds como en Ncs), así como las películas no texturizadas.

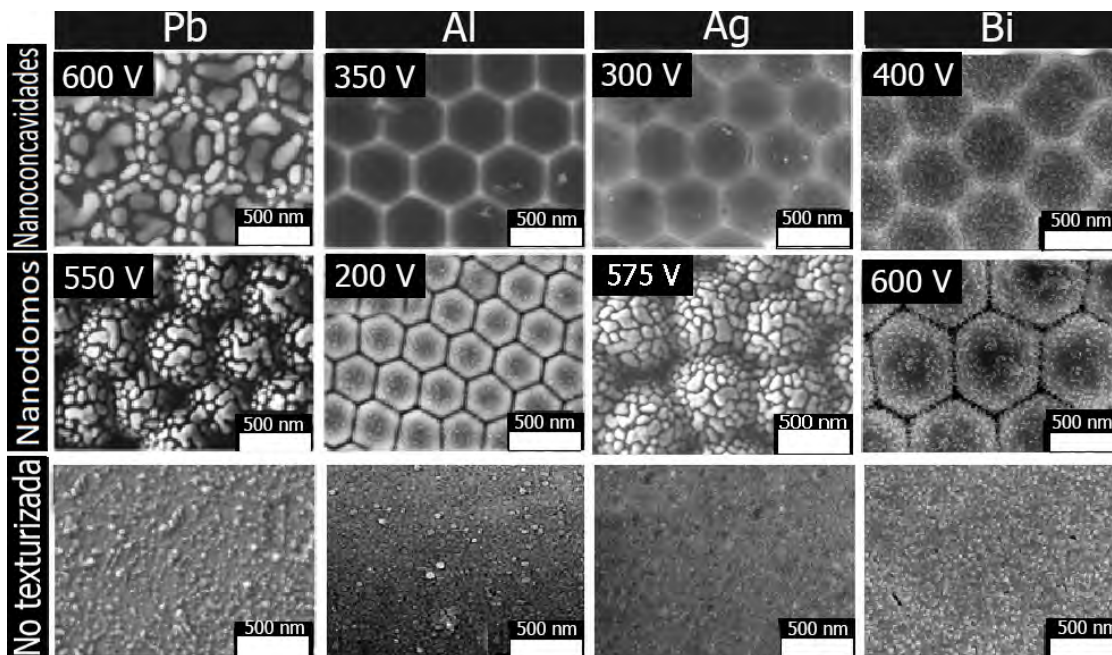


Figura 3.7: Imágenes SEM de metapelículas de Pb, Al, Ag y Bi sobre sustratos de Nds y Ncs, también se presentan las películas no texturizadas. El voltaje mostrado es el aplicado durante el proceso de anodización de los sustratos.

En la Figura 3.7, el grosor de todas las películas evaporadas es de 60 nm el cual permite mantener la morfología del sustrato. Además, en todas se utilizó el sistema de evaporación por crisol. Por otro lado, como se aprecia en la Figura A.7 (ver Apéndice A), se tiene una relación directamente proporcional entre el voltaje aplicado durante el proceso de anodización de los sustratos y la distancia interdomo o interconcauidad así como la profundidad de la nanodoncauidad o altura del nanodomo.

3.4. Caracterización morfológica y espectros de reflectancia

Para observar la morfología de los sustratos, metapelículas y las películas no texturizadas se utilizó un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) JEOL 7600F, equipado con espectrómetro de rayos X de dispersión de energía (EDS, por sus siglas en inglés). También se empleó un microscopio de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) Nanosurf Naio. Los parámetros geométricos de las metapelículas como son las distancias interdomo o interconcauidad fueron medidos con ayuda del software Image J [128] a partir de las micrografías SEM.

Para evaluar la respuesta plasmónica de las metapelículas se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis-IR (Shimadzu Corporation UV-2600), equipado con una esfera integradora. Utilizando la modalidad de reflectancia difusa, con una incidencia de luz a un ángulo de 8° a partir de la normal. Se obtuvieron los espectros de reflectancia en el intervalo de longitudes de onda de 190 nm a 1400 nm, en la Figura 3.8 se muestra un diagrama del espectrofotómetro. Se obtuvo el espectro de reflectancia de las películas no texturizadas a modo de comparación.

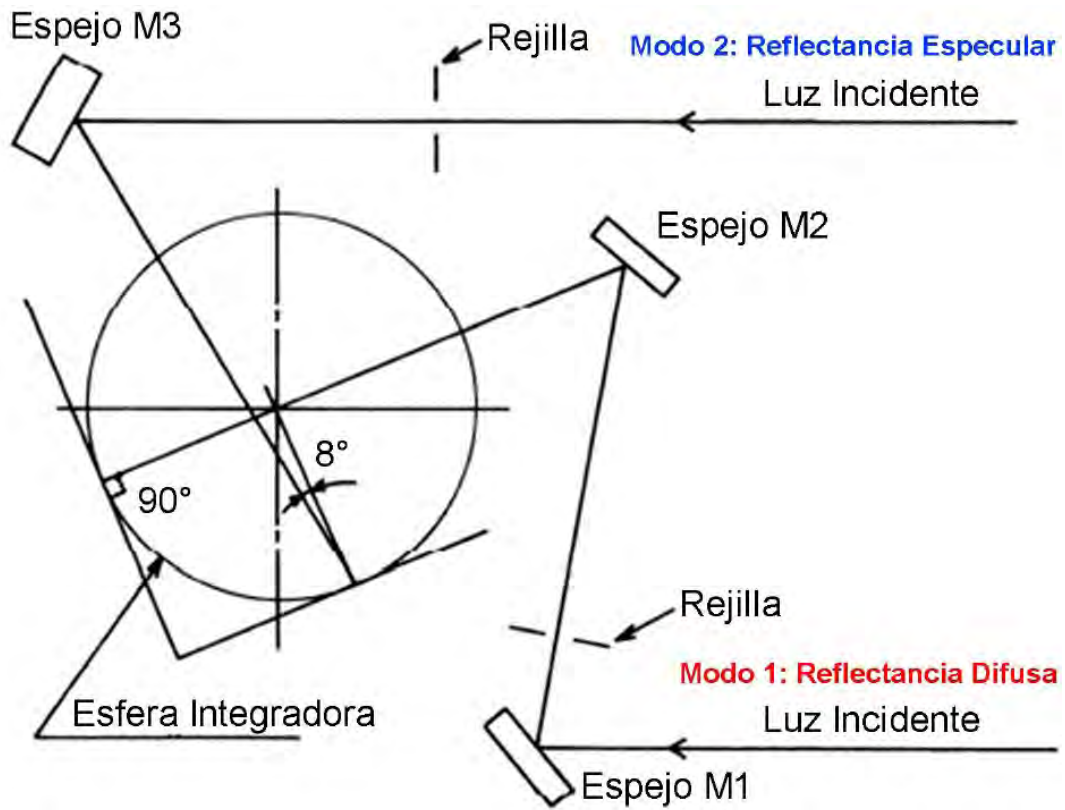


Figura 3.8: Esquema del sistema óptico del espectrofotómetro. Imagen obtenida de <https://www.shimadzu.com/>.

Por medio de los espectros de reflectancia, en las metapelículas se observaron mínimos asociados a RPS, encontrando que están en función de los parámetros geométricos de las metapelículas, esto se detalla en la sección *Análisis y discusión de resultados*.

3.5. Mediciones eléctricas: resistencia vs temperatura y medición in situ resistencia vs grosor

Sintetizadas las metapelículas y las muestras de referencia, se prosiguió a realizar las mediciones eléctricas. Se llevaron a cabo dos tipos de mediciones que se detallan a continuación:

3.5.1. Resistencia vs temperatura

Para llevar a cabo la medición eléctrica, se fabricó una mascarilla de cobre, de tal manera que permitiera el depósito del material en una cintilla de 1 mm de ancho (a) por 1 cm de largo (s), en la cual se marcaron las posiciones de los cuatro electrodos, siendo la distancia entre los electrodos centrales de 1 mm (l), esto se aprecia en la Figura 3.9.



Figura 3.9: a) Película de Al evaporada sobre sustrato de vidrio, usando la mascarilla para mediciones eléctricas. b) Esquema de la cintilla donde se muestran sus parámetros geométricos.

Sintetizada la muestra, se pega con pintura de plata (TED PELLA) a un bloque de cobre, el cual está acoplado a un sistema que nos permite calentar o enfriar el sustrato (de aproximadamente $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y colocar electrodos para hacer mediciones eléctricas utilizando el método de 4 puntas. Se colocó un termopar tipo K ($\sim 0.15\text{ mm}$ de diámetro) lo más cercano posible a la región de interés (entre los electrodos centrales), tanto los electrodos como el termopar son fijados con pintura conductora de plata. En la Figura 3.10 se presenta un diagrama esquemático.

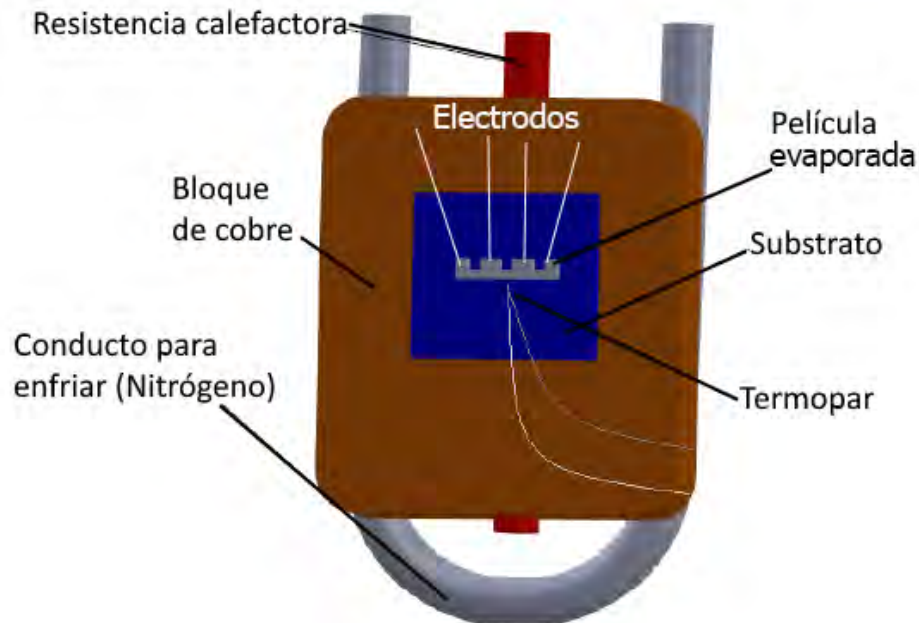


Figura 3.10: Representación esquemática del sistema para realizar mediciones de resistencia en función de la temperatura.

Pegada la muestra al bloque de cobre, el sistema se coloca en una cámara de vacío (con presión de trabajo de 0.025 torr) con ventana de cuarzo y por medio de nitrógeno líquido comenzamos a bajar la temperatura y con ayuda de un software de automatización se registran los valores de resistencia eléctrica (R) y temperatura (T), por medio de dos multímetros (KEITHLEY-2100 de $6\frac{1}{2}$ dígitos y 2110 de $5\frac{1}{2}$ dígitos) y un sensor de temperatura. Las mediciones son llevadas a cabo en un cuarto oscuro que se muestra en la Figura 3.11.

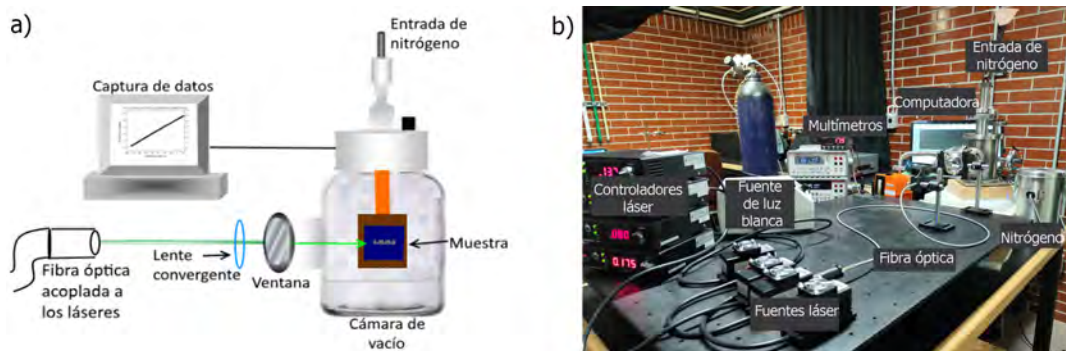


Figura 3.11: a) Esquema del sistema de medición eléctrica. b) Cuarto oscuro donde se llevan a cabo las mediciones eléctricas. En ambos casos se presentan los equipos utilizados para llevar a cabo las mediciones.

Las mediciones $R(T)$ son llevadas a cabo en condición de obscuridad y bajo iluminación de fuentes láser de 445, 532, 650 y 830 nm. Esta luz es enfocada entre los electrodos centrales de la muestra con ayuda de un sistema de lentes y una fibra óptica (ver Figura 3.11 a)). En particular las MP se iluminan con la fuente de luz a la cual se encuentra su RPS, para ver el posible efecto de los plasmones con las propiedades de transporte eléctrico.

3.5.2. Resistencia vs grosor (medición in situ)

Estas mediciones fueron llevadas a cabo en el sistema de evaporación por medio de celda de efusión (ver Figura 3.6) y como se comentó anteriormente, debido a la limitante de temperatura de la celda, en este sistema sólo se puede evaporar Bi y Pb.

Para la realización de estas mediciones se utilizó la misma mascarilla de cobre para obtener una cintilla como la mostrada en la Figura 3.10, sólo que en esta ocasión la mascarilla no hacía contacto con el sustrato.

Utilizando como sustrato vidrio, se pegaron con ayuda de soldadura de indio (In) cuatro electrodos de alambre barnizado de ~ 0.15 mm de diámetro. En las cuatro terminales de la cintilla y el sustrato se fijó al bloque de cobre con ayuda de una mordaza metálica. Se prosiguió a colocar el sistema dentro de la cámara de vacío, dejando los extremos de los cuatro electrodos conectados a un multímetro KEITHLEY-2100 de $6\frac{1}{2}$ dígitos y el sensor de grosores a un multímetro KEITHLEY-2110 de $5\frac{1}{2}$ dígitos y éstos a su vez, acoplados a una computadora para la adquisición de datos por medio de un software de automatización.

Posteriormente, se hizo vacío en la cámara para realizar el depósito de Bi o Pb a una tasa de $\sim 0.2\text{Å}/s$, mientras se tomaban cuatro datos por segundo de R y d , de esta manera logramos obtener el grosor mínimo al cual se registraba continuidad eléctrica, además de la curva $R(d)$ con una gran cantidad de puntos. Estas mediciones se llevaron a cabo variando la temperatura del sustrato desde 30 °C hasta 100 °C .

Cabe mencionar que, además de vidrio, se utilizó una película delgada (100 nm) de C_{60} como sustrato, esto debido a que es un material ávido de absorber electrones. En la Figura 3.12 se muestra un esquema ilustrativo del proceso.

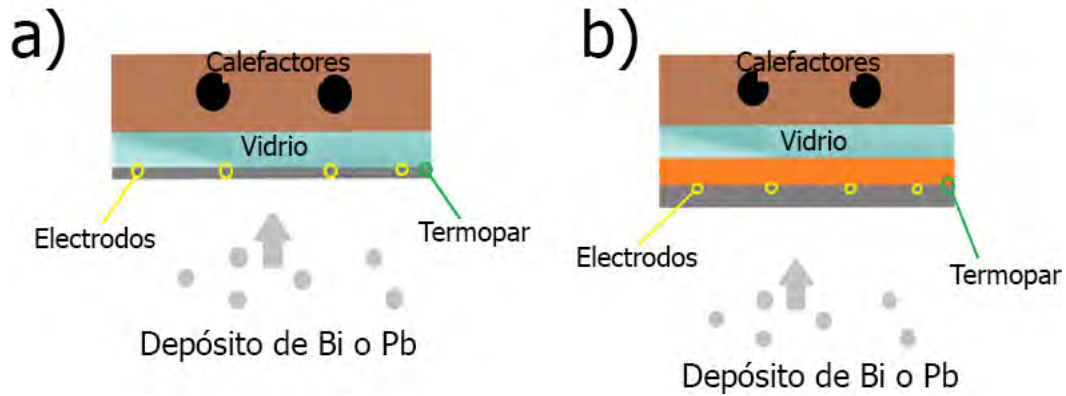


Figura 3.12: Representación esquemática del depósito de Bi y Pb, en sustrato de a) Vidrio y b) Película de 100 nm de C_{60} (en color naranja), ésta fue evaporada en el sistema por medio de crisol.

Por otro lado, para tener un buen material conductor como medio de comparación, el sistema de evaporación por crisol se adaptó para realizar la medición in situ $R(d)$, pero con plata, teniendo en cuenta que por el diseño de este sistema el sustrato no se puede calentar y la tasa de depósito de este material es $\sim 10\text{\AA}/s$.

Capítulo 4

Análisis y discusión de resultados

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos durante el desarrollo de la investigación, se hace una comparación de las propiedades plasmónicas y eléctricas de las películas no texturizadas con las metapelículas de Bi, Ag y Pb, mostrando que las metapelículas tienen un calentamiento local, atribuido a una desexcitación plasmónica, así como un comportamiento no lineal en las curvas $R(T)$ en comparación con las películas no texturizadas. Además, se observó que la tasa de depósito de los materiales tiene un papel importante en la morfología, respuesta óptica y de transporte eléctrico de las películas.

En cuanto a las mediciones in situ, para el caso del Pb (0-500 nm) y Ag (0-100 nm) evaporados sobre sustratos de vidrio, se observa un comportamiento de tipo metálico en todo el intervalo de medición. Mientras que para el Bi (0-500 nm) evaporado sobre vidrio, por medio de ajustes teóricos, se encontró que el grosor crítico para la transición SM-SC debida al ECC se encuentra ~ 25 nm. Además, se realizó la medición evaporando el Bi sobre C_{60} , identificando que, para el intervalo de grosores de 9 a 15 nm, donde se encuentra continuidad eléctrica las resistencias aumentan hasta dos órdenes de magnitud en comparación con el Bi depositado sobre sustrato de vidrio, esto atribuido a una interdifusión del Bi en las moléculas de C_{60} .

4.1. Metapelículas y respuesta plasmónica

Como se mencionó anteriormente, para que la película evaporada sobre los substratos de Nds o Ncs, mantuviera la geometría hexagonal y fuera continua eléctricamente, esta debería tener un grosor entre los 40 y 80 nm, por lo cual, para el desarrollo de este trabajo, las películas evaporadas fueron de 60 nm de grosor.

A continuación, se muestran imágenes SEM de las metapelículas (sobre Nds y Ncs) de los materiales utilizados, así como sus espectros de reflectancia en los cuales se observan mínimos asociados a RPS que están en función de los parámetros geométricos de las metapelículas, es decir, la RPS se recorre a mayores longitudes de onda cuanto más grande es la distancia interdomo o interconcauidad (D_p).

Por otro lado, también se presentan las curvas analíticas λ_{RPS} (que es la longitud de onda a la cual se encuentra la resonancia plasmónica superficial) en función de la periodicidad (D_p) calculadas por medio de la Ecuación 2.55: $\frac{\varepsilon_m(\lambda_{RPS})\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\lambda_{RPS})+\varepsilon_d} = \sin^2\theta + \frac{4}{\sqrt{3}}\frac{\lambda_{RPS}}{D_p}\sin\theta + \frac{4}{3}\frac{\lambda_{RPS}^2}{D_p^2}$, donde $\varepsilon_d = 1$, $\theta = 8^\circ$ y ε_m fue obtenida de datos experimentales reportados en la literatura para cada material. En todos los casos se observa que el modelo teórico ideal se ajusta razonablemente bien a los datos experimentales obtenidos y las discrepancias se atribuyen a factores que el modelo teórico no considera, como son: las dispersiones producidas por las irregularidades en la superficie [129], al grosor finito de la película [130] y a su granularidad, la cual podría causar resonancias plasmónicas localizadas (RPL) [100], de esta manera la interacción entre RPS y RPL crea un corrimiento en los mínimos correspondientes a las excitaciones de plasmones superficiales.

4.1.1. Bismuto

Para este material, utilizamos dos diferentes purezas: Farma Quimia de 99.9% de pureza, el cual denominaremos Bi-BP y Sigma-Aldrich de 99.999% de pureza, denominado Bi-AP. En la Figura 4.1, se muestran imágenes SEM de las muestras de referencia y de las metapelículas de Bi (MP-Bi) de ambas purezas, depositadas $\sim 20\text{\AA}/s$ (utilizando el sistema de evaporación por crisol).

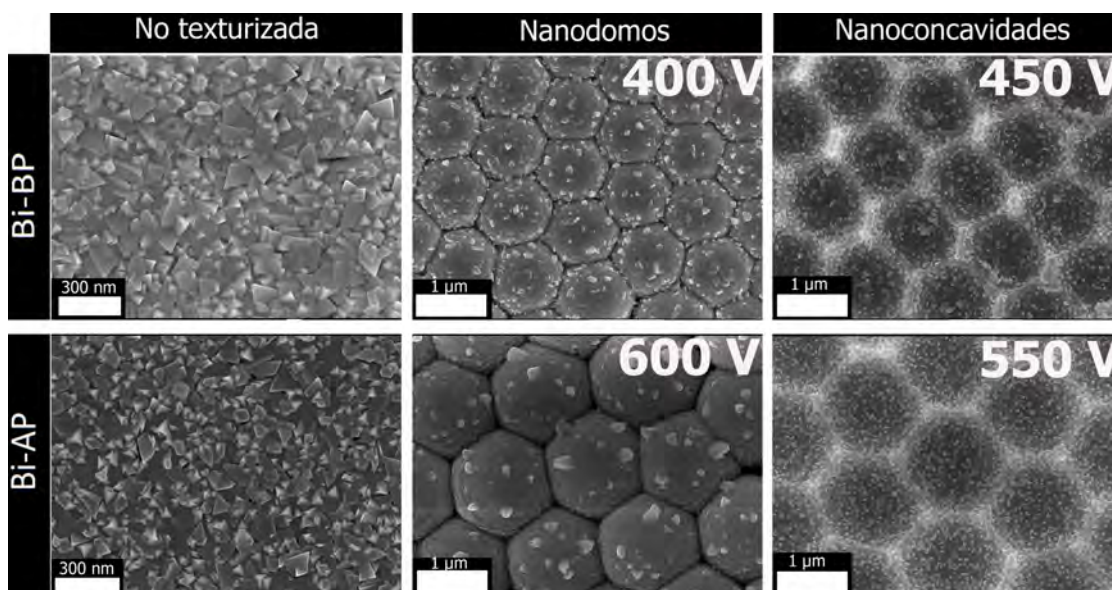


Figura 4.1: Imágenes SEM de películas no texturizadas y metapelículas de Bi (de 60 nm de grosor) de dos purezas, 99.9% (Bi-BP) y 99.999% (Bi-AP).

Como se aprecia en la Figura 4.1, las películas de Bi muestran una morfología granular y no se aprecia alguna diferencia notable entre las dos purezas utilizadas. Además, se obtuvieron los espectros de reflectancia (ver Figura 4.2) y se hizo una comparación para ver si sus propiedades ópticas son afectadas dependiendo la pureza del material.

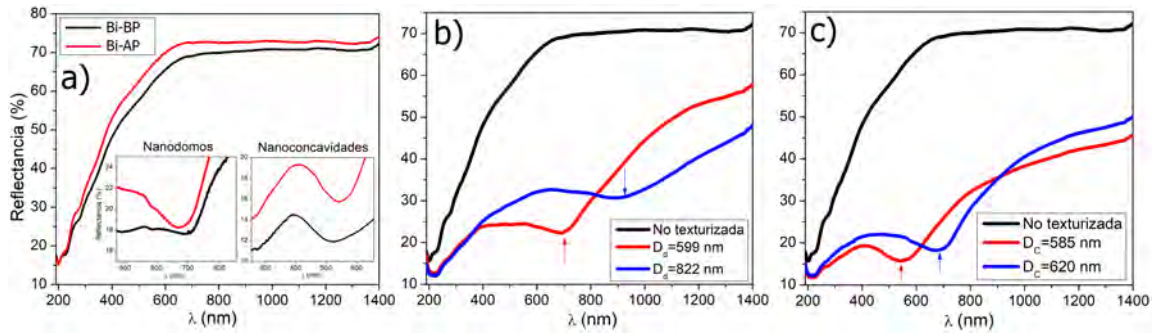


Figura 4.2: Curvas de reflectancia de películas de Bi de 60 nm de grosor: a) Comparando ambas purezas del material en una película no texturizada y en MP de nanodomos y nanoconcavidades (ver recuadros), b) de nanodomos y c) de nanoconcavidades. En las ultimas dos se uso Bi-AP y se aprecian los mínimos asociados a RPS, se anexa la de la película no texturizada para su comparación (curva negra).

Como se aprecia en la Figura 4.2 a), las curvas de reflectancia de las películas no texturizadas para ambas purezas son muy similares, pero en las MP-Bi existe un ligero corrimiento ($\sim \pm 10$ nm) de los mínimos asociados a RPS, lo cual atribuimos a la incertidumbre experimental. En la Figura 4.2 b) y c) mostramos los mínimos en los espectros de reflectancia asociados a RPS, nótese que estos mínimos no aparecen en la película evaporada sobre vidrio (todas las curvas de reflectancia se muestran en la Figura C.2 del Apéndice C). Mientras que en la Figura 4.3, y con ayuda de los datos experimentales de la función dieléctrica compleja del Bi medida a T ambiente [77, 79], se obtienen las curvas analíticas que son presentadas con los datos experimentales obtenidos.

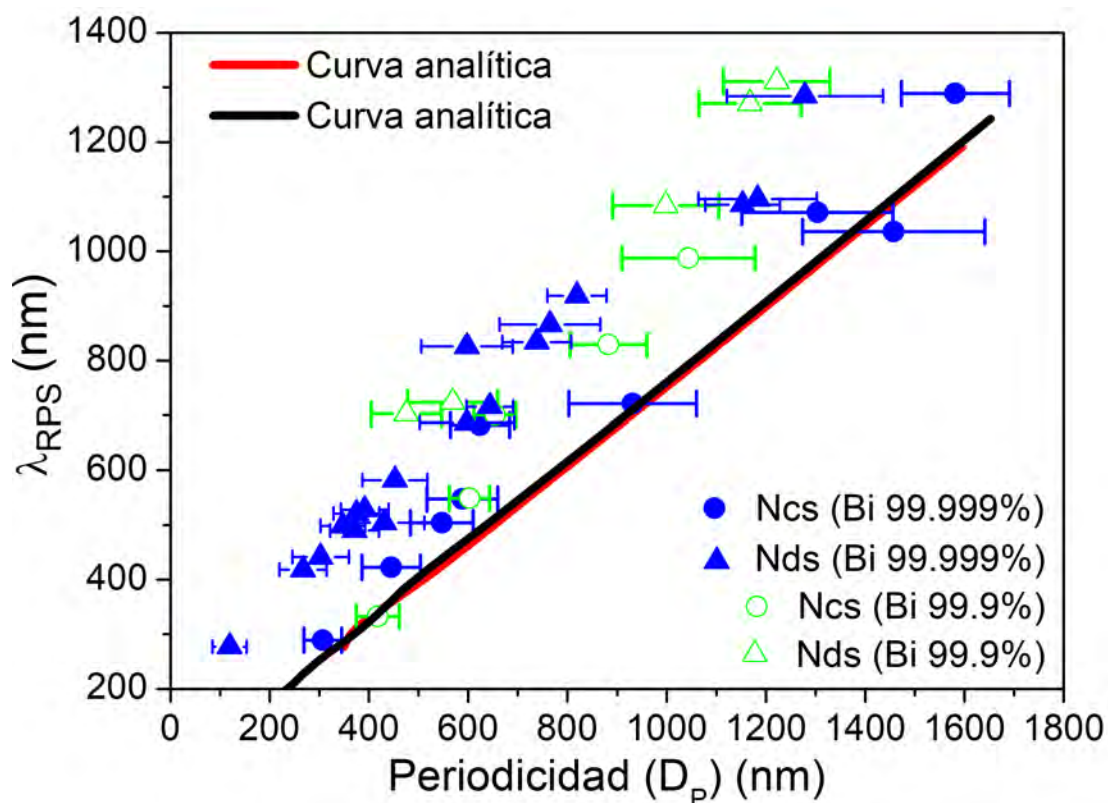


Figura 4.3: Datos experimentales obtenidos de MP de Bi-AP-99.999% (triángulos y círculos rellenos azules), MP de Bi-BP-99.9% (triángulos y círculos huecos verdes) y curvas analíticas calculadas con los datos de la función dieléctrica compleja de [77] (curva roja) y [79] (curva negra).

Como se muestra en la Figura 4.3), debido a la morfología de las MP, logramos excitar RPS de Bi en el intervalo de $\sim 200 - 1400$ nm, dicha respuesta plasmónica se atribuye a los plasmones interbanda (de los que se habló en la sección *Transiciones interbanda*).

Algunos trabajos han reportado respuesta plasmónica del Bi en el intervalo UV-Vis-IR, por ejemplo: para nanopartículas se encontraron excitaciones plasmónicas en la región del UV [97] y del cercano UV [98], que han sido utilizadas como un fotocatalizador [99], también dependiendo del tamaño, forma y distribución de las nanopartículas, las RPS podrían ajustarse al intervalo UV-Vis [47, 71]. Además, teóricamente nanopartículas esféricas podrían tener respuesta plasmónica en el UV [100]. En el desarrollo de este proyecto, encontramos que ajustando los parámetros geométricos de las MP de Bi, se puede tener RPS en la región UV-Vis-IR [101] (ver Figura 4.3), permitiendo tener una película continua y no solo con nanopartículas como se ha reportado.

Por otro lado, se utilizó también el sistema de depósito por celda de efusión, para comparar si hay cambios en el crecimiento de la película de Bi, ya que se ha reportado que la tasa de depósito y la temperatura del sustrato pueden afectar la granularidad de películas delgadas de Bi [27]. En la Figura 4.4, se muestran imágenes SEM donde se compara la morfología de las metapelículas a diferentes tasas de depósito y temperaturas del sustrato (vidrio y C_{60}), cabe mencionar que se utilizó el Bi de 99.999 % de pureza.

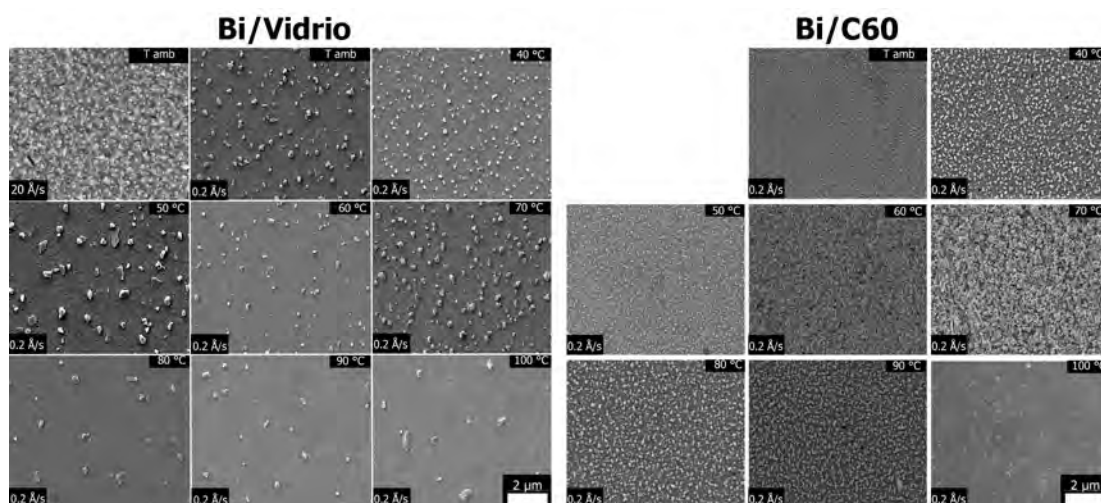


Figura 4.4: Imágenes SEM de películas de Bi-AP depositadas sobre sustratos de vidrio y C_{60} a diferentes tasas de depósito y a diferentes temperaturas del sustrato.

Al disminuir la tasa de depósito del Bi/vidrio, la película se vuelve más homogénea y se tiene una orientación cristalográfica preferencial en la dirección [003] (ver Figura C.1 en el Apéndice C), además a mayor temperatura del sustrato se observa una película más homogénea, lo cual coincide con lo observado por N. Y.-X. Wang et al. [27]. Por otro lado, para el caso del Bi/C₆₀, aparentemente se aprecia una morfología más rugosa en comparación de cuando se deposita sobre el vidrio, esto puede atribuirse a que el sustrato de C₆₀ es menos uniforme que el de vidrio y favorece diversos centros de nucleación en el crecimiento de la película, pero se sigue la misma tendencia que a mayor temperatura del sustrato la película se vuelve más homogénea. Posteriormente, se obtuvieron los espectros de reflectancia de éstas muestras, los cuales se presentan en la Figura 4.5.

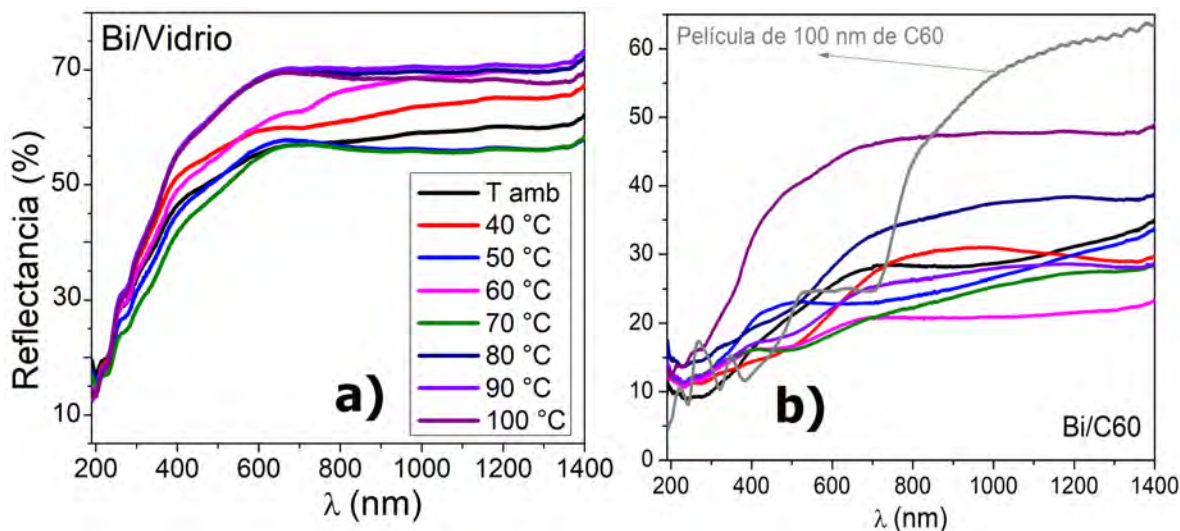


Figura 4.5: Curvas de reflectancia de películas de Bi-AP depositadas a $\sim 0.2\text{\AA}/s$, sobre sustratos de a) Vidrio y b) C₆₀ (en gris se muestra la curva de reflectancia del C₆₀). En los recuadros se muestra la temperatura del sustrato al momento del depósito.

En las curvas de reflectancia sobre vidrio (Figura 4.5 a)), podemos observar que todas tienen la misma tendencia, el único cambio observable es que en general a mayor temperatura del sustrato, son más reflectivas, por lo cual la temperatura del sustrato puede influir en la respuesta de reflectancia del material, cabe mencionar que no se observa diferencia apreciable en esta propiedad con las tasas de depósito utilizadas, $20\text{\AA}/s$ y $0.2\text{\AA}/s$ (comparar con la Figura 4.2 a)). En cuanto al Bi/C₆₀

se observa que las muestras son menos reflectivas que cuando depositamos sobre vidrio, pero en general notamos que la variación de la temperatura solo vuelve menos reflectivas las muestras, esto puede atribuirse a que parte de la luz incidente en la muestra es absorbida por el C_{60} y por el compuesto $Bi-C_{60}$ que se forma debido a la interdifusión del bismuto en el C_{60} (para más detalle consultar la Figura 4.18, en la sección *Respuesta eléctrica de películas no texturizadas y metapelículas*).

4.1.2. Plata

En este caso utilizamos Ag (ESPI 99.9% de pureza) y mediante el sistema de evaporación por crisol usamos dos tasas de depósito del material $\sim 10\text{\AA}/s$ (TB) y $\sim 80\text{\AA}/s$ (TA). En la Figura 4.6, se presentan las imágenes SEM de estas muestras.

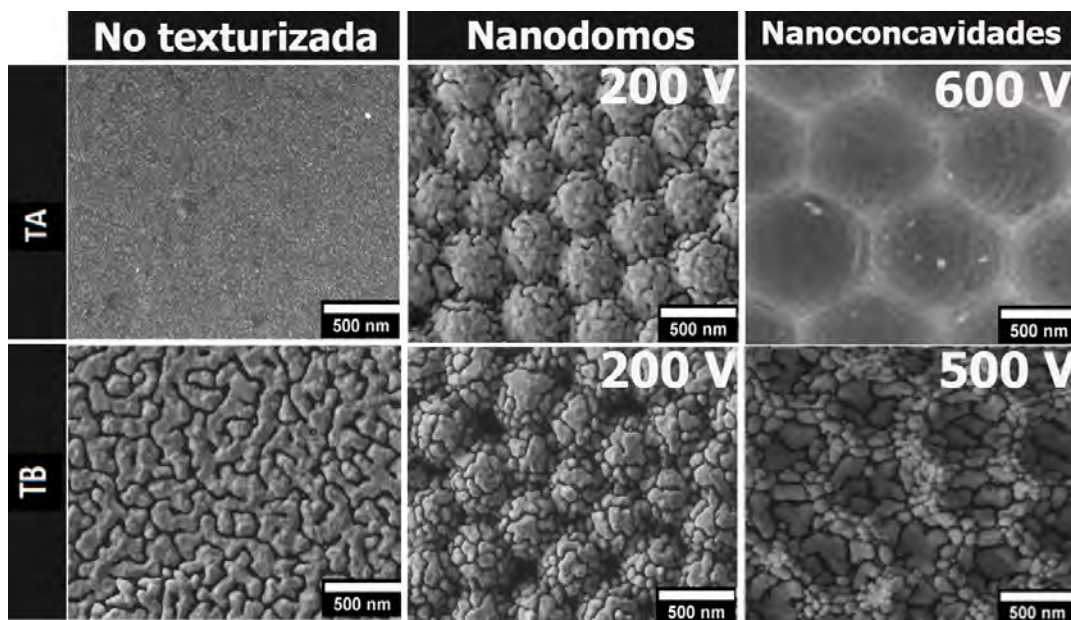


Figura 4.6: Imágenes SEM de películas no texturizadas y metapelículas de Ag, usando dos diferentes tasas de depósito $\sim 10\text{\AA}/s$ (TB) y $\sim 80\text{\AA}/s$ (TA).

Como se aprecia en la Figura 4.6, en el caso de la tasa alta, la película presenta una estructura granular y continua, mientras que, en el caso de la tasa baja, se observan cúmulos de material con una mayor discontinuidad entre ellos, de esta manera, al igual que en el Bi, podemos ver que la tasa de depósito juega un papel importante en la morfología de la película. Para observar si se presentaban los mínimos asociados a RPS en las metapelículas o si la tasa de depósito tenía algún efecto en las propiedades ópticas, se llevaron a cabo los espectros de reflectancia, mostrados a continuación.

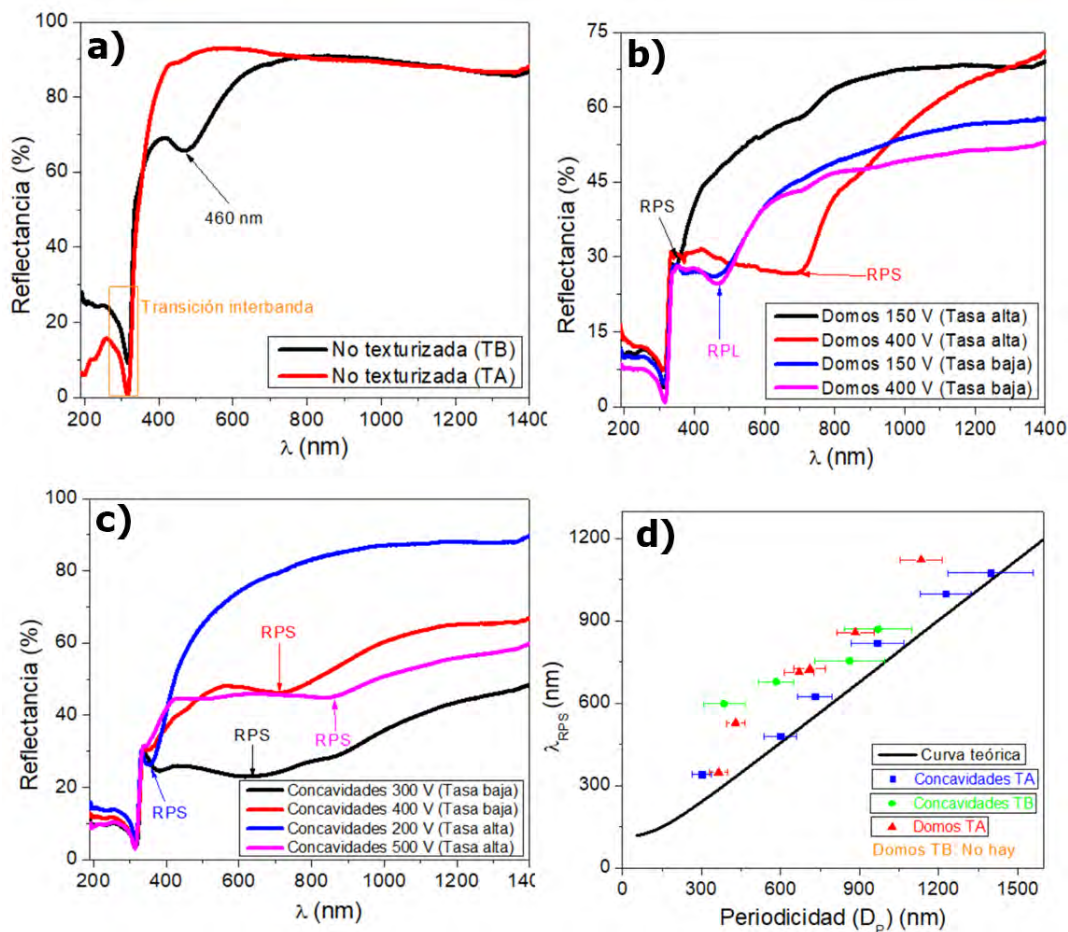


Figura 4.7: Curvas de reflectancia de Ag depositada a TA y TB en a) substratos no texturizados, b) substratos de nanodomos y c) substratos de nanoconcavidades. Además, en d) se muestra la curva analítica calculada con los datos de la función dieléctrica de la Ag reportados en [89] y los datos experimentales obtenidos.

Como se aprecia en la Figura 4.7 a), la tasa de depósito baja hace que aparezca un mínimo en el espectro de reflectancia en 460 nm, el cual no aparece cuando se usa la tasa de depósito alta. Por otro lado, se observaron mínimos asociados a RPS en las metapelículas depositadas a TA, tanto en domos como en concavidades (ver Figura 4.7 b) y c)), pero en el caso de la TB, en las películas depositadas sobre vidrio y nanodomos (independientemente de sus dimensiones), solo se observó un mínimo en 460 nm (ver Figura 4.7 a) y b)). Este mínimo podría atribuirse a la formación de nanopartículas (NPs) de Ag aglomeradas, lo cual origina los cúmulos observados en las imágenes SEM (Figura 4.8 a) y b)) y da lugar a una resonancia plasmónica localizada (RPL) que predomina sobre las RPS, para comprobar esta hipótesis se

realizó la curva mostrada en la Figura 4.8 c). Por otro lado, se aprecia que para la TB evaporada sobre las nanoconcavidades se tienen los mínimos asociados a RPS, atribuimos esto a que a diferencia del vidrio y nanodomos (dieléctricos) al ser las Ncs un substrato conductor, este beneficia la propagación del PPS y hace que el efecto de las RPS predomine sobre las RPL, mientras que en vidrio y Nds el PPS tiene menor propagación haciendo que la resonancia plasmónica predominante sea localizada.

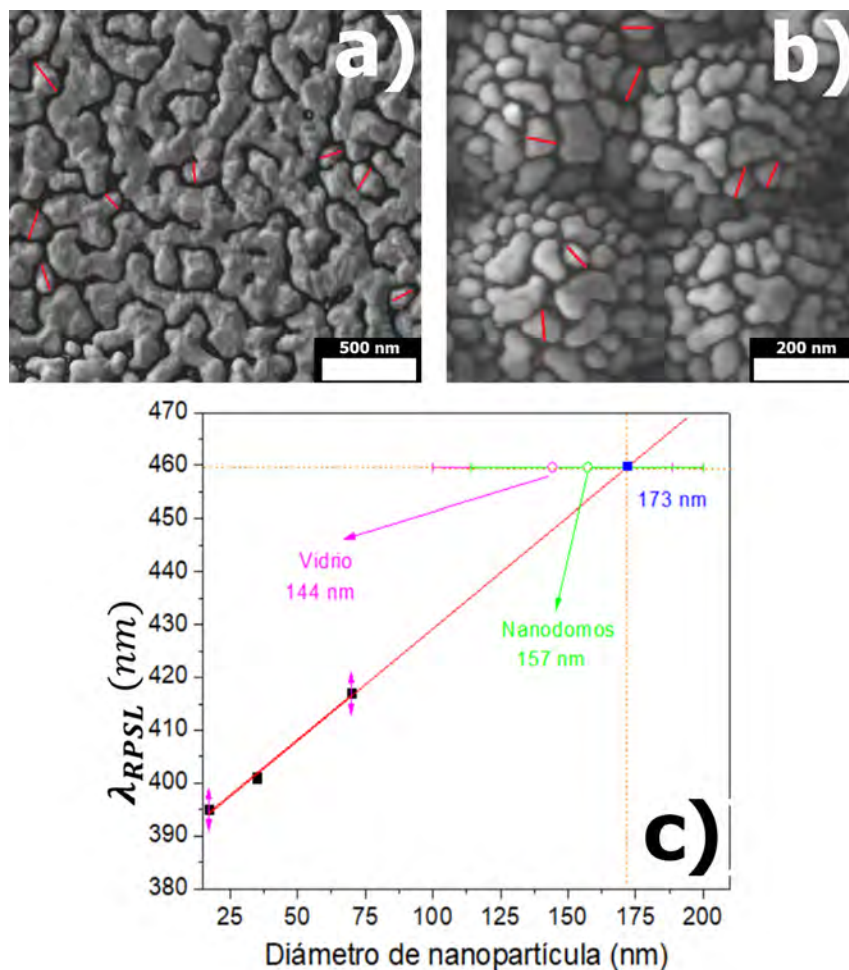


Figura 4.8: Imágenes SEM de una película de plata depositada a $\sim 10\text{\AA}/s$ (TB), sobre un substrato de a) Vidrio y b) nanodomos. En ambas se aprecia que se forman cúmulos de NPs y con líneas rojas se coloca de forma ilustrativa, algunas distancias que se usaron para hacer una estadística del tamaño de la nanopartícula. c) Curva de la longitud de onda a la cual se encuentra la resonancia plasmónica superficial localizada (λ_{RPSL}) en función del diámetro de la nanopartícula de Ag, se usaron los datos reportados en [131] y se extrapola la curva roja.

En la Figura 4.8 c), se realizó una extrapolación de datos experimentales reportados para NPs de Ag, en los cuales observa que dependiendo del diámetro de la NP se tendrán RPSL en determinadas longitudes de onda [131], la extrapolación se hizo hasta la RPSL en 460 nm, que es la observada en nuestros datos experimentales (ver Figura 4.7 b)), a la cual le corresponde un diámetro de 173 nm. Realizando una estadística del diámetro de NP a partir de las imágenes SEM (Figura 4.8 a) y b)) de la Ag depositada sobre vidrio (punto morado) y Nds (punto verde), se observa que los valores caen dentro de la incertidumbre experimental, por lo cual atribuimos el mínimo en 460 nm a una RPSL por nanopartículas de Ag aglomeradas.

4.1.3. Plomo

Anteriormente, se presentó la respuesta plasmónica del Bi que se considera un material plasmónico deficiente, Ag considerado material plasmónico excelente en el intervalo UV-Vis-IR, donde debido a la texturización de las metapelículas logramos excitar RPS en ambos casos. En esta sección nos enfocaremos en el Pb, considerado un material plasmónico regular, para ello utilizamos Pb Alfa Aesar (99.999 % de pureza), depositado con el sistema de evaporación por crisol ($\sim 50\text{\AA}/s$) y por celda de efusión $\sim 0.2\text{\AA}/s$ (250 veces menos en comparación con el sistema por crisol). En la Figura 4.9 se muestran imágenes SEM de las muestras de referencia (no texturizadas) y de las metapelículas de Pb sobre Nds y Ncs.

Como se presenta en la Figura 4.9, la película de plomo depositada en vidrio, Nds y Ncs con la tasa de depósito $\sim 50\text{\AA}/s$ tiene un crecimiento granular pero no interconectado (lo cual nos impidió hacer mediciones eléctricas como se verá más adelante), que es similar a lo observado por Eichele et al. en 1981 [132], esta apariencia se atribuye a la existencia de al menos dos óxidos de Pb en la película (que aparecen por la exposición de la muestra al oxígeno), PbO ortorrómbico y Pb_3O_4 [133].

Por otro lado, al reducir la tasa de depósito a $\sim 0.2\text{\AA}/s$, la película de Pb mantiene su apariencia granular, pero se observa más homogénea (comparada con la depositada a $\sim 50\text{\AA}/s$) y el material se ve más interconectado entre sí, lo cual nos permite tener continuidad eléctrica (tanto en substratos de Nds como en vidrio). Además, se aprecia que conforme aumentamos la T del substrato, la película se vuelve aún más homogénea. Para ver si se tiene respuesta plasmónica o si la tasa de depósito afecta las propiedades ópticas de la película, se realizaron los espectros de reflectancia mostrados en la Figura 4.10.

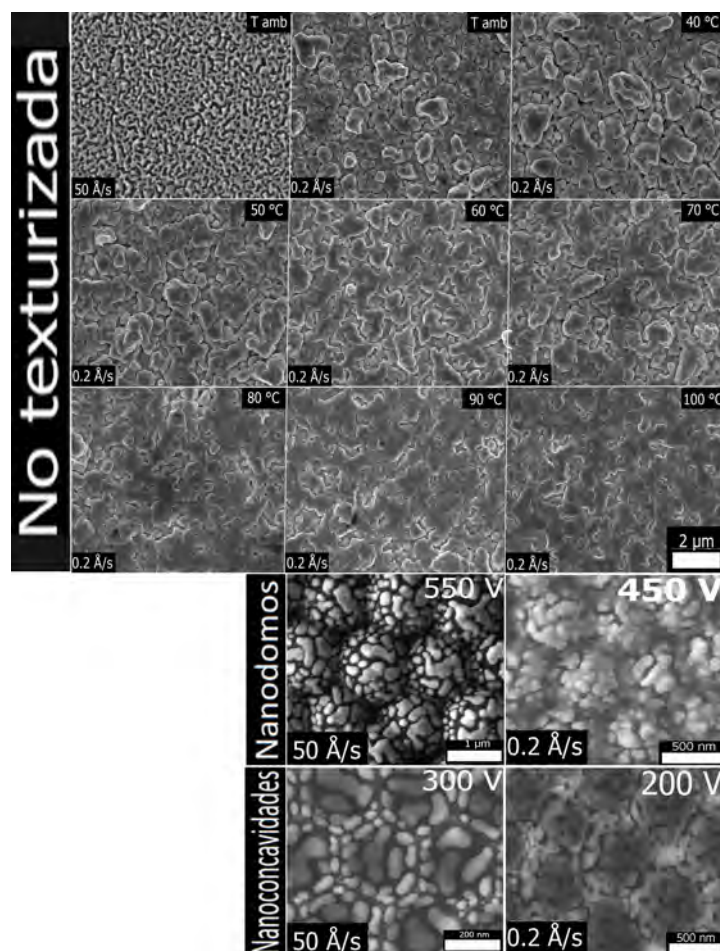


Figura 4.9: Imágenes SEM de películas de Pb, depositadas sobre sustratos no texturizados (de vidrio) a diferentes temperaturas, usando una tasa de depósito de $\sim 0.2 \text{ \AA/s}$. Para su comparación, se anexa la imagen de la muestra sintetizada a $\sim 50 \text{ \AA/s}$. También se muestran metapelículas de Pb sobre sustratos de nanodomos y nanoconcavidades, con ambas tasas de depósito.

Como se aprecia en la Figura 4.10 de a) hasta f), las curvas de reflectancia de metapelículas de Pb para ambas tasas de depósito tienen un comportamiento similar, lo cual concuerda con la literatura, ya que se ha reportado que las propiedades ópticas de películas no texturizadas de Pb granulares, son similares a las de Pb en bulto y solo se observan diferencias notables cuando se tienen películas con algunas monocapas de grosor (lo cual no es nuestro caso) [134]. Además, se observan los mínimos relacionados a RPS que están en función de la distancia interdomo o interconcavidad (como en los casos de los materiales anteriores). Como podemos observar en la Figura 4.10, en las propiedades ópticas no se presenta un gran corrimiento del mínimo

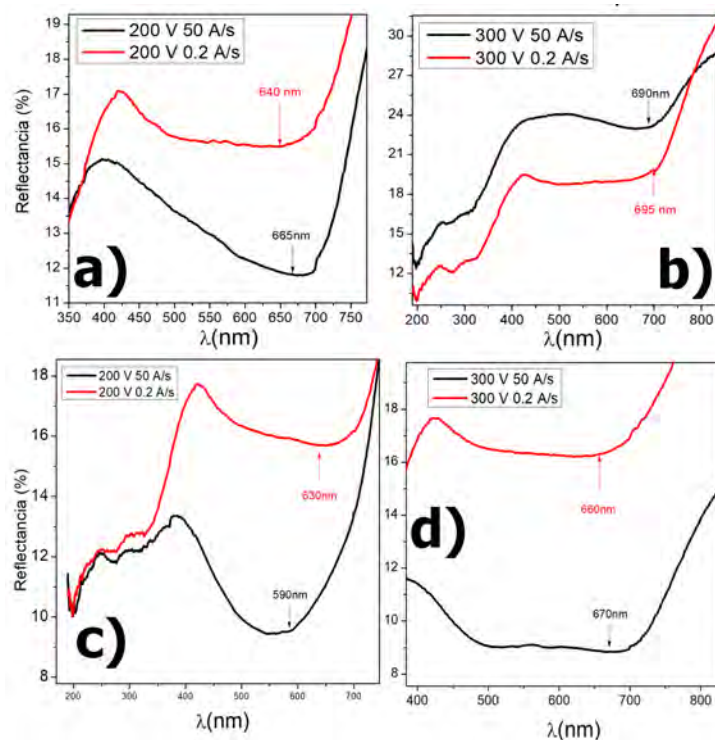


Figura 4.10: Curvas de reflectancia de películas de Pb depositadas usando una tasa de depósito de $\sim 0.2 \text{ \AA/s}$ y $\sim 50 \text{ \AA/s}$, sobre substratos de a), b) Nanodomos y c), d) Nanoconcavidades (se muestra la posición del mínimo relativo asociado a las RPS y el voltaje utilizado durante el proceso de anodización).

asociado a la RPS y las discrepancias se atribuyen a las incertidumbres experimentales, desde la síntesis del substrato hasta la obtención de la curva de reflectancia. Por otro lado, se realizaron los espectros de reflectancia de las películas no texturizadas depositadas a diferentes temperaturas, las cuales se muestran en la Figura 4.11.

Como se muestra en la Figura 4.11, todas las curvas en general siguen la misma tendencia (se muestra la zona de TI 326, 282 y 238 nm [88]), por lo que la tasa de depósito no afecta esta propiedad óptica de la película. En cuanto a la T del substrato, se observa una tendencia general a ser más reflectivas a mayor temperatura, esto podría ser atribuido a que son más homogéneas, como se presento en la Figura 4.9.

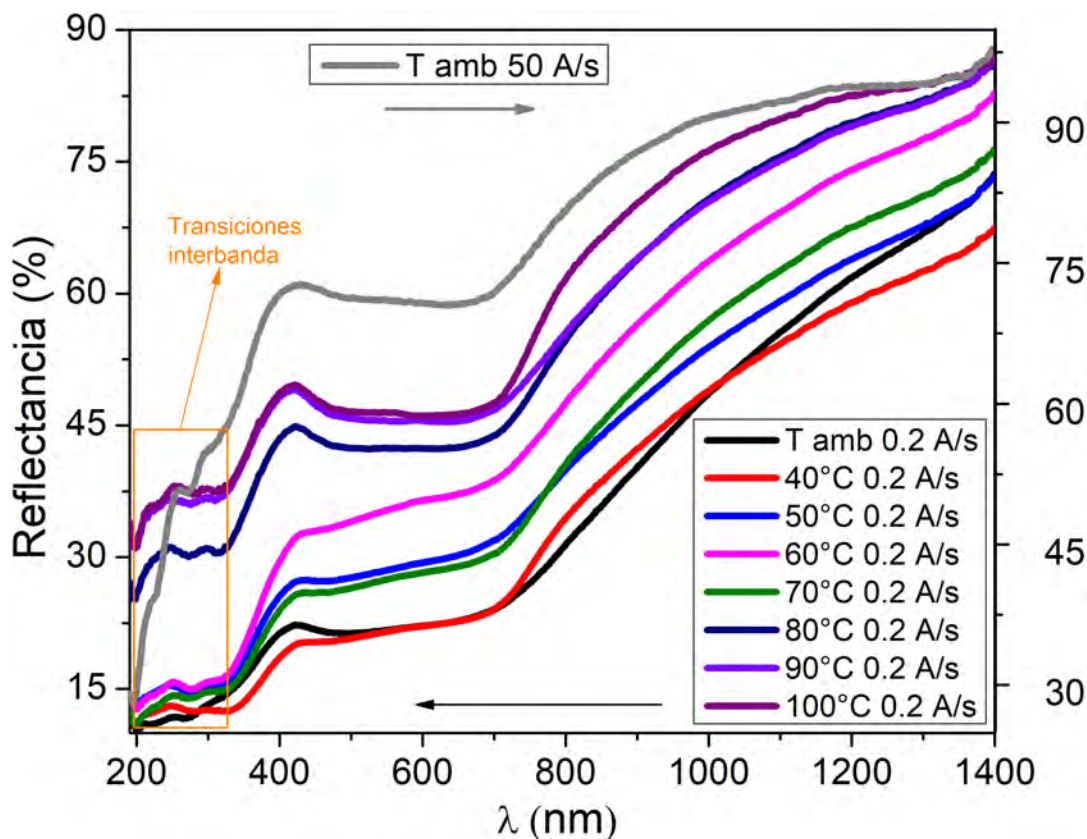


Figura 4.11: Curvas de reflectancia de películas de Pb depositadas sobre sustratos de vidrio a diferentes T , usando una tasa de depósito de $\sim 0.2 \text{ \AA/s}$. La curva de la muestra sintetizada a $\sim 50 \text{ \AA/s}$ y T ambiente (curva gris), se anexa para su comparación.

Se realizó la curva analítica con los datos de la función dieléctrica del Pb medida a T ambiente (298 K) [90], donde se colocan también los puntos experimentales de RPS en función de la distancia interdomo o interconcauidad (D_p), la curva se muestra en la Figura 4.12 a).

Como se aprecia en la Figura 4.12 a), la curva analítica (obtenida de un modelo teórico) se ajusta razonablemente a los datos experimentales obtenidos, por lo que al igual que en el Bi y Ag, debido a la morfología de las metapelículas se tienen RPS en el intervalo UV-Vis-IR. Por otro lado, en la Figura 4.12 b), se muestra la respuesta plasmónica teórica ideal (obtenida de la Ecuación 2.54) del Pb pero a diferentes temperaturas (298 K, 293 K, 78 y 4.2 K). En el recuadro inferior derecho que son las curvas de reflectancia calculadas a las temperaturas antes mencionadas y la obtenida

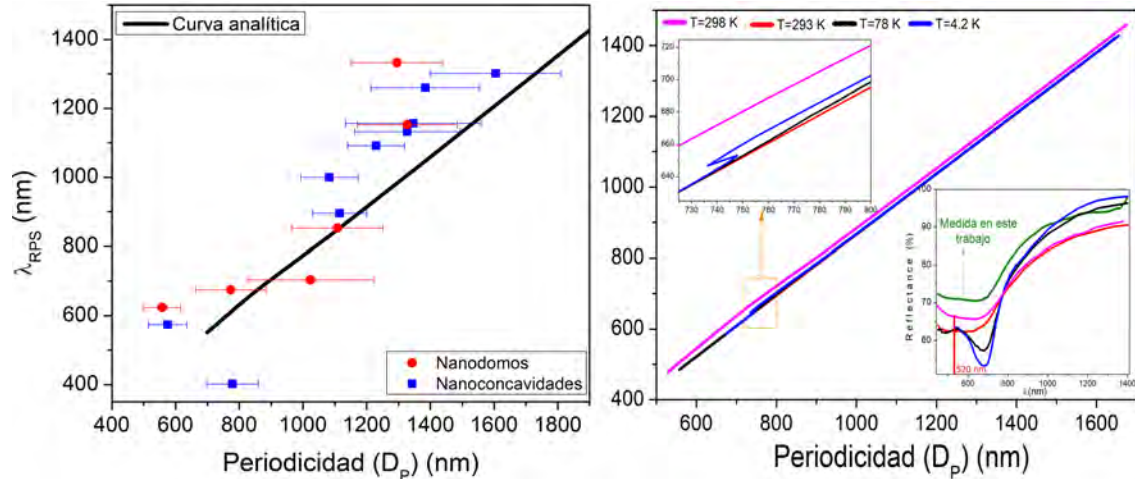


Figura 4.12: a) Comparación de los datos experimentales obtenidos de MP de Pb y la curva analítica (negra) calculada a partir de la Ecuación 2.55, para la función dieléctrica del Pb medida a T ambiente (298 K) [90]. b) Comparación de las curvas analíticas para la función dieléctrica del Pb medida a 298 K (rosa), 293 K (roja), 78 K (negra) y 4.2 K (azul) [92], en el recuadro inferior derecho se presentan las curvas de reflectancia medida en este trabajo (verde) y las calculadas a las diferentes temperaturas (rosa, roja, negra y azul), las cuales podemos apreciar que tienen la misma tendencia, pero a bajas temperaturas (78 y 4.2 K) aparece el máximo asociado a la interacción SOI, dicha interacción se manifiesta como la anomalía presente en la curva azul (4.2 K) en el recuadro superior derecho.

experimentalmente en este trabajo (verde), notamos que conforme disminuye T, aparece un máximo alrededor de 520 nm, asociado con una fuerte interacción espín-órbita (SOI por sus siglas en inglés) [92], reflejada con una distorsión menor en la respuesta plasmónica a bajas temperaturas (recuadro superior izquierdo). En nuestro caso a temperatura ambiente, no notamos ningún efecto en la respuesta plasmónica de las metapelículas de Pb alrededor de 520 nm, pero a temperaturas más bajas, podría presentar algunos cambios en las propiedades ópticas y de transporte eléctrico debido a la interacción espín-órbita.

4.2. Respuesta eléctrica de películas no texturizadas y metapelículas

En esta sección se presentarán las mediciones eléctricas $R(T)$ y $R(d)$ in situ, llevadas a cabo en las películas no texturizadas (muestras de referencia) y las metapelículas (éstas solo en substratos de Nds) de los materiales utilizados (Bi, Ag y Pb). Donde el grosor de las películas fue de 60 nm.

Para cada material se presentarán primero las mediciones $R(T)$, llevadas a cabo en condiciones de obscuridad y bajo iluminación, tanto en la película no texturizada como en las metapelículas (para observar si la morfología de las MP afecta las propiedades de transporte eléctrico), éstas últimas iluminando particularmente con la longitud de onda a la cual se encuentra su RPS, para observar si existe un efecto de los plasmones con los electrones de conducción, afectando así las propiedades de transporte eléctrico. Posterior a iluminar la muestra con las diferentes longitudes de onda, se llevó a cabo una segunda medición en obscuridad para observar si existe un deterioro en la muestra por la iluminación. Por otro lado, el depósito del material en los Nds solo se puede realizar con el substrato a T ambiente (debido a su fragilidad), mientras que en vidrio si se puede variar la T del substrato.

Posteriormente, se mostrarán los resultados de las mediciones in situ $R(d)$, recordando que el objetivo es en el caso del Bi encontrar el grosor crítico en el cual ocurre la transición SM-SC debida al ECC y llevar a cabo estas mediciones en los otros materiales para hacer una comparación con el Bi. En estas mediciones se utilizarán las siguientes relaciones matemáticas para hacer ajustes a los datos experimentales:

- Para el Bi, a partir de la Ecuación (2.67): $\sigma_{xx} = \frac{1}{d(\rho_0+sT)} + \alpha \cdot e^{-\frac{b}{kTd^2}}$, de la cual se habló en la sección *Transición Semimetal-Semiconductor debida al efecto de confinamiento cuántico en el Bismuto*. Se tomará el inverso y se dividirá entre d , para de esta manera tener la expresión en términos de la resistencia eléctrica (que es el parámetro medido experimentalmente):

$$R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0+sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}} \quad (4.1)$$

Por medio de este modelo, se ajustará a los valores más pequeños de grosores donde se detectó continuidad eléctrica (ya que en teoría este modelo es valido para grosores menores que el grosor crítico) hasta que comience a alejarse de los datos experimentales y se extrapolará la curva a los grosores más grandes. Lo anterior se hará para cada temperatura de depósito del substrato, permitiéndonos en cada caso estimar el valor de la constante b y un grosor (dc_{inf}) que es el grosor en el cual la película se encontraría completamente en estado SC, ver Apéndice C, Figura C.3.

- Por otro lado, mediante la ecuación $R = \rho \frac{l}{ad}$, que es un modelo ideal para la resistencia eléctrica de materiales en bulto (en nuestro caso un semimetal), donde a es el ancho, l longitud y d grosor de la película (como se muestra en la Figura 4.13), si se considera que nuestro material tiene un comportamiento ideal, podemos escribirla como $R = \frac{\rho}{d}$ (ya que por la geometría de nuestro sistema $a=l$), donde ρ es la resistividad en bulto del material. Se realizará un ajuste a grosores grandes (de 400 a 500 nm), suponiendo que la película ya se encuentra en estado semimetálico (y se comporta de manera ideal) y se extrapolará la curva a los grosores más pequeños.

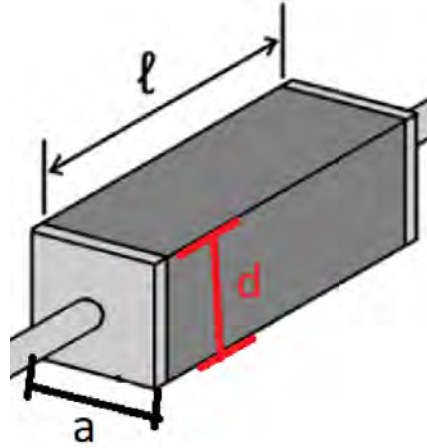


Figura 4.13: Representación de un material (en forma de barra), donde se muestran las distancias a el ancho, l longitud y d grosor. Su resistencia eléctrica estará dada en términos de sus parámetros geométricos como: $R = \rho \frac{l}{ad}$.

- Posteriormente, se buscará el punto donde se cruzan las curvas extrapoladas de los ajustes anteriores (para cada temperatura de depósito del substrato), dando así el grosor crítico (d_c) de la transición SM-SC. Con los valores promedios de b y d_c (considerando que no dependen de la temperatura), se calculará el valor del traslape de bandas con la relación $\Delta = \frac{2b}{d_c^2}$, para finalmente calcular el valor de la brecha semiconductor: $Eg = \Delta \left(\frac{d_c^2}{d^2} - 1 \right)$ a un determinado grosor d menor que d_c .
- Para el caso de Ag y Pb, (dado que no tendrían comportamiento de tipo SC), se utilizará el ajuste para películas delgadas metálicas: $R = \frac{a}{d} + \frac{b}{d^2}$, con a , b constantes y d el grosor de la película [135], donde el primer término (proveniente de la Ley de Ohm y parámetros geométricos del material) toma peso para grosores grandes, mientras que el segundo es atribuido a dispersiones de los electrones en las caras de la película, éste toma mayor peso a grosores menores (películas metálicas ultradelgadas).

4.2.1. Bismuto

Las mediciones $R(T)$ para este material, se llevaron a cabo usando el Bi-AP y primeramente sobre sustratos de vidrio usando el sistema de evaporación por crisol ($\sim 20\text{\AA}/s$) y el sistema de evaporación por celda de efusión ($\sim 0.2\text{\AA}/s$), a diferentes T de depósito del sustrato. En cuanto a las metapelículas, se sintetizaron usando el sistema de evaporación por celda de efusión ($\sim 0.2\text{\AA}/s$) con el sustrato a T ambiente, debido a que como se mostró en la Figura 4.4 con ésta tasa de depósito se tiene una película más homogénea. Los resultados se muestran a continuación.

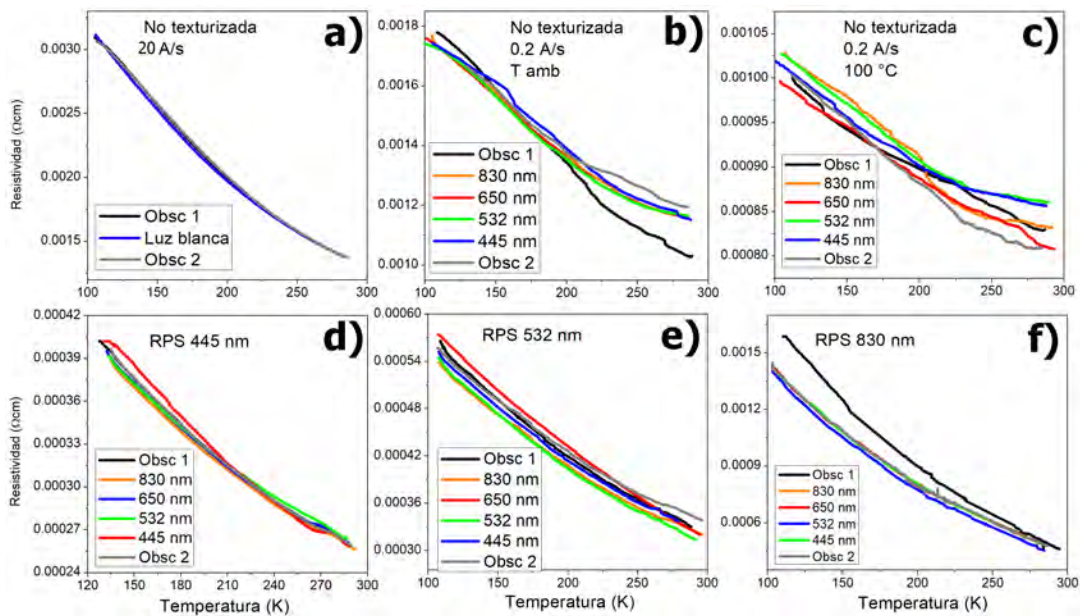


Figura 4.14: Curvas de resistividad eléctrica (ρ) en función de la temperatura (T), para películas de Bi depositadas sobre sustratos de vidrio: a) $\sim 20\text{\AA}/s$, b) $\sim 0.2\text{\AA}/s$ y c) $\sim 0.2\text{\AA}/s$ con el sustrato a $100\text{ }^\circ\text{C}$. En sustratos con Nds con RPS en d) 445 nm, e) 532 nm y f) 830 nm. En los recuadros se muestra la longitud de onda con la cual fueron irradiadas las películas.

Como se presenta en la Figura 4.14 a), b) y c), se tiene un comportamiento de tipo semiconductor, donde podemos apreciar que las películas depositadas a $\sim 0.2\text{\AA}/s$ son menos resistivas, en particular cuando el sustrato de vidrio se encuentra a $100\text{ }^\circ\text{C}$, esto se atribuye a la menor granularidad (lo que provoca una mayor homogeneidad) que presenta la película (Figura 4.4), lo cual beneficia el transporte electrónico debido a que se tienen menos centros de dispersión. Por otro lado, cuando se iluminan

con las diferentes longitudes de onda, en general se tiene un comportamiento similar, en a) podemos ver que no existe ningún cambio bajo iluminación de luz blanca y la segunda medición en obscuridad (que es después de iluminar), en el caso de b) y c), se aprecia un cambio en los valores de resistividad los cuales pueden atribuirse a un ligero calentamiento local al iluminar la muestra.

En cuanto a la Figura 4.14 d), e) y f) (que son metapelículas de Bi), se aprecia que son menos resistivas en comparación con la película no texturizada b), lo anterior se puede atribuir a las diferentes morfologías que tiene la película al ser depositada sobre vidrio y sobre Nds (ver Figura 3.7), pero de igual manera se tiene el comportamiento de tipo semiconductor. En este caso se iluminó en particular con la longitud de onda a la cual se encontraba su RPS, pero no se observó ningún cambio significativo en sus propiedades de transporte eléctrico, podemos atribuir los cambios de resistividad al iluminar a los calentamientos locales que sufre la metapelícula [136].

Posteriormente, con la finalidad de observar si encontrábamos el grosor crítico (dc) al cual ocurre la transición semimetal-semiconductor (SM-SC) debida al efecto de confinamiento cuántico (ECC), se realizaron las mediciones de resistencia eléctrica (R) en función del grosor (d), de películas de Bi depositadas sobre substratos de vidrio, usando la tasa de depósito de $\sim 0.2\text{\AA}/s$. Como se mencionó anteriormente, a diferencia de los trabajos publicados donde reportan la transición SM-SC [26]-[34], nuestra medición es llevada a cabo in situ (sin exponer la muestra al ambiente, evitando así la posible oxidación) y midiendo capa por capa de Bi depositado. Los resultados se muestran en la Figura 4.15.

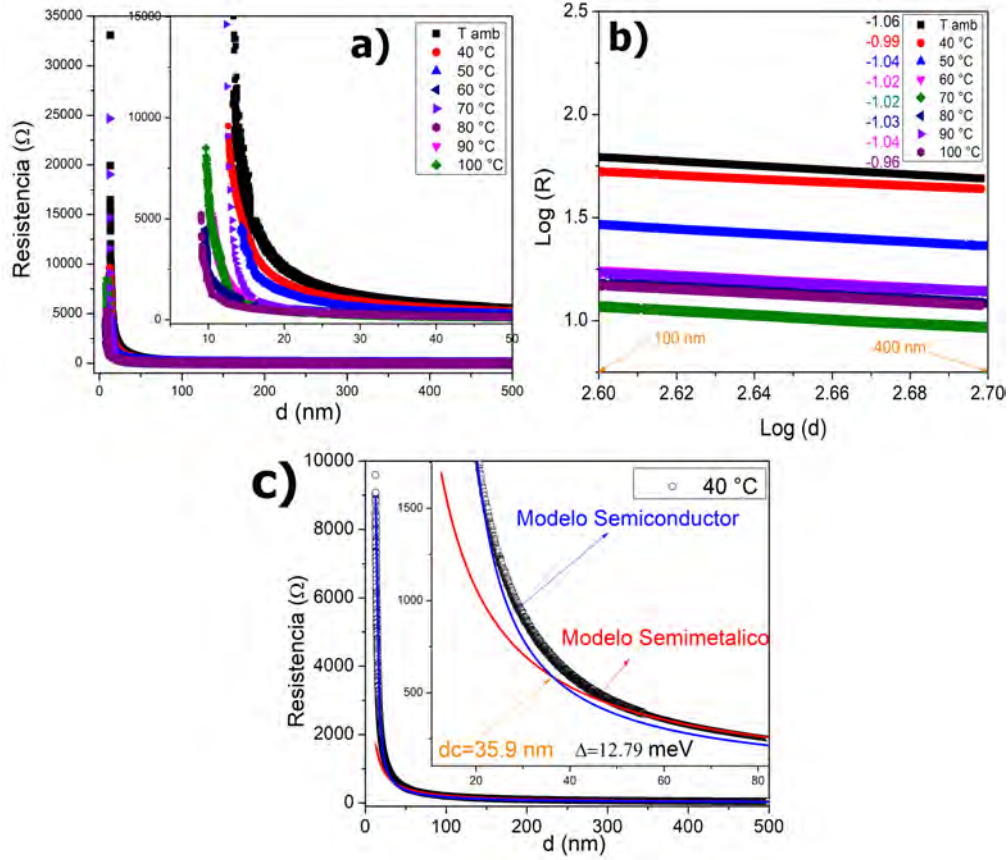


Figura 4.15: a) Curvas de $R(d)$ medidas in situ conforme se depositó el Bi en el intervalo de ~ 9 a 500 nm, variando la temperatura del sustrato de vidrio. b) Curvas $\log(R)$ vs $\log(d)$ donde se muestra el valor de la pendiente, que es cercano a -1. c) Figura representativa de la curva $R(d)$, donde se realizaron los ajustes de los modelos teóricos, para el estado SC (curva azul) y para el estado SM (curva roja), en el recuadro se muestra el cruce de ambas curvas, que indica el valor del grosor crítico (d_c). Para el resto de las temperaturas de depósito del sustrato, consultar Figura C.4 en Apéndice C).

Como se muestra en la Figura 4.15 a), cuando el Bi se va depositando sobre vidrio se detecta continuidad eléctrica ~ 9 nm, para grosores menores debido a la morfología granular de la película (ver Figura 4.1), los gránulos quedan aislados, por lo cual no se tiene dicha continuidad eléctrica. Además, siguiendo la Ecuación (2.67): $\sigma_{xx} = \frac{1}{d(\rho_0) + sT} + \alpha \cdot e^{-\frac{b}{kTd^2}}$, la conductividad eléctrica del Bi depende del grosor (d) y la temperatura (T), por lo cual se varió la T del sustrato desde 30 hasta 100 $^{\circ}C$, ver recuadro de la Figura 4.15 a), donde se aprecia un corrimiento de la curva a menores grosores conforme T aumenta, esto puede atribuirse a que como se muestra

en la Figura 4.4 a mayor temperatura del substrato la película es más homogénea, pudiendo así interconectarse los gránulos de Bi antes para dar la continuidad eléctrica.

Por otro lado, podemos ver en la Figura 4.15 a) que una vez que se tiene la continuidad eléctrica (~ 9 nm), pareciera que se tienen dos intervalos de grosores con comportamientos físicos distintos: el primero que va de ~ 9 a 40 nm donde se tiene una caída abrupta de R conforme d aumenta, mientras que en el segundo intervalo ~ 40 a 500 nm el cambio de la R es mucho menor (en comparación con el primer intervalo). Por el comportamiento antes descrito, esperamos que exista un grosor crítico en el cual ocurre el cambio.

Dado que el Bi es un semimetal, para los grosores grandes (de 400 a 500 nm), esperamos se tenga un comportamiento de material en bulto, donde la resistencia eléctrica se pueda describir por medio de la ecuación: $R = \rho \frac{l}{ad}$, para comprobar esto, se realizó la curva $\log(R)$ vs $\log(d)$, de esta manera obtenemos la ecuación $\log(R) = \log(\rho \frac{l}{a}) - \log(d)$, donde para el caso ideal, la pendiente de la recta sería -1 y como se aparecía en la Figura 4.15 b)), estos valores son muy cercanos a -1, por lo cual podemos suponer que se tiene un comportamiento ideal para grosores grandes. De esta manera y dado que por la geometría de nuestro sistema $a=l$, podemos escribir la resistencia eléctrica como $R = \frac{\rho}{d}$, donde ρ es valor de la resistividad eléctrica en bulto para cada temperatura, dichos valores se muestran en la Tabla 4.1.

Como se observa en la Tabla 4.1, la resistividad calculada a temperatura de 30 °C es comparable con los valores reportados para bismuto policristalino a temperatura ambiente, en estado semimetálico, que se encuentra en el intervalo de 1.1×10^{-6} a $3.6 \times 10^{-5} \Omega m$ [137, 138].

Temperatura [°C]	ρ [Ωm]
30	2.4602×10^{-5}
40	2.1325×10^{-5}
50	1.1420×10^{-5}
60	7.0389×10^{-5}
70	4.6378×10^{-5}
80	6.0952×10^{-5}
90	6.8793×10^{-5}
100	5.8227×10^{-5}

Tabla 4.1: Resistividad eléctrica para el Bi en bulto, obtenida por medio de la Figura 4.15 b).

Por otro lado, para el intervalo de grosores de ~ 9 a 30 nm, se utilizó el modelo matemático de la Ecuación 4.1 [32] y se hizo un ajuste a los datos experimentales, tomando intervalos de medio nanómetro desde el menor grosor donde se detectó continuidad eléctrica hasta donde la curva se alejaba de los datos experimentales (para más detalle, consultar Apéndice C, Figura C.3), de esta manera se obtuvo un valor para la constante b y un grosor (dc_{inf}) que es el grosor en el cual la película se encontraría completamente en estado SC, los valores se muestran en la Tabla C.1 del Apéndice C. Cabe mencionar que también se intentó ajustar el modelo que describe la resistencia eléctrica en películas delgadas metálicas $R = \frac{a}{d} + \frac{b}{d^2}$, pero éste no se aproximó a los datos experimentales del Bi.

Como se muestra en la Tabla C.1 del Apéndice C, el valor de b en promedio es de alrededor de $9.2 \pm 1.6 \text{ eVnm}^2$, lo cual es comparable con el reportado por S. Xiao et al. [32] ($\sim 5.1 \text{ eVnm}^2$), donde las discrepancias se atribuyen a los diferentes métodos experimentales, ya que ellos sintetizan algunas muestras (por crecimiento epitaxial) a determinados grosores y posteriormente miden su conductividad eléctrica, mientras que nuestra medición es para muestras obtenidas por evaporación térmica y la medición de resistencia eléctrica es in situ, conforme se va depositando la película.

Como se muestra en la Figura 4.15 c), se puede obtener de manera cuantitativa el valor del dc observando donde se cruzan los modelos teóricos que describen el estado SM y el SC. Donde para el SC se utilizó la Ecuación 4.1, la cual proviene de la Ecuación 2.67 ($\sigma_{xx} = \frac{1}{d(\rho_0+sT)} + \alpha \cdot e^{-\frac{b}{kTd^2}}$), si despreciamos el primer término $\frac{1}{d(\rho_0)+sT}$, ya que es para grosores muy pequeños y temperaturas muy bajas, obtenemos la ecuación para el estado SC despreciando la parte superficial de la película que tiene comportamiento metálico:

$$R = \frac{1}{\alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}} \quad (4.2)$$

La cual podemos igualar con $R = \frac{c}{d}$ (modelo para el estado SM) y obtener de manera algebraica el grosor $dc(\text{algebraico}) = \sqrt{\frac{b}{kT \ln(\alpha c)}}$, en el cual se cruzan los modelos teóricos y que esta asociado con la transición SM-SC debida al ECC. Los valores se muestran en la Tabla C.1 del Apéndice C y como se puede observar el valor de dc (*geométrico*) 25.2 ± 10.2 nm obtenido visualmente del cruce de las curvas del modelo SM y SC (donde se considera el término metálico superficial de la película), es muy similar al $dc(\text{algebraico}) = 25.5 \pm 10.2$ nm, obtenido analíticamente de igualar las ecuaciones que describen ambos estados (aquí sin considerar la aportación metálica de la superficie de la película). Por lo anterior podemos concluir que el término metálico superficial de la película (que toma peso para grosores muy pequeños y temperaturas bajas) es despreciable en nuestro intervalo de grosores y temperaturas de trabajo. Cabe mencionar que, los valores de b y dc se obtuvieron como promedios de los valores obtenidos a las diferentes temperaturas de depósito del sustrato, suponiendo que son independientes de T .

Con los valores promedio de b y dc (algebraico), se calculó el valor del traslape de bandas (suponiendo que no depende de la temperatura) con la Ecuación 2.69: $\Delta = 28.1 \pm 0.5$ meV, el cual se encuentra dentro de los valores reportados obtenidos de manera experimental (18 - 38.5 meV), por medio de resonancia de ciclotrón en cristales de Bi a temperaturas de 4 K y por mediciones de impedancia en bismuto monocristalino [139, 140]. Lo anterior muestra confiabilidad en nuestras mediciones,

ya que a pesar de que se han utilizado métodos experimentales diferentes, el valor de Δ cae dentro de lo reportado. Cabe mencionar que, de manera teórica se han obtenido valores de Δ , pero estos no muestran una consistencia ya que dependiendo del método utilizado, el intervalo de valores obtenido es muy amplio, de 45 - 107 meV [141]. Finalmente con el valor del traslape y la Ecuación 2.61 es posible calcular el valor de la brecha de energía SC que se forma para grosores menores al dc_{inf} (que son los grosores donde se garantiza que la película se encuentra en estado SC). Por ejemplo para un grosor de 15 nm, el valor de la brecha sería $E_g=53.1 \pm 1.7$ meV

Por otro lado, una forma de verificar la coherencia de nuestros datos experimentales consistió en comparar los resultados de dos mediciones diferentes. Para ello, utilizamos los datos de las curvas $R(T)$ que se presentan en la Figura C.6 del Apéndice C. A partir de estos datos, calculamos los valores de R para diferentes grosores (d) a una temperatura constante ($T=313$ K). Utilizamos estos valores para generar los puntos experimentales que se muestra en la Figura 4.16.

Luego, empleamos los parámetros obtenidos de los ajustes SC (para grosores pequeños) y SM (para grosores grandes), como se muestra en la Figura C.4 del Apéndice C (curvas azul y roja respectivamente). Estas curvas representan el comportamiento a partir de mediciones $R(d)$ a 313 K. A continuación, trazamos estas curvas de comportamiento SC y SM (azul y roja respectivamente en la Figura 4.16 sobre los puntos $R(d)$ obtenidos a partir de las mediciones $R(T)$. La coincidencia razonable entre los ajustes (obtenidos a partir de una medición) y los puntos experimentales (obtenidos de una manera diferente) nos permite concluir que existe coherencia en nuestros valores experimentales obtenidos.

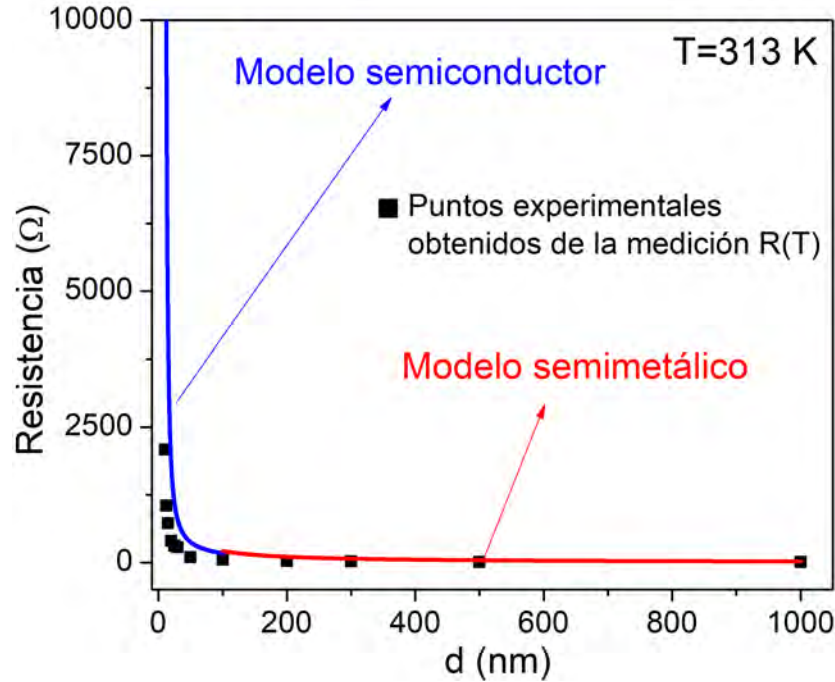


Figura 4.16: Curva $R(d)$ obtenida de las curvas de la Figura C.6 del Apéndice C a una temperatura de 313 K, la curva azul es el modelo teórico $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}}$, mientras la curva roja proviene del modelo $R = \frac{\xi}{d}$, usando los parámetros obtenidos del ajuste a la curva $R(d)$ a 313 K que fue medida in situ.

Además, dado que se ha reportado que en películas de Bi obtenidas por crecimiento epitaxial en sustratos de mica y silicio, la dependencia de la brecha de energía (Eg) con el grosor (d) es proporcional a $1/d^p$, con $p = 0.56$ [142]. Para observar la dependencia de nuestros datos experimentales, en nuestras curvas $R(d)$, se realizaron los ajustes con la siguiente ecuación: $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^p}}}$. Como se puede observar en la Figura C.5 del Apéndice C, cuando $p=0.56$ (curva azul), se ajusta a una menor cantidad de datos experimentales, en comparación de cuando usamos $p=2$, del modelo ideal de Sandomiskii (curva roja) donde se aprecia que dicho modelo se ajusta a una mayor cantidad de datos experimentales, de hecho, se dejó libre el parámetro p , dando que el mejor ajuste es cuando $p=2.18$. Con lo anterior concluimos que el modelo teórico que mejor describe nuestros datos experimentales es el modelo de Sandomiskii (el cual es el utilizado en el desarrollo del proyecto).

Por otro lado, la medición in situ $R(d)$, también se llevó a cabo utilizando C_{60} como sustrato, debido a que el C_{60} puede influir en las propiedades de transporte eléctrico ya que es un material ávido de capturar electrones, los resultados se presentan en la Figura 4.17.

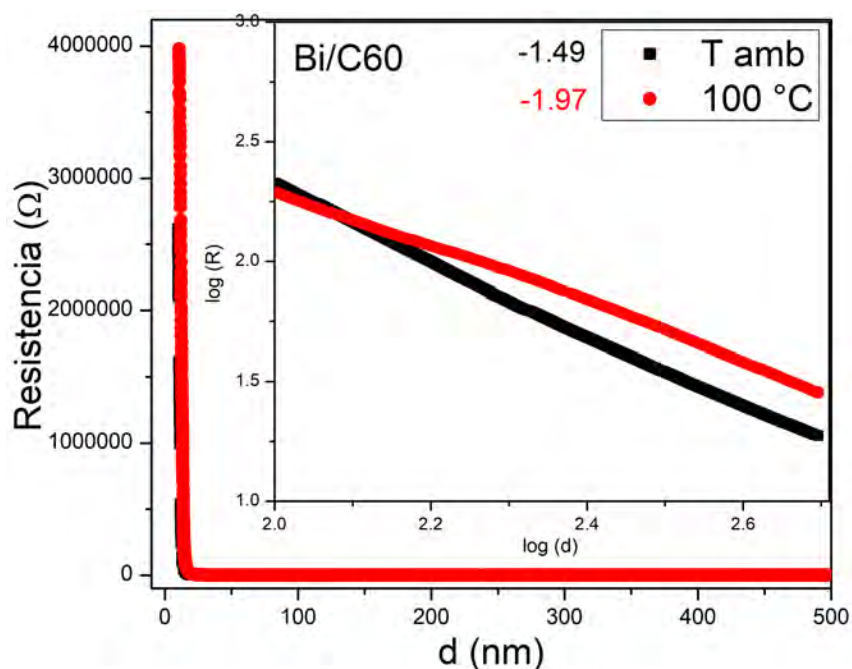


Figura 4.17: Curvas $R(d)$ medidas in situ conforme se depositó el Bi sobre C_{60} a T ambiente y 100°C , en el recuadro se presentan las curvas $\log(R)$ vs $\log(d)$.

Como se muestra en la Figura 4.17, la primera diferencia que observamos en comparación con la película depositada en vidrio (Figura 4.15) es que los valores de R para los grosores donde se detecta continuidad eléctrica son dos órdenes de magnitud mayores, este fenómeno lo atribuimos a dos efectos (uno más predominante que el otro):

- El primero y más predominante, es que como se mencionó anteriormente existe una interdifusión de metales en el C_{60} [143] (en este caso particularmente Bi), por lo que para los grosores donde comienza a detectarse la continuidad eléctrica ~ 9 nm, la película de Bi es tan delgada que lo que medimos en sí es la película de C_{60} dopada con átomos de Bi (ver Figura 4.18) y al ser el C_{60} un dieléctrico, se tienen valores de R mucho más grandes que la película de Bi depositada sobre vidrio.

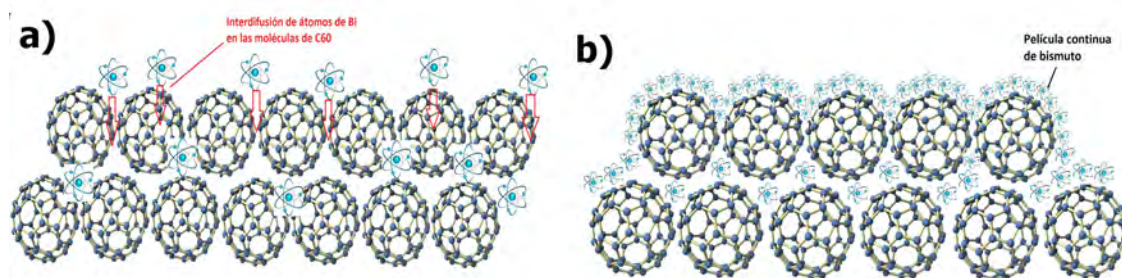


Figura 4.18: Diagramas esquemáticos donde se muestra a) la interdifusión de átomos de Bi entre los intersticios de las moléculas de C_{60} (que son mucho más grandes que los átomos de Bi), b) posteriormente se comienza a formar una película delgada continua de Bi en la superficie de las moléculas de C_{60} .

- El segundo y menos predominante, es que se ha reportado que monocapas o bicapas de películas metálicas o semiconductoras, transfieren carga hacia moléculas de C_{60} [144]-[147], por ejemplo en el caso del Al se estima se transfieren 6 electrones por molécula de C_{60} [148], en W y WO_2 , la transferencia es de 1 electrón por molécula de C_{60} [149], mientras que en el caso particular del Bi esta transferencia de carga se ha considerado despreciable [150], es por ello que lo consideramos como menos predominante en comparación con la interdifusión.

Por otro lado, para estas muestras de Bi sobre C_{60} (ver Figura 4.17) se trató de realizar los ajustes del modelo de la Ecuación (4.1) y el de películas metálicas delgadas, en los grosores donde se comienza a detectar continuidad eléctrica (la caída abrupta de R), observando que ninguno de los dos se ajustaba a nuestros valores experimentales (ver Figura C.7 en el Apéndice C), esto lo atribuimos a que como se

mencionó anteriormente, se tiene un compuesto de C_{60} con átomos de Bi. Por otro lado, cuando se hace la curva $\log(R)$ vs $\log(d)$ (recuadro de la Figura 4.17), se observa un comportamiento diferente a cuando se utilizó de substrato el vidrio, ya que se observa que el valor de la pendiente no es cercano a -1 (ver Figura 4.15 b)), este cambio puede atribuirse a la diferente morfología que presenta la película de Bi dependiendo del substrato, lo cual se mostró en la Figura 4.4.

4.2.2. Plata

Para este material al igual que el Bi, se depositó sobre sustratos de vidrio y C_{60} , pero solo se encontró continuidad eléctrica cuando se utilizó la tasa de depósito de $\sim 80\text{\AA}/s$ (las curvas $R(T)$ se muestran en la Figura 4.19), ya que como se aprecia en la Figura 4.6, la tasa de depósito de $\sim 10\text{\AA}/s$ hace la película muy inhomogénea y esto provoca que no se tenga continuidad eléctrica.

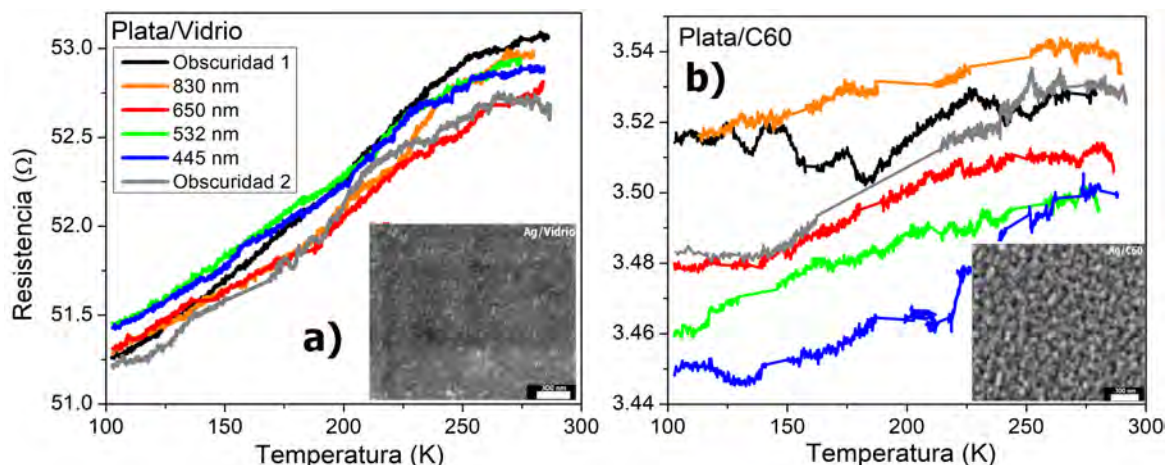


Figura 4.19: Curvas de resistencia eléctrica (R) en función de la temperatura (T), para películas de Ag sobre a) vidrio y b) C_{60} . Se muestra la longitud de onda que se utilizó al iluminar la película. En el recuadro se presentan imágenes SEM de ambas muestras.

Como se observa en la Figura 4.19, las curvas $R(T)$ tienen un comportamiento lineal en función de la temperatura, lo cual es típico en los metales [43], pero cuando se utiliza como sustrato el C_{60} la resistencia es casi 20 veces menor comparada cuando se utiliza el vidrio, esto podemos atribuirlo a que si bien el material es más granular en C_{60} (ver el recuadro en la Figura 4.19), los gránulos están completamente interconectados a diferencia de cuando el depósito es en vidrio.

En cuanto a las metapelículas, se observó que en los sustratos con nanodomos, se tiene continuidad eléctrica utilizando ambas tasas de depósito. En la Figura 4.20 a), se muestran las curvas $R(T)$ de una metapelícula sintetizada a $\sim 80\text{\AA}/s$ con RPS en 445 nm, mientras que en b) la muestra fue sintetizada a $\sim 10\text{\AA}/s$, recordando que

para esta tasa de depósito se tienen RPL en 460 nm.

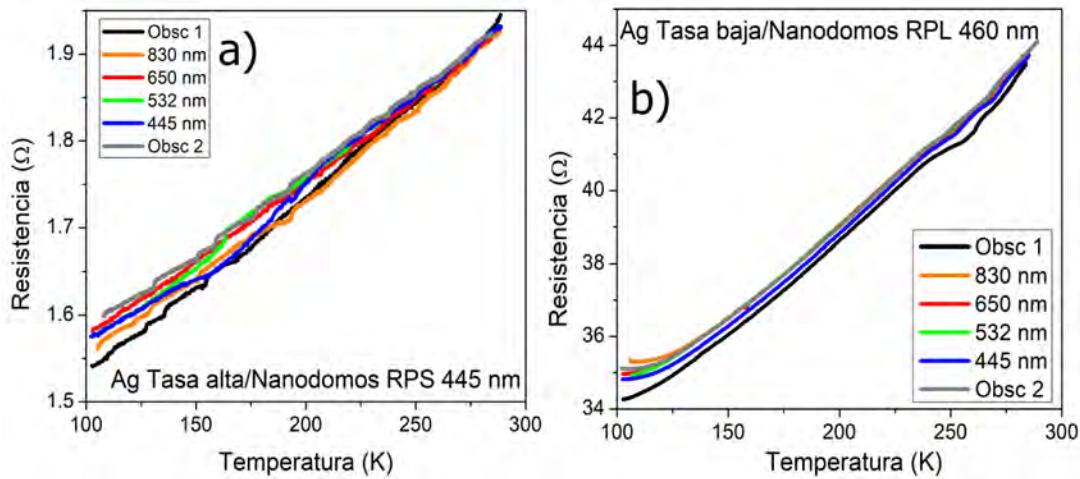


Figura 4.20: Curvas de resistencia eléctrica (R) en función de la temperatura (T), para metapelículas de Ag depositadas a a) $\sim 80 \text{ \AA}/s$ y b) $\sim 10 \text{ \AA}/s$. En los recuadros se muestra la longitud de onda con la que fueron irradiadas.

Como se aprecia en la Figura 4.20, al igual que en el vidrio y C_{60} las curvas tienen un comportamiento metálico lineal y los cambios en los valores de R al iluminar los atribuimos a un calentamiento local provocado por el láser, mientras que la diferencia entre la primera medición en obscuridad (curva negra) y la segunda después de iluminar (curva gris) la atribuimos a un deterioro que sufre la muestra por el calentamiento antes mencionado [136].

Por otro lado, se realizaron las mediciones $R(d)$ in situ de una película de Ag depositada sobre vidrio y otra sobre C_{60} , los resultados se presentan en las siguientes Figuras.

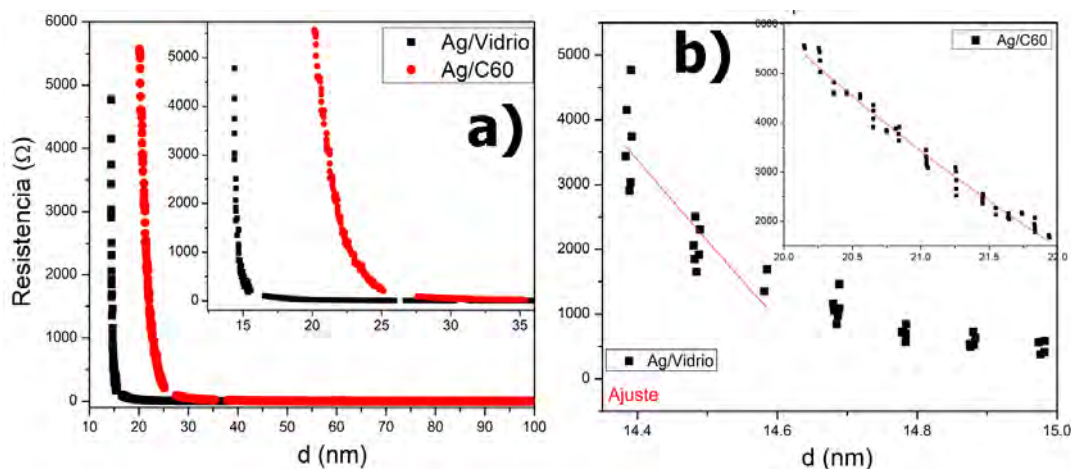


Figura 4.21: Curvas de resistencia eléctrica (R) en función del grosor (d), para películas de Ag depositadas a $\sim 80 \text{ \AA}/s$, sobre sustratos de vidrio y C_{60} a T ambiente, a) en el intervalo de 0 a 100 nm. b) datos experimentales y el ajuste teórico para películas metálicas [135] (curvas rojas) para Ag depositada sobre vidrio y en el recuadro se muestra sobre C_{60} .

Como se observa en la Figura 4.21 a), las curvas $R(d)$ tienen un comportamiento similar al que se observó con el Bi, se tiene un decremento drástico de la R en cuanto se comienza a detectar continuidad eléctrica, el intervalo de 13 a 15 nm para el sustrato de vidrio y de 22 a 25 nm para el C_{60} , en este último caso la curva se recorre ~ 10 nm a mayores grosores y se detecta continuidad eléctrica para mayores valores de resistencia. Por otro lado, en la Figura 4.21 b) se ajustó el modelo matemático que describe la resistencia eléctrica en películas delgadas metálicas (curvas rojas) y como se puede apreciar, a diferencia del Bi este modelo se ajusta a los datos experimentales, es decir, la plata se encuentra en estado metálico. Cabe mencionar que el modelo teórico de la Ecuación (4.1) no se ajusta para los datos experimentales obtenidos de la plata (donde este modelo si se ajustó en el caso del Bi).

4.2.3. Plomo

Para este material, como se mencionó anteriormente solo se tiene continuidad eléctrica cuando se utiliza la tasa de depósito de $\sim 0.2\text{\AA}/s$ (sistema de evaporación por celda de efusión), por lo cual las mediciones $R(T)$ se realizaron con esta tasa de depósito, primero sobre sustratos de vidrio y C_{60} , como se muestra a continuación.

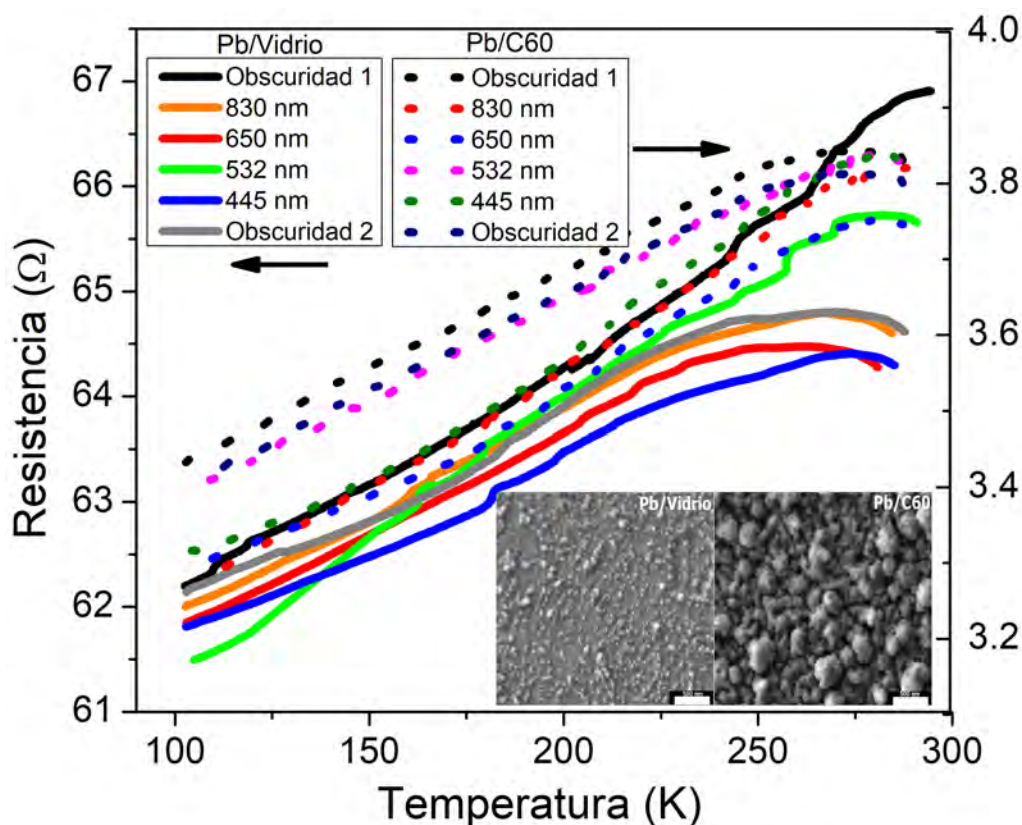


Figura 4.22: Curvas de resistencia eléctrica (R) en función de la temperatura (T), para películas de Pb depositadas sobre: vidrio (curvas sólidas y escala vertical izquierda) y sobre C_{60} (curvas punteadas y escala vertical derecha). Se muestra la longitud de onda que se utilizó al iluminar la película. En el recuadro se presentan imágenes SEM de ambas muestras.

Como se observa en la Figura 4.22, las curvas $R(T)$ tienen en general un comportamiento lineal, lo cual es típico en los metales (cerca de la temperatura de Debye), pero con la diferencia que cuando usamos como sustrato el C_{60} la resistencia es casi 20 veces menor, esto podemos atribuirlo a que si bien la película se vuelve más granular (ver recuadro en la Figura 4.22), estos gránulos están más interconectados (hay menos

discontinuidades) que cuando usamos de substrato el vidrio (similar al caso de la Ag).

En cuanto a las metapelículas, se sintetizó una con RPS en 650 nm, las curvas $R(T)$ se muestran en la Figura 4.23.

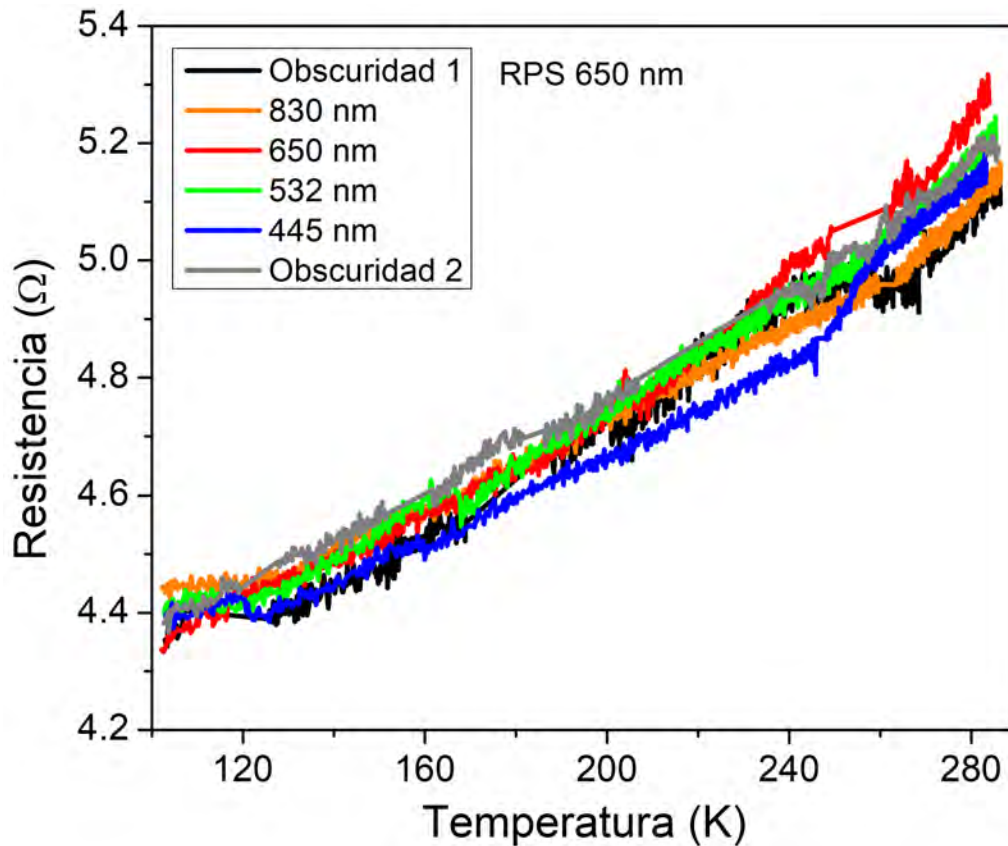


Figura 4.23: Curvas de resistencia eléctrica (R) en función de la temperatura (T), para una metapelícula de Pb con RPS en 650 nm. Se muestra la longitud de onda que se utilizó al iluminar la película.

Como se aprecia en la Figura 4.23, se tiene un comportamiento lineal de las curvas $R(T)$ y al igual que con Bi y Ag no se observa un cambio aparente en el comportamiento de la curva cuando se ilumina con la longitud de onda de RPS a la cual se encuentra la metapelícula. En la siguiente sección se dará una explicación general del porque no se observó dicho fenómeno.

Por otro lado, se realizaron mediciones in situ de resistencia eléctrica (R) en función del grosor (d) de la película, para ello se utilizó el sistema de evaporación por celda de efusión para tener la película continua eléctricamente y la tasa de depósito de $\sim 0.2\text{\AA}/s$. Además, el depósito se hizo sobre sustratos de vidrio y de C_{60} . En la Figura 4.24, se muestran las curvas $R(d)$ de éstas películas.

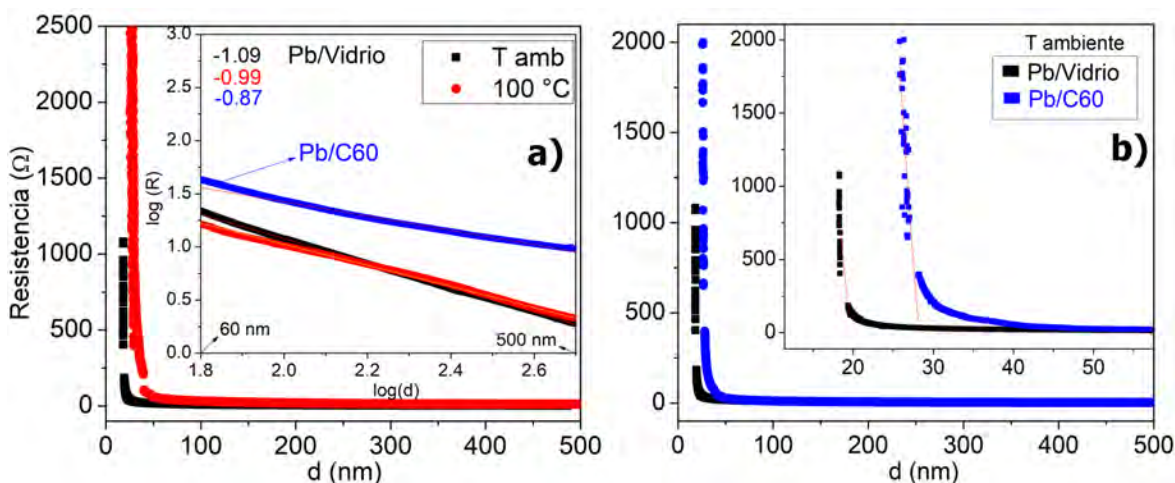


Figura 4.24: Curvas de resistencia eléctrica (R) en función del grosor (d), para películas de Pb depositadas a $\sim 0.2\text{\AA}/s$, sobre sustratos de: a) Vidrio a temperatura ambiente y a 100 °C, en el recuadro se presentan las curvas $\log(R)$ vs $\log(d)$. b) Vidrio y C_{60} depositados a T ambiente, en el recuadro se muestran los datos experimentales y el ajuste teórico para películas metálicas (curvas rojas).

Como se aprecia en la Figura 4.24 a), las curvas $R(d)$ para la película de Pb depositada a T ambiente y a 100 °C en general tienen el mismo comportamiento, con la diferencia que la de 100 °C está recorrida ~ 6 nm a mayores grosores y su resistencia eléctrica comienza $\sim 2500 \Omega$, a diferencia de la depositada sobre vidrio que comienza $\sim 1000 \Omega$ (en general su comportamiento es muy similar al del Bi y Ag). La diferencia en los valores de R (entre la depositada a T ambiente y 100 °C, puede ser atribuida a la morfología, ya que como se mostró en la Figura 4.9 a mayor T la película se vuelve más homogénea. En cuanto a la película depositada sobre C_{60} , se observa el mismo comportamiento que en vidrio, pero a diferencia del Bi no se observan los cambios en los valores de R cuando se utiliza el C_{60} , esto puede deberse a que el Pb no tiene esa interdifusión antes mencionada en el C_{60} .

En cuanto a la gráfica $\log(R)$ vs $\log(d)$ (ver recuadro de la Figura 4.24 a)), se observa un comportamiento lineal para grosores mayores a 60 nm, se muestra el valor de la pendiente de estas rectas el cual indica que la dependencia del d con la R es cercano a -1 (Pb/Vidrio a T ambiente, Pb/Vidrio a 100 °C y Pb/C₆₀), y cómo se discutió en la sección de Bi, idealmente para los materiales en bulto esta dependencia es -1. Mientras que para los grosores donde recién se tiene continuidad eléctrica, se ajustó el modelo que describe la resistencia eléctrica en películas delgadas de metales y como podemos apreciar en la Figura 4.24 b)), este modelo se ajusta razonablemente bien en ambos substratos a los grosores donde recién se tiene continuidad eléctrica.

Finalmente, se tuvo la oportunidad de realizar una medición $R(T)$, pero utilizando un equipo que permite bajar la temperatura hasta ~ 2 K y dado que la temperatura crítica superconductora del Pb es de las más altas a presión ambiental en los metales elementales (~ 7.2 K [116]), se llevaron a cabo mediciones $R(T)$ en condiciones de obscuridad para una película no texturizada y una metapelícula de Pb, para de esta manera observar si la morfología periódica tenía un efecto en la temperatura crítica superconductora. Los resultados se muestran en la Figura 4.25.

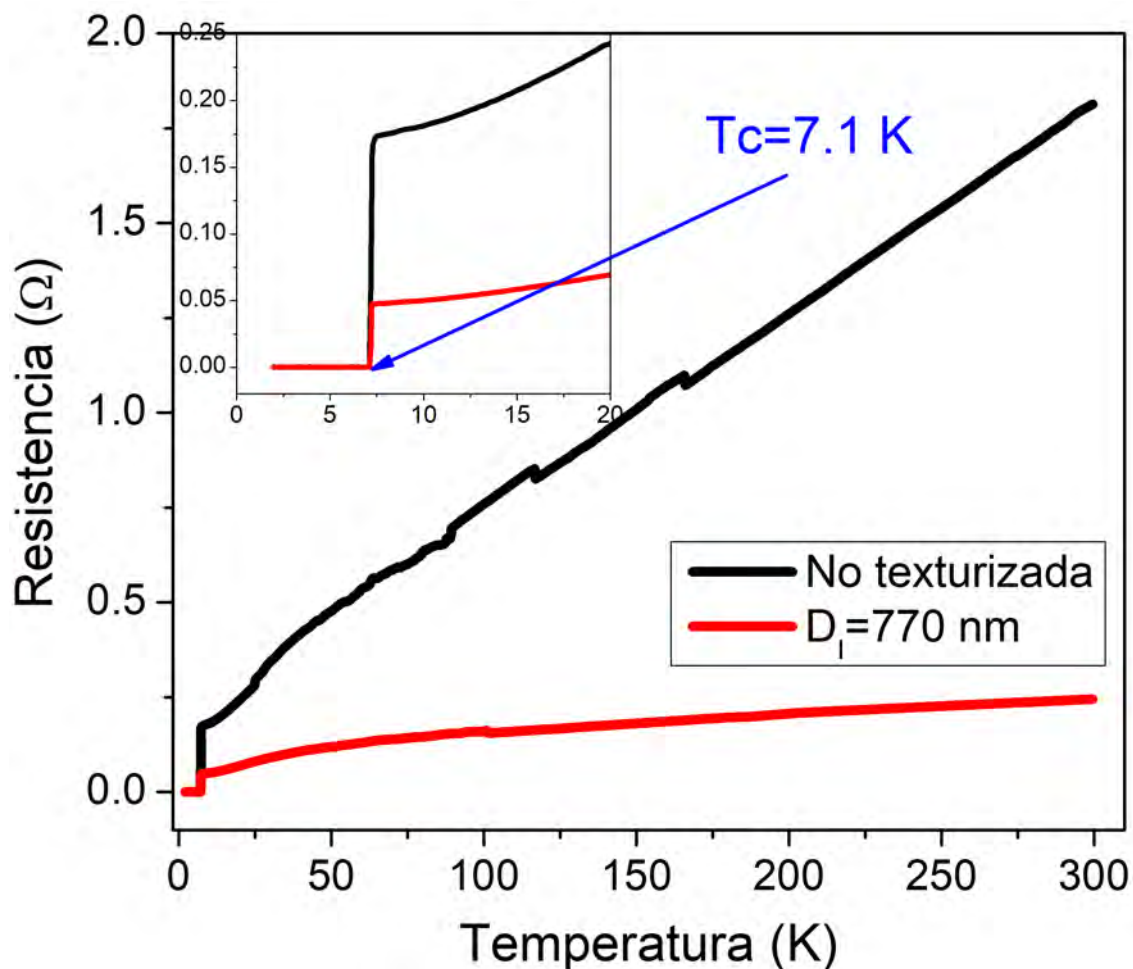


Figura 4.25: Curvas de resistencia eléctrica (R) en función de la temperatura (T), para una película no texturizada y una metapelícula de Pb. Estas mediciones se llevaron a cabo en un sistema que permite bajar la temperatura hasta $\sim 2K$.

Como se aprecia en la Figura 4.25, la R de la metapelícula es menor en comparación con la película no texturizada (lo cual sucede con los otros materiales utilizados en esta investigación), pero se observa que la T_c no cambia en ninguna de las dos muestras, por lo cual la morfología de la metapelícula no afecta esta propiedad del material.

4.3. Discusión general

Como se presentó en la sección *Análisis y discusión de resultados*, la morfología hexagonal de las metapelículas nos permite excitar RPS en determinadas longitudes de onda en el intervalo UV-Vis-IR de los materiales utilizados en la investigación: Bi, Ag, Pb, Al y Nb (para los últimos dos consultar Apéndice B). En la Figura 4.26, se muestra una gráfica con las curvas analíticas calculadas y los puntos experimentales obtenidos para nanodomos y nanoconcavidades.

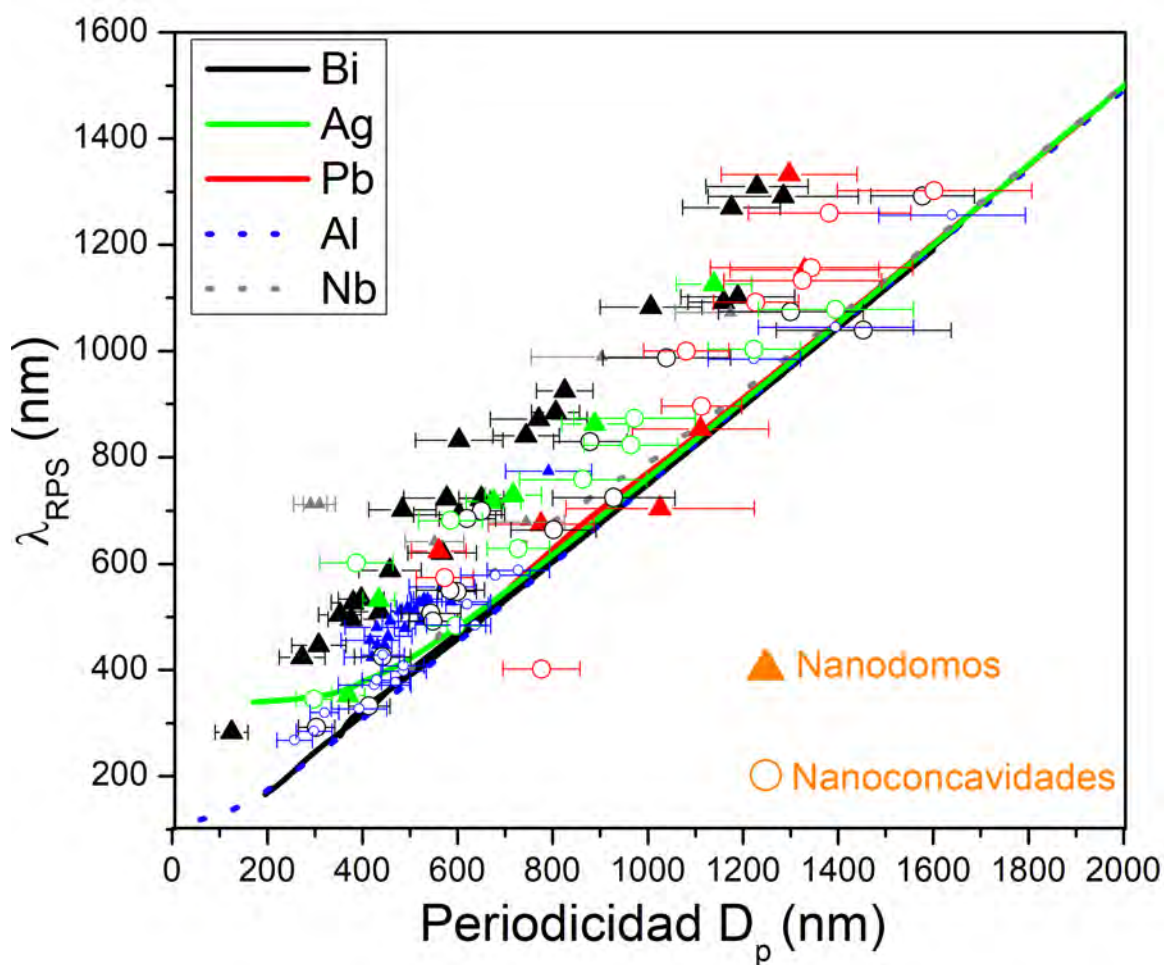


Figura 4.26: Curvas analíticas y puntos experimentales de Nds (triángulos rellenos) y Ncs (círculos huecos), para Bi (negro), Ag (verde), Pb (rojo), Al (azul) y Nb (gris). El color del símbolo corresponde con el de la línea continua (punteada para Al y Nb) que es la curva analítica asociada a cada elemento.

Como se aprecia en la Figura 4.26, en general los puntos experimentales quedan recorridos hacia mayores longitudes de onda en comparación con las curvas analíticas, como se mencionó previamente, esto se atribuye a las dispersiones producidas por las irregularidades en la superficie [129], al grosor finito de la película [130] y a su granularidad. Además, en las Ncs se pueden producir resonancias plasmónicas localizadas (RPL) [100], esto último explica el por qué en los espectros de reflectancia, el mínimo asociado a las resonancias plasmónicas es más definido en las Ncs que en los Nds.

Por otro lado, si bien la Ag y Al son conocidos como materiales plasmónicos eficientes; el primero es un material costoso y debido a su TI en 318 nm [67] no nos permite excitar RPS cerca de este valor, además que la respuesta plasmónica depende de la tasa de depósito; en cuanto al Al si bien es más barato que la Ag, su TI en 826 nm [66] nos limita la respuesta plasmónica. En cuanto al Pb, si bien en el intervalo Vis-IR no cuenta con transiciones interbanda, si las tiene en el UV (entre los 200 y 300 nm [88]), además que no es considerado como un material plasmónico para aplicaciones debido a su toxicidad. En cuanto al Bi, de entre los materiales estudiados es de los más accesibles económicamente, su respuesta plasmónica no depende de la tasa de depósito, al no tener TI en el intervalo UV-Vis-IR y mostrar que se pueden tener RPS en dicho intervalo con películas continuas eléctricamente (lo cual no había sido posible hasta la fecha, si no solo en nanopartículas), lo posiciona como un candidato plasmónico no tóxico y biocompatible.

Cabe mencionar que a diferencia de Ag, Al, Pb y Nb (en los cuales su respuesta plasmónica es debida a electrones libres), en el Bi su respuesta plasmónica se da por una TI en el lejano IR, lo cual hace que la parte imaginaria de la función dieléctrica sea negativa, dando así las condiciones para poder excitar RPS con la morfología de las metapelículas. Esto abre las puertas a la investigación de nuevos materiales plasmónicos, no necesariamente metálicos, los cuales podrían reducir costos o mejorar la eficiencia de los dispositivos optoelectrónicos.

En cuanto a las propiedades de transporte eléctrico, podemos observar que en todos los casos la morfología de las metapelículas reduce la resistencia eléctrica, en comparación con una película no texturizada, esto podemos atribuirlo a que como se muestra en la Figura 3.7, las películas depositadas sobre el sustrato de nanodomos tiene una morfología diferente a la depositada en vidrio (película no texturizada), dicha morfología puede tener influencia en la dispersión de los electrones de conducción modificando las propiedades de transporte eléctrico, haciendo que se tenga una menor resistencia eléctrica cuando es depositada en nanodomos (comparada cuando se deposita en vidrio).

En cuanto al Bi a diferencia de la Ag o Pb, el tener una película delgada continua eléctricamente no depende de la tasa de depósito. Por otro lado, notamos que al iluminar las metapelículas con la longitud de onda a la cual se encontraba su RPS, no producía algún cambio notable en las propiedades de transporte eléctrico (particularmente en su resistencia eléctrica), atribuimos esto a la temperatura, ya que en los reportes donde encuentran la evidencia de interacción del plasmón con los electrones de conducción (plasmarón), lo hacen a temperaturas por debajo de los 20 K [70, 75] (lo cual es menor a nuestro intervalo de trabajo). Además, otro factor puede ser la potencia de iluminación, la cual fue baja para evitar el deterioro de la muestra al utilizar potencias altas [136].

Por otro lado, en las mediciones $R(d)$ in situ para el Bi, por medio de los ajustes de los modelos teóricos, se obtuvieron los valores de resistividad eléctrica, la constante b y el dc (con ellos fue posible determinar un valor del traslape de bandas) los cuales muestran consistencia al compararlos con los reportados en la literatura, pero con la diferencia que nuestra medición (en comparación con las reportadas) es llevada a cabo in situ, registrando el valor de resistencia en función del grosor conforme se va depositando el material, de esta manera consideramos adecuados nuestros métodos experimentales para la obtención de datos y nuestro ajuste por medio de modelos teóricos.

En cuanto a nuestras curvas $R(d)$ (Figura 4.15 a)) no se observaron las oscilaciones en la resistividad eléctrica (para grosores d mayores y múltiplos de d_c) debidas al ECC [123]. Atribuimos esto, a que dichas oscilaciones (que se dan en múltiplos de d_c), solo se presentan a temperaturas por debajo de los 78 K (fuera de nuestro intervalo de trabajo), como se presentó en la Figura 2.16).

Capítulo 5

Conclusiones

- Mediante el proceso de anodización electroquímica de placas de Al, es posible obtener y manipular las dimensiones de un substrato nanoestructurado con geometría hexagonal periódica. Además, al depositar películas delgadas de 60 nm de grosor es posible obtener las denominadas metapelículas (con continuidad eléctrica) de Bi, Ag y Pb.
- Por medio de mediciones de reflectancia en el intervalo UV-Vis-IR, en las metapelículas de Ag y Pb se observaron mínimos en determinadas longitudes de onda que asociamos a RPS (por electrones libres), donde un modelo teórico se ajusta de manera razonable a los resultados obtenidos.
- Por medio de la texturización de las metapelículas de Bi, se excitaron RPS en el intervalo UV-Vis-IR (vistas como mínimos en los espectros de reflectancia), recordando que la respuesta plasmónica de este material en este intervalo no se da por electrones libres, si no por una TI en el IR lejano que da las condiciones necesarias de la función dieléctrica para tener esta respuesta plasmónica, lo cual solo había sido reportado en nanopartículas. De igual manera el modelo teórico se ajusta de manera razonable a los resultados experimentales obtenidos.

- La temperatura del substrato y tasa de depósito, son factores importantes en la morfología de las películas, ya que de ello depende que se tengan películas continuas eléctricamente (como en el caso del Pb), direcciones cristalográficas preferenciales (como en el caso del Bi) y respuestas plasmónicas diferentes (como en el caso de la Ag).
- A través de mediciones de $R(T)$ de las metapelículas, bajo condiciones de obscuridad y de iluminación, en particular iluminando con longitudes de onda a la cual se encuentra su RPS, no se observó algún efecto directo con las mediciones de resistencia eléctrica al excitar los plasmones. Lo anterior lo atribuimos a que, para que exista la interacción de los plasmones con los electrones de conducción (plasmarrón) y ésto provoque cambios en las propiedades eléctricas del material, debemos trabajar a temperaturas por debajo de los 20 K.
- En el caso del Bi, por medio de las mediciones $R(d)$ in situ y ajustes de modelos teóricos, se encontró que el grosor crítico (para películas depositadas sobre vidrio) al cual ocurre la transición SM-SC se encuentra al rededor de los 25 nm. Además, nuestros resultados muestran consistencia y son comprables con los valores reportados en la literatura.
- Para Bi depositado sobre substrato de C_{60} se encontró que, a diferencia del vidrio, en los grosores donde comienza a detectarse continuidad eléctrica (~ 9 a 12 nm), los valores de R aumentan dos órdenes de magnitud, lo cual se atribuye a una interdifusión de átomos de Bi en las moléculas de C_{60} .

Apéndice A

Anodización electroquímica y substratos nanoestructurados

El proceso de anodización consiste en llevar a cabo de manera controlada la oxidación electroquímica de un metal, en nuestro caso, aluminio, dicha oxidación se realiza en una celda electroquímica utilizando como electrolitos mezclas de ácidos como: sulfúrico, oxálico, fosfórico y cítrico [151]. En la Figura A.1 se presenta un esquema del proceso.

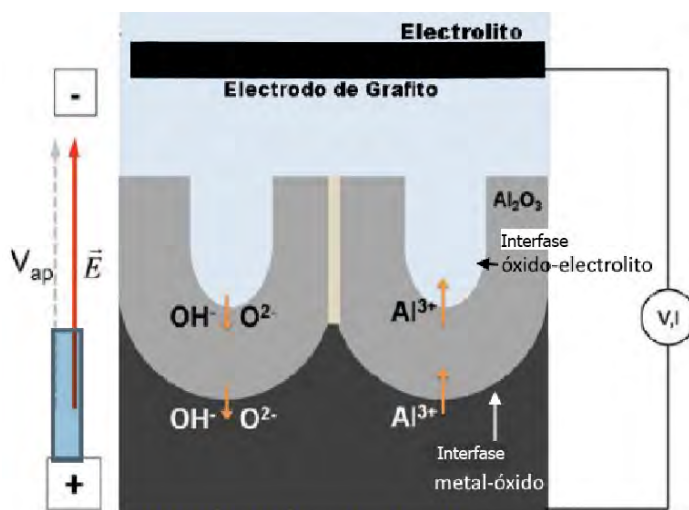


Figura A.1: Representación de la formación de alúmina anódica porosa (AAP). Se observa la nucleación del poro, su crecimiento, la capa de óxido de Al, las interfaces oxido-electrolito, oxido-metal y la dirección del campo eléctrico (\vec{E}) aplicado mediante la diferencia de potencial. Adaptada de [152].

Al aplicar la diferencia de potencial entre los electrodos se genera una corriente en la superficie del Al, la cual encuentra poca resistencia y va disminuyendo debido a la formación de una capa de óxido de Al. Aquí comienza el crecimiento de los poros mediante dos procesos locales simultáneos y competitivos: uno de ellos es el crecimiento del óxido de Al, asistido por el \mathbf{E} en la base de los poros y el otro, es la disolución del óxido en la interfase que se encuentra en contacto con el electrolito [152], ver Figura A.1. La distribución del campo eléctrico sobre la superficie de la placa de aluminio es uniforme a nivel macroscópico, pero no lo es a nivel microscópico debido a las fronteras de grano, huecos, dislocaciones, impurezas e imperfecciones del material [153].

Durante el proceso de anodizado electroquímico, podemos obtener información del crecimiento de la alúmina anódica porosa (AAP) en una curva corriente vs tiempo, en la cual podemos observar tres etapas (ver recuadro de la Figura A.2):

1. La caída de la corriente se debe a la formación de una capa compacta de AAP en la superficie del Al, lo que hace que aumente la resistencia.
2. Se observa un aumento de corriente, que se debe a una reacción denominada disolución asistida por campo (FAD por sus siglas en inglés), la cual reduce la resistencia de la capa de óxido [154].
3. La corriente constante, se debe a que la AAP alcanza el equilibrio de crecimiento y disolución, de esta manera la resistencia ya no cambia [155]-[157].

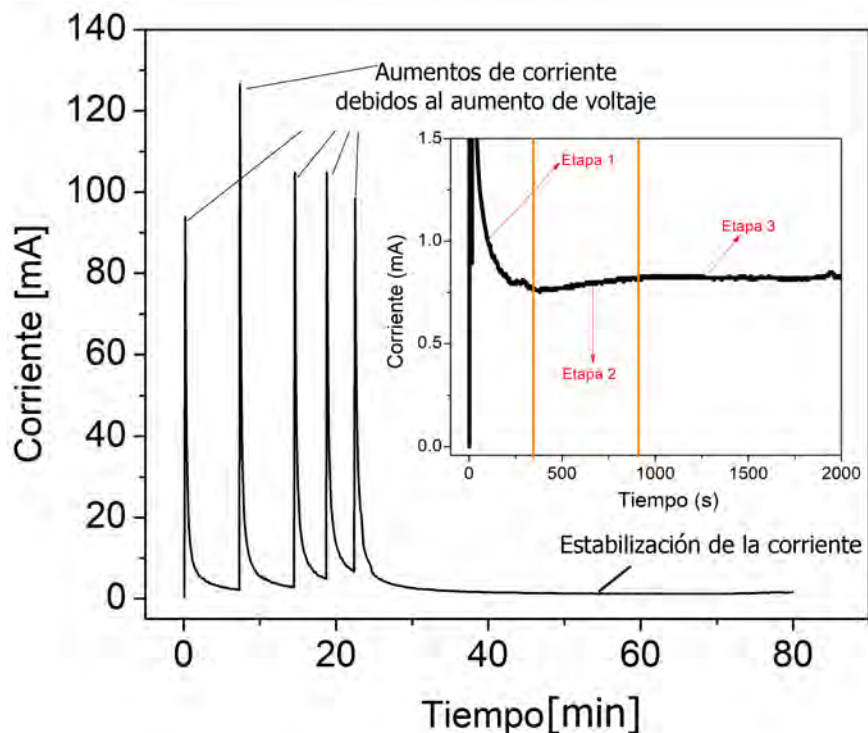


Figura A.2: Curva de corriente en función del tiempo, es apreciable que cada que se aumenta el voltaje aplicado, la corriente aumenta y comienza a disminuir hasta estabilizarse. En el recuadro se muestran los tres procesos de crecimiento de la AAP, de una de nuestras muestras.

Tras el proceso de anodizado, en ambas caras de la placa de Al se forma la alúmina anódica porosa, como se ilustra en la Figura A.3. Experimentalmente el tamaño de los poros, de la celda y de la capa barrera de óxido de Al son directamente proporcionales al voltaje aplicado durante el proceso de anodizado. Sin embargo, otro factor que influye en los parámetros geométricos es el electrolito utilizado [158]-[160].

La placa de Al anodizada, es sometida a diferentes procesos químicos (que se detallan en la sección de *Desarrollo Experimental*), con la finalidad de obtener los substratos nanoestructurados. Como se aprecia en la Figura A.4 se obtienen dos tipos de nanoestructuras con geometría periódica hexagonal: una denominada nanodomos (Nds) que es AAP (un aislante) y otra, denominada nanoconcavidades (Ncs) que es Al (un conductor).

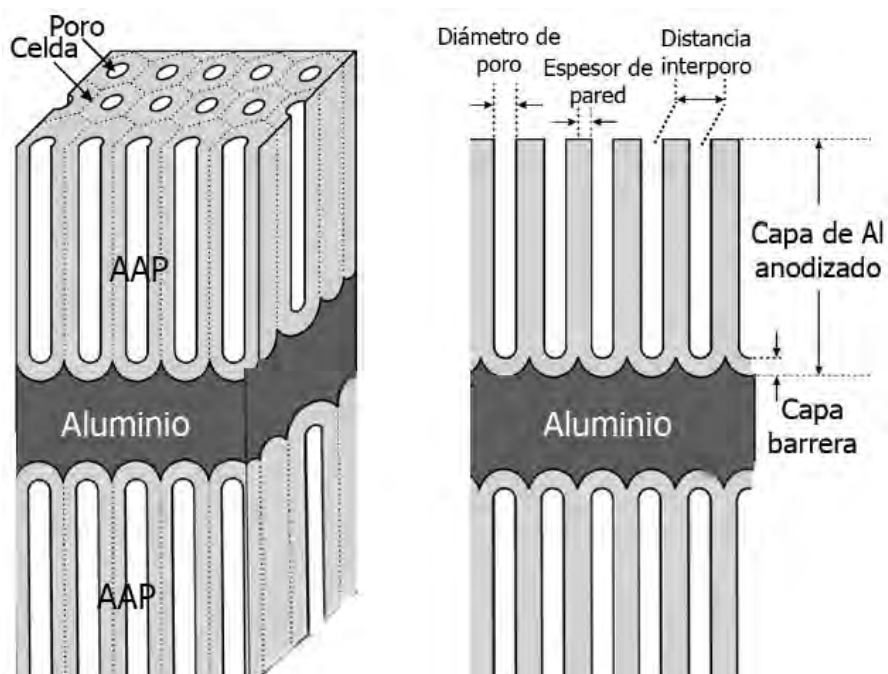


Figura A.3: Diagramas esquemáticos de la sección transversal de una placa de Al anodizada, indicando sus parámetros geométricos. Adaptada de [161].

Las placas de Al deben pasar por un proceso de recocido y una limpieza química de la superficie antes del anodizado electroquímico. Como apreciamos en la Figura A.5, el proceso de recocido, que permite tanto el aumento del tamaño de grano, como liberar esfuerzos mecánicos del material y hacer que se tenga una orientación cristalina preferencial (ver Figura A.6), nos da como resultado un arreglo hexagonal ordenado (Figura A.5 a)). Por otro lado, sin el recocido se tendrán algunos centros de nucleación (debido a posibles fronteras de grano) que nos dará un arreglo menos ordenado (Figura A.5 b)); mientras que la limpieza química de la superficie evita que se formen las irregularidades mostradas en la Figura A.5 c).

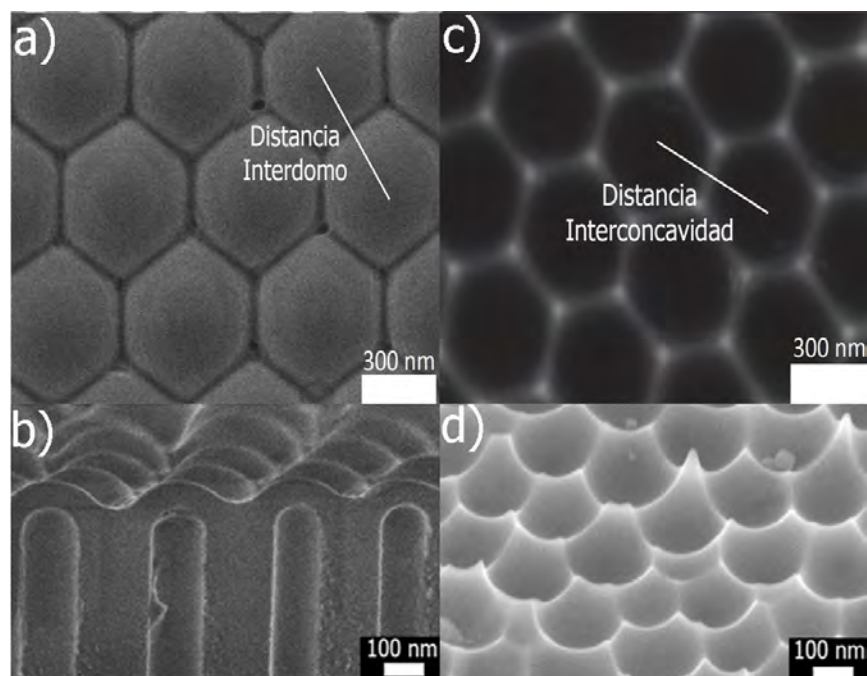


Figura A.4: Imágenes SEM de substratos periódicos con geometría hexagonal de Nanodomos (Nds) a) vista superficial y b) vista transversal. Nanoconcavidades (Ncs) c) vista superficial y d) vista transversal. En ellos se muestra lo que se denomina distancia interdomo y distancia interconcauidad, respectivamente.

Como se puede ver en la Figura A.6, se obtuvieron los espectros de RX de las placas de Al de ambas purzas antes y después del recocido. En la de alta pureza (AP) es apreciable que después del recocido desaparece la orientación (220), mientras que en la de baja pureza (BP) se mantiene, pero en ambos casos nos da una orientación preferencial en el plano (200).

Debido a que, para los objetivos principales de esta investigación, se emplean las nanoestructuras periódicas, se utilizó el Al-AP para la síntesis de los substratos con Nds o Ncs. En la Figura A.7 a), se presentan los puntos experimentales de las distancias interdomo e interconcauidad en función del voltaje aplicado durante el proceso de anodización. Mientras que en la Figura A.7 b), se muestra la profundidad de las concavidades (h) en función de la distancia interconcauidad (D_c).

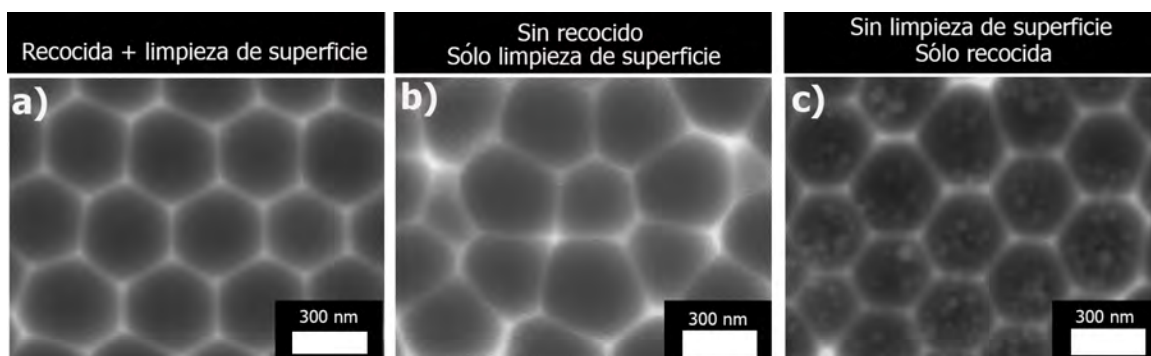


Figura A.5: Nanodomos obtenidos de placa de Al-AP, donde a) Se llevaron a cabo todos los procesos de recocido y limpieza antes del anodizado, b) No se realizó el proceso de recocido y c) No se realizó el proceso de limpieza química.

Para los puntos experimentales de la Figura A.7 a) podemos ver una dependencia lineal, por lo cual ajustamos una línea recta para los domos (línea azul) y otra para las concavidades (línea roja) y como se puede ver por sus ecuaciones asociadas, las pendientes son muy similares, esto es porque en teoría los Nds son el negativo de las Ncs, por lo cual sus parámetros geométricos deben ser muy similares, que es lo que observamos experimentalmente. Por otro lado, la Figura A.7 b) nos muestra que a mayor distancia interdomo la profundidad de la concavidad es mayor (dando una relación lineal) y dado que los domos son el negativo de las concavidades, se tendría que a mayor distancia interdomo la altura del domo será mayor.

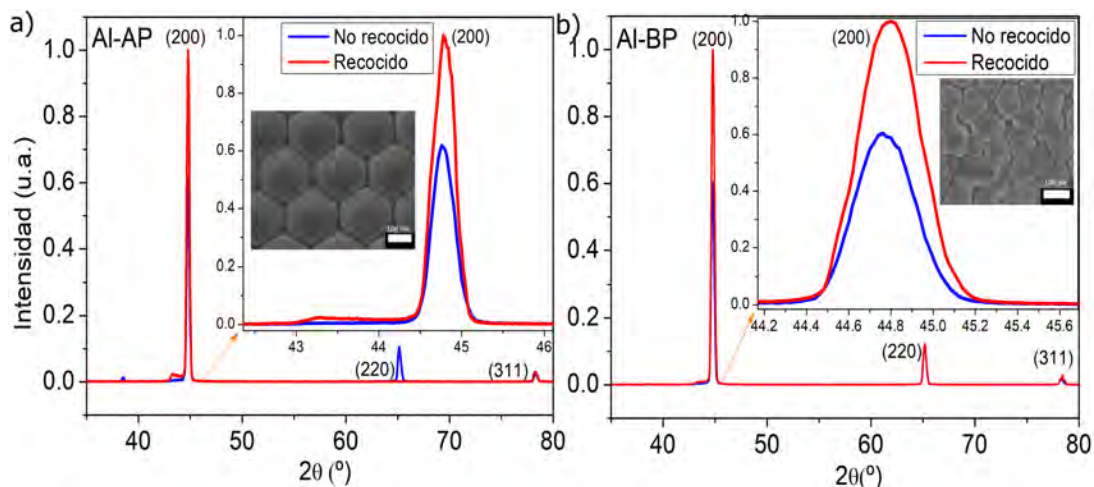


Figura A.6: Espectros de RX, antes y después del recocido de placas de Al a) Sigma-Aldrich (AP) y b) LUMEN (BP 94.98 %), con impurezas de 1.88 % Si y 3.14 % Fe.. En ambas se observa una orientación preferencial en el plano (200) después del recocido, en los recuadros se presenta una imagen SEM de la morfología de Nds obtenida en cada caso.

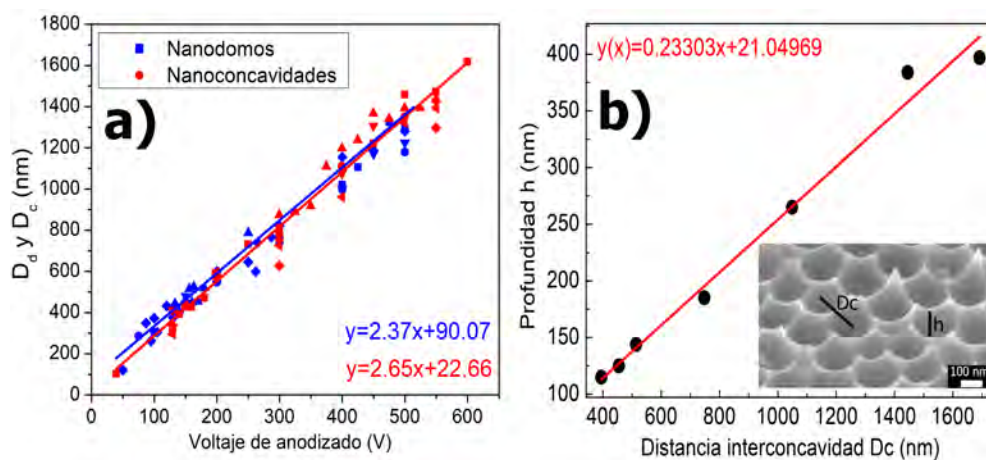


Figura A.7: a) Puntos experimentales de distancias interdomo (D_d) e interconcavidad (D_c) en función del voltaje aplicado durante el proceso de anodización. Para cada caso se ajustó una recta a los valores medidos. b) Profundidad de la concavidad (h) en función de la distancia interconcavidad (D_c), estos parámetros se muestran en la imagen SEM insertada. Para ambos casos se utilizó Al-AP.

Apéndice B

Aluminio y Niobio

En esta sección se muestran algunas mediciones de reflectancia y eléctricas de películas no texturizadas y metapelículas de Al y Nb, siendo estos materiales plasmónicos excelentes y regulares respectivamente, los cuales no fueron estudiados a detalle pero que son utilizados como comparación para el Bi, que es el material de principal interés en esta investigación.

B.0.1. Aluminio

Entre los materiales plasmónicos más utilizados, el Al (considerado material plasmónico excelente) tiene la particularidad que forma una capa de óxido nativa en su superficie ($\sim 3 - 4$ nm) [162], que lo protege del ambiente y entornos corrosivos, en nuestro grupo de investigación hemos podido ajustar las RPS de nanoestructuras de Al en determinadas longitudes de onda (en el intervalo UV-Vis-IR) [136]-[93]. Además, debido a su baja resistividad eléctrica es utilizado para el desarrollo de dispositivos microelectrónicos [164].

Para este material, se utilizó Al (Sigma-Aldrich 99.999 %) depositado por medio del sistema de evaporación por crisol, a una tasa de $\sim 30\text{\AA}/s$, en la Figura B.1 se presentan imágenes SEM de la muestras.

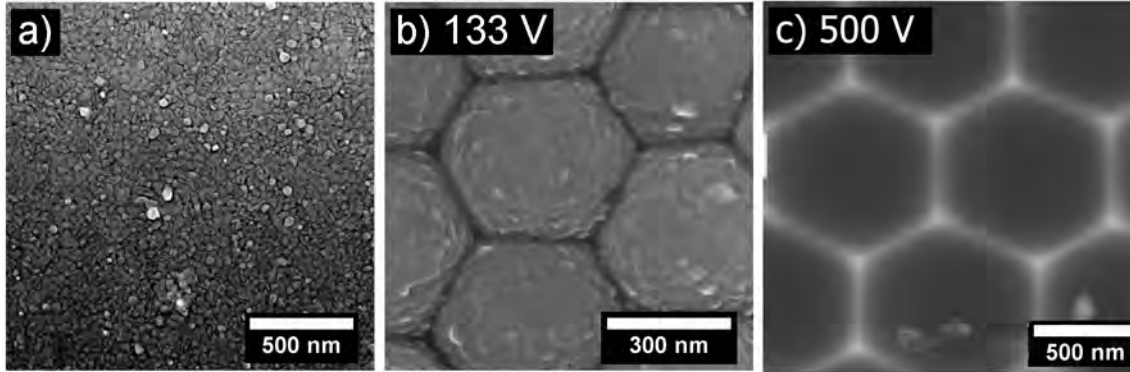


Figura B.1: Imágenes SEM de una película de 60 nm de Al depositada sobre a) Vidrio, b) Substratos de Nds y c) Substratos de Ncs, donde se muestra el voltaje utilizado durante el proceso de anodización.

Como se aprecia en la Figura B.1 a) y b), las muestras presentan cierta granularidad, la cual se ha observado en los materiales antes mencionados Bi, Ag y Pb y se atribuye la inhomogeneidad inicial del sustrato [165], en el caso de las concavidades (Figura B.1 c)) debido a que ya son de aluminio, no se les deposita material en ellas y en este caso se observa una superficie lisa. Posteriormente se prosiguió a hacer los espectros de reflectancia, mostrados a continuación.

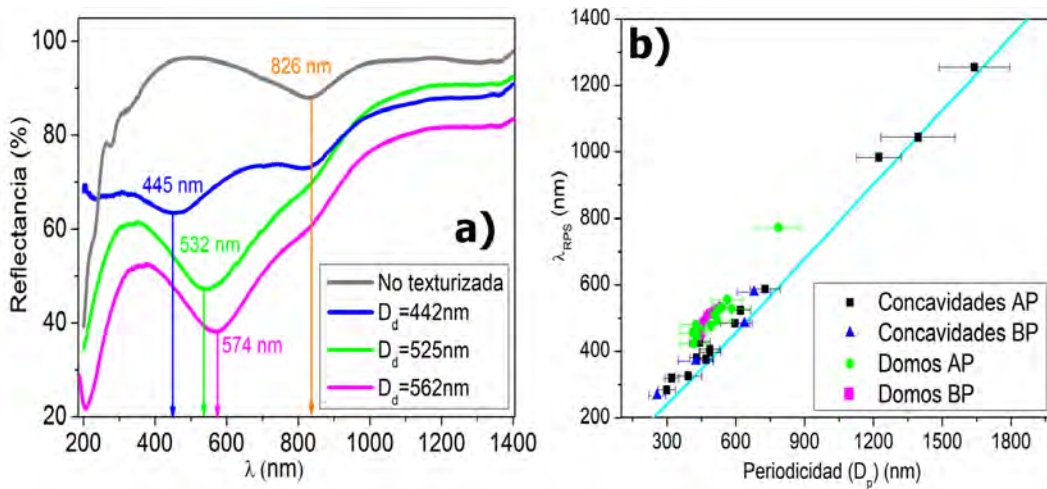


Figura B.2: a) Curvas de reflectancia de metapelículas de Al (sobre sustratos de nanodomos), se anexa la curva (gris) de una película no texturizada para su comparación. b) Datos experimentales de películas de Al depositadas sobre sustratos Nds y Ncs sintetizados con Al de alta pureza (AP) 99.999 % y un Al con pureza menor (BP) 94.98 % (Datos obtenidos en nuestro grupo de investigación [136, 163, 126]) y la curva analítica, calculada a partir de los datos reportados en [89].

En la Figura B.2 a) se presentan las curvas de reflectancia de Al evaporado sobre substratos de Nds, como se aprecia al igual que en el caso de Bi, Ag y Pb los mínimos asociados a RPS se recorren a mayores longitudes de onda cuando mayor es la distancia interdomo (también se muestra el mínimo en 826 nm debido a la TI [66]). Por otro lado, en nuestro grupo de investigación se trabajó con las Ncs y usando aluminio de menor pureza (BP) para obtener los nanodomos y nanoconcavidades (ver Apéndice A), para mayor detalle de esto se puede consultar: [136, 163, 126], en general cuando se usa el aluminio de BP no se obtiene una morfología periódica hexagonal y los mínimos asociados a las RPS son menos definidos. En la Figura B.2 b) se muestran los puntos experimentales obtenidos para los Nds y las Ncs usando ambas purezas de aluminio y como se puede apreciar el modelo teórico se ajusta razonablemente bien a los valores experimentales.

En cuanto a las mediciones $R(T)$ de la película no texturizada y metapelículas de Al, en obscuridad y bajo iluminación de fuentes láser se muestran en la Figura B.3.

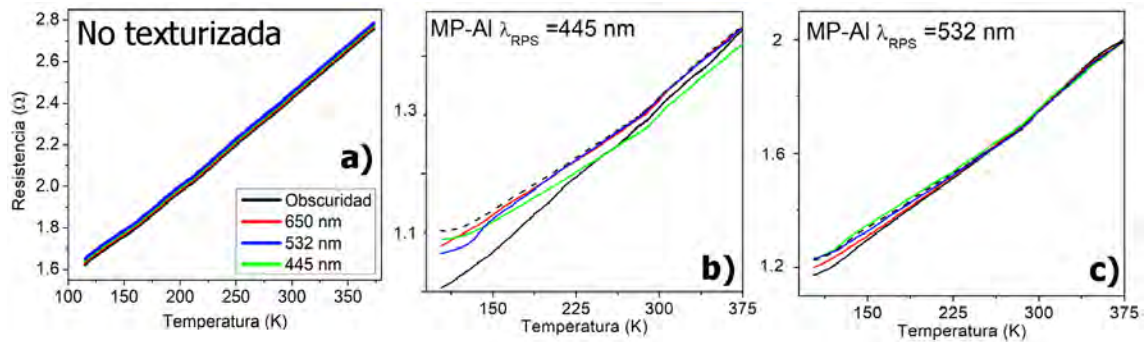


Figura B.3: Curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para una película de Al depositada sobre a) un substrato de vidrio b) y c) Nds, formando así las metapelículas con RPS en 445 nm y 532 nm respectivamente. Se presentan las curvas en obscuridad (continuas negras) y bajo la iluminación de las fuentes láser, además en las metapelículas se hizo una segunda medición en obscuridad (curva punteada) después de iluminar con las fuentes láser.

Como se aprecia en la Figura B.3 a), se tiene un comportamiento lineal de la respuesta de la resistencia eléctrica en función de la temperatura, esto es un comportamiento típico en los metales cercano a la temperatura de Debye (428 K para el Al) [43]. Además, bajo iluminación las curvas siguen la misma tendencia, sin cambios notables en R.

Por otro lado, para las metapelículas de Al, observamos que a temperaturas alrededor de 225 K, el comportamiento de la resistencia comienza a curvarse (a diferencia de la película no texturizada) y cuando se ilumina con la longitud de onda a la cual se encuentra su RPS, la resistencia es mayor en comparación cuando se utilizan otras longitudes de onda, esto podría deberse a la excitación de plasmones superficiales y su decaimiento de manera no radiativa, transfiriendo su energía a la red (fonones), provocando un aumento local en la temperatura [5] y en consecuencia un aumento en la resistencia eléctrica. Esto se estudió más a fondo en trabajos previos [136, 126], donde debido a este fenómeno se registraron aumentos de temperatura localizados superiores a 100 °C y un degradamiento de la metapelícula [136]. Cuando se llevó a cabo la segunda medición en obscuridad (que fue después de utilizar las fuentes láser) se observa que ésta es diferente a la primera medición, este cambio se atribuye al efecto de degradamiento antes mencionado.

B.0.2. Niobio

Además de los materiales que se investigaron principalmente en el desarrollo del proyecto, el niobio (Nb) llamó nuestra atención debido a algunas de sus propiedades plasmónicas y eléctricas, por ejemplo: es un metal dúctil utilizado en aleaciones superconductoras, debido a que es el superconductor elemental con la temperatura crítica más alta a presión atmosférica (9.3 K) [116]. Además, recientemente se está explorando para el desarrollo de nanoantenas plasmónicas sintonizables en el infrarrojo (aunque es considerado un material plasmónico regular), así como dispositivos plasmónicos refractarios debido a su resistencia a altas temperaturas [166]. También, se ha estudiado que películas delgadas de Nb, entre capas de Si, tienen una menor

pérdida de PPS que la que se tiene en metales nobles como Au y Ag, con la ventaja de que en medios acuosos no se degradan, lo cual podría permitir el desarrollo de biosensores [167].

Para explorar sus propiedades plasmónicas, sintetizamos MP de Nb, pero al ser su punto de fusión 2741 K no podemos depositarlo con nuestros sistemas de evaporación térmica, para ello, recurrimos a la técnica de magnetrón sputtering. En éste primeramente se calculó la tasa de depósito, para la cual se hicieron muestras a diferentes tiempos sobre substratos de vidrio. Posteriormente, con ayuda de un perfilómetro óptico, se midió el grosor de las muestras, obteniendo una tasa de depósito de $\sim 10\text{Å}/s$. En la Figura B.4 se muestran imágenes SEM de películas de Nb (Plasmaterials 99.95 %) depositadas sobre vidrio y sobre Nds.

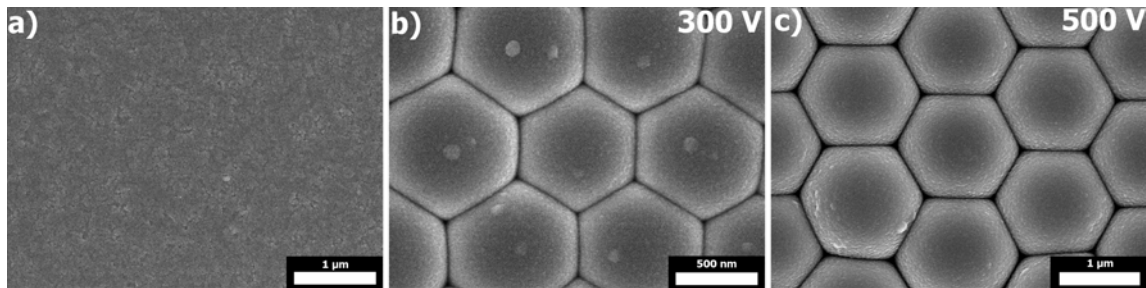


Figura B.4: Imágenes SEM de películas de Nb, depositadas sobre substratos de a) Vidrio b) y c) Nds con diferentes distancias interdomo (se muestra el voltaje utilizado durante el proceso de anodización).

Como podemos apreciar en la Figura B.4, la película de Nb no es tan granular a comparación de los materiales antes utilizados, lo cual atribuimos a que el Nb fue depositado con la técnica del magnetrón, mientras que el Bi, Ag, Pb y Al con evaporación térmica. Posteriormente, se obtuvieron sus espectros de reflectancia (ver Figura B.5 a)), donde observamos nuevamente los mínimos asociados a RPS en las metapelículas y con ayuda de la Ecuación 2.55 y datos experimentales de la función dieléctrica del Nb [168] se calculó la curva analítica (ver Figura B.5 b)).

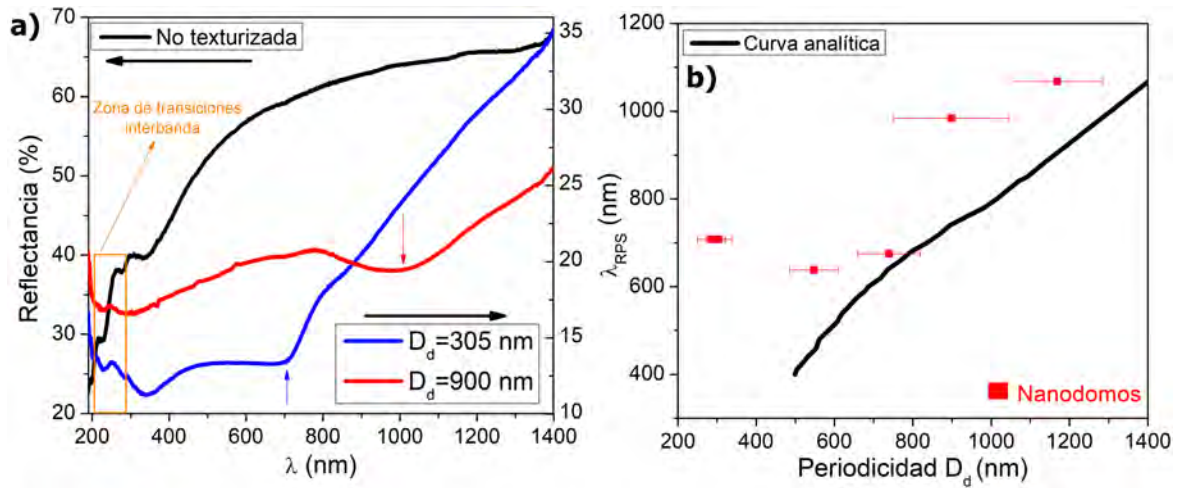


Figura B.5: a) Curvas de reflectancia de películas depositadas sobre Nds con diferentes D_d y una película no texturizada para su comparación, en todas se aprecian sus TI (como mínimos en los espectros) en 258 nm y 270 nm [169]. b) Datos experimentales de MP de Nb y la curva analítica obtenida a partir de la función dieléctrica del Nb [168].

Al igual que para Bi, Ag, Pb y Al podemos ver en la Figura B.5 a), la existencia de un mínimo en función de las D_d (asociado a las RPS) en las curvas de reflectancia para las MP. De manera análoga, se sigue la tendencia que los puntos experimentales se encuentran por encima de la curva analítica (ver Figura B.5 b)), lo que ha sido atribuido al grosor finito y defectos superficiales en la película.

En el caso de este material, solamente se logró medir una película no texturizada, los resultados se presentan en la Figura B.6.

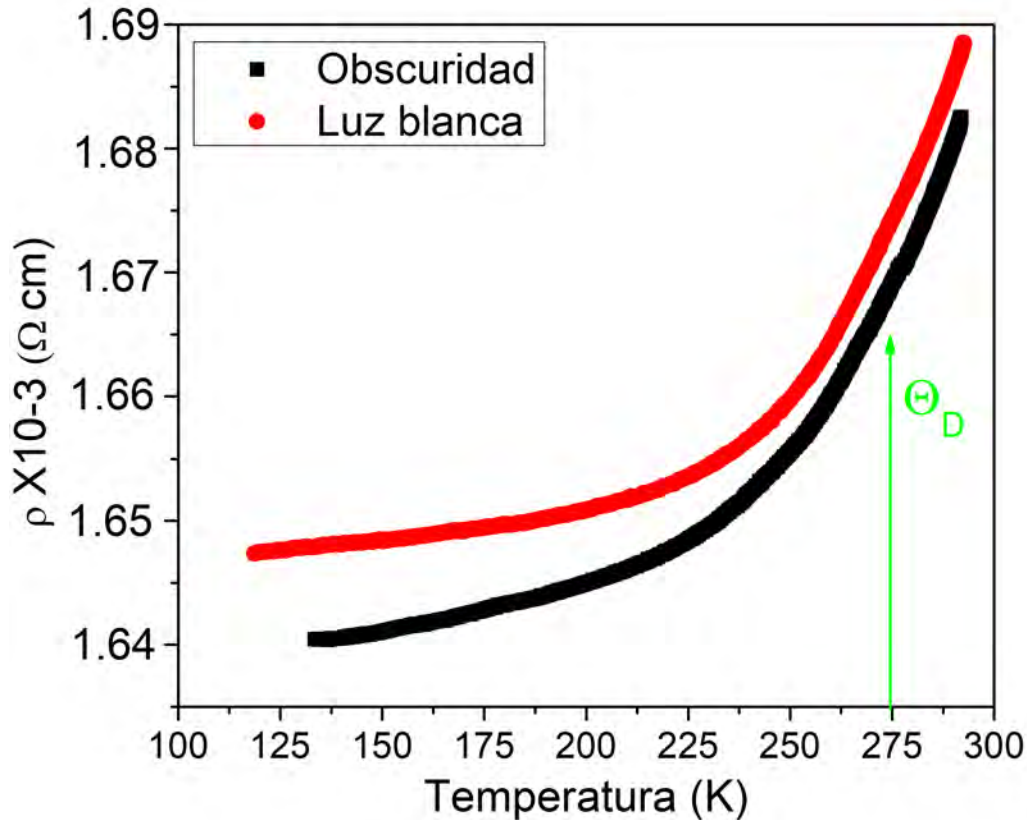


Figura B.6: Curvas experimentales de resistividad (ρ) en función de la temperatura (T). Se marca la posición de la temperatura de Debye Θ_D

En la Figura B.6 se observa que bajo iluminación se tiene un comportamiento muy similar al que se tiene en obscuridad, solo un pequeño aumento en la resistividad atribuido a un calentamiento local. Cerca de la T de Debye (275 K [116]), se tiene un comportamiento lineal, lo cual es típico en los metales, pero alrededor de 225 K se tiene una curvatura, esto puede ser atribuido al material policristalino o a la temperatura del sustrato a la que fue depositado (T ambiente), ya que como se observó en Bi, Ag y Pb la temperatura del sustrato influye en la granularidad de la película y ésta a su vez en sus propiedades de transporte eléctrico. Cabe mencionar que el Nb es un material que ha sido considerado como un candidato a superconductor fotónico y para el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos [170], por lo que es interesante continuar con su estudio.

Apéndice C

Bismuto

En esta sección se muestran resultados adicionales del bismuto:

Para observar si la tasa de depósito influye en la cristalinidad de la película de Bi, se obtuvieron los espectros de RX de películas depositadas sobre vidrio usando dos tasas de depósito. Además, se varió la temperatura de depósito del sustrato, los resultados se presentan en la Figura C.1.

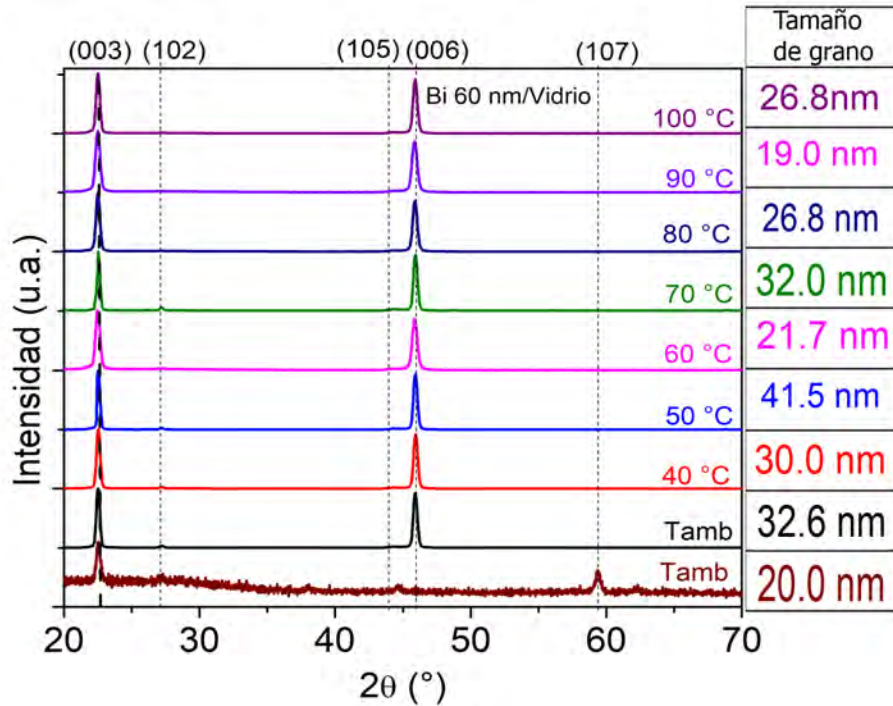


Figura C.1: Difractograma de RX de películas de 60 nm de Bi sobre substratos de vidrio depositadas a dos diferentes tasas $\sim 20\text{\AA}/s$ (hasta abajo) y $\sim 0.2\text{\AA}/s$ (las demás) y a diferentes temperaturas. Se observa que con la tasa de depósito de $\sim 0.2\text{\AA}/s$ se tiene una orientación cristalográfica preferencial en la dirección [003]. En la tabla de la derecha se muestra el tamaño de grano calculado con la ecuación de Scherrer.

Como se muestra en la Figura C.1, con la tasa de depósito de $\sim 0.2\text{\AA}/s$ se tiene una orientación cristalina preferencial en la dirección [003] tomando como base la celda hexagonal, ya que en la celda ortorrómbica es la dirección [111]. Por otro lado, la temperatura del substrato durante el depósito no presenta cambios notables en los patrones de RX. También se llevó a cabo el cálculo del tamaño de grano por medio de la ecuación de Scherrer (mostrado en la Figura C.1) y como se puede notar, todos se encuentran en el mismo orden de magnitud, es decir, no se aprecia un cambio drástico con la temperatura del substrato.

Por otro lado, en la Figura C.2, se muestran los espectros de reflectancia de las metapelículas de Bi, usando dos purzas distintas del material (99.999% y 99.9%), se aprecia que a mayor voltaje utilizado durante el proceso de anodización electroquímica (lo cual implica una mayor distancia interdomo o interconcauidad), los mínimos asociados a RPS se recorren a mayores longitudes de onda.

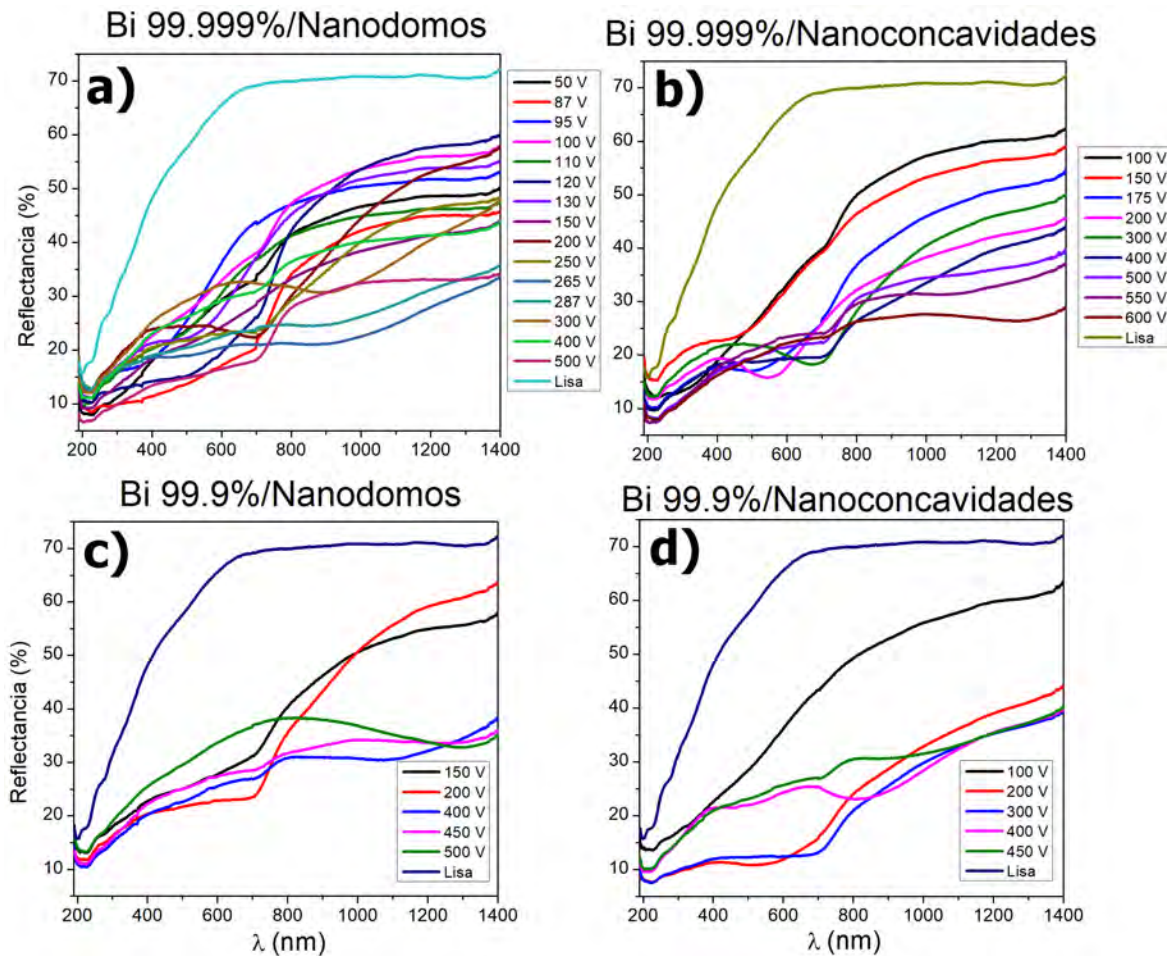


Figura C.2: Curvas de reflectancia de películas de 60 nm de grosor, depositadas sobre substratos de nanodomos y nanoconcavidades usando bismuto de a), b) 99.999% de pureza y c), d) 99.9% de pureza. En todos los casos se coloca como referencia la curva de una película lisa (depositada sobre vidrio), donde se aprecia que los mínimos asociados a RPS solo aparecen en metapelículas y se recorren a mayores longitudes de onda mientras mayor fue el voltaje utilizado en el proceso de anodización del substrato.

En la Figura C.3, se presentan las curvas $R(d)$ (en el intervalo de ~ 9 a 30 nm) de Bi depositado sobre vidrio a diferentes temperaturas del substrato, la curva roja es el ajuste del modelo teórico de la Ecuación: $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}}$, donde se tiene un comportamiento de tipo SC debido al ECC. El ajuste de este modelo a los datos experimentales se llevó a cabo partiendo del primer punto donde se detectó continuidad eléctrica y se fue ajustando cada medio nanómetro hasta que se separó de los datos experimentales, lo cual indica que en ese grosor (y en el intervalo previo) en la película se tiene un comportamiento de tipo SC, de esta manera se estimó el dc_{inf} .

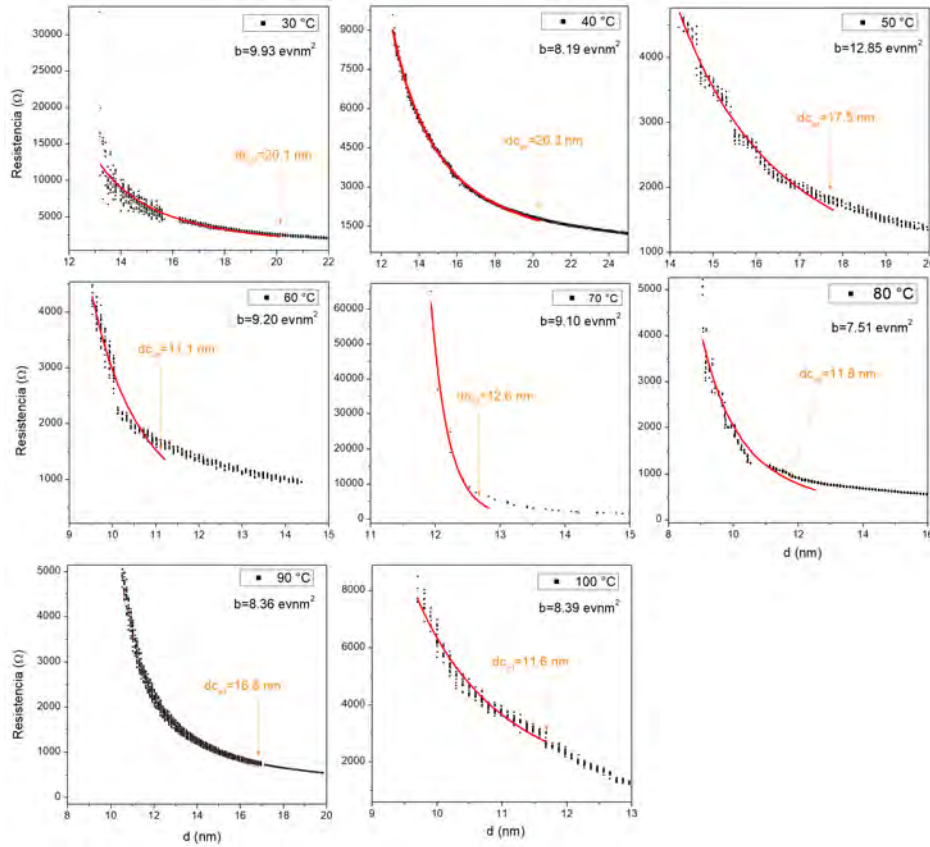


Figura C.3: Curvas $R(d)$ para los grosores donde comienza a detectarse continuidad eléctrica en películas de Bi depositas sobre vidrio, la curva roja es el ajuste del modelo teórico de la ecuación $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}}$ y con naranja se muestra el valor de dc_{inf} y el valor de b calculada en cada caso. Se dejaron libres los parámetros s , α , ρ_0 y b , observando que el término relevante para ajustar nuestros datos experimentales es el exponencial.

Con los valores obtenidos para b , s , ρ_0 y α del ajuste de la Figura C.3, se extrapoló dicho modelo teórico para el estado SC (curva azul de la Figura C.4) y el modelo teórico para la resistencia en bulto, en este caso un comportamiento SM (curva roja de la Figura C.4) y se observó donde se cruzan dichos ajustes, obteniendo así el grosor crítico en el cual ocurre la transición SM-SC.

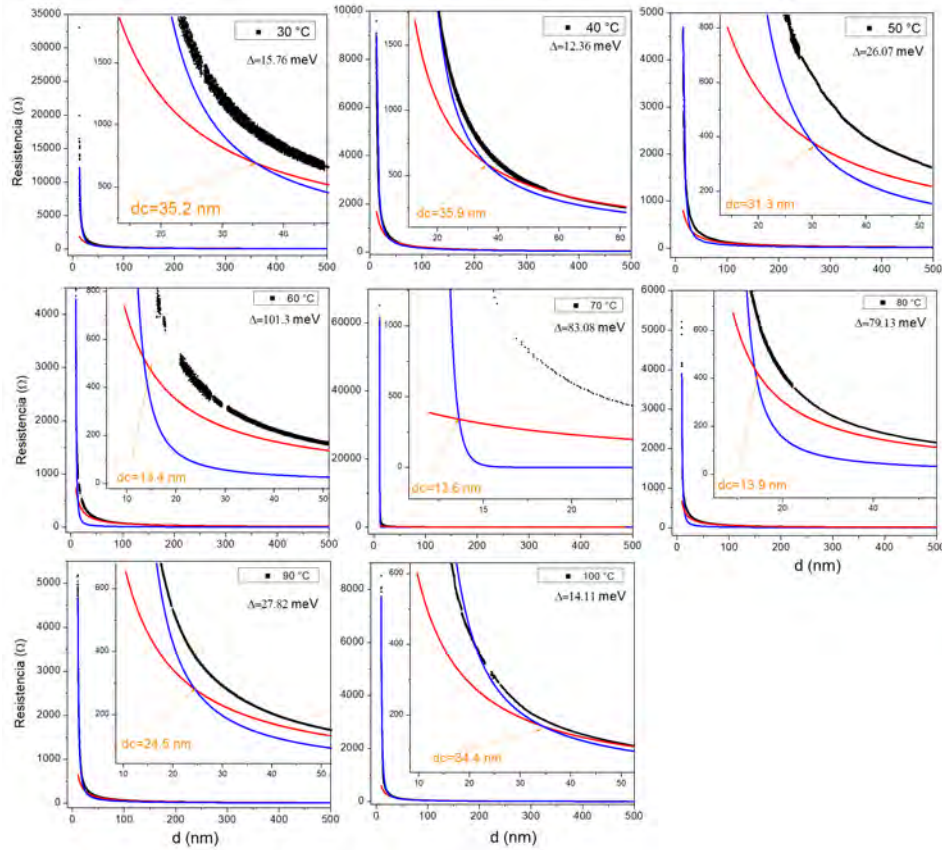


Figura C.4: Curvas $R(d)$ de películas de Bi depositadas sobre vidrio, la curva azul es el ajuste del modelo teórico de la ecuación $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}}$ y la curva roja el de la ecuación $R = c/d$. Se muestra el valor del cruce de las curvas (d_c) y el valor de Δ calculado en cada caso.

Los valores obtenidos de los modelos teóricos se muestran en la siguiente tabla, donde en la última columna se presenta el d_c (algebraico) el cual fue calculado por medio de la ecuación: $d_c(\text{algebraico}) = \sqrt{\frac{b}{kT \ln(\alpha c)}}$. Se observa que el valor de d_c (algebraico) sin considerar la contribución metálica superficial de la película, es muy similar al d_c (geométrico) considerando la contribución metálica superficial de la película, por lo cual se puede concluir que en nuestros grosores y temperaturas de

trabajo, éste término superficial puede considerarse despreciable.

T [°C]	dc_{inf} [nm]	b $eVnm^2$	dc (geométrico) [nm]	dc (algebraico) [nm]
30	20.1	9.93	35.22	35.49
40	20.3	8.19	36.98	36.39
50	17.5	12.85	31.30	31.39
60	11.1	9.20	13.40	13.47
70	12.6	9.10	13.60	14.80
80	11.8	7.63	13.90	13.88
90	16.8	8.36	24.50	24.51
100	11.6	8.39	34.40	34.48
Promedio	17.30 ± 3.49	9.20 ± 1.63	25.18 ± 10.20	25.55 ± 10.20

Tabla C.1: Valores de la constante b, dc_{inf} y dc (geométrico) obtenidos de los ajustes del modelo teórico de la Ecuación 4.1, como se muestra en la Figura C.3. Por otro lado, el dc (algebraico) se obtiene de igualar las expresiones de los modelos teóricos en el estado SC y SM: $dc(algebraico) = \sqrt{\frac{b}{kT \ln(\alpha c)}}$.

Para confirmar que el modelo ideal de Sandomiskii es el que describe de manera adecuada nuestros datos experimentales, se realizó el ajuste con la ecuación $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^p}}}$, ya que se ha reportado que la brecha de energía puede tener una dependencia proporcional a $1/d^p$, con $p = 0.56$ [142]. En la Figura C.6, la curva azul es cuando $p=0.56$ (la cual vemos se separa rápidamente de los datos experimentales), mientras que la curva verde es cuando p se deja libre, dando el mejor ajuste con $p=2.18$, por lo que el mejor modelo para describir nuestros datos experimentales es el modelo ideal de Sandomiskii (curva roja) con $p=2$.

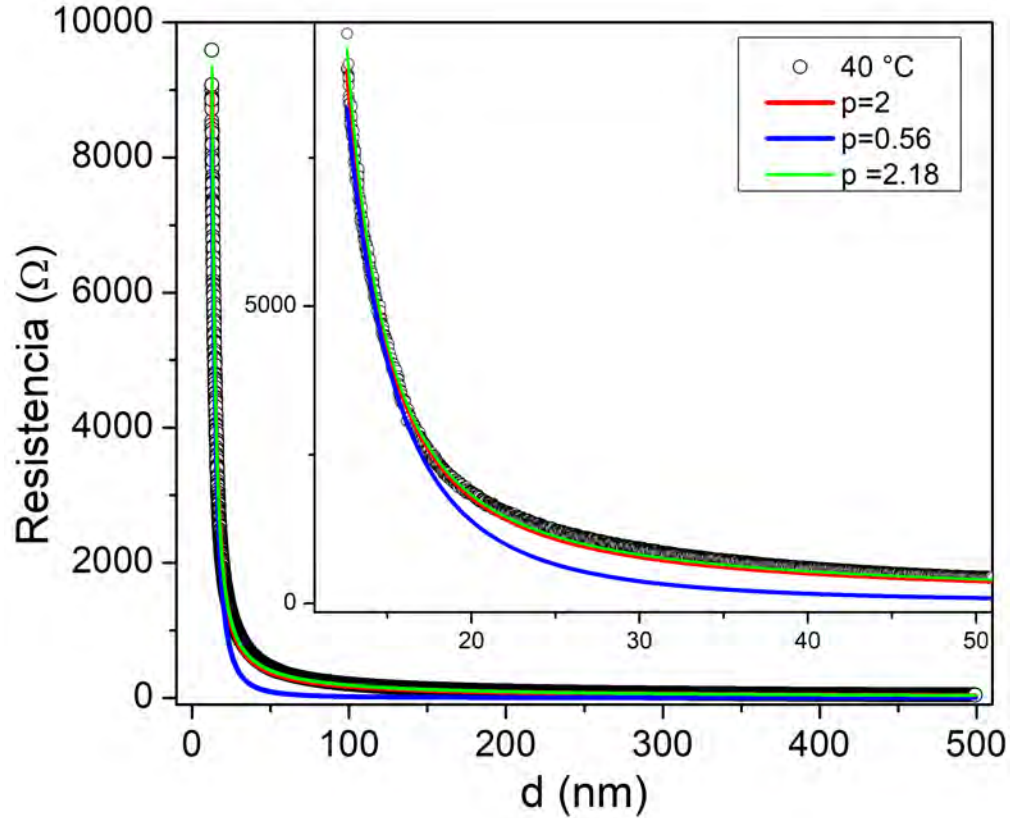


Figura C.5: Puntos negros, curva experimental $R(d)$, se muestran los ajustes del modelo $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^p}}}$ con $p=0.56$ (curva azul) [142], dejando p libre, dando el mejor ajuste cuando $p=2.18$ (curva verde) y con $p=2$ (curva roja), modelo ideal de Sandomiskii.

Por otro lado, se depositaron películas de Bi sobre vidrio (con el sustrato a 100 °C) y sin exponer la muestra al ambiente se llevo a cabo la medición $R(T)$, los resultados se presentan en la Figura C.6, donde puede apreciarse un comportamiento de tipo SC para cualquier grosor, esto puede atribuirse a que debido a la configuración del sistema experimental (ver Figura 3.12), los electrodos de medición se encuentran en el interior de la película, donde existen las dispersiones de los portadores de carga en los límites de grano [171]. En base a estos resultados, tomamos la temperatura de 40 °C (313 K) y obtuvimos los valores de R en cada grosor, con esto se obtiene la curva $R(d)$ mostrada en la Figura 4.16, a estos datos se les realizó el ajuste $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}}$, con los parámetros obtenidos del ajuste de las mediciones $R(d)$ a la misma temperatura.

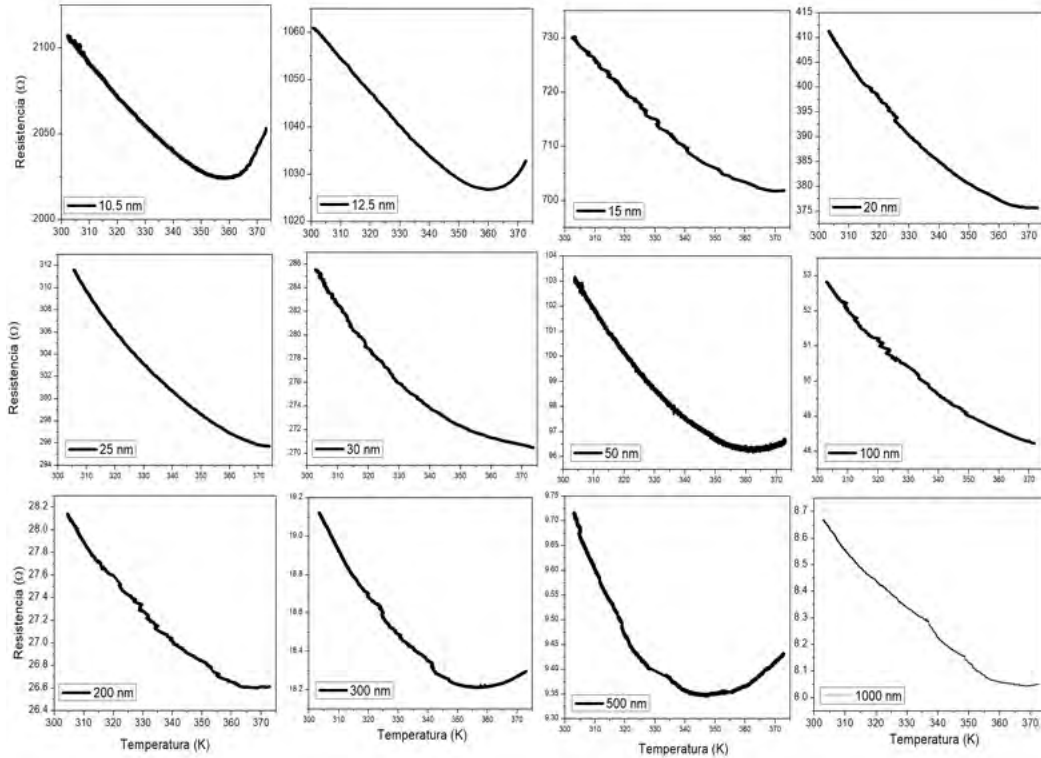


Figura C.6: Curvas $R(T)$ para diferentes grosores de películas de Bi depositas sobre vidrio, depositadas a $\sim 20\text{\AA}/s$ y midiendo de T ambiente a $\sim 100K$.

Como se aprecia en la Figura C.6 b), el modelo teórico usando los parámetros de las mediciones $R(d)$ in situ a la temperatura de 313 K se ajusta razonablemente bien a los datos obtenidos por medio de las mediciones $R(T)$. Lo anterior muestra que a pesar de que los valores experimentales se obtuvieron por mediciones diferentes, nuestros datos muestran una consistencia.

Por otro lado, a partir de la Ecuación: $b = \frac{h^2}{16M}$, podemos despejar la masa reducida (M), de la cual obtenemos $M = 1.90 \times 10^{-32}$ kg, de esta manera, comparando con las masas reducidas reportadas, se aproxima al valor de $M = 4.55 \times 10^{-32}$ kg, lo cual corresponde al eje binario $C1$ (ver Figura 2.11 c)), dando así que se tienen valores de masas efectivas de $m_n = 0.198m_e$ y $m_p = 0.067m_e$ para electrones y huecos respectivamente [75].

En cuanto a las mediciones $R(d)$ de películas de Bi depositadas sobre C_{60} se llevó a cabo el ajuste del modelo $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}}$, pero como se muestra en la Figura C.7 a), el modelo se separa inmediatamente de los datos experimentales, esto se atribuye a que como se mencionó previamente debido a la interdifusión del Bi en C_{60} se tiene un compuesto y no una película delgada de Bi. Por otro lado, el modelo de películas delgadas metálicas $R = \frac{a}{d} + \frac{b}{d^2}$, tampoco se ajusta a los datos experimentales obtenidos, esto debido a que el Bi es un semimetal y el C_{60} un dieléctrico.

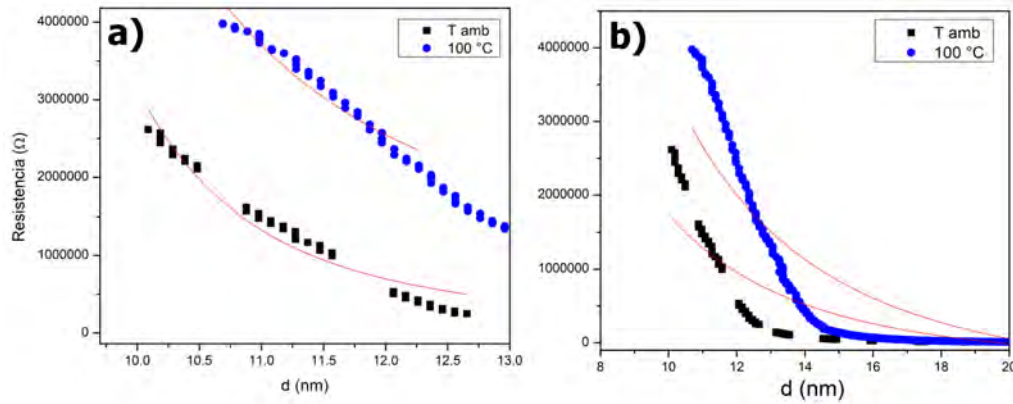


Figura C.7: Curvas $R(d)$ para los grosores donde comienza a detectarse continuidad eléctrica en películas de Bi depositadas sobre C_{60} , las curvas rojas representan los ajustes de los modelos teóricos a) donde existe una brecha semiconductor en el Bi: $R = \frac{1}{\frac{1}{\rho_0 + sT} + \alpha d \cdot e^{-\frac{b}{2kTd^2}}}$ [32] y b) películas delgadas metálicas $R = \frac{a}{d} + \frac{b}{d^2}$ [135].

Finalmente, otra manera en la que se intentó determinar el d_c en el cual ocurre la transición SM-SC debida al ECC, fue sintetizando películas de Bi (en el sistema de evaporación por crisol) depositadas sobre vidrio (variando su grosor entre 15 y 200 nm) y se llevaron a cabo mediciones $R(T)$ variando la temperatura de ambiente a $\sim 100\text{K}$, como se puede apreciar en la Figura C.8, en todas se tiene un comportamiento de tipo SC, es decir, la resistividad aumenta conforme disminuye T , este comportamiento puede atribuirse a la oxidación de la película al exponerla al ambiente para montarla en el sistema de medición eléctrica. Por lo cual se concluyó que estas mediciones no son aptas para tratar de ver éste tipo de fenómenos.

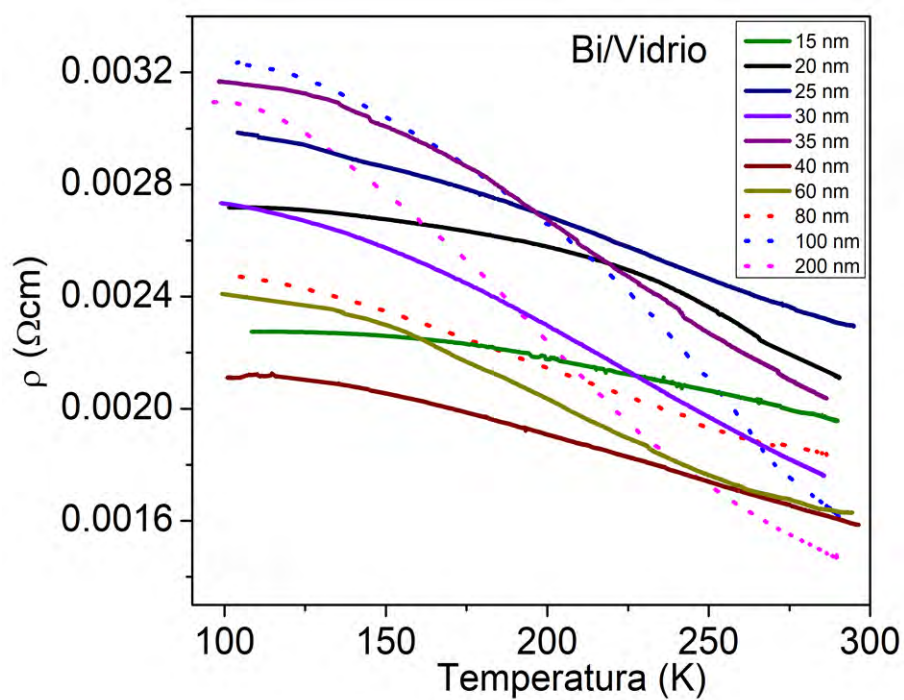


Figura C.8: Curvas $R(T)$ para diferentes grosores de películas de Bi depositadas sobre vidrio, depositadas a $\sim 20\text{\AA}/s$ y midiendo de T ambiente a $\sim 100K$.

Bibliografía

- [1] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nanotechnology*, **424**:824–830, 2003.
- [2] E. Ozbay. Plasmonics: merging photonics and electronics at nanoscale dimensions. *Science*, **331**:189–193, 2006.
- [3] M. L. Brongersma and V. M. Shalaev. The case for plasmonics. *Science*, **328**:440–441, 2010.
- [4] H. A. Atwater and A. Polman. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nature Materials*, **9**:205–213, 2010.
- [5] M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander. Plasmon-induced hot carrier science and technology. *Nature Nanotechnology*, **10**:25–34, 2015.
- [6] I. Masanobu. *Plasmonics Resonators Fundamentals, Advances, and Applications*. Pan Stanford Publishing, 2016.
- [7] K. G. Shevchenko, V. R. Cherkasov, A. A. Tregubov, P. I. Nikitin, and M. P. Nikitin. Surface plasmon resonance as a tool for investigation of noncovalent nanoparticle interactions in heterogeneous self-assembly disassembly systems. *Biosens Bioelectron*, **88**:1–6, 2017.
- [8] B. S. Renee, R. F. Anne-Isabelle, H. E. Ringe, and R. P. Van Duyne. Sers: Materials, applications, and the future. *materialstoday*, **15**:16–25, 2012.
- [9] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Hamburg, edit. Springer-Verlag, 1986.

- [10] Stefan A. Maier. *Plasmonics: Fundamentals and applications*. Centre for Photonics and Photonic Materials Department of Physics, University of Bath, UK, edit. Springer, 2007.
- [11] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O. M. Maragó, and M. A. Iatì. Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**:1–48, 2017.
- [12] M. Lequeux, D. Mele, P. I. Venugopa, R. Gillibert, S. Boujday, W. Knoll, J. Dostalek, and M. Lamy de la Chapelle. Plasmonic properties of gold nanostructures on gold film. *Plasmonics*, **15**:1653–1660, 2020.
- [13] M. F. Rocca, M. Hildebrandt, and T. M. Henzler. Plasmon confinement in ultrathin continuous Ag films. *Physical Review Letters*, **83**:2238–2241, 1999.
- [14] Z. M. El-Fattah, V. Mkhitarian, J. Brede, L. Fernandez, C. Li, Q. Guo, A. Ghosh, A. E. Rodríguez, D. Naveh, F. Xia, J. E. Ortega, and F. J. García de Abajo. Plasmonics in atomically thin crystalline silver films. *ACS Nano*, **13**:7771–7779, 2019.
- [15] D. Gérard and S. K. Gray. Aluminium plasmonics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **48**:184001, 2014.
- [16] M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas. Aluminum for plasmonics. *ACS Nano*, **8**:834–840, 2014.
- [17] G. V. Naik, J. Liu, A. V. Kildishev, and A. Boltasseva. Demonstration of PbAl : ZnO as a plasmonic component for near-infrared metamaterials. *PNAS*, **109**:8834–8838, 2012.
- [18] Y. Wang, J. Yu, Y. F. Mao, J. Chen, S. Wang, H. Z. Chen, Y. Zhang, S. Y. Wang, X. Chen, T. Li, L. Zhou, R. M. Ma, S. Zhu, W. Cai, and J. Zhu. Stable, high-performance sodium-based plasmonic devices in the near infrared. *Nature*, **581**:401–405, 2020.

- [19] G. V. Naik, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva. Alternative plasmonic materials: Beyond gold and silver. *Advanced Materials*, **25**:3264–3294, 2013.
- [20] S. Timur and Ü. Anik. α -glucosidase based bismuth film electrode for inhibitor detection. *Analytica Chimica Acta*, **598**:143–146, 2007.
- [21] G.-J. Lee, C. K. Kim, M. K. Lee, and C. K. Rhee. Effect of phase stability degradation of bismuth on sensor characteristics of nano-bismuth fixed electrode. *Talanta*, **83**:682–685, 2010.
- [22] O. Rohr. Bismuth - the new ecologically green metal for modern lubricating engineering. *Industrial Lubrication and Tribology*, **54**:153–164, 2002.
- [23] M. G. Blaber, M. D. Arnold, and M. J. Ford. A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**:143201, 2010.
- [24] C. Genet and T. W. Ebbesen. Light in tiny holes. *Nature*, **445**:39–46, 2007.
- [25] E. T. Papaioannou, V. Kapaklis, E. Melander, B. Hjörvarsson, S. D. Pappas, P. Patoka, M. Giersig, P. Fumagalli, A. Garcia-Martin, and G. Ctistis. Surface plasmons and magneto-optic activity in hexagonal ni anti-dot arrays. *Optics Express*, **19**:23867–23877, 2011.
- [26] V. B. Sandomirskii. Quantum size effect in a semimetal film. *Soviet Physics JETP*, **25**:101–106, 1967.
- [27] N. Y.-X. Wang, D. T. L. Wang, H. Z. Yang, and Y. Qi. Investigation of growth characteristics and semimetal-semiconductor transition of polycrystalline bismuth thin films. *IUCrJ*, **7**:49–57, 2020.
- [28] Y. A. Bychkov. The quantum theory of the electrical conductivity of metals in strong magnetic fields. *Soviet Physics JETP*, **39**:689–702, 1960.

- [29] C. A. Hoffman, J. R. Meyer, F. J. Bartoli, A. Di Venere, X. J. Yi, C. L. Hou, H. C. Wang, J. B. Ketterson, and G. K. Wong. Semimetal-to-semiconductor transition in bismuth thin films. *Physical Review B*, **48**:11431, 1993.
- [30] E. I. Rogacheva, S. G. Lyubchenko, and M. S. Dresselhaus. Semimetal–semiconductor transition in thin Bi films. *Thin Solid Films*, **516**:3411–3415, 2008.
- [31] S. Lee, J. Ham, K. Jeon, J.-S. Noh, and W. Lee. Direct observation of the semimetal to semiconductor transition of individual single crystal bismuth nanowires grown by on film formation of nanowires. *Nanotechnology*, **21**:405701, 2010.
- [32] S. Xiao, D. Wei, and X. Jin. Bi(111) thin film with insulating interior but metallic surfaces. *Physica Review Letters*, **109**:166805, 2012.
- [33] F. Gity, L. Ansari, M. Lanius, P. Schüffelgen, G. Mussler, D. Grützmacher, and J. C. Greer. Reinventing solid state electronics: Harnessing quantum confinement in bismuth thin films. *Applied Physics Letters*, **110**:093111, 2017.
- [34] E. V. Demidov, V. M. Grabov, V. A. Komarov, A. N. Krushelnitchii, A. V. Suslov, and M. V. Suslov. Specific features of the quantum-size effect in transport phenomena in bismuth-thin films on mica substrates. *Semiconductors*, **53**:727–731, 2019.
- [35] M. Shi, H. Yang, Z. Zhao, G. Rena, and X. Meng. Bismuth-based semiconductors applied in photocatalytic reduction processes: fundamentals, advances and future perspectives. *Chemical Communications*, **59**:4274–4287, 2023.
- [36] F. Reis, G. Li, L. Dudy, M. Bauernfeind, S. Glass, W. Hanke, R. Thomale, J. Schäfer, and R. Claessen. Bismuthene on a SiC substrate: A candidate for a high-temperature quantum spin Hall material. *Science*, **357**:287–290, 2017.

- [37] R. Wang, H. Li, and H. Sun. Bismuth: Environmental pollution and health effects. *Elsevier - PMC COVID-19 Collection*, **7152204**:415–423, 2019.
- [38] Y. Cui, L. Yang, X. Wu, J. Deng, and X. Zhang. Recent progress of lead-free bismuth-based perovskite materials for solar cell applications. *Journal of Materials Chemistry C*, **10**:16629–16656, 2022.
- [39] D. Bohm and D. Pines. A collective description of electron interactions: Iii coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review*, **93**:609–625, 1953.
- [40] R. Tediosi, N. P. Armitage, E. Giannini, and D. van der Marel. Charge carrier interaction with a purely electronic collective mode: Plasmarons and the infrared response of elemental bismuth. *Physical Review Letters*, **99**:016406, 2007.
- [41] Reitz-Milford. *Fundamentos de la teoría electromagnética*. UETHA, 1969.
- [42] I. Langmuir. The interaction of electron and positive ion space charges in cathode sheaths. *Physical Review*, **33**:954, 1929.
- [43] C. Kittel. *Introducción a la física del estado sólido*. Editorial Reverté S. A., 1995.
- [44] L. Tonks and I. Langmuir. Oscillations in ionized gases. *Physical Review*, **33**:195, 1929.
- [45] David J. Griffiths. *Introduction to Electrodynamics*. Departament of Physics, Reed College, edit. Prentice Hall, 1989.
- [46] A. D. Rakić, A. B. Djurišić, J. M. Elazar, and M. L. Majewski. Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices. *Applied Optics*, **37**:5271–5283, 1998.

- [47] J. Toudert, R. Serna, and M. J. Castro. Exploring the optical potential of nano-bismuth: tunable surface plasmon resonances in the near ultraviolet-to-near infrared range. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**:20530–20539, 2012.
- [48] X. Pan, A. J. Viescas, and P. D. Johnson. Resonant enhancement of inverse photoemission transitions in bulk niobium. *Physical Review B*, **40**:5, 1989.
- [49] C. J. Powell and J. B. Swann. Origin of the characteristic electron energy losses in magnesium. *Physical Review*, **116**:81, 1961.
- [50] M. Li, S. K. Cushing, and N. Wu. Plasmon-enhanced optical sensors: a review. *Analyst*, **140**:386–406, 2015.
- [51] E. Hecht. *Óptica, 5a edición*. Pearson, 2017.
- [52] E. Le Ru and P. Etchegoin. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects, 1a edición*. Elsevier Science, 2009.
- [53] A. D. Boardman. *Electromagnetic Surface Modes*. John Wiley and Sons, 1982.
- [54] J. B. Khurgin and A. Boltasseva. Reflecting upon the losses in plasmonics and metamaterials. *Materials Research Society*, **37**:768–779, 2012.
- [55] V. Sa-yakanit, M. Nithisoontorn, and W. Sritrakool. Path-integral theory of the plasmaron. *Physica Scripta*, **32**:334–340, 1985.
- [56] M. Gell-Mann and K. A. Brueckner. Correlation energy of an electron gas at high density. *Physical Review*, **106**:364–368, 1957.
- [57] P. Nozieres and D. Pines. Electron interaction in solids. general formulation. *Physical Review*, **109**:741–761, 1958.
- [58] B. I. Lundqvist. Single-particle spectrum of the degenerate electron gas. *Physik der kondensierten Materie*, **6**:193–205, 1967.

- [59] B. D. McCombe, R. J. Wagner, S. Teitler, and J. J. Quinn. Effects of electron-plasmon coupling on the magneto-optical properties of semiconductors. *Physical Review Letters*, **28**:37–41, 1972.
- [60] W. J. Ban, D. S. Wu, B. Xu, J. L. Luo, and H. Xiao. Revealing ‘plasmaron’ feature in DySb by optical spectroscopy study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **31**:1–5, 2019.
- [61] O. E. Dial, R. C. Ashoori, L. N. Pfeiffer, and K. W. West. Observations of plasmarons in a two-dimensional system: Tunneling measurements using time-domain capacitance spectroscopy. *Physical Review B*, **85**:081306, 2012.
- [62] A. L. Walter, A. Bostwick, K.-J. Jeon, F. Speck, M. Ostler, T. Seyller, L. Moroschini, Y. J. C. Marco Polini, R. Asgari, A. H. MacDonald, K. Horn, and E. Rotenberg. Effective screening and the plasmaron bands in graphene. *Physical Review B*, **84**:085410, 2011.
- [63] V.-N. Phan and H. Fehske. Coulomb interaction effects in graphene bilayers: electron–hole pairing and plasmaron formation. *New Journal of Physics*, **14**:075007, 2012.
- [64] P. B. Johnson and R. W. Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, **6**:4370, 1972.
- [65] N. W. Ashcroft and N. David Mermin. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, 1976.
- [66] H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall. Optical properties of aluminum. *Physical Review Journals Archive*, **132**:1918, 1963.
- [67] H. U. Yang, J. D Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, and M. B. Raschke. Optical dielectric function of silver. *Physical Review B*, **91**:235137, 2015.

- [68] M. R. Beversluis and A. L. Bouhelier. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B*, **68**:115433, 2003.
- [69] M. Bass, E. W. Van Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe. *Handbook of Optics Vol. 2*. McGraw-Hill, New York, 1994.
- [70] O. Prakash, A. Kumar, A. Thamizhavel, and S. Ramakrishnan. Evidence for bulk superconductivity in pure bismuth single crystals at ambient pressure. *Science*, **355**:52, 2017.
- [71] Y. Tian and J. Toudert. Nanobismuth: Fabrication, optical, and plasmonic properties-emerging applications. *Journal of Nanotechnology*, **2018**:3250932, 2018.
- [72] N. Marcano, S. Sangiao, C. Magén, L. Morellón, M. R. Ibarra, M. Plaza, L. Pérez, and J. M. De Teresa. Role of the surface states in the magnetotransport properties of ultrathin bismuth films. *Physical Review B*, **82**:125326, 2010.
- [73] Y. Liu and R. E. Allen. Electronic structure of the semimetals Bi and Sb. *Physical Review B*, **25**:1566–1576, 1995.
- [74] O. Hunderi. Optical properties of crystalline and amorphous bismuth films. *Journal of Physics F: Metal Physics*, **5**:2214, 1975.
- [75] P. Chudzinski and T. Giamarchi. Collective excitations and low-temperature transport properties of bismuth. *Physical Review B*, **84**:125105, 2011.
- [76] S. Tang and M. S. Dresselhaus. Electronic phases, band gaps, and band overlaps of bismuth antimony nanowires. *Physical Review B*, **89**:045424, 2014.
- [77] J. Toudert, R. Serna, I. Camps, J. Wojcik, P. Mascher, E. Rebollar, and T. A. Ezquerra. Unveiling the far infrared-to-ultraviolet optical properties of bismuth for applications in plasmonics and nanophotonics. *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**:3511–3521, 2017.

- [78] S. Golin. Band structure of bismuth: pseudopotential approach. *Physical Review Journals Archive*, **166**:643, 1968.
- [79] W.S. Werner, K. Glantschnig, and C. Ambrosch-Draxl. Optical constants and inelastic electron-scattering data for 17 elemental metals. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **38**:1013, 2009.
- [80] P. Lautenschlager, L. Garriga, and M. Cardona. Temperature dependence of the dielectric function and interband critical points in silicon. *Physical Review B*, **36**:4821, 1987.
- [81] S. Logothetidis, H. M. Polatoglou, Petalas, D. Fuchs, and R. L. Johnson. Investigation of the electronic transitions of cubic SiC. *Physica B*, **185**:388–393, 1993.
- [82] M. Feneberg, M. Röppischer, C. Cobet, N. Esser, J. Schörmann, T. Schupp, D. J. As, F. Hörich, J. Bläsing, A. Krost, and R. Goldhahn. Optical properties of GaN from 1 to 20 eV. *Physical Review B*, **85** : 155207, 2012.
- [83] L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona. Temperature dependence of the dielectric function of germanium. *Physical Review B*, **30**:1984, 1979.
- [84] J. Toudert and R. Serna. Ultraviolet-visible interband plasmonics with p-block elements. *Optical Materials Express*, **6**:2434–2447, 2016.
- [85] J. Toudert. Spectroscopic ellipsometry for active nano- and meta-materials. *Nanotechnology Reviews*, **3**:223–245, 2014.
- [86] S.E. Rodil, O. Garcia-Zarco, E. Camps, H. Estrada, M. Lejeune, L. Bourja, and A. Zeinert. Preferential orientation in bismuth thin films as a function of growth conditions. *Thin Solid Films*, **636**:384–391, 2017.
- [87] H. K. Leung, F. W. Kus, N. McKay, and J. P. Carbotte. Band-structure effects on transport in aluminum. *Physical Review B*, **16**:4358–4364, 1977.

- [88] J. C. Lemonnier, M. Priol, and S. Robin. Optical properties of thin lead films in the energy range 3-15.5 eV evaporated and studied in ultra-high vacuum. *Physical Review B*, **8**:5452–5455, 1973.
- [89] E. D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids, Vol 2*. Academic, New York, 1985.
- [90] A. G. Mathewson and H. P. Myers. Absolute values of the optical constants of some pure metals. *Physica Scripta*, **4**:291, 1971.
- [91] A. I. Golovashkin, I. E. Leksina, G. P. Motulevich, and A. A. Shubin. The optical properties of niobium. *Soviet Physics JETP*, **29**:1, 1969.
- [92] A.I. Golovashkin and G.P. Motulevich. Optical properties of lead in the visible and infrared spectral ranges. *Soviet Physics JETP*, **26**:881–887, 1968.
- [93] R. González-Campuzano and D. Mendoza. Excitation of plasmons in self-ordered arrays of aluminum and silver nanocones within uv–ir spectral range. *Journal of Physics: Conference Series*, **1221**:012001, 2019.
- [94] R. González-Campuzano, D. E. Martínez-Lara, and D. Mendoza. Lead plasmonics on texturized substrates: Pb metafilms. *Applied Physics Letters*, **117**:031603, 2020.
- [95] M. Veith, J. Frères, P. König, O. Schütt, V. Huch, and J. Blin. Nanoscaled Sn and Pb particles aligned in Al₂O₃ tubes obtained from molecular precursors. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **18**:3699–3710, 2005.
- [96] Y. Song, K. You, Y. Chen, J. Zhao, X. Jiang, Y. Ge, Y. Wang, J. Zheng, C. Xing, and H. Zhang. Lead monoxide: a promising two-dimensional layered material for applications in nonlinear photonics in the infrared band. *Nanoscale*, **11**:3699–3710, 2019.
- [97] S.Y. Park, R.A. Weeks, and R.A. Zuhr. Optical absorption by colloidal precipitates in bismuth implanted fused silica: annealing behavior. *Applied Physics Letters*, **69**:3175, 1996.

- [98] Y.-P. Chen, C.C. Lai, and W.-S. Tsai. Full-color based on bismuth core-shell nanoparticles in one-step fabrication,. *Optics Express*, **28**:24511–24525, 2020.
- [99] F. Dong, T. Xiong, Y. Sun, Z. Zhao, Y. Zhou, X. Feng, and Z. Wu. A semimetal bismuth element as a direct plasmonic photocatalyst. *Chemical Communications*, **50**:10386–10389, 2014.
- [100] J. M. McMahon, G. C. Schatz, and S. K. Gray. Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb and Bi. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**:5415, 2013.
- [101] D.E. Martínez-Lara, R. González-Campuzano, and D. Mendoza. Bismuth plasmonics in the visible spectrum using texturized films. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, **52**:101058, 2022.
- [102] Q. Xu, Z. Wen, X. Pan, C. Tan, J. Zhang, Q. Qiu, Y. Sun, X. Chen, N. Dai, and J. Chu. Ultra-thin midwavelength infrared absorber using bismuth based planar thin film metamaterials. *Applied Physics Express*, **15**:082005, 2022.
- [103] X. Yang and D. Wang. Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications. *ACS Applied Energy Materials*, **12**:6657–6693, 2018.
- [104] S.-S. Yi, X.-B. Zhang, B.-R. Wulan, J.-M. Yan, and Q. Jiang. Non-noble metals applied to solar water splitting. *Energy Environ Science*, **11**:3128–3156, 2018.
- [105] J. D. Yao, J. M. Shao, and G. W. Yang. Ultra-broadband and high-responsive photodetectors based on bismuth films at room temperature,. *Scientific Reports*, **5**:12320, 2015.
- [106] J. Yao, Z. Zheng, J. Shao, and G. Yang. Promoting photosensitivity of the Bi Si heterojunction photodetector by inserting a WS₂ layer,. *ACS Applied Materials Interfaces*, **7**:26701–26708, 2015.
- [107] M. J. de Castro, F. Cabello, J. Toudert, R. Serna, and E. Haro-Poniatowski. Potential of bismuth nanoparticles embedded in a glass matrix for spectral-selective thermo-optical devices. *Applied Physics Letters*, **105**:113102, 2014.

- [108] A. Cuadrado, J. Toudert, and R. Serna. Polaritonic-to-plasmonic transition in optically resonant bismuth nanospheres for high-contrast switchable ultraviolet metafilters. *IEEE Photonics Journal*, **8**:1–11, 2016.
- [109] V. Krishna, V. K. Abhinav, P. S. Karthik, and P. S. Surya. Conductive silver inks and its applications in printed and flexible electronics. *RSC Advances*, **5**:77760, 2015.
- [110] J. Zhang, T. Wu, J. Duan, M. Ahmadi, F. Jiang, Y. Zhou, and B. Hu. Exploring spin-orbital coupling effects on photovoltaic actions in sn and pb based perovskite solar cells. *Nano Energy*, **38**:297–303, 2017.
- [111] X.-L. Qi. Topological insulators and superconductors. *Reviews of Modern Physics*, **83**:1057–1110, 2011.
- [112] Ph. Hofmann. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science*, **81**:191–245, 2006.
- [113] D. B. Tanner and D. C. Larson. Electrical resistivity of silver films. *Journal of Physical and Chemical*, **166**:5, 1968.
- [114] A. W. Manjunath, T. Sankarappa, R. Ramanna, J. S. Ashwajeet, T. Sujatha, and P. Sarvanan. Low temperature electrical resistivity studies in lead thin films. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, **5**:3, 2013.
- [115] G. K. White and S. B. Woods. The thermal and electrical resistivity of bismuth and antimony at low temperatures. *Philosophical Magazine*, **3**:342–359, 1957.
- [116] A. C. Rosse-Innes and E. H. Rhoderick. *Introduction to Superconductivity, second edition*. PERGAMON, 1976.
- [117] V. N. Lutsii. Features of optical absorption of metallic films in the region where the metal turns into a dielectric. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, **2**:245–248, 1965.
- [118] V. N. Lutsii and L. A. Kulik. Features of optical characteristics of bismuth film under conditions of quantum size effect. *JETP Letters*, **8**:133–137, 1968.

- [119] S. Ciraci and I. P. Batrai. Theory of the quantum size effect in simple metals. *Physical Review B*, **33**:4294–4297, 1986.
- [120] Y. Guo, Y.-F. Zhang, X.-Y. Bao, T.-Z. Han, Z. Tang, L.-X. Zhang, W.-G. Zhu, E. G. Wang, Q. Niu, Z. Q. Qiu, J.-F. Jia, Z.-X. Zhao, and Q.-K. Xue. Superconductivity modulated by quantum size effects. *Science*, **306**:1915–1917, 2004.
- [121] Cristopher Grant Padwick. Resistivity measurements of thin films of bismuth: Applications for building bolometric detectors. Master’s thesis, Department of Physics and Astronomy, University of Regina, 1994.
- [122] D. Lukermann, S. Sologub, H. Pfnur, and C. Tegenkamp. Sensing surface states of Bi films by magnetotransport. *Physical Review B*, **83**:245425, 2011.
- [123] V. N. Lutsikii. Quantum size effect -present state and perspectives of experimental investigations. *Physica Status Solidi (A)*, **1**:199–220, 1970.
- [124] D. Velasco-Arias, I. Zumeta-Dube, D. Díaz, P. Santiago-Jacinto, V.-F. Ruiz-Ruiz, S.-E. Castillo-Blum, and L. Rendon. Stabilization of strong quantum confined colloidal bismuth nanoparticles, one-pot synthesized at room conditions. *The Journal of Physical Chemistry C*, **116**:1471714727, 2012.
- [125] I. Matsuda, C. Liu, T. Hirahara, M. Ueno, T. Tanikawa, T. Kanagawa, R. Hobarra, S. Yamazaki, S. Hasegawa, and K. Kobayashi. Electron-phonon interaction and localization of surface-state carriers in a metallic monolayer. *Physical Review Letters*, **83**:146805, 2007.
- [126] David Eduardo Martínez Lara. Transporte electrónico en nanoestructuras de aluminio y el efecto de la interacción con plasmones. Master’s thesis, Instituto de investigaciones en materiales, UNAM, 2019.
- [127] Ricardo González Campuzano. Propiedades ópticas de nanoestructuras plasmónicas híbridas de aluminio y multicapas de grafeno. Master’s thesis, Instituto de investigaciones en materiales, UNAM, 2014.

- [128] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K.W. Eliceiri. NIH Image to Image J: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, **9**:671, 2012.
- [129] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, **424**:824–830, 2003.
- [130] A.I. Golovashkin and G.P. Motulevich. Investigation of some electromagnetic modes in the metal-dielectric system by the absorption spectrum. *Science and Technology of Advanced Materials*, **6**:848–854, 2005.
- [131] A. Henglein. Reduction of $\text{Ag}(\text{CN})_2$ on silver and platinum colloidal nanoparticles. *Langmuir*, **17**:2329–2333, 2001.
- [132] R. Eichele W. Kern and R. P. Huebener. Superconductivity of thin films of lead, indium, and tin prepared in the presence of oxygen. *Applied physics*, **25**:95–103, 1981.
- [133] J. M. Vandenberg, S. Nakahara, and A. F. Hebard. Structural aspects of tunnel-junction coupled granular lead films. *Journal of Vacuum Science and Technology*, **18**:268, 1981.
- [134] M. Jałochowski, M. Stozak, and R. Zdyb. Anomalous optical absorption in ultrathin Pb films. *Physical Review B*, **66**:268, 2002.
- [135] D. Gall. The search for the most conductive metal for narrow interconnect lines. *Journal of Applied Physics*, **127**:050901, 2020.
- [136] D. E. Martínez-Lara, R. González-Campuzano, J. L. Benítez, and D. Mendoza. Localized overheating on aluminum metafilms mediated by surface plasmons. *Revista Mexicana de Física*, **67**:1–6, 2021.
- [137] T. Arisaka, M. Otsuka, and Y. Hasegawa. Investigation of carrier scattering process in polycrystalline bulk bismuth at 300 k. *Journal of Applied Physics*, **123**:235107, 2018.

- [138] D. M. Otálora, J. J. Olaya Flórez, and A. Dussan. Microestructura y propiedades eléctricas de bismuto y óxido de bismuto depositados por magnetron sputtering ubm. *Revista Mexicana de Física*, **61**:105–111, 2015.
- [139] J. E. Aubrey and R. G. Chambers. Cyclotron resonance in bismuth. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **3**:128–132, 1957.
- [140] G. E. Smith, G. A. Baraff, and J. M. Rowell. Effective g factor of electrons and holes in bismuth. *Physical Review*, **135**:4A, 1964.
- [141] G. Vasilisa, S. Anton, S. Roman, K. Vladimir, G. Vladimir, K. Vladimir, and K. Alexander. Effect of uniaxial deformation along the trigonal axis on the band structure of bulk bismuth. *The European Physical Journal Plus*, **138**:773, 2023.
- [142] Z. Jiang, V. Soghomonian, and J. J. Heremans. Carrier properties of Bi(111) grown on mica and Si(111). *Physical Review Materials*, **6**:095003, 2022.
- [143] Yu. V. Shevtsov, S. V. Trubin, Yu. V. Shubin, A. S. Berdinsky, B. M. Ayupov, D. Fink, Kh. G. Chan, and V. S. Kravchenko. Investigation of phase interactions in C₆₀ fullerite films during gas phase metal deposition. *Journal of Structural Chemistry*, **45**:76–83, 2004.
- [144] T. R. Ohno, Y. Chen, S. E. Harvey, G. H. Kroll, J. H. Weaver, R. E. Haufler, and R. E. Smalley. C₆₀ bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces. *Physical Review B*, **44**:13747, 1991.
- [145] Tomihiro Hashizume, K. Motai, X. D. Wang, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Maruyama, K. Ohno, Y. Kawazoe, Y. Nishina, H. W. Pickering, Y. Kuk, and T. Sakurai. Intramolecular structures of C₆₀ molecules adsorbed on the Cu(111)-(1×1) surface. *Physical Review Letters*, **71**:2959, 1993.
- [146] Zhao Y. Rong and L. Rokhinson. Stm study of gold-overlayer formation on C₆₀ monolayers. *Physical Review B*, **49**:7749, 1994.

- [147] Charge transfer, doping, and interface morphologies for Al-C₆₀, author=D. W. Owens and C. M. Aldao and D. M. Poirier and J. H. Weaver, journal=Physical Review B, volume=51, pages=17068, year=1995.
- [148] A. F. Hebard, C. B. Eom, Y. Iwasa, K. B. Lyons, G. A. Thomas, D. H. Rapkine, R. M. Fleming, R. C. Haddon, Julia M. Phillips, J. H. Marshall, and R. H. Eick. Charge transfer at aluminum-C₆₀ interfaces in thin-film multilayer structures. *Physical Review B*, **50**:17740, 1994.
- [149] S. I. Bozhko, S. A. Krasnikov, O. Lubben, B. E. Murphy, K. Radican, V. N. Semenov, H.-C. Wu, E. A. Levchenko, A. N. Chaika, N. N. Sergeevad, and I. V. Shvetsa. Correlation between charge-transfer and rotation of C₆₀ on WO₂/W(110). *Nanoscale*, **5**:3380, 2013.
- [150] J.T. Sadowski, R. Z. Bakhtizin, A. I. Oreshkin, T. Nishihara, A. Al-Mahboob, Y. Fujikawa, K. Nakajima, and T. Sakurai. Epitaxial C₆₀ thin films on Bi(0001). *SurfaceScienceLetters*, **601** : 136 – –139, 2007.
- [151] J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Gulding. Anodic oxide films on aluminium. *Chemical Reviews*, **69**:365, 1969.
- [152] C. T. Sousa, D. C. Leitao, M. P. Proenca, J. Ventura, A. M. Pereira1, and J. P. Araujo. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications. *Applied Physics Reviews*, **1**:031102, 2014.
- [153] H. Sakaguchi and J. Zhao. Coupled-map-lattice model for spontaneous pore formation in anodic oxidation. *Physical Review*, **81**:031603, 2010.
- [154] J. P. O’Sullivan and G. C. Wood. The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, **317**:511–543, 1970.
- [155] Y. D. Xue and Y. T. Wang. A review of the α -Fe₂O₃ (hematite) nanotube structure: recent advances in synthesis, characterization, and applications. *Nanoscale*, **12**:10912–10932, 2020.

- [156] D. S. Guan and Y. Wang. Synthesis and growth mechanism of multilayer TiO₂ nanotube arrays. *Nanoscale*, **4**:2968–2977, 2012.
- [157] L. Mohana, C. Dennis, N. Padmapriya, C. Anandan, and N. Rajendran. Fabrication of TiO₂ microspikes for highly efficient intracellular delivery by pulse laser-assisted photoporation. *RSC Advances*, **23**:511–543, 2020.
- [158] F. Keller, M. S. Hunter, and D. L. Robinson. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Electrochemical Society*, **100**:411, 1953.
- [159] H. Sakaguchi and J. Zhao. Evaluation of pore diameter of anodic porous films formed on aluminum. *Surface and Coating Technology*, **169**:139–142, 2003.
- [160] R. González-Campuzano, J. M. Saniger, and D. Mendoza. Plasmonic resonances in hybrid systems of aluminum nanostructured arrays and few-layer graphene within the uv-ir spectral range. *Nanotechnology*, **28**:465704, 2017.
- [161] D. Losic and A. Santos. *Nanoporous Alumina. Fabrication, Structure, Propierties and Applications*. Springer Series in Material Science, New York, 2015.
- [162] Markus Schwind, Bengt Kasemo, and Igor Zorić. Localized and propagating plasmons in metal films with nanoholes. *Nano Letters*, **13**:1743–1750, 2013.
- [163] R. González-Campuzano, M. E. Mata-Zamora, S. López-Romero, and D. Mendoza. Excitation of plasmonic resonances within uv-vis wavelength range using low-purity aluminum nanoconcave arrays. *Applied Physics Letters*, **113**:221604, 2018.
- [164] F.M. Mwema, O.P. Oladijo, S.A. Akinlabi, and E.T. Akinlabi. Properties of physically deposited thin aluminum film coatings: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, **747**:306–323, 2018.
- [165] Wm.H. Kruegers and R. Pollack. The initial oxidation of aluminum thin films at room temperature. *Surface Science*, **30**:263–279, 1972.

- [166] S. Bagheri, N. Strohfeldt, M. Ubl, A. Berrier, M. Merker, G. Richter, M. Siegel, and H. Giessen. Niobium as alternative material for refractory and active plasmonics. *ACS Photonics*, **5**:3298–3304, 2018.
- [167] T. Wieduwilt, A. Tuniz, S. Linzen, S. Goerke, J. Dellith, U. Hübner, and M. A. Schmidt. Ultrathin niobium nanofilms on fiber optical tapers – a new route towards low-loss hybrid plasmonic modes. *Scientific Reports*, **5**:17060, 2015.
- [168] D. L. Windt, W. C. Cash, M. Scott, P. Arendt, B. Newnam, R. F. Fisher, and A. B. Swartzlander. Optical constants for thin films of Ti, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, Re, Ir, Os, Pt, and Au from 24 Å to 1216 Å. *Applied Optics*, **27**:246–278, 1988.
- [169] B.-S. Kim, B.N. Harmon, and D. W. Lynch. Interpretation of the optical properties of Nb. *Physical Review B*, **39**:18, 1989.
- [170] T. Wieduwilt, A. Tuniz, S. Linzen, S. Goerke, J. Dellith, U. Hübner, and M. A. Schmidt. Ultrathin niobium nanofilms on fiber optical tapers – a new route towards low-loss hybrid plasmonic modes. *Scientific Reports*, **5**:17060, 2015.
- [171] A. S. Fedotov, S. K. Poznyak, L. S. Tsybulskaya, V. G. Shepelevich, I. A. Svitov, A. Saad, A. V. Mazanik, and A. K. Fedotov. Polycrystalline bismuth films: Correlation between grain structure and electron transport. *Physica Status Solidi B*, **252**:2000–2005, 2015.

Publicaciones

1. R. González-Campuzano, D. E. Martínez-Lara and D. Mendoza. Lead plasmonics on texturized substrates: Pb metafilms. *Applied Physics Letters*, **117**:031603, 2020.
2. D. E. Martínez-Lara, R. González-Campuzano, J. L. Benítez and D. Mendoza. Localized overheating on aluminum metafilms mediated by surface plasmons. *Revista Mexicana de Física*, **67**:051001, 2021.
3. D. E. Martínez-Lara, R. González-Campuzano, and D. Mendoza. Bismuth plasmonics in the visible spectrum using texturized films *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, **52**:101058, 2022.

Lead plasmonics on texturized substrates: Pb metafilms

Cite as: Appl. Phys. Lett. **117**, 031603 (2020); doi: [10.1063/5.0016131](https://doi.org/10.1063/5.0016131)

Submitted: 1 June 2020 · Accepted: 9 July 2020 ·

Published Online: 22 July 2020



R. González-Campuzano,^{a)} D. E. Martínez-Lara, and D. Mendoza^{b)}

AFFILIATIONS

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

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed: naedra_9999@hotmail.com

^{b)}Electronic mail: doroteo@unam.mx

ABSTRACT

The plasmonic response of lead films deposited on nanostructured substrates formed by nanoconcave and nanodome arrays through optical reflectance spectroscopy measurements in the 190–1400 nm wavelength range was investigated. We found that their optical reflectance can be modified by changing the dimensions of the nanostructured substrates in a manner that the observed minima can be varied in the 570–1300 nm wavelength range, which were ascribed to plasmonic resonances. Also, a comparison with aluminum and silver, two metals commonly used in plasmonics, was made showing that lead can be used as an alternative plasmonic material within the Vis-IR range of the electromagnetic spectrum.

Published under license by AIP Publishing. <https://doi.org/10.1063/5.0016131>

Due to the manipulation and confinement of light at the nanometric scale, new interesting physical phenomena have emerged, such as the case of surface plasmons (SPs), which are resonant oscillations of free electrons of a material as a response to incident electromagnetic waves.

Metals tend to have high plasma frequencies and high electrical conductivities; they have traditionally been the materials of preference for plasmonics in multiple applications such as sensors,¹ photonic circuits with faster and more efficient chips than conventional ones,² and photon mediated catalysis (photocatalysis)³ to solve environmental problems such as water purification without the need for high energy consumption.⁴

Silver (Ag) is one of the best options in terms of efficiency at wavelengths in the visible (Vis) spectrum, while gold (Au) is often the metal of choice at wavelengths less than near infrared (NIR), with the advantage of being chemically stable in many environments. However, Au has large energy losses in the Vis spectrum for wavelengths below 517 nm due to its interband transitions;⁵ while for Ag, the energy losses are below 318 nm,⁶ with the disadvantage of being unstable in atmospheres with a high oxygen content causing it to oxidize gradually.

Another metal that has been recently studied as a good candidate for plasmonics is aluminum (Al). Al is a relatively cheap and manipulable material, which opens more ways for manufacturing and mass

production compared to noble metals such as Ag and Au. It is widely available, a criterion of great importance when analyzing applications related to the industry. It is a very stable metal due to the formation of a layer of native self-limited oxide (~3–4 nm) that protects its surface from additional oxidation and contaminants compared to other metals such as Ag.⁷ It exhibits good plasmonic properties ranging from ultraviolet (UV) to Vis,^{8,9} although some limitation arises around 826 nm (~1.5 eV) because of interband transition.^{10,11}

Although the most used metals are Ag and Au, other less studied metals such as lithium, sodium, potassium, copper, indium, gallium, and lead (Pb) have been somehow explored.¹² Very recently, sodium was reconsidered as an ideal plasmonic metal,¹³ and in the present work, we explore the possibility that Pb can be used as an alternative plasmonic material.

Pb is a soft material according to Mohs hardness scale, has higher electronegativity and lower melting and boiling point than transition metals, including Ag and Au, and is considered as a less favorable material from the perspective of optical applications.¹² Nevertheless, some experimental and theoretical studies have recently proposed the use of Pb for some optical applications. For example, Pb nanoparticles immersed into a porous aluminum oxide have been synthesized and probed to be a wavelength filter in the UV-Vis range.¹⁴ Song *et al.* showed that 2D lead monoxide (PbO) nanosheets have excellent absorption properties for applications in nonlinear photonics in the

infrared band,¹⁵ while McMahon *et al.* reported theoretical results of the good optical response of spherical Pb nanoparticles in the UV range due to their plasmonic properties.¹⁶

With these motivations, in this paper, we report a study about the fabrication and plasmonic response of Pb metafilms formed by Pb films on top of size-controlled nanostructures (nanoconcave and nanodome arrays) and compare it with similar structures of Al and Ag. We used electrochemical anodization to fabricate nanostructured substrates and thermal evaporation to form thin films of the desired metal; the plasmonic response was evaluated through reflectance measurements. We found that plasmonic resonances are excited in the Pb metafilms within the Vis-IR range of the electromagnetic spectrum.

Nanostructured substrates formed by nanoconcaves [see Fig. 1(b)] and nanodomains [see Fig. 1(c)] were synthesized by electrochemical anodization of high-purity Al foils (Sigma-Aldrich 0.25 mm thick, 99.999% purity) using the same procedure reported in Refs. 8 and 9. The schematic representation of this experimental procedure is shown in Figs. 1(a)–1(c). Subsequently, Pb (Alfa Aesar, 99.999% purity) films of 30 nm thickness were deposited by thermal evaporation on top of nanostructured substrates [see Figs. 1(d) and 1(e)] using $\sim 5 \times 10^{-6}$ Torr working pressures.

The morphology of the metafilms was evidenced by using a field-emission scanning electron microscope (SEM) JEOL 7600F equipped with an energy dispersive x-ray spectrometer (EDS). The structural features and geometric parameters of nanoconcave and nanodome arrays were evaluated directly from SEM images by using Image J software.¹⁷ Reflectance measurement was performed using a UV-Vis spectrophotometer (UV-2600 Shimadzu Corporation). The probe was set at an 8° angle and the reflectance spectra were collected using an integrating sphere in the 190–1400 nm wavelength range.

Figures 2(a) and 2(d) show the SEM micrographs of Pb thin films deposited on top of the nanostructured substrates (nanoconcave and

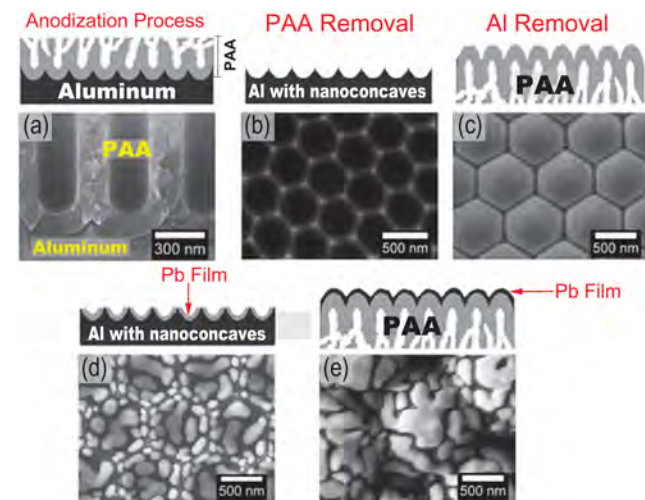


FIG. 1. Schematic representation of the experimental procedure for the synthesis of Pb metafilms. (a) Porous anodic alumina (PAA) after anodization. (b) Top surface of the Al foil after removal of the PAA film evidencing the nanoconcave arrays. (c) Top surface of the PAA film after removal of the Al foil evidencing the nanodome arrays. (d) and (e) Top surface of nanostructured substrates after depositing Pb, respectively.

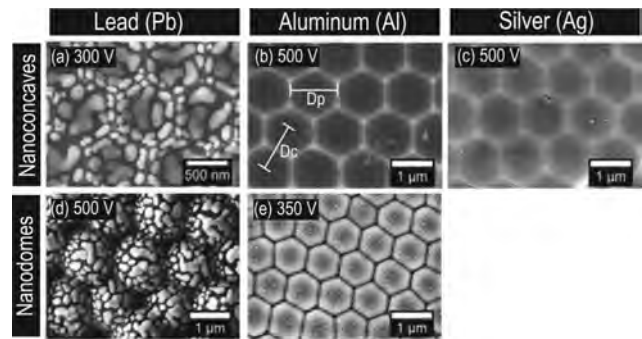


FIG. 2. SEM micrographs of different nanostructures. (a) Pb film, (b) Al nanoconcaves, and (c) Ag film nanoconcave arrays. (d) Pb film and (e) Al film on nanodome arrays. The value of the shown voltage is the one used for anodization.

nanodome arrays, respectively) with their respective anodizing voltages. In the case of Al nanodomains [see Fig. 2(e)], a thin film of Al was evaporated on top of them, while for Al nanoconcaves [see Fig. 2(b)], this process was not necessary. Finally in Fig. 2(c), the SEM micrograph of the Ag thin film deposited on top of nanoconcave arrays is shown. In all cases, it is observed that the nanostructures present a hexagonal honeycomb-like structure. Due to the morphological characteristics that these type of films acquire through the nanostructured substrates, we denominated them metafilms.

The Pb metafilms [see Figs. 2(a) and 2(d)] present a more interconnected granular appearance in comparison with Ag and Al metafilms [see Figs. 2(c) and 2(e), respectively]. The development of a granular appearance in films of Pb is qualitatively similar to that observed by Eichele *et al.*¹⁸ On the other hand, Vandenberg *et al.*¹⁹ attributed the granular appearance to the existence of at least two identifiable oxides of Pb, orthorhombic PbO and Pb₃O₄. It has been shown that the gross optical properties of granular Pb films are similar to those in bulk Pb and a great differences arise when the film is some monolayers thick.²⁰

The characteristic geometric parameters such as the nanoconcave and nanodome diameter (D_p); as well as the interconcave and interdome distance (D_c) [see Fig. 2(b)] were estimated from SEM micrographs for each sample using Image J software. The D_p values of the nanoconcaves and nanodomains are within the interval 72.7 ± 3.4 – 1431.0 ± 70.3 nm and 74.8 ± 7.1 – 1697.6 ± 58.3 nm, respectively. For D_c , the values are within the interval 101.6 ± 5.8 – 1640.0 ± 154.3 nm in the case of nanoconcaves and 98.8 ± 10.6 – 1722.3 ± 63.4 nm in the case of nanodomains.

The reflectance spectra of the metafilms as a function of light wavelength are shown in Fig. 3. In the case of Pb metafilms, significant dips in reflectance intensity (green color vertical arrow) were observed as shown in Figs. 3(a) and 3(d), which we propose are related to plasmonic resonances. In Fig. 3(d), other minima are observed in the ~ 200 – 350 nm wavelength range (purple color vertical arrow); this feature is related to interband transitions (IT).^{21–23} In the case of Al nanostructured substrates [nanoconcave and nanodome arrays, see Figs. 3(b) and 3(e), respectively], also a significant dip in the reflectance intensity is observed at 826 nm (~ 1.5 eV) and related to IT (purple color vertical arrow).¹⁰ In addition to other minima adjudicated to plasmonic response (green color vertical arrow).^{8,9} Finally for the case

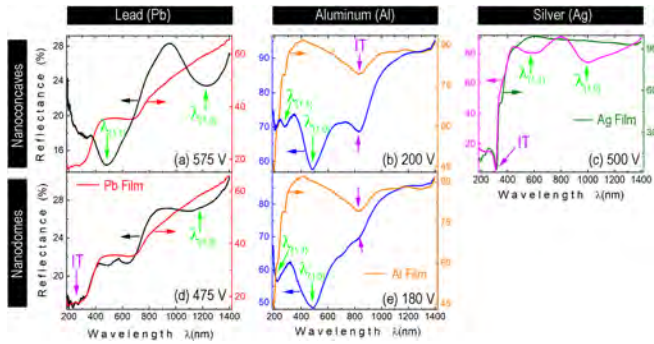


FIG. 3. Selected reflectance spectra (left vertical axis) of (a) Pb, (b) Al, and (c) Ag nanoconcave arrays. Reflectance spectra of (d) Pb and (e) Al nanodome arrays. The results for Pb, Al, and Ag films deposited on glass substrates are shown for comparison (right vertical axis). The value of the shown voltage is the one used for anodization.

of Ag metafilms [see Fig. 3(c)], a significant dip in the reflectance intensity at 318 nm (~ 3.9 eV) is observed and related to IT (purple color vertical arrow);⁶ in addition, other minima adjudicated to plasmonic response (green color vertical arrow) are also observed.²⁴

In the Pb metafilms, dips in reflectance in the ~ 500 – 1330 nm wavelength range appear [see Figs. 3(a) and 3(d)]; while for Al, the dips appear in the range of ~ 280 – 1250 nm [see Figs. 3(b) and 3(e)]. For the case of Ag metafilms, the dips appear in the range of ~ 340 – 1070 nm [see Fig. 3(c)].

The dips are related to the surface plasmon resonance (SPR) of the first scattering order and higher scattering orders.^{25,26} The SPR manifests itself as the minimum in the reflectance spectrum in UV–Vis–IR region, which means that the incident light couples with the SPR located at nanoconcave and nanodome arrays.²⁷ The position of the dips depends on the dimensions of the nanostructures, especially of the interconcave and interdome distance D_c [see Fig. 2(b)]. The nanoconcave and nanodome arrays provide the additional momentum \vec{G} necessary to fulfill the resonance conditions, giving rise to the dips in the reflectance spectra. The SPR is directly associated with the periodicity of the nanostructures (in this case, D_c) and to the optical properties of Pb, Al, and Ag. Using as a first approximation for the SPR an ideal model, coupling of electromagnetic waves with a two-dimensional hexagonal periodic array gives SPR or minimum of the reflectance at the wavelength given by²⁶

$$\frac{\epsilon_m(\lambda)\epsilon_d}{\epsilon_m(\lambda) + \epsilon_d} = \sin^2\theta + \frac{2}{\sqrt{3}}(2i + j)\sin\theta + \frac{4}{3}\frac{\lambda^2}{D_c^2}(i^2 + j^2 + ij), \quad (1)$$

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

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

Figure 4(a) shows the experimental data of the observed reflectance dips and the theoretical curve for the SPR model with periodicity described by Eq. (1).

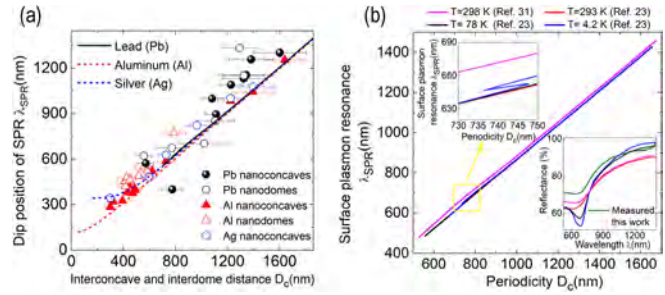


FIG. 4. (a) Comparison of the experimental data dip for Pb nanoconcave arrays (closed black circles), Pb nanodome arrays (open black circles), and analytical curves for the SPR model for the fundamental mode $(i, j) = (1, 0)$. The experimental data of Al nanoconcave arrays (closed red triangles), Al nanodome arrays (open red triangles), and Ag nanoconcave arrays (open blue pentagons) are shown for comparison. Data for Al and Ag adapted from Refs. 8, 9, and 24. (b) Calculated analytical curves using the SPR model in a 2-dimensional hexagonal periodic array for the fundamental mode $(i, j) = (1, 0)$ at normal incidence [Eq. (1)] for Pb at different temperatures. The bottom right inset shows the calculated reflectance at normal incidence. Reflectance measured at ambient temperature in this work for a Pb thin film on a glass substrate is shown for comparison. The experimental data used in the calculations were obtained from Refs. 23 and 31.

For calculations, the real part of Eq. (1) was solved using experimental values for the complex dielectric function of Pb,²³ Al,²⁸ and Ag,²⁸ $\epsilon_m(\lambda) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, taking $\epsilon_d = 1$ for air and $\theta = 8^\circ$. It is observed in Fig. 4(a) that for Pb nanoconcave and nanodome arrays (closed and open black circles, respectively), there are dispersions in the data, but the analytical curve for the $\lambda_{(1,0)}$ mode (black curve) follows the general trend of the experimental reflectance dips within the ~ 570 – 1300 nm range of D_c .

The discrepancy in the numerical values in the fit may be related to the formation of oxides that appear on the surface of Pb when exposed to air. Another possible fact that may be related to this discrepancy is the complex geometry of the system that includes the thickness of the Pb film and the granular appearance that naturally appears in the film deposited on the texturized substrates [see Figs. 2(a) and 2(d)]. Also, this granular appearance composed of Pb nanoparticles can support localized surface plasmons (LSP),¹⁶ and that the interaction between SPR and LSP modes can cause shifts in minima corresponding to Surface Plasmon (SP) excitations.

It is known that LSP can decay into SPR, and in turn can be excited by SPR if their resonance frequencies are close to each other. As in any wave dispersion process, when SPR encounters a defect or a set of defects such as random rough surfaces, it can be dispersed either in SPR that propagates in another direction (SPR reflection), in the same direction as the incident SPR (SPR transmission), and by light SPR scattering. This type of process leads to the location of SPR, to resonant LSP-to-SPR and vice versa transformations and light confinement at surface defects.^{29,30}

In general, from Fig. 4(a), we can observe that the major difference between the ideal model and the experimental results is that these are mainly located above the model curve (greater wavelengths) and appear notably when the films present a particulate texture: for Pb metafilms on both nanoconcave and nanodome substrates [Figs. 2(a) and 2(d), respectively] and the Al film on the nanodome substrate [Fig. 2(e)]. A plausible explanation is that the plasmon frequency decreases from the bulk value ω_p , to the surface value in an ideal

planar interface with air $\frac{\omega_p}{\sqrt{2}}$ to finally an ideal sphere immersed in air $\frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$; that is, there is a red shift to longer wavelengths when the system becomes an isolate finite material. In a more complex calculation, it has been reported that for both Pb and Al, the plasmonic resonance shifts to longer wavelengths when particles become greater in size.¹⁶

In the cases of Al nanoconcave and nanodome arrays (closed and open red triangles, respectively) and Ag nanoconcave arrays (open blue pentagons), the analytical curves for the $\lambda_{(1,0)}$ mode (dashed red and blue curve, respectively) fit acceptably to the experimental reflectance dips. These data were adapted from Refs. 8, 9, and 24 to compare their plasmonic responses with those of Pb.

As shown in Fig. 3, the reflectance spectra in Pb metafilms can be modified compared to the film deposited on the glass substrate in a similar way to those changes observed in Al and Ag metafilms. Also as shown in Fig. 4(a), it is possible to have SPR in the range of 700–900 nm in Pb metafilms on nanodome arrays thus covering the limiting interval of Al due to its IT around 826 nm. Based in the obtained results, Pb is a viable plasmonic material in the form of a metafilm although some care must be taken into account to avoid the granularity, for example, holding the substrates below room temperature during the formation of the film.²⁰

Conversely, it would be interesting to explore the plasmonic properties of Pb metafilms as a function of temperature using the available experimental data.²³ In Fig. 4(b), the ideal theoretical plasmonic response [Eq. (1)] at different temperatures is shown. It is observed that when the temperature is lowered, some features in the reflectance are enhanced, which have been related to some structure in the optical conductance around 520 nm and associated with a strong spin-orbit interaction (SOI);²³ these changes are also reflected with a minor distortion in the plasmonic response at low temperatures (upper left inset). In our case at room temperature, we do not see any effect in the plasmonic response of the Pb metafilms around 520 nm, but at lower temperatures, perhaps it would exhibit some changes in the optical and transport properties due to SOI. It has been shown by means of theoretical calculations that the inclusion of SOI is essential to reproduce adequately the electronic structure of some materials,³² and also to describe the decay of electron excitations which are important to understand some optical processes;³³ these facts might be important in the case of Pb where the SOI causes a rather great effect on its electron-phonon coupling strength.³⁴

In conclusion, although there are very few reports related to the Pb plasmonic properties, we have demonstrated that Pb metafilms have plasmonic response in the region of Vis to IR spectral range changing its SPR by the proper modification of the dimensions of the nanostructured substrates. An ideal theoretical model follows acceptably the general trend of the experimental results of the plasmonic resonance but some dispersion exists that we adjudicate mainly to a granular texture.

We thank Omar Novelo and Lourdes S. Bazán for the SEM images, Miguel A. Canseco for his assistance with the UV-Vis equipment, Carlos D. Ramos for his help with the evaporation system, and Raúl Reyes for his technical support (all of them at IIM-UNAM).

DATA AVAILABILITY

The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

REFERENCES

- J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, *Nat. Mater.* **7**, 442 (2008).
- E. Ozbay, *Science* **311**, 189 (2006).
- S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L. V. Brown, J. Cheng, J. B. Lassiter, E. A. Carter, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.* **13**, 240 (2013).
- N. J. Hogan, A. S. Urban, C. Ayala-Orozco, A. Pimpinelli, P. Nordlander, and N. J. Halas, *Nano Lett.* **14**, 4640 (2014).
- M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, *Phys. Rev. B* **68**, 115433 (2003).
- H. U. Yang, J. D'Archangel, M. L. Sundheimer, E. Tucker, G. D. Boreman, and M. B. Raschke, *Phys. Rev. B* **91**, 235137 (2015).
- M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zorić, *Nano Lett.* **13**, 1743 (2013).
- R. González-Campuzano, J. M. Saniger, and D. Mendoza, *Nanotechnology* **28**, 465704 (2017).
- R. González-Campuzano, M. E. Mata-Zamora, S. López-Romero, and D. Mendoza, *Appl. Phys. Lett.* **113**, 221604 (2018).
- H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall, *Phys. Rev.* **132**, 1918 (1963).
- A. J. Hughes, D. Jones, and A. H. Lettington, *J. Phys. C* **2**, 102 (1969).
- M. G. Blaber, M. D. Arnold, and M. J. Ford, *J. Phys.: Condens. Matter* **22**, 143201 (2010).
- Y. Wang, J. Yu, Y. Mao, J. Chen, S. Wang, H. Chen, Y. Zhang, S. Wang, X. Chen, T. Li, L. Zhou, R. Ma, S. Zhu, W. Cai, and J. Zhu, *Nature* **581**, 401 (2020).
- M. Veith, J. Frères, P. König, O. Schütt, V. Huch, and J. Blin, *EurJIC* **2005**, 3699.
- Y. Song, K. You, Y. Chen, J. Zhao, X. Jiang, Y. Ge, Y. Wang, J. Zheng, C. Xing, and H. Zhang, *Nanoscale* **11**, 12595 (2019).
- J. M. McMahon, G. C. Schatz, and S. K. Gray, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5415 (2013).
- C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, *Nature Methods* **9**, 671–675 (2012).
- R. Eichele, W. Kern, and R. P. Huebener, *Appl. Phys.* **25**, 95 (1981).
- J. M. Vandenberg, S. Nakahara, and A. F. Hebard, *J. Vac. Sci. Technol.* **18**, 268 (1981).
- M. Jalochowski, M. Stozak, and R. Zdyb, *Phys. Rev. B* **66**, 205417 (2002).
- J. C. Lemonnier, M. Priol, and S. Robin, *Phys. Rev. B* **8**, 5452 (1973).
- H. G. Liljenvall, A. G. Mathewson, and H. P. Myers, *Philos. Mag.* **22**, 243 (1970).
- A. I. Golovashkin and G. P. Motulevich, *Sov. Phys. JETP* **26**, 881 (1968), available at <http://jetp.ac.ru/cgi-bin/e/index/e/26/5/p881?a=list>.
- R. González-Campuzano and D. Mendoza, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1221**, 012001 (2019).
- C. Genet and T. W. Ebbesen, *Nature* **445**, 39 (2007).
- E. T. Papaioannou, V. Kapaklis, E. Melander, B. Hjörvarsson, S. D. Pappas, P. Patoka, M. Giersig, P. Fumagalli, A. Garcia-Martin, and G. Ctistis, *Opt. Express* **19**, 23867 (2011).
- H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 111 (Springer, Berlin, 1988).
- E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids* (Academic, New York, 1985), Vol. 2.
- A. V. Zayats and I. I. Smolyaninov, *J. Opt. A* **5**, S16 (2003).
- A. V. Zayats, I. I. Smolyaninov, and A. A. Maradudin, *Phys. Rep.* **408**, 131 (2005).
- A. G. Mathewson and H. P. Myers, *Phys. Scr.* **4**, 291 (1971).
- M. J. Verstraete, M. Torrent, F. Jollet, G. Zerah, and X. Gonze, *Phys. Rev. B* **78**, 045119 (2008).
- I. Y. Sklyadneva, R. Heid, P. M. Echenique, K.-B. Bohnen, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **85**, 155115 (2012).
- R. Heid, K.-P. Bohnen, I. Y. Sklyadneva, and E. V. Chulkov, *Phys. Rev. B* **81**, 174527 (2010).

Localized overheating on aluminum metafilms mediated by surface plasmons

D. E. Martínez-Lara^{a,*}, R. González-Campuzano^{a,c}, J. L. Benítez^b and D. Mendoza^{a,**}

^a*Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-360, Ciudad de México 04510, México.*

*e-mail: *davideduardo@ciencias.unam.mx; **doroteo@unam.mx*

^b*Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Apartado Postal 70-186, Ciudad de México 04510, México.*

^c*Current affiliation is b*

Received 18 February 2021; accepted 10 April 2021

We studied the increase in temperature of systems formed by thin aluminum films deposited on texturized substrates which we denominated aluminum metafilms. By varying the geometric parameters of the metafilms, surface plasmons in the wavelength range of ~ 420 -770 nm were excited. Temperature measurements as a function of the intensity of incident radiation in the interval from 0 to 4×10^{18} photons/(s)cm² using wavelengths of 445, 532 and 650 nm, showed temperature increases up to ~ 200 K, these attributed to metafilm morphology and hot electrons result of the non-radiative decay of the surface plasmons. Also, increases from $\sim 1.3 \times 10^{-6}$ Ω cm to 2.3×10^{-2} Ω cm in the electrical resistivity were recorded, when the metafilms were irradiated for times of 1 s; when the exposure times were greater than 4 s, irreversibly changes in the morphology of the samples were observed.

Keywords: Surface Plasmons; Metamaterials; Aluminum; nanostructures.

PACS: 73.20.Mf; 81.05.Xj; 78.67.Pt; 73.50.-h; 68.60.Dv

DOI: <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.67.051001>

1. Introduction

Surface plasmons (SP) are collective oscillations of charge located between the surface of a dielectric and a metal [1], which have made it possible to improve and reduce the dimensions of electronic devices [2-4]. In biomedicine, they are being used in photothermal therapies and cancer treatments [5,6], as well as their use to convert solar energy into chemical energy [7]. Recent studies have shown that systems formed by plasmonic nanostructures can be used as nano heat sources [8,9].

Among the traditionally used metals in plasmonics, silver (Ag) and gold (Au) stand out, because they have a wide range of the electromagnetic spectrum in which SP can be excited, ranging from infrared (IR) to visible (Vis) with energy losses at ~ 318 nm and ~ 517 nm as a result of their interband transitions (IT) [10,11] respectively.

On the other hand, aluminum (Al) is a metal that has begun to be explored for plasmonic applications [12,13], which in comparison with Ag and Au, has some advantages, such as a broader SP excitation range that goes from ultraviolet (UV) to IR; it has a layer of native self-limited oxide $\sim 3 - 4$ nm [14] that protects it from corrosive environments, as well as being cheaper. Due to its high density energy, it can release large amounts of energy through the SP-assisted combustion process (a phenomenon known as photo-ignition), which can be applied for the development of nanosolders, nano propulsors or nanoexplosives [15].

Zheng *et al.* [16] have shown that hot carriers (hot electrons) induced by plasmons, can be used in two-dimensional structures to generate photocurrents [17], with the capacity to

transfer their energy to phonons [5], producing temperature increases in nanometric areas in a matter of femtoseconds [18].

It has recently been shown that it is possible to excite SP at certain wavelengths by varying the metal nanostructures dimensions of Al, Pb, and Ag [19-21]. In this work, Al thin films have been deposited on nanostructured substrates called aluminum metafilms (Al-MF), obtained by electrochemical anodization. By varying the dimensions of the Al-MF, it was possible to excite SP at determined wavelengths in the range $\sim 420 - 770$ nm. Increases in temperature (T) and changes in electrical resistivity (ρ) of Al-MF were recorded when irradiated with different wavelengths.

2. Experimental details

For the synthesis of the nanostructured substrates, Al foils (Sigma Aldrich, 0.25 mm thick, 99.999% purity) were used, which were annealed in an H₂ atmosphere at 600°C for 6 hrs. Subsequently, they were electropolished in an electrochemical cell using as electrolyte a solution of perchloric acid and ethanol in a ratio of 5:1 vol., applying voltages of 18 V for 2 min maintaining a temperature of $\sim 3^\circ\text{C}$, in this way, it is possible to obtain a homogeneous surface like the one shown in Fig. 1b).

In the anodization process graphite was used as the cathode and Al as the anode. The anodizing voltages were in the range of 130-250 V supplied by an adjustable DC power source (BK PRECISION model 9185B). The electrolytes used were chosen depending on the applied anodizing voltage [19].

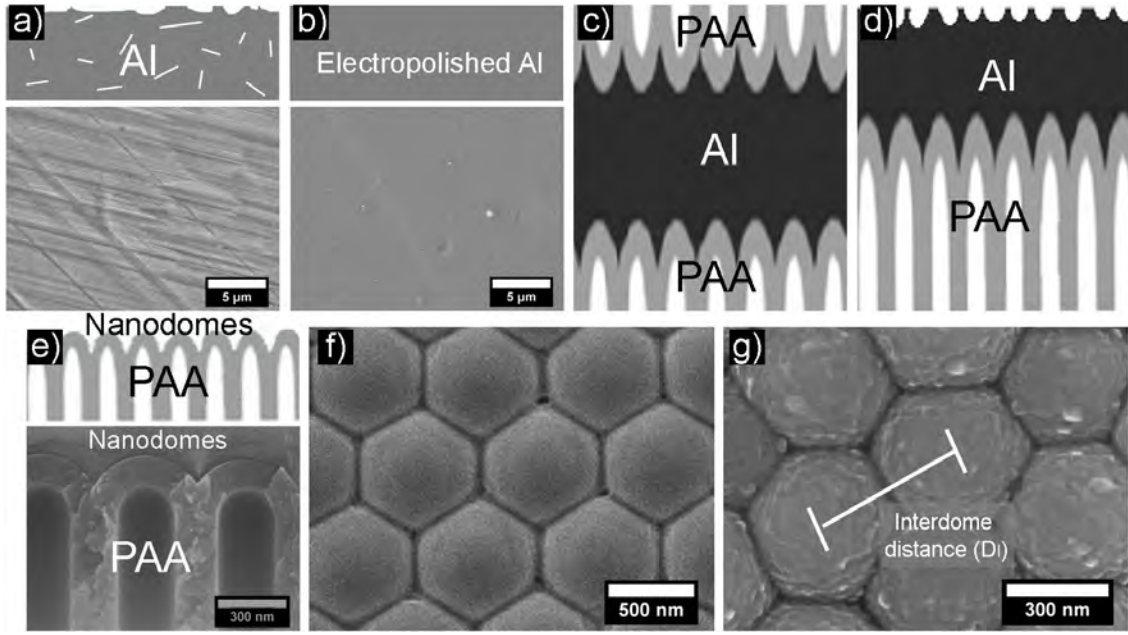


FIGURE 1. Schematic representation and SEM micrographs of the Al-MF synthesis process. a) Al foil without treatment. b) Electropolished Al foil. c) PAA obtained after the anodization process. d) Elimination of the PAA. e) Cross-section and f) Top view of the nanostructured substrates (nanodomes). g) Al film deposited on a nanostructured substrate (Al-MF).

From the anodization process, a type of Al oxide known as Porous Anodic Alumina (PAA) was obtained (see Fig. 1c)). Subsequently, using a solution of NaOH (2.5M) and HCl (20% weight), the PAA was eliminated from one of the faces of the foil; afterward, the residual Al was removed with a solution of CuCl_2 (0.5M) (Fig. 1d)). With this process, the nanostructured substrate (nanodomes), shown in Figs. 1e) and 1f), is obtained.

On the nanodomes (Fig. 1f)) a thin film of Al of ~ 50 nm thick was deposited by thermal evaporation using pressures of $\sim 5 \times 10^{-6}$ torr, thus obtaining what we denominated Al-MF (Fig. 1g)). Its morphology was evaluated using a field emission scanning electron microscope (SEM) JEOL 7600F equipped with an energy dispersive x-ray spectrometer (EDS). The geometric parameters of the Al-MF, such as the interdome distance (D_I) (Fig. 1g)) were obtained using the Image J software [22]. After, employing a UV-Vis spectrophotometer (UV-2600 Shimadzu Corporation), the specular reflectance measurements were performed at an angle of incidence of 8° in a range of 190-1400 nm.

The measurements of T as a function of the intensity of incident radiation were carried out at a pressure of $\sim 5 \times 10^{-3}$ torr, using a K-type thermocouple of ~ 0.2 mm diameter attached to the sample using silver paint (Colloidal silver paste-EMS). The samples were irradiated in an area of ~ 0.8 mm² using monochromatic CW laser light sources of 445, 532 and 650 nm, varying the incident intensity in an interval of $0 - 4 \times 10^{18}$ photons/(s)cm² (Maximum power of the lasers). Finally, measurements of ρ as a function of T were carried out in the range of ~ 100 -370 K, using the four-terminal sensing, in darkness and under an intensity of

1×10^{16} photons/(s)cm² using the three wavelengths. For these measurements, the maximum light intensity was chosen monitoring the electrical resistance in situ while increasing the intensity and was stopped when we detected a minimum change; with this procedure we think the overheating is minimized.

3. Results and discussion

In Fig. 2a), an SEM micrograph of an Al film deposited on a non-texturized substrate (glass) is shown, while in Figs. 2b) and 2c) Al films deposited on texturized substrates (nanodomes) are shown. In these last two cases, it can be seen that the Al film follows the morphology of the substrate.

The values of the interdome distance (D_I) obtained from the SEM images (Fig. 1g)) were in the range of $415.5 \pm 57.8 - 786.9 \pm 90.3$ nm. The D_I value depends on the applied anodizing voltage [19-21].

In Fig. 3a) the reflectance spectra as a function of the wavelength of Al-MF with different D_I values are shown. In all cases, minima are observed in the $\sim 420 - 770$ nm wavelength range attributed to first-order surface plasmon resonances (SPR) [1]. The position of these minima can be calculated using as a first approximation the electromagnetic wave coupling model and SPR in two-dimensional periodic arrays with hexagonal geometry, given by [24]:

$$\frac{\varepsilon_m(\lambda)\varepsilon_d}{\varepsilon_m(\lambda) + \varepsilon_d} = \sin^2\theta + \frac{2}{\sqrt{3}}\frac{\lambda}{D_I}(2i + j)\sin\theta + \frac{4}{3}\frac{\lambda^2}{D_I^2}(i^2 + j^2 + ij) \quad (1)$$

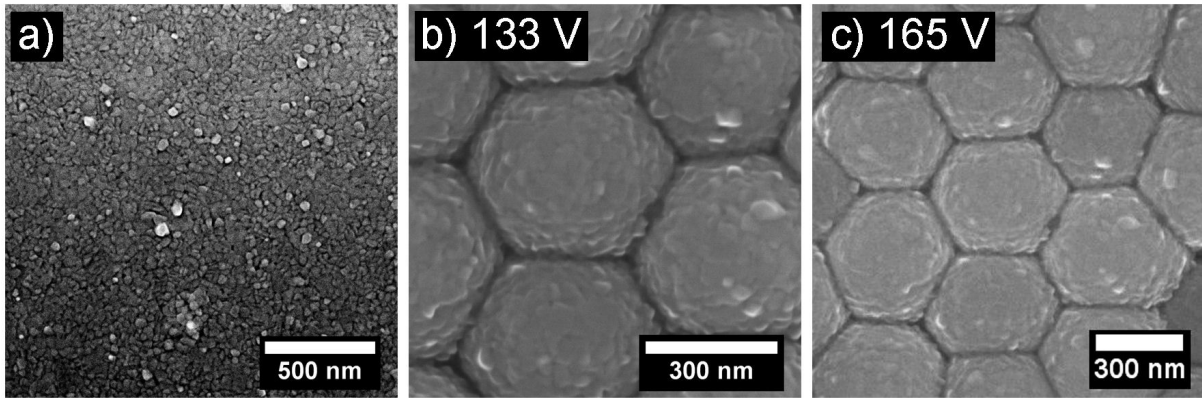


FIGURE 2. SEM images of 50 nm thick Al films on a) Non-texturized substrate (glass), b) and c) Texturized substrates with different anodizing voltages.

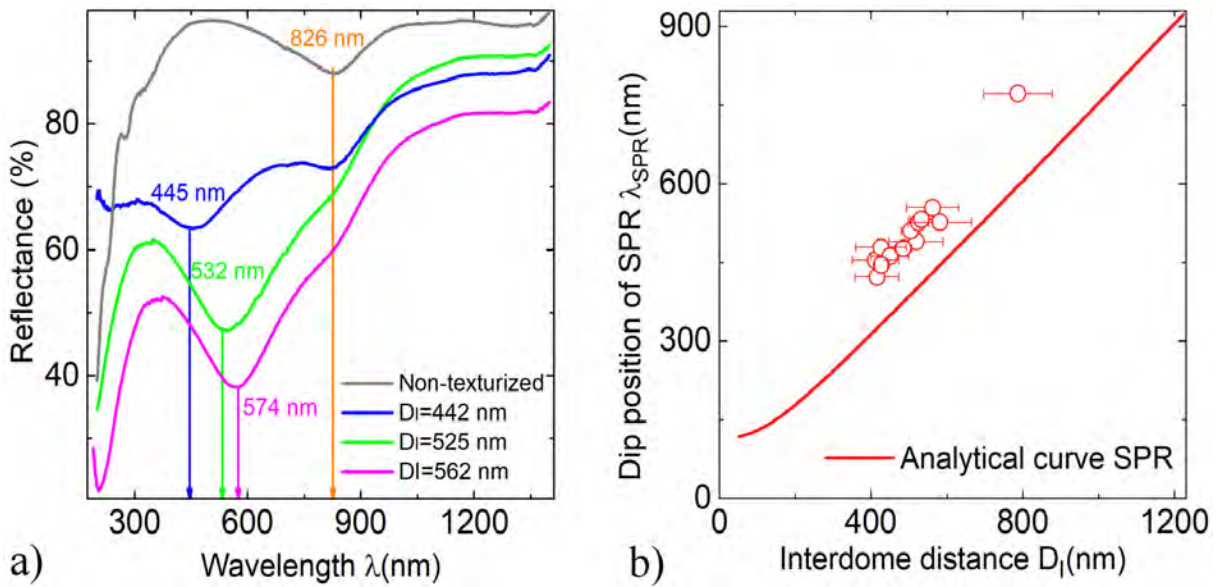


FIGURE 3. a) Reflectance spectra of Al-MF with different D_I . The results for the non-texturized Al film (gray curve) are shown for comparison. b) Experimental data obtained from Al-MF. The analytical curve of SPR (red curve) was performed using the model given by Eq. (1) with an incidence of 8° and the optical constants for Al reported in [23].

where ε_m and ε_d are the dielectric functions of the metal and the dielectric (in our case air, $\varepsilon_d = 1$), respectively; θ is the angle of incidence of the electromagnetic waves, D_I is the period of the array (in our case the interdome distance) and i, j the orders of dispersion. In Fig. 3b), experimental data corresponding to the dip position observed in the reflectance spectra of Al-MF as well as its respective theoretical curve obtained from Eq. (1) [20] are shown.

As shown in Fig. 3a), the position of the minima corresponding to SPR (λ_{SPR}) in the reflectance spectra depends on the dimensions of the D_I . In addition, another dip is observed in all samples at 826 nm related to IT in Al [25,26]. It is worth mentioning that the theoretical model given by Fig. (1) reasonably follows the experimental results (Fig. 3b)). This behavior has also been observed in Ag and Pb metafilms [20]; which demonstrates the possibility of the excitation of surface plasmons in different texturized metals.

For measurements of T as a function of the intensity of incident radiation, Al-MF were synthesized with $\lambda_{\text{SPR}} = 445$ nm and $\lambda_{\text{SPR}} = 532$ nm. According to the results shown in Fig. 4, the increases in T are in the range of 16 – 204 K considering the ambient T (~ 294 K). For the case of the non-texturized Al film (Fig. 4a)), the maximum reached temperature was ~ 316 K using an incident three wavelength of 650 nm ($\lambda_{\text{inc}} = 650$ nm); while for Al-MF with $\lambda_{\text{SPR}} = 445$ nm and $\lambda_{\text{SPR}} = 532$ nm (Figs. 4-b) and 4-c)), the reached temperatures were ~ 432 K and ~ 498 K, respectively. In these last two cases, the increase in T by radiation was greater compared to the non-texturized Al film. In particular, overheating occurs when Al-MF is illuminated with a wavelength close to or equal to its SPR, that is, when $\lambda_{\text{inc}} \approx \lambda_{\text{SPR}}$. Under these conditions, the SP decays in a non-radiative way, generating hot electrons [16] that transfer their energy to the phonons, thus increasing T locally [5].

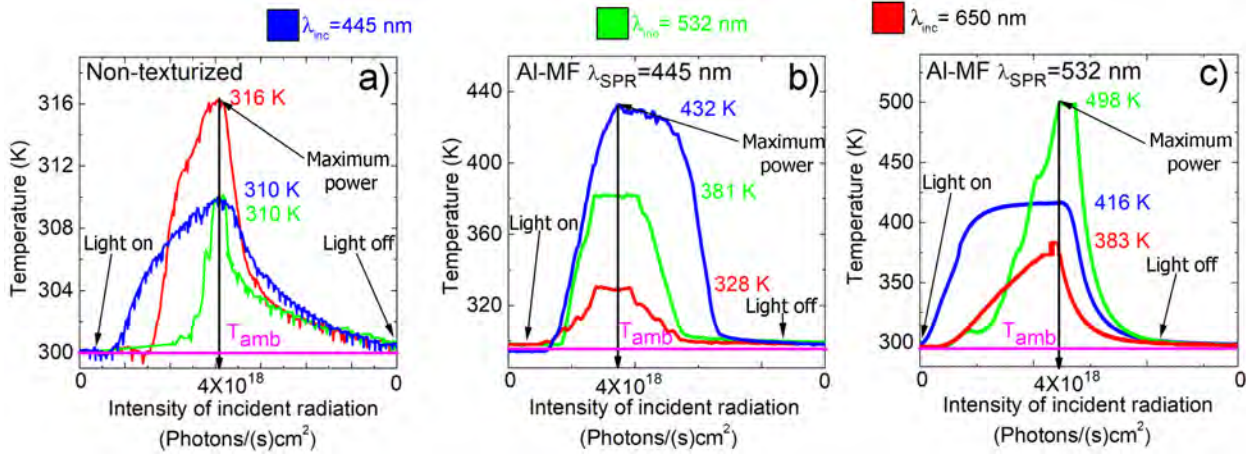


FIGURE 4. T curves as a function of the intensity of incident radiation in a) Non-texturized Al film. Al-MF with b) $\lambda_{SPR} = 445$ nm and c) $\lambda_{SPR} = 532$ nm. The intensity of light begins increasing from zero (Light on) up to a maximum intensity of 4×10^{18} photons/(s)cm² (Maximum power), then it is decreased again to zero (Light off); the total process made in a time of 1 minute, such as is observed in the horizontal axis. The color of the curves corresponds to the shown wavelengths.

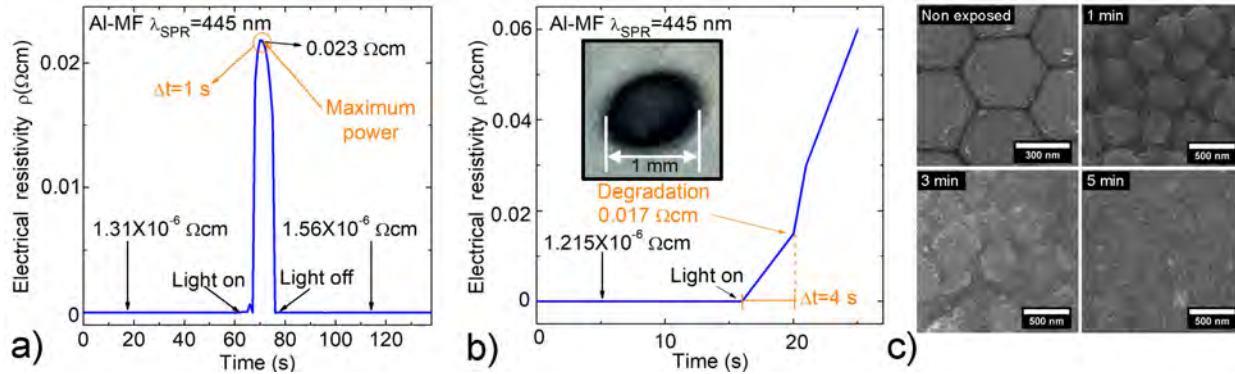


FIGURE 5. Al-MF ρ curves with $\lambda_{SPR} = 445$ nm irradiated with an intensity of $\sim 4 \times 10^{18}$ photons/(s)cm² and a) $t_{exp} = 1$ s and b) $t_{exp} > 4$ s; the inset image belongs to the photograph of a sample damaged by local overheating. The samples were progressively irradiated (Light on) to the laser's maximum power and back to darkness (Light off) c) SEM images from the morphology evolution of an Al-MF irradiated at the different t_{exp} shown in the text.

Measurements of ρ as a function of radiation exposure time (t_{exp}) were performed using an $\lambda_{inc} = \lambda_{SPR} = 445$ nm with power of 4×10^{18} photons/(s)cm². As shown in Fig. 5a), when t_{exp} is ~ 1 s there is an increase in ρ from $\sim 1.3 \times 10^{-6}$ Ω cm to 2.3×10^{-2} Ω cm. In this case, the Al-MF does not show notable deterioration; in addition, its ρ returns approximately to the initial value ($\sim 1.5 \times 10^{-6}$ Ω cm) before being exposed to radiation. On the other hand, in Fig. 5b) it is observed that if the t_{exp} is greater than 1 s, the value of ρ continues to increase due to local overheating in the sample. In particular, at $t_{exp} = 4$ s, a change in the slope of ρ is observed due to the degradation and subsequent evaporation of Al-MF (see inset Fig. 5b)); in this case, ρ does not return to its initial value when irradiation is ceased.

Figure 5c) shows SEM images of the evolution of the morphology of an Al-MF with $\lambda_{SPR} = 445$ nm when irradiated with an $\lambda_{inc} = 445$ nm at a power of 4×10^{18} photons/(s)cm² to a different t_{exp} . The change in its appearance (degradation) due to local overheating is clearly observed.

Locally, the temperatures reached by overheating due to non-radiative decay of SP are estimated to be ~ 933 K (melting point of Al), although it has been reported that the melting point of Al may decrease as the size of the particle decreases (~ 3 K for a particle radius of ~ 40 nm) [27], in our case we estimate that the effect must be negligible since the thickness of our film is 50 nm and continuous. Recently, it has been shown that by the excitation of SP in Al nanoparticles, it is possible to achieve a T of ~ 975 K [15].

To qualitatively show the increase in T in located areas, a drop of water of 1 cm in diameter was placed on an Al-MF with $\lambda_{SPR} = 445$ nm and it was irradiated with an $\lambda_{inc} = 445$ nm with 1 mm diameter at normal incidence, at a power of $\sim 4 \times 10^{18}$ photons/(s)cm². Figure 6 shows the experimental setup, where water vapor bubbles are observed in the area where the laser hits. These appear because temperatures above the boiling point of water are reached (see Fig. 4b)). This fact could be applied to water purification methods [28], to the development of plasmon-mediated nano heat sources

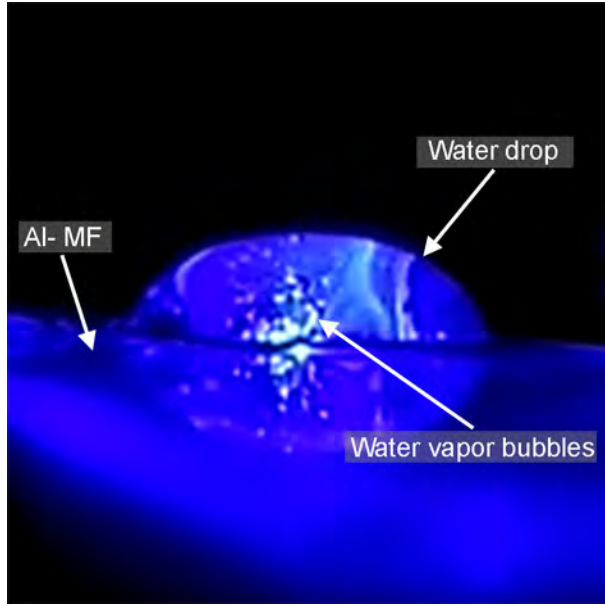


FIGURE 6. Water vapor bubbles induced by overheating in an Al-MF with $\lambda_{\text{SPR}} = 445$ nm when it is irradiated at normal incidence with a laser light source of $\lambda_{\text{inc}} = 445$ nm.

[8], cancer treatments [5], or to generate and control microbubbles, since they are highly relevant in fundamental problems in thermodynamics in the study of local heating of fluids [9]. The following reference shows a video of the observed phenomenon [29]. When the water vapor bubbles are generated, a sound can be perceived, which we assign to a possible phenomenon of nanocavitation [9].

On the other hand, according to Figs. 5a) and 5b), the changes of T in the Al-MF cause a considerable effect on the ρ , it is for this reason that measurements of $\rho(T)$ were carried out irradiating the samples under the same lighting conditions and low intensity 1×10^{16} photons/(s)cm². Figure 7 shows the curves of $\rho(T)$ for a non-texturized film (reference sample) (Fig. 7a) and Al-MF with $\lambda_{\text{SPR}} = 445$ nm and $\lambda_{\text{SPR}} = 532$ nm (Figs. 7b) and 7c), respectively).

In Fig. 7, it is observed that ρ decreases when T decreases in all cases, which is the typical behavior in metals [30]. But the linear behavior of ρ as a function of T below the Debye temperature (T_D) is slightly modified (see the reference pink line). We attribute this behavior to the fact that the electron undergoes scattering due to the texturing present in the sam-

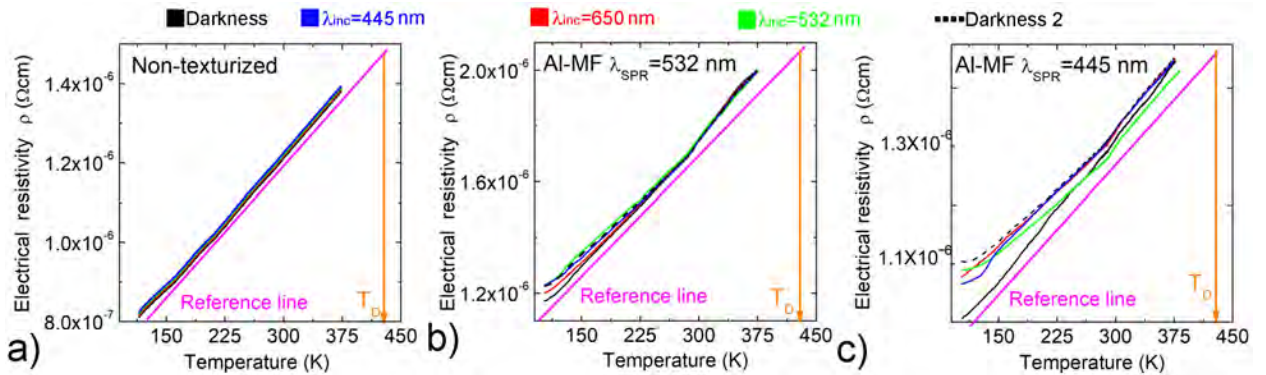


FIGURE 7. Curves of $\rho(T)$ in the dark and using different three wavelengths. a) Non-texturized film. Al-MF ~ 50 nm thick with b) $\lambda_{\text{SPR}} = 445$ nm and c) $\lambda_{\text{SPR}} = 532$ nm. In all cases, a reference line (pink line) and the Al Debye temperature ($T_D = 428$ K, orange line) [30] were placed. The continuous black curve is before the illumination process, the red, green, and blue curves correspond to the illumination with wavelengths of 650, 532, and 445 nm, respectively, while the dashed black curve is after the illumination process.

ples (Figs. 7b) and 7-c)). It is also observed that in a second measurement in darkness in the Al-MF (dashed curve) ρ is slightly higher than the first one (black curve), possibly due to the deterioration caused by local heating when irradiated, even when the used light intensity is low; this effect is more noticeable at low temperatures.

4. Conclusions

The texturing of Al-MF allows a higher efficiency of absorption of light energy that is transformed into heat compared to non-texturized films. When Al-MF are illuminated with λ_{inc} close to or equal to their λ_{SPR} , localized overheating occurs due to non-radiative deexcitation of surface plasmons

and the creation of hot electrons that transfer their energy via phonons and finally heating the Al metafilm. This overheating causes a deterioration of the material and, consequently, a change in the ρ of the Al-MF.

Acknowledgments

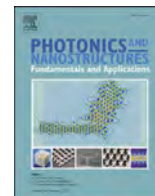
We thank Omar Novelo and Lourdes S. Bazán from Laboratorio Universitario de Microscopía Electrónica (LUME-UNAM) for SEM images, Miguel A. Canseco for his assistance in the UV-Vis equipment; Raúl Reyes, Carlos Ramos and Cain González for their technical support in the laboratory (all of them at IIM-UNAM).

1. H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, (Springer, Berlin, 1988), pp. 4-7.
2. Mark L. Brongersma and Vladimir M. Shalaev, The case for plasmonics, *Appl. Phys.* **328** (210) 440, <https://doi.org/10.1126/science.1186905>
3. E. Ozbay, Plasmonics: Merging Photonics and Electronics at Nanoscale Dimensions, *Science*. **311** (206) 189, <https://doi.org/10.1126/science.1114849>
4. A. Ramazani, F. Shayeganfar, J. Jalilian and N. X. Fang, Exciton-plasmon polariton coupling and hot carrier generation in two-dimensional SiB semiconductors: a first-principles study, *Nanophotonics*. **9** (2020) 337, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0363>
5. M. L. Brongersma, N. J. Halas and P. Nordlander, Plasmon-induced hot carriers science and technology, *Nat. Nanotechnology*. **10** (2015) 25, <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>
6. G. Baffou, F. Cichos and R. Quidant, Applications and challenges of thermoplasmonics, *Nat. Mater.* **19** (2020) 946, <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0740-6>
7. X. Meng *et al.*, Nanometals for Solar-to-Chemical Energy Conversion: From Semiconductor-Based Photocatalysis to Plasmon-Mediated Photocatalysis and Photo-Thermocatalysis, *Adv. Mater.* **28** (2016) 6781, <https://doi.org/10.1002/adma.201600305>
8. G. Baffou and R. Quidant, Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat, *Laser Photonics Rev.* **7** (2012) 1, <https://doi.org/10.1002/lpor.201200003>
9. G. Baffou, J. Polleux, H. Rigneault and S. Monneret, Super-Heating and Micro-Bubble Generation around Plasmonic Nanoparticles under cw Illumination, *J. Phys. Chem. C*, **118** (2014) 4890, <https://doi.org/10.1021/jp411519k>
10. H. U. Yang *et al.*, Optical dielectric function of silver, *Phys. Rev. B*, **91** (2015) 23, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235137>
11. M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions, *Phys. Rev. B*, **68** (2003) 115433, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.115433>
12. D. Gérard and S. K. Gray, Aluminium plasmonics, *Appl. Phys.* **48** (2015) 18, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/18/184001>
13. M. W. Knight, N. S. King, L. Liu, H. O. Everitt, P. Nordlander, and N. J. Halas, Aluminum for Plasmonics, *ACS Nano*. **8** (2014) 834, <https://doi.org/10.1021/nn405495g>
14. M. Schwind, B. Kasemo, and I. Zorić, Localized and Propagating Plasmons in Metal Films with Nanoholes, *Nano Lett.* **13** (2013) 1743, <https://doi.org/10.1021/nl400328x>
15. M. Mutlu *et al.*, Thermoplasmonic Ignition of Metal Nanoparticles, *Nano Lett.* **18** (2018) 1699, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b04739>
16. B. Y. Zheng, H. Zhao, A. Manjavacas, M. McClain, P. Nordlander and N. J. Halas, Distinguishing between plasmon-induced and photoexcited carriers in a device geometry, *Nat. Commun.* **6** (2015) 1, <https://doi.org/10.1038/ncomms8797>
17. M. T. Sheldon, J. van de Groep, A. M. Brown, A. Polman and H. A. Atwater, Plasmoelectric potentials in metal nanostructures, *Nanophotonics*. **346** (2014) 828, <https://doi.org/10.1126/science.1258405>
18. Q. Guo *et al.*, Christy, Efficient electrical detection of mid-infrared graphene plasmons at room temperature. *Nat. Mater.* **17** (2018) 986, <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0157-7>
19. R. González-Campuzano, M. E. Mata-Zamora, S. López-Romero, and D. Mendoza, Excitation of plasmonic resonances within UV-Vis wavelength range using low-purity aluminum nanoconcave arrays, *Appl. Phys. Lett.* **113** (2018) 221604, <https://doi.org/10.1063/1.5059556>
20. R. González-Campuzano, D. E. Martínez-Lara, and D. Mendoza, Lead plasmonics on texturized substrates: Pb metafilms, *Appl. Phys. Lett.* **117** (2020) 032105, <https://doi.org/10.1063/5.0016131>
21. R. González-Campuzano and D. Mendoza, Excitation of plasmons in self-ordered arrays of aluminum and silver nanocavities within UV-IR spectral range, *J. Phys.: Conf. Ser.* **1221** (2016) 012001, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1221/1/012001>
22. C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods*, **9** (2012) 671 <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
23. Edward D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Vol 2., Academic, (New York, 1985), pp. 395-401.
24. E. T. Papaioannou *et al.*, Influence of the magnetic field on the plasmonic properties of transparent Ni anti-dot arrays, *Appl. Phys. Lett.* **19** (2011) 23867, <https://doi.org/10.1063/1.4742931>
25. H. Ehrenreich, H. R. Philipp, and B. Segall, Optical Properties of Aluminum, *Phys. Rev.* **132** (1963) 1918, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.132.1918>
26. A. J. Hughes, D. Jones, and A. H. Lettington, Calculation of the optical properties of aluminium, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **2** (1968) 102, <https://doi.org/10.1088/0022-3719/2/1/313>
27. J. Sun and S.L. Simon, The melting behavior of aluminum nanoparticles, *Thermochimica Acta* **463** (2007) 32-40, <https://doi.org/10.1016/j.tca.2007.07.007>
28. L. Gomez, V. Sebastian, M. Arruebo, J. Santamaria and S. B. Cronin, Plasmon-enhanced photocatalytic water purification, *Phys. Chem.* **16** (2014) 15111 <https://doi.org/10.1039/C4CP00229F>
29. <https://www.youtube.com/watch?v=bv3aGLVjmA>
30. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*. University of California, Berkeley (John Wiley and Sons, Inc, 2005), pp. 265-267.



Contents lists available at ScienceDirect

Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications

journal homepage: www.elsevier.com/locate/photonics

Bismuth plasmonics in the visible spectrum using texturized films

D.E. Martínez-Lara^{a,*}, R. González-Campuzano^b, D. Mendoza^a^a Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-360, Ciudad de México 04510, México^b Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, A. P. 70-186, Ciudad de México 04510, México

ARTICLE INFO

Keywords:

Bismuth
Metasurfaces
Plasmonic

ABSTRACT

The plasmonic response of systems formed by thin Bismuth films deposited on texturized substrates of porous anodic alumina denominated Bismuth metafilms was investigated. In reflectance measurements we observed dips in the range of ~ 300 – 1300 nm of the electromagnetic spectrum associated to plasmonic resonances. We found that varying the geometric parameters of Bismuth metafilms it is possible to adjust the plasmonic resonance at certain wavelengths. In accordance to the obtained results, we propose Bismuth metafilms as candidate for plasmonic material in the near-UV-Vis-NIR range of the electromagnetic spectrum; far to the zone where a Drude-like behavior occurs.

1. Introduction

Surface Plasmons (SP) are collective oscillations of electrons that propagate between the interface of a conductor and a dielectric [1,2]. It has been reported that SP can decay in a non-radiative way, generating hot electrons, causing localized increases in temperature [3] used in photothermal therapies [3,4]. In addition, they have also been used in surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) [5–7]. On the other hand, it has been shown that metallic nanostructures can produce the plasmonic effect converting light into electrical energy [8], facilitating the development of solar cells, photovoltaic devices and electronic materials [9–11].

Currently, the materials used in plasmonic applications are metals due to their high density of free electrons, for example: silver (Ag) [12, 13], gold (Au) [14,15] and aluminum (Al) [16–19,20]. In the case of Ag and Au their plasmonic response are limited in the visible-infrared (Vis-IR) interval due to their interband transitions (IT) at ~ 318 nm [21] and ~ 517 nm [22] respectively; while for Al its range of plasmonic response extends from ultraviolet-infrared (UV-IR) with energy losses at ~ 826 nm [23] due to IT.

In the search for new materials for plasmonic applications in the region of Mid Infrared (MIR) or longer wavelengths, various 2D systems have been explored, such as graphene, molybdenum disulphide, perovskites and oxide nanosheets; in the region of Near Infrared (NIR), heavily-doped semiconductors (GaAs and GaN), metal alloys (CuMg, CuPd and AgPd), Si compounds (VSi, NbSi, and TaSi) and transparent conducting oxides have been proposed [24,25].

Although Bismuth (Bi) has plasma frequency around 50 meV (in the Far IR range, FIR) and low density of free electrons $\sim 3 \times 10^{17}$ - 3×10^{19} /cm³, it has been proposed as plasmonic material in the Vis range [26–29]. Some relevant properties are: in thin films presents a phenomenon called quantum size effect where a semimetal-semiconductor (SMSC) transition occurs [30,31], in addition the bandgap can be modulated by varying the diameter of nanoparticles [32]; in monocrystals of Bi the phenomenon of superconductivity occurs at ambient pressure [33].

In this work we explore the plasmonic response of systems formed by films of Bi deposited by thermal evaporation on texturized substrates denominated Bi metafilms (Bi-MF). These systems allow us to extend the plasmonic response in continuous Bi films, with the advantage of achieving Surface Plasmonic Resonances (SPR) at desired wavelengths changing the texture of the films by controlling the anodization conditions in a simple experimental system.

2. Experimental details

We synthesize two types of texturized substrates: nanodomains (NDs) and nanoconcaves (NCs) by Al electrochemical anodization method using electropolished high purity Al foils (Sigma-Aldrich 0.25 mm thick, 99.999% purity), that were previously annealed in an H₂ atmosphere at 600 °C for 6 h.

For the synthesis of NDs, the Porous Anodic Alumina (PAA) formed during the anodizing process was eliminated using a mixture of 20% wt. HCl + 0.5 M CuCl₂. With this process the substrate shown in Figure 1(c) is

* Corresponding author.

E-mail addresses: davideduardo@ciencias.unam.mx (D.E. Martínez-Lara), doroteo@unam.mx (D. Mendoza).<https://doi.org/10.1016/j.photonics.2022.101058>

Received 9 January 2022; Received in revised form 21 May 2022; Accepted 3 September 2022

Available online 9 September 2022

1569-4410/© 2022 Elsevier B.V. All rights reserved.

obtained. For the case of NCs, the samples were placed in a solution of 1.8% wt. CrO_3 + 6% wt. H_3PO_4 at 60 ° C for 12 h to dissolve PAA, obtaining the substrate shown in Figure 1d), more details about the synthesis appear in [19,34].

On the texturized substrates we deposit films of Bi (Sigma Aldrich, 99.999% purity) of 60 nm thickness by means of thermal evaporation at a working pressure of 5×10^{-6} Torr, in this way we obtain Bi-MF on two types of substrate NDs and NCs which we call Bi-MF/NDs and Bi-MF/NCs (see Figure 2a) and 2b) respectively. The geometric parameters of the metafilms are controlled by the voltage used during the anodizing process.

The morphology of the metafilms was studied by a field emission scanning electron microscope (SEM) JEOL 7600 F equipped with an energy dispersive x-ray spectrometer (EDS). The geometric parameters were measured directly from the SEM images by using Image J software [35]. The reflectance spectra were carried out in the range of 190–1400 nm, using a UV-Vis spectrophotometer (UV-2600 Shimadzu Corporation). The probe was set at an 8 ° angle using an integrating sphere.

3. Results and discussion

Figure 2 shows SEM images of Bi-MF/NDs (Figure 2a) and Bi-MF/NCs (Figure 2b)). D_D and D_C of Bi-MF are in the range of ~ 120–1280 nm and ~ 304–1577 nm respectively, in addition non-texturized films were synthesized and used as reference samples (Figure 2c)).

We obtained the reflectance spectra of Bi-MF as a function of light wavelength (see Figure 3); in them we can observe dips in reflectance intensity, which we associate with SPR of the first order [1,36,37].

The interface between two semi-infinite media can support SP when the following dispersion relation is satisfied [2,38]:

$$K_{SPR} = K_0 \sqrt{\frac{\epsilon_c \epsilon_d}{\epsilon_c + \epsilon_d}} \quad (1)$$

where K_{SPR} is the in-plane wave vector of the SP, $K_0 = \omega/c$ is the wave vector of the propagating wave in vacuum, ϵ_d and ϵ_c are the dielectric functions of the dielectric and the conductor, respectively; also with the condition that the two media have real part of dielectric function with opposite sign, being the conducting material with negative real part. It should be mentioned that on flat surfaces it is not possible to excite SP, because the conservation of the photon momentum must be fulfilled [1, 39], but they can be excited by scattering centers, evanescent waves [38], or as in our case, by texturing the surface [1,2] with a periodic geometry, due to NDs and NCs provide the additional momentum necessary to fulfill the resonance condition.

Using an ideal theoretical model as a first approximation, the SPR are associated with the geometry of the system or the texture of the surface; in particular with two-dimensional hexagonal periodicity the SPR resonances are given by the equation [37]:

$$\frac{\epsilon_m(\lambda)\epsilon_d}{\epsilon_m(\lambda) + \epsilon_d} = \sin^2\theta + \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{D_p} (2i + j)\sin\theta + \frac{4}{3} \frac{\lambda^2}{D_p^2} (i^2 + j^2 + ij) \quad (2)$$

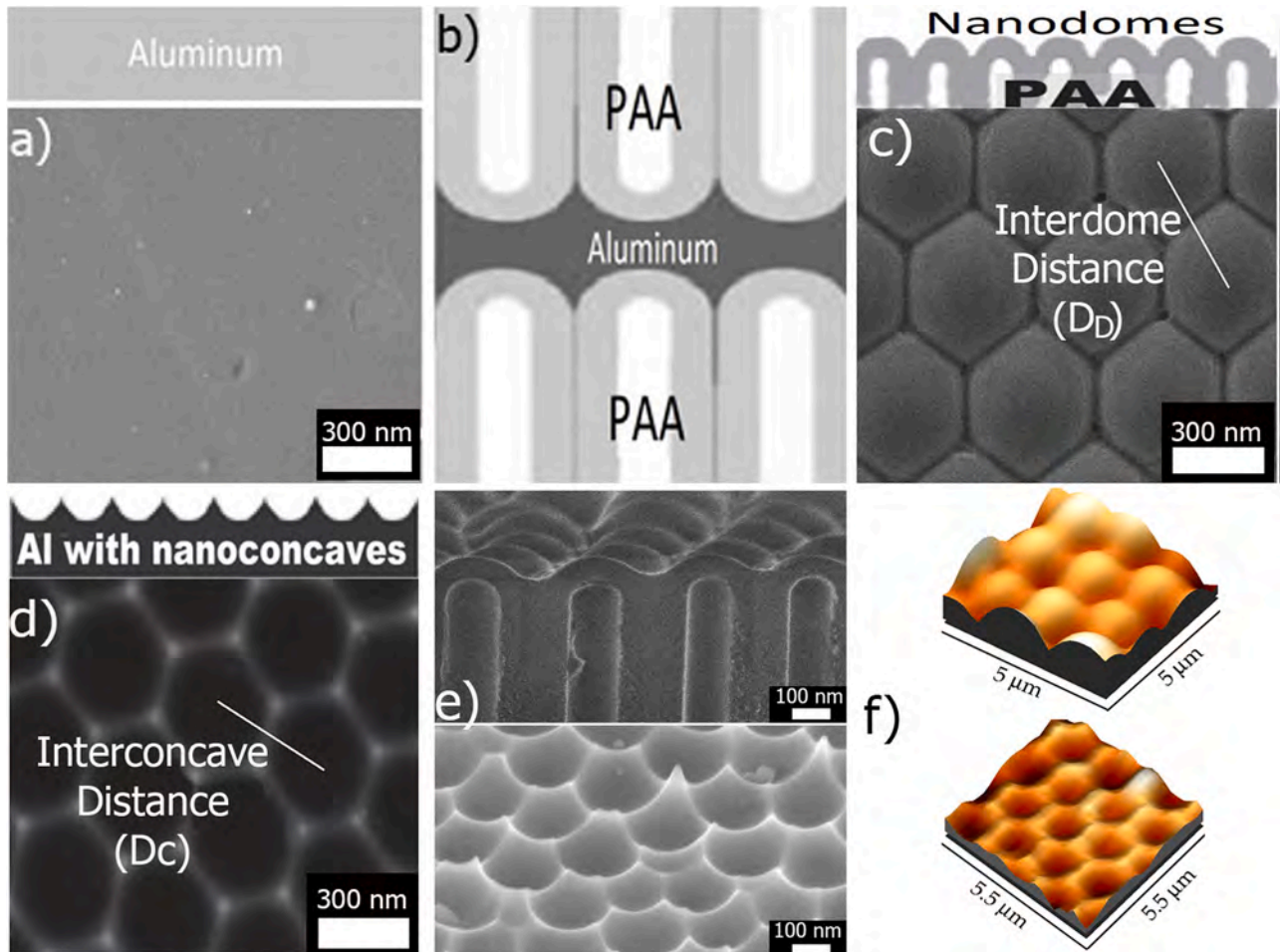


Fig. 1. Schematic representation and SEM images of experimental procedure for the synthesis of texturized substrates. a) electropolished Al foil, b) anodized Al foil, c) NDs substrate, d) NCs substrate. Typical topography for the NDs (upper images) and NCs (lower images) obtained by e) SEM and f) AFM techniques.

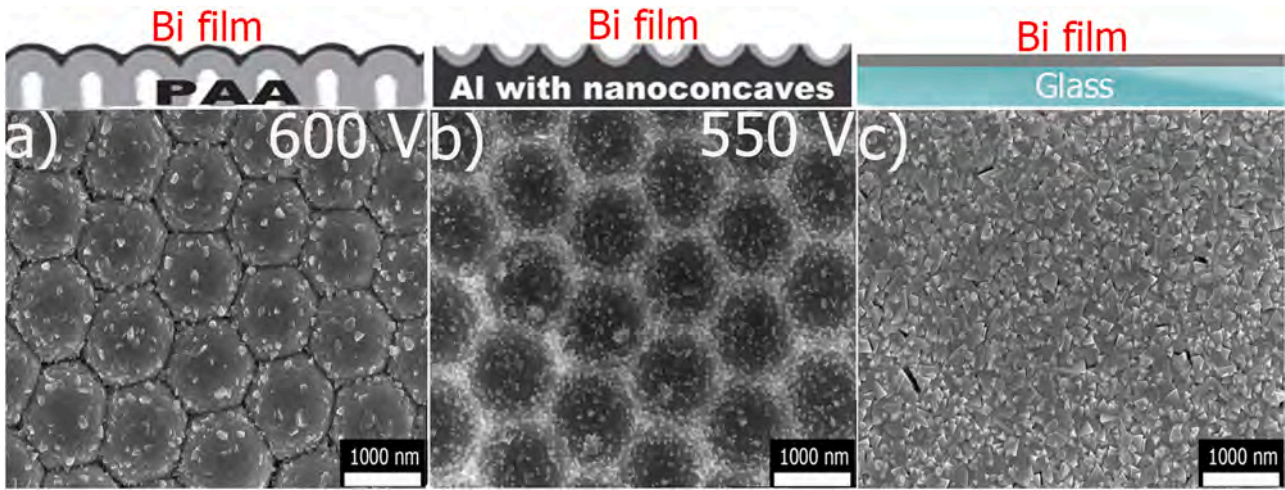


Fig. 2. SEM images and cross-section scheme of Bi film (60 nm thick) on a) NDs substrate, b) NCs substrate and c) glass substrate (non-texturized), respectively. The value of the shown voltage is the one used for anodization.

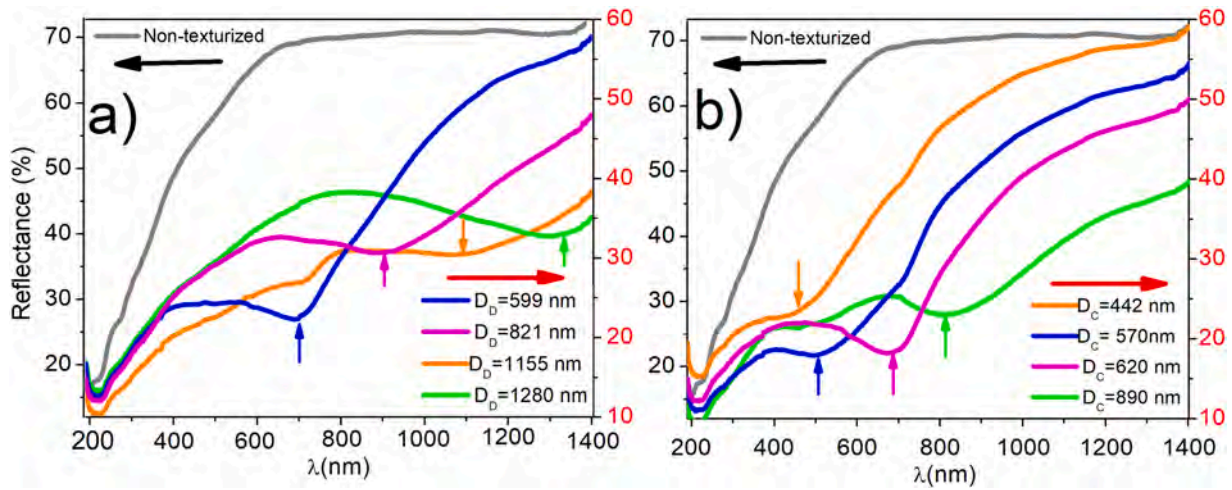


Fig. 3. Reflectance spectra of a) Bi-MF/NDs and b) Bi-MF/NCs with different D_D and D_C (see inset). The reflectance spectra of a non-texturized film (gray curve) are shown for comparison.

where θ is the angle of incidence of the electromagnetic waves, i, j the orders of dispersion, D_p is the period of the array (in our case D_D and D_C). The interface between Bi-MF and air satisfy the above conditions (see Eq. (1)) being the real part of the dielectric function of Bi negative in the UV-Vis-NIR ($\sim 200\text{--}1300$ nm) spectral region [28,40]; and therefore we propose Eq. (2) is applicable in this case.

As seen in Figure 3, the dips associated with SPR are in the range of $\sim 300\text{--}1300$ nm and they are a function of D_D and D_C . Figure 4 shows the experimental data corresponding to the positions of the dips in the reflectance spectra for the Bi-MF/NDs, Bi-MF/NCs. Within the experimental uncertainty both results are similar, we believe the main role of the substrates is only to provide the morphology to the metamaterials. For calculations, we used the reported experimental values of the complex dielectric function ($\epsilon_c(\lambda) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) of Bi, taking into account only the interval of λ where real part of dielectric function ϵ_1 is negative. It was also considered the angle incidence $\theta = 8^\circ$, and the dielectric function of air $\epsilon_d = 1$. It is noted in Fig. 4 that the calculated curves with the data reported in [28], and [40] have similar behavior. To complement the information, experimental results of Bi-MF using Bi of less purity (99.9%) are also presented; within the experimental uncertainty results for the two purities are identical.

As can be seen in Figure 4, the curves calculated from the theoretical

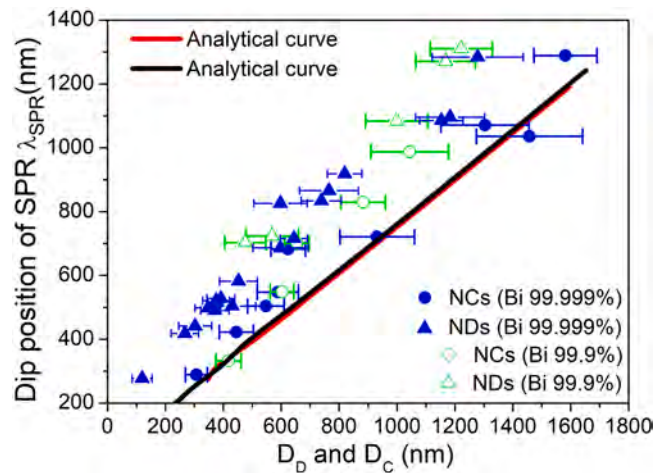


Fig. 4. Experimental data of Bi-MF for Bi of 99.999% purity (closed blue triangles and circles), Bi-MF of 99.9% purity (open green triangles and circles) and analytical curves of SPR calculated from Eq. (2) using the experimental data of the complex dielectric functions reported in [28] (red curve) and [40] (black curve).

model reasonably follows the experimental data, nevertheless the last are mainly located above the calculated curves. We attribute the discrepancy, a shift of the experimental data to longer wavelengths, probably due to the dispersions produced by surface irregularities [41] and also possibly to the finite thickness of the Bi films [38]. This tendency has also been observed in metafilms of other materials such as Al, Ag and Pb [42].

Although the free electron for plasmonic response of Bi is located in the FIR region below ~ 0.03 eV [28], some experimental evidence indicates the existence of optical resonances in the UV-Vis-IR spectral range, which has been adjudicated to plasmonic resonances. For example, in Bi nanoparticles have been found these excitations around the UV range [43] and in the near-UV-Vis [44] used as plasmonic photocatalyst [27]; Toudert et al. have reported SPR excitations, which could be tuned in the near-UV-Vis-NIR range depending on the size, shape and organization of the nanoparticles [26,29]. A theoretical proposal of Bi nanoparticles for plasmonics in the UV has also been reported [45].

As mentioned earlier respect to Eq. (1) and eq2, a generalization of the surface plasmonic response considers the boundary between two materials, one of the insulator type and the other a conductive material with the condition of real part of the dielectric function $\epsilon_c < 0$. This condition is satisfied in the interface Bi-air in the ~ 200 – 1300 nm region [28,40]. The origin of the negative value of real part of the dielectric function in Bi has been proposed to be the result of IT manifested as a peak absorption in the imaginary part of the dielectric function located around 0.8 eV [28,46], giving rise negative values of the real part of the dielectric function at greater energies via the Kramers-Kronig causal relationship [28,47]. Considering the band structure calculations of Golin [48], Hunderi adjudicated it to IT around the Γ point between Γ_6^+ - Γ_6^- and Γ_{45}^+ - Γ_6^- points [46]. Based on Liu and Allen calculations [49], Toudert et al. [28] also consider a Γ_6^- - Γ_{45}^- contribution to the absorption band; but the same band structure calculations suggest that L_s - L_a IT should be included [49].

The importance of interband transition processes for the plasmonic response of semimetals and topological insulators have already been recognized [47,50]. In this scenario, we propose that the resonances observed and can be adjusted by varying the geometric parameters in the Bi-MF are SPR, such as is observed in other metafilms of different metals [42]. In this way we propose our Bi-MF as material for plasmonic applications in the near-UV-Vis-NIR range.

4. Conclusions

Bi is a semi-metal but fulfills the condition to support surface plasmons at its surface by having negative values of the real part of its dielectric function in the UV-Vis-NIR spectral region, out of the FIR zone where a Drude-like behavior exists. In this work we have demonstrated that SP can be excited in the near-UV-Vis-NIR range in Bi-MF. This opens the possibility of studying the plasmonic properties of materials, not necessarily metallic, with the morphology of our metafilms in the interval where the real part of their dielectric function is negative.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We thank Prof. R. Serna for providing us with raw data of the dielectric function reported in [28]. At the IIM-UNAM we also thank Prof. Sandra E. Rodil for providing us Bi of 99.9% purity, Omar Novelo and Lourdes S. Bazán for the SEM images, Miguel A. Canseco for his

assistance with the UV-Vis equipment, Carlos D. Ramos for his help with the evaporation system, Carlos Flores for his support with AFM technique (Nanosurf Naio) and Cain Gonzalez for his technical support.

References

- [1] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer, Berlin, 1988.
- [2] S.A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals And Applications*, Springer, York, New York, 2006.
- [3] M.L. Brongersma, N.J. Halas, P. Nordlander, Plasmon-induced hot carriers science and technology, *Nat. Nanotechnol.* 10 (2015) 25, <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.311>.
- [4] G. Baffou, F. Cichos, R. Quidant, Applications and challenges of thermoplasmonics, *Nat. Mater.* 19 (2020) 946, <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0740-6>.
- [5] X. Zhang, J. Zhao, A.V. Whitney, J.W. Elam, R.P. Van Duyne, Ultrastable substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy: Al₂O₃ over layers fabricated by atomic layer deposition yield improved anthrax biomarker detection, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10304–10309, <https://doi.org/10.1021/ja0638760>.
- [6] M.M. Martínez-García, P.E. Cardoso-Avila, J.L. Pichardo-Molina, Concave gold nanocubes on Al-6063 alloy as a simple and efficient SERS substrate, *Colloids Surf. A* 493 (2016) 66–73, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.01.030>.
- [7] B. Sharma, M.F. Cardinal, M.B. Ross, A.B. Zrimsek, S.V. Bykov, D. Punihaole, S. A. Asher, G.C. Schatz, R.P. Van Duyne, Aluminum film-over-nanosphere substrates for deep-uv surface-enhanced resonance raman spectroscopy, *Nano Lett.* 16 (2016) 7968–7973, <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04296>.
- [8] A. Ramazani, F. Shayeganfar, J. Jalilian, N.X. Fang, Exciton-plasmon polariton coupling and hot carrier generation in two-dimensional SiB semiconductors: a first-principles study, *Nanophotonics* 9 (2020) 337–349, <https://doi.org/10.1515/nanoph-2019-0363>.
- [9] M.G. Blaber, M.D. Arnold, M.J. Ford, A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics, *Phys.: Condens. Matter* 22 (2010), 143201, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/14/143201>.
- [10] P. Wounjhang, Interactions in plasmonic nanostructures, *Nano Converg.* 1 (2014) 2, <https://doi.org/10.1186/s40580-014-0002-x>.
- [11] H. Yu, Y. Peng, Y. Yang, Z.-Y. Li, Plasmon-enhanced light-matter interactions and applications, *Comput. Mater.* 5 (2019) 45, <https://doi.org/10.1038/s41524-019-0184-1>.
- [12] M.F. Rocca, M. Hildebrandt, T.M. Henzler, Plasmon confinement in ultrathin continuous Ag films, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 2238–2241, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.2238>.
- [13] Z.M. El-Fattah, V. Mkhitarayan, J. Brede, L. Fernandez, C. Li, Q. Guo, A. Ghosh, A. E. Rodríguez, D. Naveh, F. Xia, J.E. Ortega, F.J. García de Abajo, Plasmonics in atomically thin crystalline silver films, *ACS Nano* 13 (2019) 7771–7779, <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b01651>.
- [14] V. Amendola, R. Pilot, M. Frasconi, O.M. Maragò, M.A. Iati, Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review, *J. Phys.: Condens. Matter* 29 (2017), 203002, <https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa6f03>.
- [15] M. Lequeux, D. Mele, P.I. Venugopa, R. Gillibert, S. Boujday, W. Knoll, J. Dostalek, M. Lamy de la Chapelle, Plasmonic properties of gold nanostructures on gold film, *Plasmonics* 15 (2020) 1653–1660, <https://doi.org/10.1007/s11468-020-01185-9>.
- [16] D. Gérard, S.K. Gray, Aluminium plasmonics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2014), <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/18/184001>.
- [17] M.W. Knight, N.S. King, L. Liu, H.O. Everitt, P. Nordlander, N.J. Halas, Aluminum for plasmonics, *Nano* 8 (2014) 834–840, <https://doi.org/10.1021/nn405495q>.
- [18] M. Jérôme, P. Jérôme, Fabrication of aluminium nanostructures for plasmonics, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 48 (2015), 184002, <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/18/184002>.
- [19] R. González-Campuzano, M.E. Mata-Zamora, S. López-Romero, D. Mendoza, Excitation of plasmonic resonances within UV-Vis wavelength range using low-purity aluminum nanoconcave arrays, *Appl. Phys. Lett.* 113 (2018), 221604, <https://doi.org/10.1063/1.5059556>.
- [20] D.E. Martínez-Lara, R. González-Campuzano, J.L. Benítez, D. Mendoza, Localized overheating at aluminum metafilms mediated by surface plasmons, *Rev. Mex. De Fis.* 67 (2021) 1–6, <https://doi.org/10.31349/RevMexFis.67.051001>.
- [21] H.U. Yang, J.D'Archangel, M.L. Sundheimer, E. Tucker, G.D. Boreman, M. B. Raschke, Optical dielectric function of silver, *Phys. Rev. B* 91 (2015) 23, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.235137>.
- [22] M.R. Beversluis, A.L. Bouhelier, Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions, *Phys. Rev. B* 68 (2003), 115433, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.68.115433>.
- [23] H. Ehrenreich, H.R. Philipp, B. Segall, Optical Properties of Aluminum, *Phys. Rev.* 132 (1963) (1918), <https://doi.org/10.1103/physrev.132.1918>.
- [24] M.G. Blaber, M.D. Arnold, M.J. Ford, A review of the optical properties of alloys and intermetallics for plasmonics, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010), 143201, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/14/143201>.
- [25] G.V. Naik, V.M. Shalaev, A. Boltasseva, Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver, *Adv. Mater.* 25 (2013) 3264–3294, <https://doi.org/10.1002/adma.201205076>.
- [26] J. Toudert, R. Serna, M.J. Castro, Exploring the optical potential of nano-bismuth: tunable surface plasmon resonances in the near ultraviolet-to-near infrared range, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 20530–20539, <https://doi.org/10.1021/jp3065882>.

- [27] F. Dong, T. Xiong, Y. Sun, Z. Zhao, Y. Zhou, X. Feng, Z. Wu, A semimetal bismuth element as a direct plasmonic photocatalyst, *Chem. Commun.* 50 (2014) 10386–10389, <https://doi.org/10.1039/c4cc02724h>.
- [28] J. Toudert, R. Serna, I. Camps, J. Wojcik, P. Mascher, E. Rebollar, T.A. Ezquerro, Unveiling the far infrared-to-ultraviolet optical properties of bismuth for applications in plasmonics and nanophotonics, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 3511–3521, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10331>.
- [29] Y. Tian, Fabrication, optical, and plasmonic properties-emerging applications, *J. Nanotechnol.* 2018 (2018), 3250932, <https://doi.org/10.1155/2018/3250932>.
- [30] V.B. Sandomirskiĭ, Quantum size effect in a semimetal film, *Sov. Phys. JETP* 25 (1967) 101.
- [31] N.Y.-X. Wang, Dai, T.L. Wang, H.Z. Yang, Y. Qi, Investigation of growth characteristics and semimetal-semiconductor transition of polycrystalline bismuth thin films, *IUCrJ* 7 (2020) 49–57, <https://doi.org/10.1107/S2052252519015458>.
- [32] B.K. Wu, M.-Y. Chern, H.-Y. Lee, Size-controllable synthesis and bandgap modulation of single-layered RF-sputtered bismuth nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014) 249, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-249>.
- [33] O. Prakash, A. Kumar, A. Thamizhavel, S. Ramakrishnan, Evidence for bulk superconductivity in pure bismuth single crystals at ambient pressure, *Science* 355 (2017) 52, <https://doi.org/10.1126/science.aaf8227>.
- [34] R. González-Campuzano, J.M. Saniger, D. Mendoza, Plasmonic resonances in hybrid systems of aluminum nanostructured arrays and few layer graphene within the UV-IR spectral range, *Nanotech* 28 (2017), 465704, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa8ce4>.
- [35] (C. A.) W.S. Schneider, K.W. Rasband, NIH Eliceiri, image to imageJ: 25 years of image analysis, *Nat. Methods* 9 (2012) 671–675, <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>.
- [36] C. Genet, T.W. Ebbesen, Light in tiny holes, *Nature* 445 (2007) 39, <https://doi.org/10.1038/nature05350>.
- [37] E.T. Papaioannou, V. Kapaklis, E. Melander, B. Hjörvarsson, S.D. Pappas, P. Patoka, M. Giersig, P. Fumagalli, A. Garcia-Martin, G. Ctistis, Surface plasmons and magneto-optic activity in hexagonal Ni anti-dot arrays, *Opt. Express* 19 (2007) 23867, <https://doi.org/10.1364/OE.19.023867>.
- [38] G. Sun, J. Zheng, Investigation of some electromagnetic modes in the metal-dielectric system by the absorption spectrum, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 6 (2005) 848–854, <https://doi.org/10.1016/j.stam.2005.05.012>.
- [39] J.B. Khurgin, A. Boltasseva, Reflecting upon the losses in plasmonics and metamaterials, *Mater. Res. Soc.* 37 (2012) 768–779, <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.173>.
- [40] W.S. Werner, K. Glantschnig, C. Ambrosch-Draxl, Optical Constants and Inelastic Electron-Scattering Data for 17 Elemental Metals, *J. Phys. Chem.* 38 (2009) 4, <https://doi.org/10.1063/1.3243762>.
- [41] W.L. Barnes, A. Dereux, T.W. Ebbesen, Surface plasmon subwavelength optics, *Nat. Publ. Group* 424 (2003) 824, <https://doi.org/10.1038/nature01937>.
- [42] R. González-Campuzano, D.E. Martínez-Lara, D. Mendoza, Lead plasmonics on texturized substrates: Pb metafilms, *Appl. Phys. Lett.* 117 (2020), 032105, <https://doi.org/10.1063/5.0016131>.
- [43] S.Y. Park, R.A. Weeks, R.A. Zuhr, Optical absorption by colloidal precipitates in bismuth implanted fused silica: annealing behavior, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 3175, <https://doi.org/10.1063/1.359135>.
- [44] Y.-P. Chen, C.C. Lai, W.-S. Tsai, Full-color based on bismuth core-shell nanoparticles in one-step fabrication, *Opt. Express* 28 (2020) 24511, <https://doi.org/10.1364/OE.398903>.
- [45] J.M. McMahon, G.C. Schatz, S.K. Gray, Plasmonics in the ultraviolet with the poor metals Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, and Bi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 5415, <https://doi.org/10.1039/c3cp43856b>.
- [46] O. Hunderi, Optical properties of crystalline and amorphous bismuth films, *J. Phys. F: Met. Phys.* 5 (1975) 2214.
- [47] J. Toudert, R. Serna, Interband transitions in semi-metals, semiconductors, and topological insulators: a new driving force for plasmonics and nanophotonics, *Opt. Mater. Express* 7 (2017) 2299, <https://doi.org/10.1364/OME.7.002299>.
- [48] S. Golin, Band structure of bismuth: pseudopotential approach, *Phys. Rev.* 166 (1968) 643, <https://doi.org/10.1103/PhysRev.166.643>.
- [49] Y. Liu, R.E. Allen, Electronic structure of the semimetals Bi and Sb, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 1566, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.1566>.
- [50] J.-Y. Ou, J.-K. So, G. Adamo, A. Sulaev, L. Wang, N.I. Zheludev, Ultraviolet and visible range plasmonics in the topological insulator Bi_{1.5}Sb_{0.5}Te_{1.8}Se_{1.2}, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5139, <https://doi.org/10.1038/ncomms6139>.