

TRABAJO DE GRADO EN FÍSICA

PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS EN SISTEMAS METÁLICOS NANOESTRUCTURADOS

Luis Fernando Tapia Payares
Estudiante de Física

Dr. Luis Alfonso Guerra
Director

Dr. Jorge Enrique Rueda
Co-director

Miembros del Jurado
Dr. Jagger Rivera (Universidad del Norte)
Dr. David Muñetón (CIOP)

8 de Diciembre de 2022

Grupo de Investigación Óptica Moderna

Universidad de Pamplona
Facultad de Ciencias Básicas
Departamento de Física y Geología
Pamplona, Colombia

A mis padres y hermano por su infinito amor, esto es por ustedes.

Índice de contenidos

Índice de contenidos	ii
Índice de figuras	iv
Índice de tablas	viii
Resumen	ix
Abstract	x
Motivación	xi
1. Propiedades ópticas de los metales nobles y plasmones en nanoestructuras metálicas	1
1.1. Propiedades ópticas de los metales nobles	1
1.2. Introducción a los Plasmones superficiales	3
1.2.1. Plasmones superficiales propagantes o deslocalizados	4
1.2.2. Plasmones superficiales localizados	5
1.3. Aplicaciones de los plasmones superficiales localizados en sistemas MFON	9
2. Estudio y caracterización de sistemas MFON	11
2.1. Métodos de fabricación de los sistemas MFON	11
2.1.1. Autoensamble de nanoesferas	11
2.1.2. Depósito de film metálico	13
2.2. Caracterización topográfica de sistemas MFON	14
2.2.1. Caracterización de sistemas MFON por SEM	14
2.2.2. Caracterización de sistemas MFON por AFM	16
2.3. Arreglo experimental para obtener las medidas de reflectividad óptica .	17
3. Estudio de la respuesta plasmónica de sistemas MFON	19
3.1. Simulación numérica en COMSOL Multiphysics	20
3.1.1. Dimensiones físicas y tipo de estudio	20
3.1.2. Definiciones globales y parámetros del modelo realizado	21

3.1.3. Geometría y materiales usados en la simulación	22
3.1.4. Programación de la física del modelo	23
3.1.5. Mallado o elementos finitos del sistema plasmónico	23
3.2. Comparación de los resultados de la simulación con resultados experi- mentales para la respuesta plasmónica de un sistema plasmónico AgFON	24
3.3. Dependencia de la polarización de la luz incidente en la respuesta plasmóni- ca de sistemas AgFON	27
3.4. Respuesta plasmónica de sistemas AgFON ante variación de ángulo de incidencia (θ) y rotación (ϕ) de la muestra	30
3.5. Dependencia de la respuesta plasmónica del sistema AgFON ante las dimensiones de la nanoestructura	33
3.6. Estudio comparativo de sistemas plasmónicos MFON con film de Au y Ag	35
4. Conclusiones	38
A. Función dieléctrica en metales	40
B. Aproximación Cuasiestática	42
Bibliografía	49
Agradecimientos	55

Índice de figuras

1.1.	En el panel izquierdo se muestra la parte real de $\varepsilon(\omega)$ y en el derecho la parte imaginaria de $\varepsilon(\omega)$. La línea continua es para Ag y la de trazos es para el Au. Simulación realizada en MatLab usando las expresiones de Pablo Etchegoin tomadas de la Ref.[1]	2
1.2.	Imagen de la Copa Lycurgus demuestra una tecnología de corta duración desarrollada en el siglo IV d.C. por los vidrieros Romanos. Es el único ejemplo completo conocido de vidrio dicróico; un vidrio que cambia de color cuando se expone a la luz. La copa verde opaca se vuelve roja translúcida brillante cuando la luz la atraviesa. La imagen fue tomada de la Ref.[2]	3
1.3.	Representación esquemática de la resonancia de los plasmones de superficie localizados (LSPR) en nanopartícula metálica.	5
1.4.	Esquema de una nanopartícula metálica homogénea colocada en un campo electrostático.	7
2.1.	Esquema de la Litografía con Nanoesferas (NSL). Se aprecia la secuencia para la obtención de los sistemas MFON.	13
2.2.	Esquema ilustrador de la evaporación térmica de alto vacío o VTE. . .	14
2.3.	Imágenes SEM de alta resolución que refleja el autoensamblaje de las nanoesferas de distinto tamaño para formar las nanoestructuras cuyo material depositado fue Ag. (a) Vista superior para AgFON con esferas de 700 nm de diámetro. (b) Vista superior para AgFON con esferas de 800 nm de diámetro. El espesor del film de Ag depositado fue ~ 140 nm. Imágenes tomadas de la Ref.[3]	15

2.4. Imágenes SEM que muestran la distribución del material depositado en nanoesferas. (a) Distribución de la Ag en las nanoesferas de 600 nm de diámetro en forma de varillas. El espesor del film de la Ag depositado fue ~ 200 nm. Imagen tomada de la Ref.[4]. (b) Imagen SEM de alta resolución para nanoesferas de 500 nm de diámetro. Se aprecia como se distribuye el Au en forma de granos. El espesor del Au depositado fue ~ 140 nm.	16
2.5. Imágenes AFM de la nanoestructura de Ag con nanoesferas de látex 800 nm. (a) Vista 2D de la nanoestructura. (b) Vista 3D.	17
2.6. (a) Imagen filtrada en vista 3D de la nanoestructura. (b) Imagen diferencia en vista 3D, donde podemos apreciar la rugosidad de la nanoestructura	17
2.7. Esquema del arreglo óptico de un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable Woollam WVASE32 utilizado para obtener las medidas de reflectividad óptica de manera experimental. Donde P y A son polarizadores, R corresponde al retardador ($\lambda/4$), θ : ángulo de incidencia y N el plano normal a la muestra.	18
3.1. Modelo utilizado para la simulación, el cual consta de una semiesfera sólida de Ag sobre un film metálico de Ag con un espesor de 140 nm. Donde θ es el ángulo de incidencia de la luz y ϕ es el ángulo de rotación de la muestra.	20
3.2. Esquema de la celda unidad usada en las simulaciones, donde se aprecia la semiesfera y el film metálico dentro de un cilindro hexagonal. En (a) se puede apreciar la distribución de la Ag de color amarillo y en (b) se muestra la región que ocupa el aire (color amarillo) en la celda unidad.	22
3.3. En (a) se aprecia la disposición del mallado triangular sobre el cilindro hexagonal y el film metálico. En (b) se muestra la distribución del mallado tetraédrico libre sobre toda la semiesfera sólida.	23
3.4. Comparación de los resultados simulados con los datos experimentales, para substrato AgFON con diámetros de las nanoesferas de 500 nm, 600 nm, 700 nm y 800 nm, en un rango espectral de 400 nm a 1000 nm, incrementando cada 5 nm. Esto se hizo para el haz de luz con polarización TE (panel izquierdo) y polarización TM (panel derecho) con un ángulo de incidencia $\theta = 25^\circ$ y ángulo azimutal de $\phi = 0^\circ$. Las líneas discontinuas de color magenta son guías al ojo que indica la dispersión de los modos plasmónicos Modo 3 (etiquetado con \triangle), Modo 2 (etiquetado con \circ) y Modo 1 (etiquetado con \square).	25

3.5. Resultados de la reflectividad óptica para substrato AgFON con diámetro en las nanoesferas de 500 nm en un rango de energía entre 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm. En (a) se observan las medidas experimentales de la reflectividad óptica para los dos tipos de polarizaciones, donde los resultados para la polarización TE están representados por una línea sólida de color negro y los de TM por una línea discontinua de color rojo. En (b) se aprecian los resultados obtenidos mediante la simulación, donde los datos con polarización TE están representados por una línea sólida de color magenta y para TM por una línea discontinua de color naranja. Los datos fueron adquiridos con un ángulo de incidencia $\theta = 25^\circ$ y ángulo azimutal $\phi = 0^\circ$ tanto para los experimentos como para los simulados.	28
3.6. Corresponde a la longitud de onda de resonancia en función del diámetro de las nanoesferas de los sistemas AgFON. El estudio se realizó con diámetros de 500-800 nm, aumentando cada 50 nm, en un rango de energía incidente entre 400-1000 nm, incrementando cada 5 nm con un ángulo de incidencia de $\theta = 25^\circ$ y ángulo azimutal $\phi = 0^\circ$. Cada punto en el gráfico corresponde a la energía de resonancia de cada modo plasmónico con las distintas polarizaciones.	29
3.7. Resultado de la simulación numérica para sistemas de AgFON de 500 nm de diámetro para la reflectividad (panel (a)) y el módulo del campo eléctrico (panel (b)). Con polarización TE, $\phi = 0^\circ$ y $\theta = 0^\circ - 90^\circ$, con incremento en el paso de 5° para un rango de energía entre 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm.	31
3.8. Resultado de la simulación numérica para sistemas de AgFON de 500 nm de diámetro para la reflectividad (panel (a)) y el módulo del campo eléctrico (panel (b)). Con polarización TE, $\theta = 25^\circ$ y $\phi = 0^\circ - 90^\circ$, con un aumento en el paso de 5° para un rango de energía entre 400-1000 nm, incrementando cada 5 nm.	32

3.9. Simulación numérica de la reflectividad (a) y el módulo del campo eléctrico (b), para distintos diámetros de las nanoesferas (de 500 a 800 nm, aumentando cada 50 nm). Los resultados proporcionados por la simulación se realizaron con luz incidente de polarización TE, $\theta = 25^\circ$ y $\phi = 0^\circ$ en un rango de longitudes de onda de 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm. Los triángulos, círculos y cuadros, nos indican la posición espectral de la energía de resonancia de los modos plasmónicos (Modo 1, Modo 2 y Modo 3). Las líneas oblicuas de color negro son guías al ojo, las cuales nos permiten apreciar la dispersión de dichos modos. Cada curva se desplazó verticalmente para mayor claridad en la presentación de los resultados.	34
3.10. Distribución espacial del campo eléctrico de las zonas de resonancia plasmónica correspondiente a el Modo 3 ($\lambda = 520$ nm), Modo 2 ($\lambda = 755$ nm) y Modo 1 ($\lambda = 970$ nm) calculado mediante la simulación para nanoesferas de 700 nm de diámetro con una polarización TE, $\theta = 25^\circ$ y $\phi = 0^\circ$	35
3.11. Curvas comparativas de las medidas experimentales de la reflectividad óptica para AuFON y AgFON (panel derecho) y resultados obtenidos mediante la simulación para la reflectividad (panel izquierdo) en muestras con diámetros de 500, 600 y 700 nm, $\theta = 20^\circ$ para la polarización TM y $\phi = 0^\circ$, en rango espectral de 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm.	36
B.1. Esquema de una nanoesfera homogénea colocada en un campo electrostático. Fuente autor.	42

Índice de tablas

3.1. Parámetros globales del modelo físico realizado.	21
3.2. Resultados de la Longitud de onda resonante (experimental y simulado) para polarización TE y TM. La tabla muestra también el error porcentual de los modos plasmónicos.	27

Resumen

Los sistemas metálicos nanoestructurados de Au y Ag poseen propiedades plasmónicas únicas y de interés en procesos de detección molecular por la técnica de espectroscopia Raman. En particular, en el presente trabajo se estudió sistemas de film metálico de Ag y Au sobre arreglos ordenados de nanoesferas poliméricas. Para el estudio se realizaron simulaciones por el método de elementos finitos utilizando el software COMSOL Multiphysics para evidenciar el confinamiento y la distribución espacial del campo eléctrico en la superficie nanoestructurada; así mismo, identificar modos plasmónicos resonantes en el rango espectral de 400-1000 nm y compararlos con medidas experimentales de reflectividad óptica. Una vez validada la simulación se realizaron diversos estudios, los cuales consisten en analizar el comportamiento de la respuesta plasmónica de estos sistemas por medio de la reflectividad óptica y para esto se procedió a variar parámetros físicos como, por ejemplo: la polarización de la luz incidente, el ángulo de incidencia de la luz, ángulo de rotación de la muestra y las dimensiones de la muestra. En el trabajo también se presenta la comparación de estos sistemas nanoestructurados, con películas de Ag y Au. Finalmente, con estos resultados se busca poner en evidencia la conveniencia de usar un substrato u otro, a través de la caracterización de la ingeniería de plasmones en sistemas AgFON y AuFON (*Film Over Nanosphere*).

Palabras clave: PLASMÓNICA, PLASMON, RESONANCIA DE PLASMONES DE SUPERFICIE LOCALIZADOS, NANOESFERAS

Abstract

The nanostructured metal systems of Au and Ag have unique plasma properties of interest in molecular detection processes by the Raman spectroscopy technique. In particular, the present work studied Ag and Au metal film systems on ordered arrays of polymer nanospheres. For the study simulations were made by the finite element method using the COMSOL Multiphysics software to demonstrate the confinement and spatial distribution of the electric field on the nanostructured surface; likewise, identify resonant plasma modes in the 400-1000 nm spectral range and compare them with experimental measurements of optical reflectivity. Once the simulation was validated, several studies were carried out, which consist of analyzing the behavior of the plasmónica response of these systems through optical reflectivity and for this we proceeded to vary physical parameters such as, for example: polarization of incident light, angle of incidence of light, angle of rotation of the sample and sample dimensions. The paper also presents the comparison of these nanostructured systems, with Ag and Au films. Finally, these results seek to demonstrate the suitability of using one substrate or another, through the characterization of plasmon engineering in AgFON and AuFON (*Film Over Nanosphere*) systems.

Keywords: PLASMONIC, PLASMON, LOCALIZED SURFACE PLASMON RESONANCE, NANOSPHERES

Motivación

Gracias a las propiedades ópticas presentes en los metales nobles y el uso de estos en los sistemas nanoestructurados, se abre un abanico para una gran variedad de aplicaciones tecnológicas que se implementan en campos de la electrónica, tecnologías de visualización, en la detección, entre otros. Las propiedades ópticas como dispersión y absorción presente en nanoestructuras metálicas permiten el confinamiento espacial de la luz, lo que a su vez produce la amplificación del campo eléctrico en regiones muy localizadas del espacio. Al momento que la luz visible entra en contacto con este sistema genera una oscilación colectiva de los electrones debido a la alta densidad de estos en estas nanoestructuras. Dichas oscilaciones se conoce en la literatura como plasmones de superficie. Estos electrones oscilan colectivamente en respuesta al campo eléctrico presente en la luz solo si este cumple las condiciones de frecuencia [5, 6]. El resultado de esto es una onda electromagnética que puede propagarse o no en la nanoestructura, lo que da lugar a la caracterización de dos tipos de plasmones superficiales: los de tipo propagantes (PSP) los cuales son ondas que se propagan en una película metálica al estar excitada por la luz y los que se excitan en nanoestructuras aisladas y generan ondas no propagantes a los cuales se denominan plasmones de superficie localizados (LSP). Este trabajo tiene como motivación principal estudiar el comportamiento de LSP en los sistemas nanoestructurados metálicos, principalmente de los metales nobles, haciendo énfasis en la Ag y Au. Para el estudio de los sistemas nanoestructurados metálicos se considera un film metálico, ya sea de Ag o Au sobre arreglos de nanoesferas (MFON, del inglés: *Metal Film Over Nanosphere*). Estos sistemas MFON han sido ampliamente usados en aplicaciones de detección molecular [7, 8], debido a que poseen una rica respuesta plasmónica en el rango espectral de 400 a 1000 nm. Este aspecto contribuye a la motivación principal de este trabajo de investigación. Es decir, un estudio y caracterización de la resonancia plasmónica de sistemas de AgFON y AuFON, que permita poner de manifiesto de manera amplia las distintas resonancias presentes en este tipo de muestras. Se espera que este estudio sienta las bases para futuras aplicaciones de detección molecular, bien sea en el grupo de investigación Óptica Moderna o cualquier grupo del mundo que aborde las temáticas de esta tesis.

Capítulo 1

Propiedades ópticas de los metales nobles y plasmones en nanoestructuras metálicas

Este capítulo tiene como finalidad presentar las bases teóricas de las propiedades ópticas y plasmónicas de los metales nobles en la región visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Dichas propiedades se explican mediante el modelo de Drude, el cual describe la función dieléctrica de los metales. Este capítulo está dividido en tres partes. En la sección 1.1 se describen las propiedades ópticas de los metales nobles primordialmente de Ag y Au, usando el modelo de Drude. En la sección 1.2 se realiza una introducción a los plasmones superficiales donde se presenta los plasmones de superficie propagantes y los plasmones de superficie localizados. En este último se describe el fenómeno, considerando la interacción de una nanoesfera metálica con un campo eléctrico uniforme, donde el diámetro de la nanoesfera es mucho menor a la longitud de onda. Y terminando con la sección 1.3 la cual describe aplicaciones de los plasmones superficiales localizados en los sistemas MFON.

1.1. Propiedades ópticas de los metales nobles

Como bien se conoce, los metales tienen la capacidad de conducir la electricidad y el calor. Además, reflejan la luz muy eficientemente en el espectro visible y presentan propiedades dieléctricas de mucho interés, esto se origina debido a la presencia de electrones libres de conducción que se mueven en un entorno de iones fijos que aseguran la neutralidad global del material. Dicho sistema de electrones bajo ciertas condiciones pueden comportarse como un plasma de electrones y la respuesta óptica del mismo es el interés para las aplicaciones. Para analizar este sistema se usa el modelo de Drude para electrones libres y no interactuantes, este modelo describe la respuesta óptica de

un metal cuando es expuesto a una radiación electromagnética, el cual considera los electrones libres como un gas de estos mismos sobre unas cargas positivas (núcleos) y los electrones no interactúan entre sí en presencia de un campo eléctrico externo. Es decir, estos electrones que oscilan libremente de forma natural se reordenan de manera que se origina una polarización interna y una reorganización de las cargas presentes [1]. La respuesta óptica del metal está contenida en la función dieléctrica, dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \quad (1.1)$$

Donde $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ es la frecuencia de plasma del metal, dada por la densidad electrónica n , la masa de los electrones en el metal (m), la carga del electrón (e), ε_0 es la constante dieléctrica del vacío y el parámetro γ describe el amortiguamiento del sistema. El desarrollo matemático para determinar la función dieléctrica se encuentra en detalle en el Apéndice A. Se puede apreciar que la función dieléctrica es una expresión compleja, por lo tanto, de la Ec.1.1 se puede obtener la parte real e imaginaria de $\varepsilon(\omega)$, cuyas expresiones son las siguientes:

$$\Re(\varepsilon(\omega)) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad \Im(\varepsilon(\omega)) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (1.2)$$

Si $\omega < \omega_p$ se tiene que $\Re(\varepsilon(\omega)) < 0$ lo cual está relacionado con la existencia de plasmones y si ω es grande, entonces $\Im(\varepsilon(\omega))$ se hace pequeña, lo cual significa que para $\omega \ll \omega_p$ el índice de refracción del metal cumple $n \ll 1$ y, por lo tanto, la reflexión de una onda electromagnética en una interfase aire-metal noble es casi perfecta [9, 10].

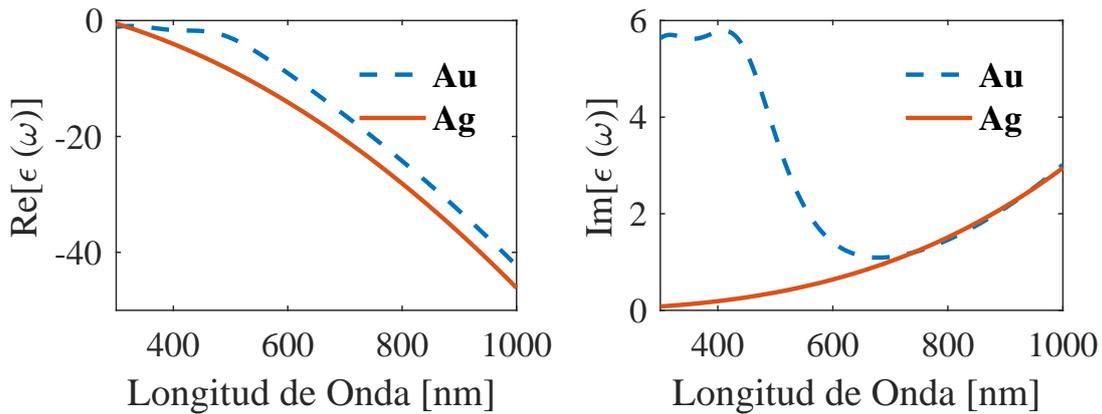


Figura 1.1: En el panel izquierdo se muestra la parte real de $\varepsilon(\omega)$ y en el derecho la parte imaginaria de $\varepsilon(\omega)$. La línea continua es para Ag y la de trazos es para el Au. Simulación realizada en MatLab usando las expresiones de Pablo Etchegoin tomadas de la Ref.[1]

La Figura 1.1 muestra que las funciones dieléctricas del Au y Ag son muy similares para $\lambda \geq 650$ nm. La principal diferencia entre la Ag y Au radica en la parte imaginaria de la función dieléctrica, ya que para $\lambda \leq 650$ nm el Au aumenta significativamente debido a la excitación de las transiciones electrónicas interbandas, mientras que la Ag presenta resonancias plasmónicas más intensas con respecto al Au en esa región.

1.2. Introducción a los Plasmones superficiales

La nanofotónica es considerada un área de la fotónica que se encarga de estudiar la interacción de la luz con la materia a escala nanométrica, ya que en esta aparecen nuevos comportamientos, los cuales no existen en una escala macroscópica. Dentro de la nanofotónica se encuentra un área llamada plasmónica que se encarga de estudiar los fenómenos presentes cuando la luz interactúa con el plasma de un metal [11]. Históricamente hablando, los fenómenos plasmónicos han sido utilizados por la humanidad desde el diseño de los colores en las vidrieras de las catedrales medievales, o incluso más antiguos, desde el siglo IV d.C. los Romanos con un bello ejemplo dado por la copa de Lycurgus (Figura 1.2). Esta pieza está compuesta de vidrio y de nanopartículas de Au y Ag, esta particularidad permite que la copa tome distintos colores dependiendo de donde se ilumine. Si se ilumina desde el interior, el haz de luz que atraviesa el vidrio excita los plasmones localizados en las nanopartículas metálicas incrustadas y estas absorben la energía del espectro visible de mayor frecuencia de tal forma que la luz transmitida toma un tono rojo. Sin embargo, cuando se ilumina desde el exterior, su tonalidad es verdosa [12].



Figura 1.2: Imagen de la Copa Lycurgus demuestra una tecnología de corta duración desarrollada en el siglo IV d.C. por los vidrieros Romanos. Es el único ejemplo completo conocido de vidrio dicróico; un vidrio que cambia de color cuando se expone a la luz. La copa verde opaca se vuelve roja translúcida brillante cuando la luz la atraviesa. La imagen fue tomada de la Ref.[2]

Al interactuar el campo eléctrico de la luz con una superficie metálica, los electrones presentes en esta comienzan a comportarse como un plasma. Como se indicó anteriormente, los plasmones de superficie (SP) corresponden a una interacción entre la materia y el campo electromagnético de la luz. Por lo tanto, el análisis exacto de estos plasmones implica resolver las ecuaciones de Maxwell con las condiciones de contorno apropiadas [13, 14]. Estas oscilaciones de los electrones libres tienen lugar en una interfase entre dos medios con partes reales de sus constantes dieléctricas de signos opuestos, generalmente un metal noble (Au, Ag) y un dieléctrico [15]. Probablemente, el trabajo más importante para comprender la naturaleza de los plasmones de superficie fue el de Ritchie a mediados del siglo XX, quien usó las ecuaciones de Maxwell para mostrar que las ondas electromagnéticas (con polarización transversal magnética) podrían existir y estar confinadas en la interfaz entre metal y dieléctrico [16, 17]. Dependiendo de la geometría del sistema los plasmones superficiales se pueden clasificar en dos. El primer caso, si consideramos que la radiación electromagnética incide sobre una interfase metal-dieléctrico, se generan ondas electromagnéticas, las cuales son evanescentes que se propagan en dirección perpendicular a la interfase, dichas ondas toman el nombre de plasmones de superficie propagantes [18]. El segundo caso es cuando las dimensiones de los materiales plasmónicos se encuentran en una escala nanométrica, ya que en estas aparecen los plasmones de superficie localizados. Este tipo de plasmones se pueden definir como las oscilaciones colectivas de electrones restringidos en pequeños volúmenes metálicos [19]. En adelante se hará una descripción más detallada de estos dos tipos de resonancias plasmónicas.

1.2.1. Plasmones superficiales propagantes o deslocalizados

En la interacción entre la luz y la materia, el campo eléctrico ejerce una fuerza sobre el electrón, incluso cuando este sea estacionario. Cuando la frecuencia del campo eléctrico aumenta, los electrones libres presentes en la superficie de los metales tienden a moverse con mayor facilidad y el coeficiente de excitación se mejora [20, 21]. Al dirigir luz hacia una película delgada metálica, la onda electromagnética transmitida o reflejada mostrará una pérdida de energía en múltiplos enteros de la energía del plasmón. La configuración más conocida para generar este tipo de plasmones es la de Kretschmann [22]. Esta se conforma por un prisma recto en donde se deposita una película delgada en una de las caras y luego se hace incidir una onda electromagnética generada por un láser. Cuando interactúa la luz con el sistema, esta empieza a propagarse en el prisma hasta llegar a la película, donde una parte se propaga en el metal en forma de una onda electromagnética no homogénea y la otra se refleja. Esto sucede en el momento que el ángulo con el que incide la luz es el adecuado para hacer que el vector de onda incidente se acople con el vector de onda de las oscilaciones del plasma. Además, la luz

incidente debe tener una polarización transversal magnética porque de esta manera es como el sistema entra en resonancia dando origen a este tipo de plasmones [18, 23]. De ahora en adelante no profundizaremos en este tipo de plasmones, dado que el énfasis de este trabajo de tesis va enfocado a los plasmones superficiales localizados. Sobre estos plasmones localizados profundizaremos en la siguiente subsección.

1.2.2. Plasmones superficiales localizados

Los plasmones de superficie localizados (LSP, por sus siglas en inglés, *Localized Surface Plasmons*) son excitaciones que no se propagan [6]. Esta excitación puede originarse mediante un estímulo óptico o eléctrico. Los LSP pueden ser excitados directamente por la luz en su espectro visible de manera resonante debido a que si la frecuencia de la luz incidente coincide con la frecuencia del plasmón se presenta la resonancia de los plasmones de superficie localizados (LSPR por sus siglas en inglés *Localized Surface Plasmon Resonance*) [24]. Para estudiar este tipo de plasmones consideramos el problema más simple que consiste de una nanopartícula (NP) metálica, que se puede modelar como una red de núcleos iónicos con electrones de conducción que se mueven casi libremente dentro de la nanopartícula. Cuando se ilumina la NP los electrones libres de conducción comienzan a moverse hacia la superficie de esta debido a la fuerza que aplica el campo electromagnético de la luz. Como los electrones están encerrados dentro de la NP, se acumula una carga negativa de un lado y una positiva del otro, dando origen a un dipolo eléctrico.

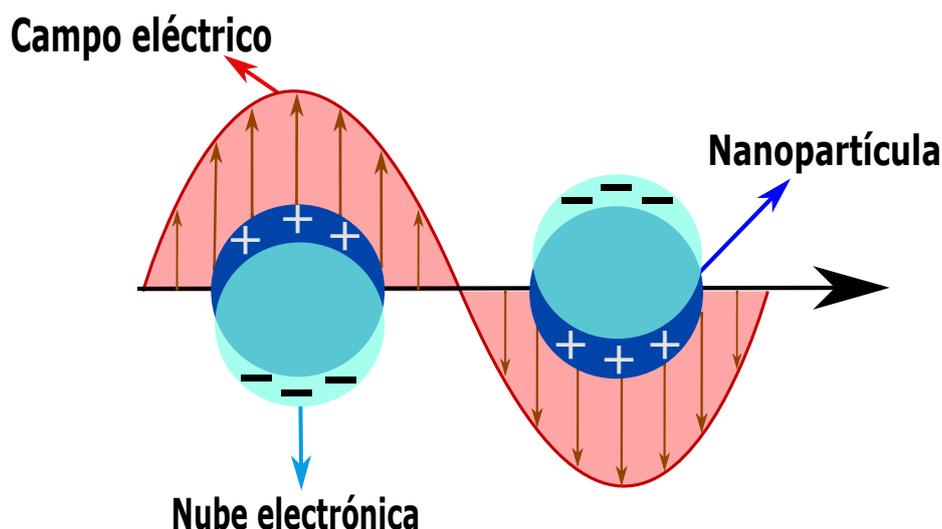


Figura 1.3: Representación esquemática de la resonancia de los plasmones de superficie localizados (LSPR) en nanopartícula metálica.

Dicho dipolo crea un campo eléctrico dentro de la NP opuesto al de la luz, el cual

quiere llevar a los electrones a su posición de equilibrio. Por lo tanto, existe una relación directamente proporcional entre el desplazamiento de los electrones con el dipolo eléctrico y este último con la fuerza restauradora. Cuando se deja de iluminar la NP los electrones empiezan a oscilar con una frecuencia determinada que se denomina frecuencia resonante del plasmón, donde estas oscilaciones tienden amortiguarse debido a los núcleos iónicos y a la superficie de la NP [9, 25]. Como se mencionó en estas estructuras, el campo eléctrico de la luz que incide provoca la polarización de estos electrones libres, dando como resultado una diferencia de carga en la superficie de la nanopartícula, tal como se observa en la Figura 1.3. Esto produce oscilaciones dipolares de electrones con cierta frecuencia, es decir, entra en resonancia con la radiación electromagnética incidente en las NP metálicas cuyas dimensiones son inferiores a la longitud de onda de la radiación incidente. Para ciertas frecuencias los plasmones superficiales localizados vibran y esta frecuencia con la que lo hacen depende de su función dieléctrica, así como del tamaño de las NP [14, 19, 26]. Para entender este fenómeno se considera la interacción de una partícula con la geometría que se indicó anteriormente, es decir $d \ll \lambda$, siendo d el diámetro de la nanoesfera y λ la longitud de onda de la radiación electromagnética incidente. El campo eléctrico externo aplicado sobre la nanoesfera es espacialmente uniforme. Todos los puntos en la nanoesfera responderán simultáneamente al campo eléctrico, generando una densidad de polarización uniforme dentro de la misma. La nanoesfera es isotrópica, homogénea de radio a ubicada en el origen en un campo eléctrico estático uniforme $\mathbf{E} = E_0 \hat{\mathbf{z}}$ (Figura.1.4) y el medio circundante es isotrópico no absorbente con constante dieléctrica ε_m , y las líneas de campo son paralelas a la dirección z a una distancia suficiente de la nanoesfera, la respuesta dieléctrica de esta es descrita por su función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$. Solucionando la ecuación de Laplace utilizando coordenadas esféricas, para obtener el campo dentro y fuera de la nanoesfera a partir del potencial $\nabla^2 \Phi = 0$ [27].

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = 0 \quad (1.3)$$

Debido a la simetría azimutal del problema, la solución general de la Ec.1.3 es de la forma [6]:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (1.4)$$

Donde $P_l(\cos \theta)$ son los polinomios de Legendre de orden l , y θ es el ángulo entre el vector posición \mathbf{r} y el punto Q y el eje z . Debido al requisito de que los potenciales permanezcan finitos en el origen, la solución para Φ_{in} y Φ_{out} de la nanoesfera se puede escribir como:

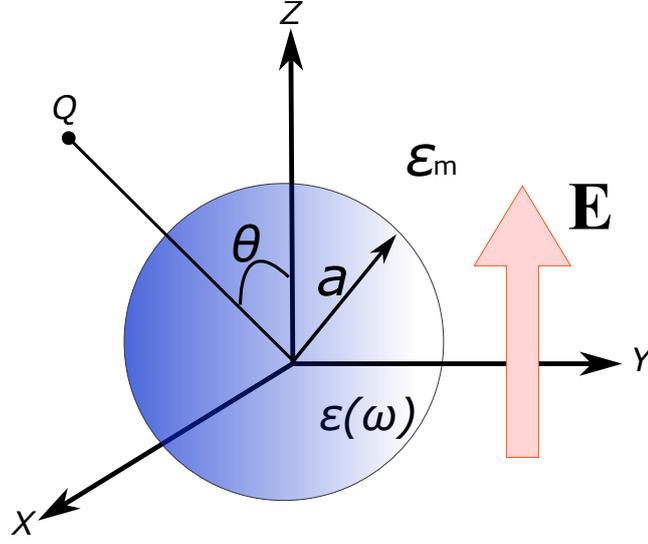


Figura 1.4: Esquema de una nanopartícula metálica homogénea colocada en un campo electrostático.

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (1.5)$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos) \quad (1.6)$$

Los coeficientes A_l y B_l ahora se pueden determinar a partir de las condiciones de contorno en $r \rightarrow \infty$ y en la superficie de la nanoesfera $r = a$. El requisito de que $\Phi_{out} \rightarrow -E_0 \hat{z} = -E_0 r \cos \theta$ cuando $r \rightarrow \infty$. Asegurando la continuidad de los campos eléctricos tangenciales y las componentes normales de los desplazamientos eléctricos en la superficie de la nanoesfera, la función debe cumplir las siguientes condiciones [6]:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} \quad (1.7)$$

$$-\epsilon(\omega) \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=a} = -\epsilon_m \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=a} \quad (1.8)$$

Aplicando las condiciones de contorno anterior obtenemos que $A_l = B_l = 0$ para $l \neq 1$ y al calcular los coeficientes restantes A_1 y B_1 , los potenciales se evalúan como:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (1.9)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2} \quad (1.10)$$

Ahora, usando la relación entre el campo eléctrico y el potencial $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, obtenemos el campo dentro y fuera de la nanoesfera

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 \quad (1.11)$$

$$\mathbf{E}_{out} = \mathbf{E}_0 + \frac{1}{r^3} \frac{3\mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{p}) - \mathbf{p}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m} \quad (1.12)$$

Donde $\hat{\mathbf{n}}$ es el vector unitario normal a la superficie de la nanoesfera. Analizando la ecuación que describe el potencial eléctrico por fuera de la nanoesfera (Φ_{out}) esta nos indica la superposición del campo aplicado y de un dipolo ubicado en el centro de la partícula, lo cual nos permite reescribir la Ec.1.10 en términos del momento dipolar \mathbf{p} , por lo que se obtiene la siguiente expresión [6, 27]:

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3} \quad (1.13)$$

$$\mathbf{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 = \varepsilon_0\varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0 \quad (1.14)$$

Se puede ver que el momento dipolar \mathbf{p} dentro de la nanoesfera es proporcional al campo incidente \mathbf{E}_0 y α es una constante de proporción denominada polarizabilidad de la nanoesfera en cuestión, la cual se expresa de la siguiente manera:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (1.15)$$

Se puede apreciar que la polarizabilidad es una función compleja, esto debido a que depende de la función dieléctrica del material. Además, se puede deducir que su carácter resonante es máximo cuando $|\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m|$ se hace muy pequeño debido al confinamiento espacial presente en la estructura, esto significa que en resonancia la amplitud de oscilación de los electrones no aumenta más que el radio de la nanoesfera, pero la carga que oscila de manera coherente dentro de ella si aumenta [12, 28]. Es decir, habrá LSPR cuándo:

$$Re[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m \quad (1.16)$$

La Ec.1.16 es denominada la condición de Fröhlich, la cual establece una buena

aproximación para la resonancia plasmónica en los metales. Cuando ε_m es positiva, la parte $Re[\varepsilon]$ debe ser negativa para satisfacer la condición. El decaimiento cúbico del campo eléctrico fuera de la nanoesfera que se muestra en la Ec.1.12, se interpreta como la naturaleza de confinamiento del sistema incrementando el campo eléctrico en la zona del campo cercano, es decir, a unas cuantas décimas de nanómetros de la nanoesfera y un decaimiento largo para grandes distancias con respecto a la nanoesfera. Por último, se puede destacar que la resonancia en α también implica una mayor resonancia de los campos internos (Ec.1.11) y dipolar (Ec.1.12), gracias a la mejora en el campo en la resonancia de plasmones se basan las aplicaciones de las nanopartículas metálicas en la construcción sensores y dispositivos ópticos [3, 28].

1.3. Aplicaciones de los plasmones superficiales localizados en sistemas MFON

Existe un tipo específico de nanoestructuras plasmónicas periódicas que está representada por películas metálicas depositadas en matrices ordenadas de nanoesferas dieléctricas (MFON), estas han llamado la atención como plataformas plasmónicas debido a los espectros de reflectancia que presenta. Son particularmente relevantes, ya que una baja reflectancia puede indicar que la radiación está atrapada dentro de la nanoestructura de MFON en forma de plasmones de superficie localizados. Esta baja reflectividad causada por los plasmones va acompañada de grandes aumentos de campo eléctrico cerca de la superficie metálica. La causa principal del uso de MFON en la plasmónica es porque su fabricación es relativamente fácil, de muy bajo costo y gran eficiencia por lo descrito anteriormente, ya que simplemente se deposita una película delgada entre 100-200nm de un metal noble sobre nanoesferas [29, 30]. Estos sistemas resultan ser de gran importancia para aplicaciones de detección molecular por SERS¹. A continuación mencionamos algunos trabajos relevantes de estos sistemas MFON y que se revisaron a lo largo del desarrollo de la tesis. Iniciamos con un reporte de los departamentos de química e ingeniería Biomédica de la Northwestern University titulado detección rápida de un biomarcador de ántrax mediante SERS. En este trabajo se ilustra un protocolo para la detección rápida de esporas de ántrax utilizando un espectrómetro Raman portátil, alimentado por baterías y de muy bajo costo [33]. Además de detectar biomarcadores como el ántrax, SERS también se puede utilizar para detectar moléculas como el antioxidante glutatión [34]. En otro ejemplo de detección de moléculas, Gogotsi y sus colaboradores usaron sustratos de vidrio recubiertos con NP de Au para realizar la detección con SERS de ácido nicotínico adenina dinu-

¹El acrónimo SERS hace referencia a la espectroscopia Raman amplificada por superficie. Los detalles de esta técnica pueden ser consultados en las referencias [31, 32]

cleótido fosfato (NAADP), un mensajero secundario de calcio, que juega un papel clave en la liberación de Ca^{2+} . Este trabajo plantea una posibilidad interesante de detección intracelular con SERS de los mensajeros de calcio, lo que puede ayudar a dilucidar el mecanismo de señalización del calcio en las células [35]. Otra aplicación de MFON usados por SERS es la detección de la glucosa. Los sensores de glucosa comerciales actuales se basan en la diligencia del usuario para obtener lecturas de sangre extraída regularmente; por lo tanto, los datos sobre las concentraciones de glucosa en la sangre se recopilan solo unas pocas veces al día. En consecuencia, los sensores de glucosa en tiempo real implantables serían una gran mejora, y SERS podría ser el camino hacia dicho dispositivo [36, 37]. Sin embargo, un desafío importante es la absorción mínima de glucosa a sustratos activos SERS. Para superar este desafío, el grupo de Van Duyne implementó una monocapa autoensamblada de decanotiol en un sustrato AgFON, ya que esta monocapa actúa como separador para concentrar la glucosa cerca de la superficie de AgFON, debido a que sin este separador la glucosa sería indetectable, pero con ella se detectó en concentraciones inferiores a 5 mM mediante el monitoreo de las bandas vibratorias que aparecen en 1123 y 1064 cm^{-1} [38]. Además de esto, para demostrar la capacidad de detección de múltiples analitos con sustratos modificados en la capa de partición, Van Duyne y sus colaboradores utilizaron AgFON y una monocapa mixta de decanotiol y mercaptohexanol (DT/MH) para detectar glucosa y lactato, indicadores importantes de mortalidad potencialmente en pacientes de cuidados intensivos. Dicho trabajo realizó un análisis cuantitativo de lactato en concentraciones que oscilan entre 10 y 240 mg/dL [39]. En las aplicaciones presentadas anteriormente se puede evidenciar la utilidad de los sistemas MFON y LSP en diferentes campos de la biomedición y detección molecular.

Capítulo 2

Estudio y caracterización de sistemas MFON

El capítulo está compuesto por tres secciones. En la sección 2.1 se describen los métodos de fabricación de los sistemas MFON usando el ensamble de una monocapa ordenada de nanoesferas, más el depósito de un film metálico. En la sección 2.2 se presenta la caracterización topográfica de los sistemas MFON mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM). Y en la sección 2.3 se muestra la descripción del arreglo experimental, usado para medir la reflectividad óptica.

2.1. Métodos de fabricación de los sistemas MFON

La idea básica para la fabricación de películas metálicas sobre nanoesfera (MFON), consiste simplemente en crear sobre un sustrato arreglos periódicos nanoestructurados formados por nanoesferas de algún polímero y sobre la cual se deposita el metal que se desea trabajar. Para llevar a cabo esta idea se necesita que las nanoesferas creen una monocapa ordenada [40, 41].

2.1.1. Autoensamble de nanoesferas

Para este tipo de ensamblajes existen varias técnicas, a continuación se mencionan las dos que más se utilizan: (i) La balanza de Langmuir-Blodgett y (ii) la litografía con nanoesfera.

Balanza de Langmuir-Blodgett

La balanza Langmuir-Blodgett es un dispositivo que nos permite fabricar películas autoensambladas de moléculas anfífilas en la interfase aire-líquido y transferirlas a

un sustrato sólido. Esta técnica consiste en un depósito cuyas paredes son de teflón para evitar que el material a procesar se pegue a ellas, además el teflón es resistente a los ácidos y generalmente muy inerte. Esta técnica fue propuesta por primera vez por Irving Langmuir en 1917 y luego modificada por su colaboradora y asistente Katherine Blodgett [42]. El método permite la deposición de películas uniformes con cierto orden y espesor a nivel molecular, lo que significa que la estructura de las películas obtenidas se puede controlar a escala nanométrica [43]. Las diferentes tensiones superficiales o presiones superficiales de la monocapa son controladas por un sistema de retroalimentación. Esta configuración asegura que la presión en la monocapa permanezca constante mientras se retira el sustrato, lo cual ayuda a mantener un ordenamiento uniforme. Este procedimiento es bien conocido y ampliamente utilizado para la preparación de examen de capas moleculares [44]. Con este método, las regiones macroscópicas se pueden modelar con nanoesferas, pero a menudo con una gran cantidad de defectos estructurales. No se entrará más en detalle sobre este método, debido a que las muestras presentadas en este trabajo fueron fabricadas por la técnica que se describe a continuación.

Litografía con Nanoesferas (NSL)

La litografía con nanoesfera o NSL (por sus siglas en inglés, *Nanosphere Lithography*) también se conoce como litografía coloidal o litografía natural. Es una de las técnicas más convenientes y de bajo costo, sorprendentemente simple y eficaz para generar una matriz de nanopartículas con forma, tamaño y distancia entre partículas, controlada con precisión [45, 46]. Los primeros reportes del uso de esta técnica se le atribuye a Fischer y Zingsheim en 1981. En 1982 Deckman y Dusmair acuñaron el término “litografía natural” para resaltar el autoensamblaje de coloides esféricos en máscaras cristalinas. En lugar de verter la suspensión sobre el sustrato, depositaron por rotación un revestimiento de nanoesfera de látex, lo que les permitió cubrir un área más grande con la máscara [47]. En la década de 1990, el grupo de Hulteen y Van Duyne extienden su enfoque mediante la fabricación de matrices periódicas de partículas de metales nobles, que consisten en matrices de nanoesferas monocapa y bicapa, en un área lo suficientemente grande como para permitir estudios detallados de sus propiedades ópticas y estructurales, a ellos se le atribuye el renombramiento de esta técnica como se conoce actualmente [48]. La técnica de NSL consiste primordialmente en dos pasos como se puede apreciar en la Figura 2.1. El primer paso implica ensamblar una monocapa de nanoesferas de poliestireno para preparar la máscara o plantilla litográfica mediante el autoensamblaje de las partículas coloidales [49]. Una vez que la máscara está lista, sigue el segundo paso, el cual es la deposición del material de estudio, para este trabajo será la Ag o Au sobre la máscara del sustrato. Finalmente,

se obtiene la matriz de partículas periódicas resultante que se denomina superficie de película metálica sobre nanoesferas (MFON)[46, 50].

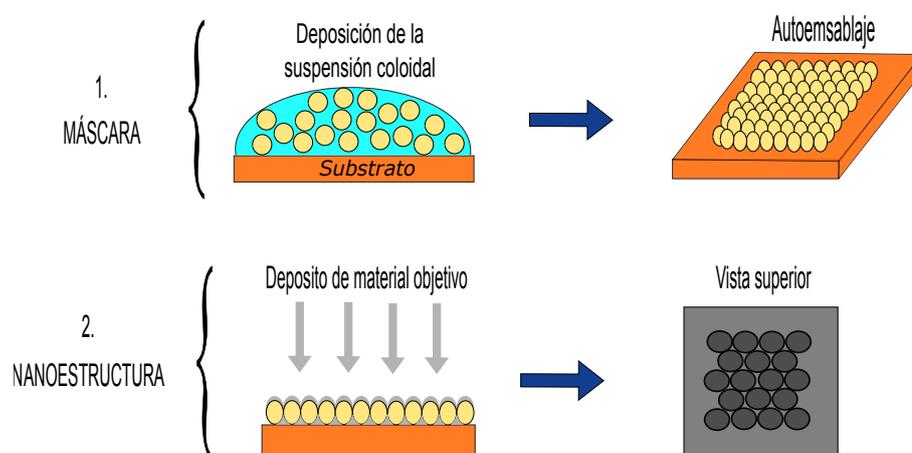


Figura 2.1: Esquema de la Litografía con Nanoesferas (NSL). Se aprecia la secuencia para la obtención de los sistemas MFON.

Las ventajas que tiene la NSL son muchas, como el hecho de que se pueden trabajar con diferentes sustratos para verificar como el sustrato mismo puede afectar las propiedades del material que se está evaluando [51]. Otra ventaja de las NSL es que se han utilizado para crear plantillas para el crecimiento direccional u otro material adjunto. Por ejemplo, se han producido matrices periódicas de puntos cuánticos, nanotubos de carbono alineados y nanovarillas de óxido de zinc alineados, implementando plantillas fabricadas por NSL [52, 53].

2.1.2. Depósito de film metálico

Como se mencionó anteriormente para la deposición del metal, uno de los métodos más utilizados es de la evaporación térmica, en este caso particular es el de evaporación térmica de alto vacío o VTE (por sus siglas en inglés, *Vacuum Thermal Evaporation*). Es una técnica ampliamente utilizada en laboratorios y en las industrias de semiconductores y celdas solares, ya que permite la formación de capas con alta temperatura, espesor controlado y baja concentración de impurezas. Consiste en colocar el polvo del material a evaporar en un barquillo metálico, colocado en una cámara de vacío con una presión inferior a 10^{-5} mbar. Al hacer circular una corriente eléctrica (de 1 a 100 A, según la estructura del barquillo), la vasija o barquillo se calienta por efecto Joule. En el vacío, incluso una presión de vapor relativamente baja es suficiente para crear nubes de vapor en la cámara, esto facilita que las partículas de vapor se muevan y lleguen directamente al sustrato, donde el vapor vuelve a su estado sólido [54]. En la Figura 2.2 se muestra un esquema del sistema de evaporación térmica de alto vacío.

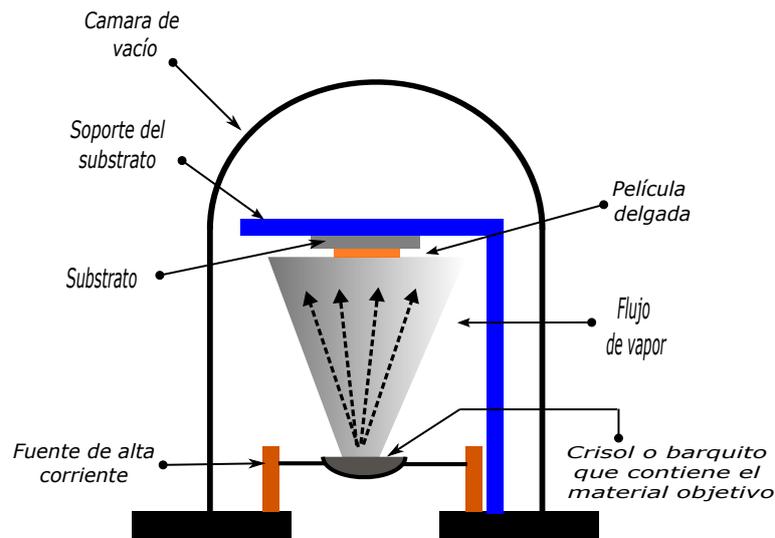


Figura 2.2: Esquema ilustrador de la evaporación térmica de alto vacío o VTE.

2.2. Caracterización topográfica de sistemas MFON

Cuando se trabaja en la nanoescala se utilizan técnicas especiales, como microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM). Para la evaluación de las características topográficas de los sistemas MFON se utilizó las técnicas de microscopía SEM y AFM. Todas las imágenes analizadas fueron suministradas por el Dr. Luis Alfonso Guerra, las cuales fueron tomadas en el centro atómico Bariloche (Argentina).

2.2.1. Caracterización de sistemas MFON por SEM

La microscopía electrónica de barrido es una técnica para analizar la topografía de nanoestructuras con tamaños por debajo del micrón hasta los 100 nm aproximadamente [55]. En general, el SEM puede tomar una “imagen” de una muestra, aunque en la práctica lo que ocurre es que detecta la respuesta del material al choque de un haz de electrones, llamados electrones primarios. Cuando se expone a un haz de electrones de alta energía, la muestra genera una serie de señales que son registradas por los diversos detectores del dispositivo, cada una de las cuales proporciona información independiente sobre la topografía, la composición e incluso la conductividad de la muestra. Por supuesto, para obtener una “imagen”, el haz se desplaza en el plano xy (ópticamente antes de golpear la muestra) para que cubra el área deseada o planificada. La resolución alcanzable, es decir, la capacidad de distinguir dos puntos separados, pero muy juntos, en la superficie del material de la imagen, puede incluso alcanzar los 2 nm [56]. A continuación se pueden apreciar imágenes SEM de alta resolución, la cual nos permite

evaluar las características topográficas de film metálico de Ag sobre nanoesferas. Como se puede verificar en la Figura 2.3 se muestra una vista general de un sistema AgFON con nanoesferas de 700 nm (Figura 2.3a) y 800 nm (Figura 2.3b). Además de apreciar el empaquetamiento hexagonal se pueden ver ciertos defectos y esto se puede observar principalmente para la muestra de 700 nm donde se aprecian ciertas imperfecciones en comparación con la muestra de 800 nm.

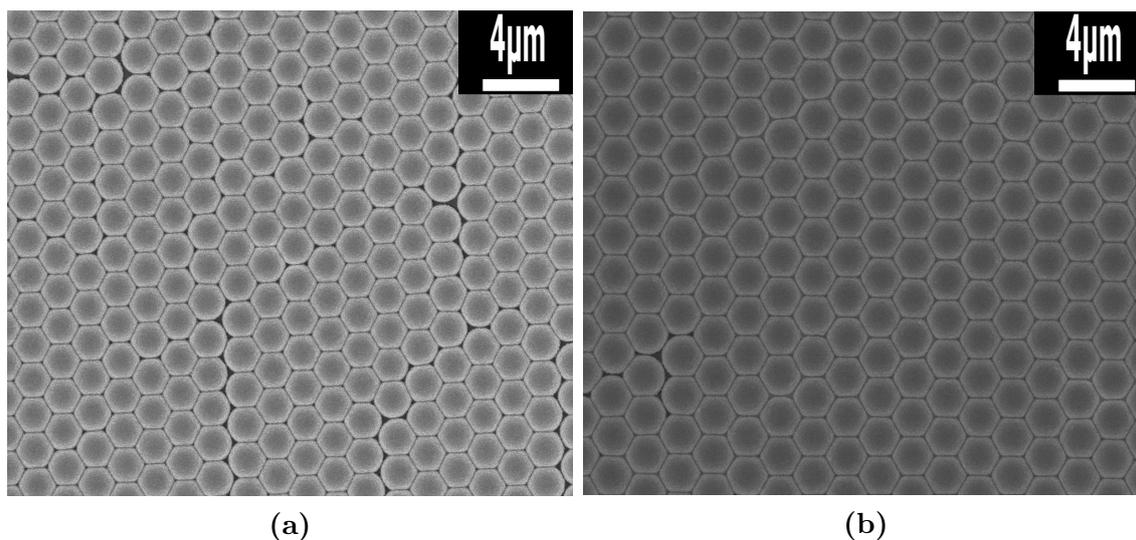


Figura 2.3: Imágenes SEM de alta resolución que refleja el autoensamblaje de las nanoesferas de distinto tamaño para formar las nanoestructuras cuyo material depositado fue Ag. **(a)** Vista superior para AgFON con esferas de 700 nm de diámetro. **(b)** Vista superior para AgFON con esferas de 800 nm de diámetro. El espesor del film de Ag depositado fue ~ 140 nm. Imágenes tomadas de la Ref.[3]

En la Figura 2.4a se muestra una imagen SEM de alta resolución que muestra como se distribuye la Ag cuando se deposita sobre nanoesferas de 600 nm de diámetro. Se puede apreciar que la Ag se distribuyó en forma de varillas. En contraste, cuando se deposita el Au sobre las nanoesferas de 500 nm de diámetro, el material se distribuye en formas de pequeños granos tridimensionales que recubren las nanoesferas (ver Figura 2.4b). Esta gran diferencia en la forma en que se distribuye el material sobre las nanoesferas es debido a que la Ag presenta una densidad menor (10.5 g/cm^3) en comparación con la del Au (19.32 g/cm^3). La manera con la que se distribuye la Ag sobre toda la nanoestructura es una característica muy importante para producir una sobresaliente mejora en SERS, es decir, las mejoras en las señales SERS pueden verse favorecidas por la rugosidad superficial de la muestra [3]. En ese sentido, la señal SERS para sistemas AgFON pueden ser más fuertes que las producidas por sistemas AuFON [4, 57].

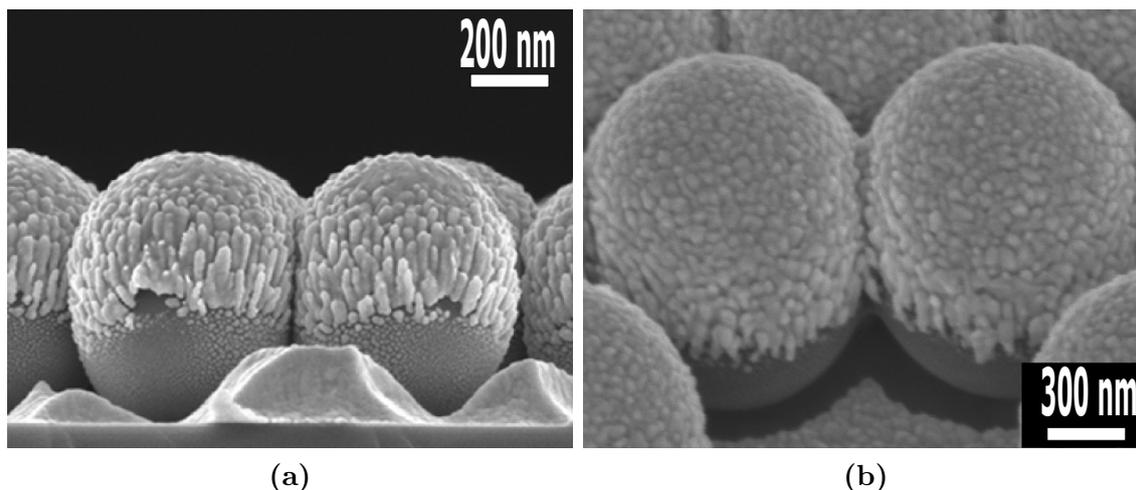


Figura 2.4: Imágenes SEM que muestran la distribución del material depositado en nanoesferas. (a) Distribución de la Ag en las nanoesferas de 600 nm de diámetro en forma de varillas. El espesor del film de la Ag depositado fue ~ 200 nm. Imagen tomada de la Ref.[4]. (b) Imagen SEM de alta resolución para nanoesferas de 500 nm de diámetro. Se aprecia como se distribuye el Au en forma de granos. El espesor del Au depositado fue ~ 140 nm.

2.2.2. Caracterización de sistemas MFON por AFM

Otra técnica para realizar la respectiva caracterización es la microscopía de fuerza atómica AFM. Su potencial único como técnica de caracterización a nanoescala y microescala ha sido ampliamente reconocido en las industrias de semiconductores y almacenamiento electrónico. Recientemente, las capacidades de AFM en el campo de los polímeros han revelado que la microscopía de fuerza atómica como una técnica complementaria a otras técnicas de caracterización microscópica [58]. La principal aplicación de AFM es producir imágenes de superficie de alta resolución, pero también proporciona información sobre las propiedades mecánicas de los materiales a resolución atómica, como son la adhesión, rigidez, dureza, disipación de energía, las fuerzas a largo alcance, módulo de elasticidad, fuerza máxima y el tiempo de contacto [59]. Por lo tanto, para completar la caracterización topográfica de las muestras presentadas anteriormente, se muestran a continuación imágenes AFM para una muestra con nanoesferas de 800 nm de diámetro. Estas imágenes permiten observar ciertas características particulares de este tipo de sistemas. Gracias a dichas imágenes se puede confirmar el fuerte empaquetamiento y homogeneidad del arreglo periódico realizados por las nanoesferas de látex (ver Figura 2.5). Para realizar el análisis se utilizó el software Gwyddion.

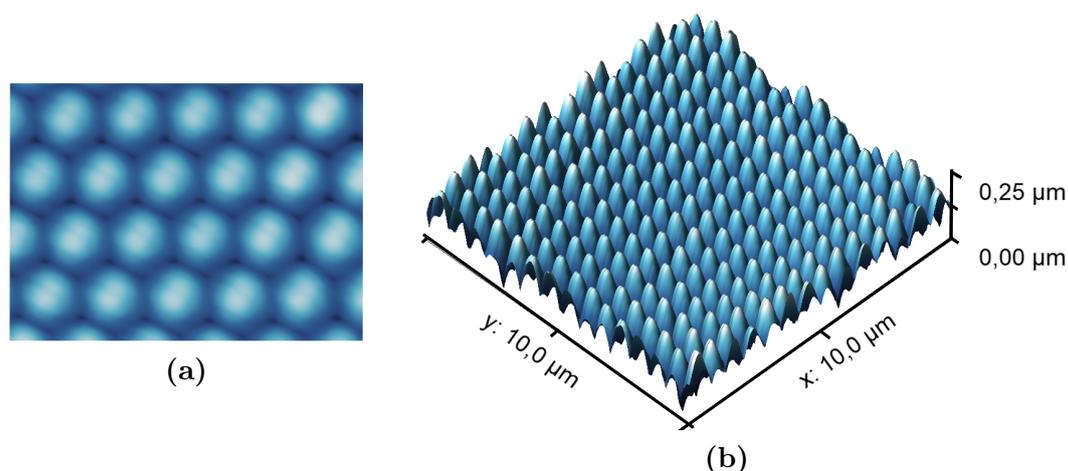


Figura 2.5: Imágenes AFM de la nanoestructura de Ag con nanoesferas de látex 800 nm. (a) Vista 2D de la nanoestructura. (b) Vista 3D.

Implementando en Gwyddion la transformada de Fourier 2D-FFT en la muestra se puede obtener una imagen filtrada (ver Figura 2.6a) y una imagen donde podemos apreciar la rugosidad superficial de la nanoestructura llamada imagen diferencia (ver Figura 2.6b). Como se mencionó anteriormente, la rugosidad de la muestra resulta de gran importancia para la amplificación SERS. En ese sentido, es importante conocer el tamaño de granos o rugosidad superficial que presenta este tipo de sistemas.

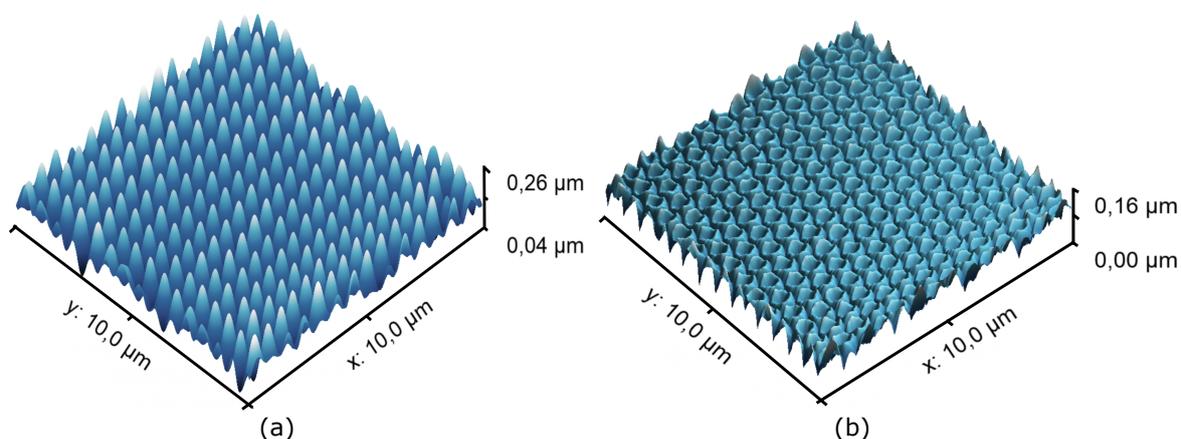


Figura 2.6: (a) Imagen filtrada en vista 3D de la nanoestructura. (b) Imagen diferencia en vista 3D, donde podemos apreciar la rugosidad de la nanoestructura

2.3. Arreglo experimental para obtener las medidas de reflectividad óptica

Una forma sencilla de evaluar experimentalmente las resonancias plasmónicas de los substratos MFON, es estudiar las medidas de reflectividad óptica, donde si se presenta

absorción en el espectro de reflectividad indica la presencia de una resonancia plasmónica. La Figura 2.7 muestra una ilustración esquemática del arreglo de un elipsómetro experimental usado por el Dr. Luis Alfonso Guerra para obtener las medidas de reflectividad óptica de los distintos substratos MFON. En este, la fuente de luz blanca no polarizada (una lámpara de xenón con un rango espectral de 200-1100 nm) es monocromatizada en un espectrómetro doble que permite seleccionar un ancho de banda habitualmente de 0.5 nm. La luz seleccionada es guiada por fibra óptica, donde puede ser polarizada linealmente (con un polarizador P) o elípticamente mediante un retardador ($R(\lambda/4)$). Seguidamente, la luz resultante puede incidir con un ángulo θ sobre el substrato MFON, centrandose en un spot con diametro de 1 mm, que puede reducirse $\sim 100\mu\text{m}$ con el uso de lentes de focalización. Posteriormente, la luz pasa a través de un analizador rotante (A) que polariza linealmente la luz. Por último, la luz llega a un detector que convierte la intensidad de luz en una señal eléctrica que es procesada por la computadora.

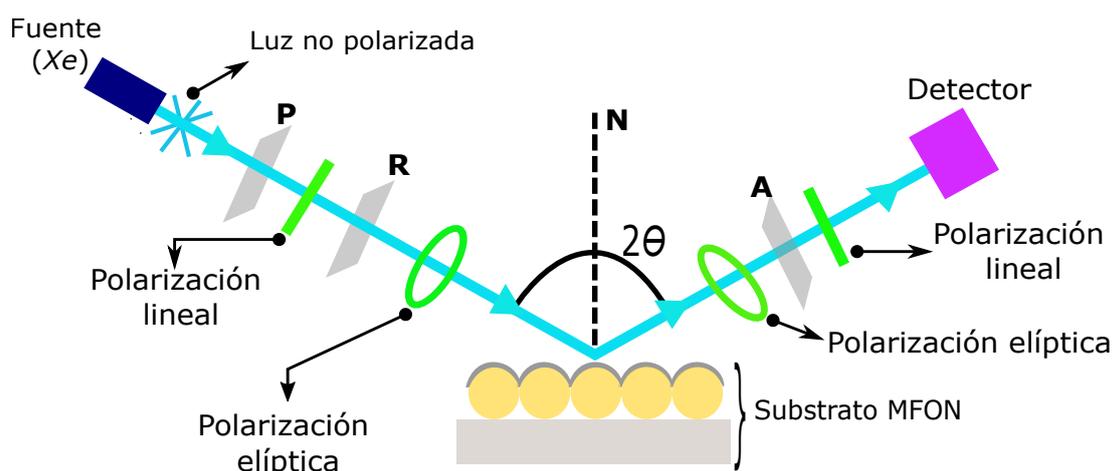


Figura 2.7: Esquema del arreglo óptico de un elipsómetro espectroscópico de ángulo variable Woollam WVASE32 utilizado para obtener las medidas de reflectividad óptica de manera experimental. Donde P y A son polarizadores, R corresponde al retardador ($\lambda/4$), θ : ángulo de incidencia y N el plano normal a la muestra.

Capítulo 3

Estudio de la respuesta plasmónica de sistemas MFON

En el capítulo 1 se presentaron las propiedades ópticas de los metales nobles y la fundamentación teórica correspondientes para el desarrollo de esta tesis, enfocándose principalmente en los plasmones de superficie localizados en sistemas MFON. En el capítulo 2 se mostraron varias técnicas para la fabricación de estos sistemas nanoestructurados, describiendo principalmente la técnica de NSL. Este capítulo 3 muestra los resultados obtenidos de la respuesta plasmónica de los sistemas MFON, mediante simulaciones realizadas en el software COMSOL Multiphysics, el cual utiliza el método de elementos finitos. El capítulo está compuesto por seis secciones. En la sección 3.1 se hace una descripción de los elementos finitos y además se describe el modelo usado para la realización de las simulaciones. En la sección 3.2 se realiza una validación de los resultados obtenidos en la simulación con los resultados experimentales para la respuesta plasmónica de los sistemas AgFON. En la sección 3.3 se lleva a cabo un estudio en función de la polarización de la luz incidente para analizar la dependencia de la respuesta plasmónica de los sistemas AgFON donde nuevamente se validó la simulación con los datos experimentales y además se realizó una comparación de la respuesta plasmónica para los dos tipos de polarización. En la sección 3.4 se analiza la respuesta plasmónica de los sistemas AgFON en función del ángulo de incidencia (θ) y rotación de la muestra (ϕ). La sección 3.5 tiene como propósito estudiar la dependencia de la respuesta plasmónica de los sistemas AgFON en función de las dimensiones de la nanoestructura. En la sección 3.6 se procede hacer una comparación de la respuesta plasmónica entre los sistemas AgFON y AuFON. Es importante mencionar que gran parte de los resultados para el sistema AuFON están contenidos en otro trabajo de tesis que se realizó en paralelo a este trabajo, hecho por el estudiante Osmar Gil Salas.

3.1. Simulación numérica en COMSOL Multiphysics

La simulación numérica para encontrar la respuesta electromagnética de sistemas Ag-FON, primero se resuelve la ecuación de onda para el campo eléctrico por el método de elementos finitos y a partir de esto se realiza la simulación. Este método numérico aproxima las soluciones de las ecuaciones diferenciales en geometrías continuas. El software toma la geometría que se desea estudiar y las divide en n cantidades de elementos con determinada forma poligonal, de modo que estos últimos se relacionan entre sí mediante sus vértices para posteriormente dar solución a la ecuación diferencial que determina el problema de estudio, evaluada en cada uno de estos elementos y cada solución se relacionará con la solución de los elementos inmediatos al mismo. El nivel de exactitud de este método depende de la cantidad de elementos en los que la geometría del problema sea dividida. En nuestra tesis el modelo que se utilizó, consta de una celda unidad con disposición hexagonal formada por semiesferas de Ag o Au sólido sobre un film del material de Ag o Au con un espesor de 140 nm (ver Figura 3.1).

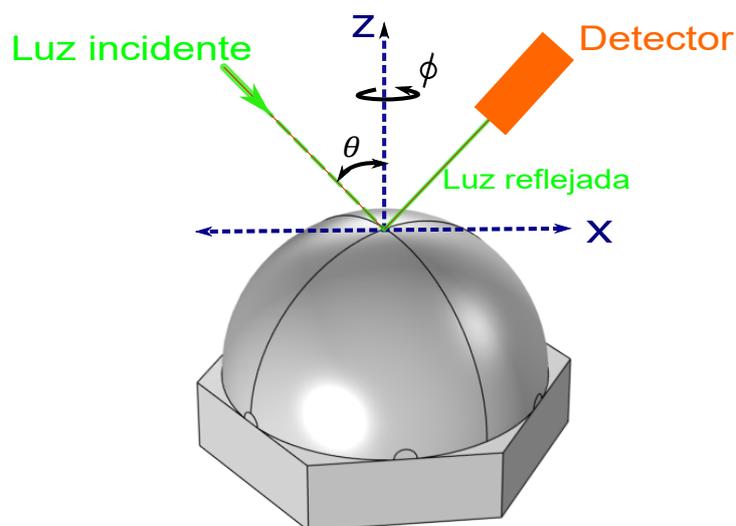


Figura 3.1: Modelo utilizado para la simulación, el cual consta de una semiesfera sólida de Ag sobre un film metálico de Ag con un espesor de 140 nm. Donde θ es el ángulo de incidencia de la luz y ϕ es el ángulo de rotación de la muestra.

Para la simulación en COMSOL Multiphysics, se procedió de la siguiente manera:

3.1.1. Dimensiones físicas y tipo de estudio

Al iniciar COMSOL Multiphysics se abre una interfaz física que ofrece el espacio dimensional en el que se desea trabajar. Este puede ser 3D, 2D, 2D axisimétrico, 1D y 1D axisimétrico. Una vez escogido la dimensión en la que se trabajará, se pasa

a escoger la física que involucra el sistema. Este software ofrece una gran variedad de interfaz física con la que se pueden modelar diferentes sistemas físicos, como por ejemplo: acústica, semiconductores, electromagnetismo, fluidodinámica, transferencia de calor, óptica, entre otros. Para el desarrollo del modelo de la celda unidad se hizo en el sistema 3D y la interfaz física: Ondas electromagnéticas, dominio de la frecuencia.

3.1.2. Definiciones globales y parámetros del modelo realizado

Una vez escogido las dimensiones y el tipo de estudio que se quiere realizar, se procede a realizar la definición de parámetros globales, parámetros que posteriormente podrán usarse dentro de cualquier herramienta. Para el caso del modelo que se va a simular se definen parámetros geométricos de los objetos como radios, alturas, entre otros. Para crear estos parámetros primero se debe definir su nombre, su expresión, valor (automático) y por último la descripción (esta es opcional). Una vez hecho esto, cualquier parámetro puede ser llamado por su nombre dentro de las otras herramientas. En la tabla 3.1 se muestran los parámetros utilizados en el modelo.

Nombre	Expresión	Valor	Descripción
rad0	250[nm]	2.5E-7 m	Radio que representa la nanoesfera de látex
radio	170[nm]+rad0	4.2E-7 m	Radio total de la nanoesfera sólida, donde 170 [nm] es el valor del espesor del material
altodominio	2[um]	2E-6 m	Alto del dominio de estudio
altomuestra	140 [nm]	1.4E-7 m	Espesor del film metálico
altoBase	150 [nm]	1.5E-7 m	Coordenada para la base
lambda	800 [nm]	8E-7 m	Frecuencia de la luz incidente (c/λ) c: velocidad de la luz en el vacío.
lambdaINIT	400[nm]	4E-7 m	Longitud de onda inicial
lambdaSTEP	5[nm]	5E-9 m	Paso de longitud de onda
lambdaFINIT	1000[nm]	1E-6 m	Longitud de onda final
thetaK	25[deg]	0.43633 rad	Ángulo de incidencia
phiK	0[deg]	0 rad	Ángulo de rotación de la muestra
maxMesh	1.2E-7	1.2E-7	Tamaño de mallado máximo por elemento
minMesh	0.2E-8	2E-9	Tamaño de mallado mínimo por elemento
growthMesh	2		Tasa de crecimiento máxima de elemento

Tabla 3.1: Parámetros globales del modelo físico realizado.

Ya con los parámetros globales definidos se procede a la creación de interpolación, la cual es una herramienta presente en COMSOL Multiphysics que permite obtener nuevos

datos partiendo de un conjunto de datos discretos establecidos en las interpolaciones. Con esta herramienta se definen los parámetros del índice de refracción de la Ag para lo cual se definieron dos interpolaciones, una para la parte real y otra para la parte imaginaria del índice de refracción. Los datos de la función dieléctrica de la Ag fueron tomados de Palik [60].

3.1.3. Geometría y materiales usados en la simulación

En esta parte se modela la geometría que va a tener el sistema de estudio, como lo son el tamaño de las figuras geométricas y ubicación dentro del sistema de coordenadas (cartesiano como predeterminado). Para este modelo se construyó como sistema plasmónico una semiesfera sólida sobre un film metálico, posteriormente se crea el dominio de trabajo que consta de un prisma hexagonal, que permite aislar el sistema y así poder realizar el estudio sobre la región deseada. Ya teniendo la geometría diseñada se procede a añadir el material correspondiente a cada parte del sistema plasmónico. En primer lugar, se le añade la Ag a la semiesfera y al film. El segundo material sería el aire, el cual se encuentra en el prisma hexagonal. Toda la descripción anterior se logra apreciar con claridad en la Figura 3.2.

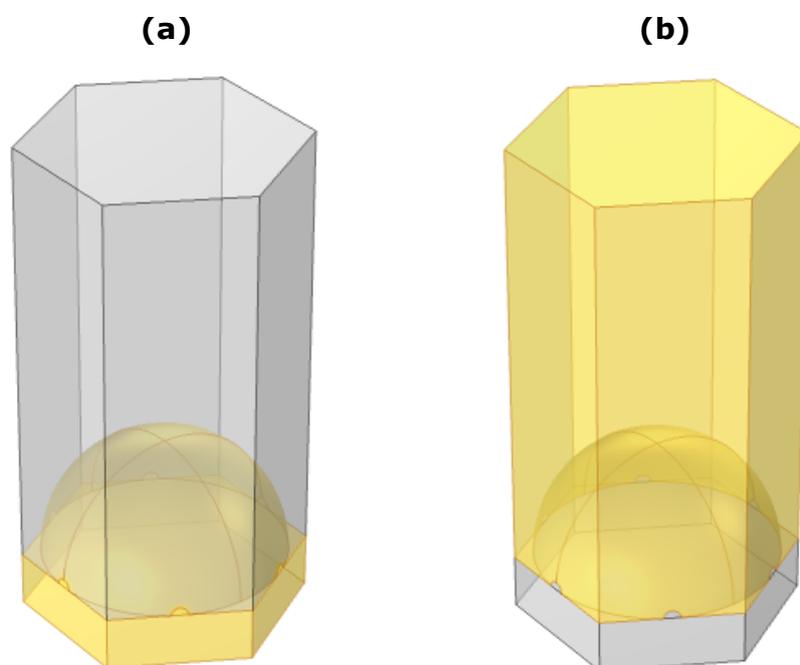


Figura 3.2: Esquema de la celda unidad usada en las simulaciones, donde se aprecia la semiesfera y el film metálico dentro de un cilindro hexagonal. En (a) se puede apreciar la distribución de la Ag de color amarillo y en (b) se muestra la región que ocupa el aire (color amarillo) en la celda unidad.

3.1.4. Programación de la física del modelo

Ya teniendo la geométrica y la ubicación del material de manera correcta, se procede a introducir toda la física que se le aplicará al modelo diseñado; lo que sería las variables a estudiar y sus respectivas ecuaciones diferenciales sobre el dominio físico, es decir, en la celda unidad. Por consiguiente, la ecuación diferencial a solucionar será la ecuación de ondas. Todos los cálculos referentes a esta son propios de la interfaz de ondas electromagnéticas, dominio de la frecuencia de COMSOL Multiphysics. Además de esto, las respectivas condiciones iniciales y de contorno para que la simulación tenga una buena estimación.

3.1.5. Mallado o elementos finitos del sistema plasmónico

Ahora se procede a establecer el mallado adecuado para la solución del sistema modelado, ya que si el mallado no es suficientemente fino los resultados obtenidos no serán una buena aproximación a la solución de la ecuación diferencial. El mallado que se estableció para el desarrollo del modelo es un mallado triangular sobre el dominio perteneciente al prisma hexagonal y un mallado tetraédrico libre sobre el dominio de la semiesfera. El tamaño de los elementos del mallado para cada dominio físico se encuentra definido en los parámetros globales (Tabla 3.1). En la Figura 3.3 se muestra la distribución del mallado en la celda unidad.

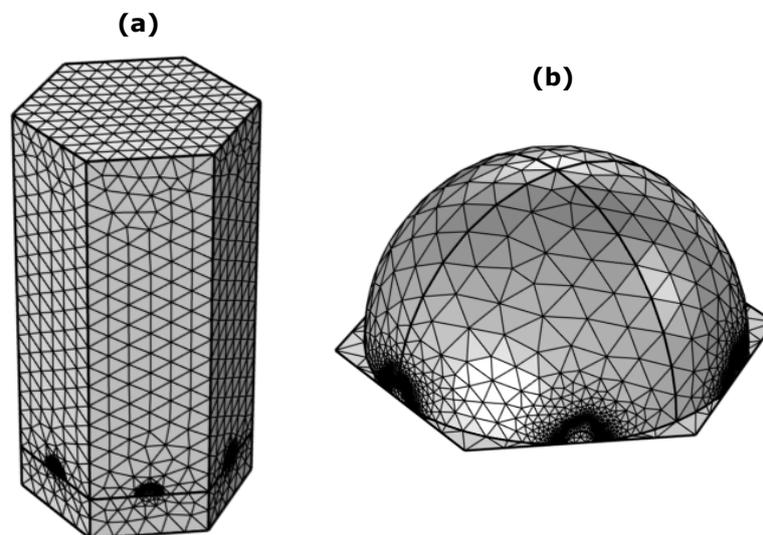


Figura 3.3: En (a) se aprecia la disposición del mallado triangular sobre el cilindro hexagonal y el film metálico. En (b) se muestra la distribución del mallado tetraédrico libre sobre toda la semiesfera sólida.

Una vez se define la cantidad, todos los parámetros, variables y los elementos del mallado están correctamente definidos, el último paso es utilizar la herramienta de

estudio para iniciar el cálculo de las soluciones de las ecuaciones diferenciales presentes en el problema. Para esto se hace un barrido paramétrico a partir de los parámetros globales referentes al máximo, (mínimo) y el paso impuesto para los valores de la longitud de onda. El tiempo de compilación en el sistema plasmónico implementado depende de las características del ordenador. Después de haber realizado los cálculos correspondientes, la herramienta de resultado crea las gráficas y figuras que muestra el modelamiento físico del problema abordado. El ordenador que se utilizó para realizar la simulación numérica posee un procesador Intel® Xenon® CPU E5620@2.40GHz x 16, memoria RAM de 23.5 GB, gráficos llvmpipe (LLVM 12.0.0, 128 Bits), capacidad en el disco de 200 GB, sistema operativo Ubuntu 20.04.4 LTS x 64 bits.

3.2. Comparación de los resultados de la simulación con resultados experimentales para la respuesta plasmónica de un sistema plasmónico AgFON

En la Figura 3.4 se muestra una comparación de los resultados de la simulación con datos experimentales, para nanoesferas de Ag con distintos diámetros (de 500, 600, 700 y 800nm) para la polarización TE (*Transversal Eléctrica*) y TM (*Transversal Magnética*), con ángulo de incidencia $\theta = 25^\circ$ y azimutal $\phi = 0^\circ$. Los datos experimentales se encuentran representados por una línea sólida negra y los datos obtenidos mediante la simulación por raya-punto de distintos colores para la identificación de los distintos diámetros estudiados. En la figura también se puede apreciar los modos resonantes, los cuales son Modo 1 (etiquetado con \square), Modo 2 (etiquetado con \circ) y Modo 3 (etiquetado con \triangle). Además, se pueden observar líneas discontinuas de color magenta, las cuales son guías al ojo y permiten apreciar la región de resonancia de los modos plasmónicos en la zona espectral de estudio (400 - 1000 nm). Esto se hizo con la finalidad de validar la simulación y poder llevar a cabo la caracterización detallada del sistema plasmónico. En el panel izquierdo de la Figura 3.4 se muestran los resultados de la validación de la simulación usando la polarización TE para los distintos diámetros. En (d) se puede apreciar los resultados para la muestra de nanoesferas con diámetro de 500 nm. Donde los datos simulados representados por raya-punto de color rojo, gracias a las guías al ojo, podemos apreciar de manera aproximada donde se encuentra la región de resonancia para esta muestra, particularmente la muestra de 500 nm presenta dos modos plasmónicos: Modo 2 localizado en ~ 615 nm y Modo 1 localizado en ~ 770 nm. En (c) se observa los datos experimentales y simulados para nanoesferas de 600 nm de diámetro, los datos obtenidos por la simulación están representados por raya-punto de color

azul. Para esta muestra la región de resonancia se encuentra en una zona distinta que la anterior, pero de igual manera presenta dos modos plasmónicos: Modo 2 localizado en ~ 710 nm y Modo 1 en ~ 880 nm.

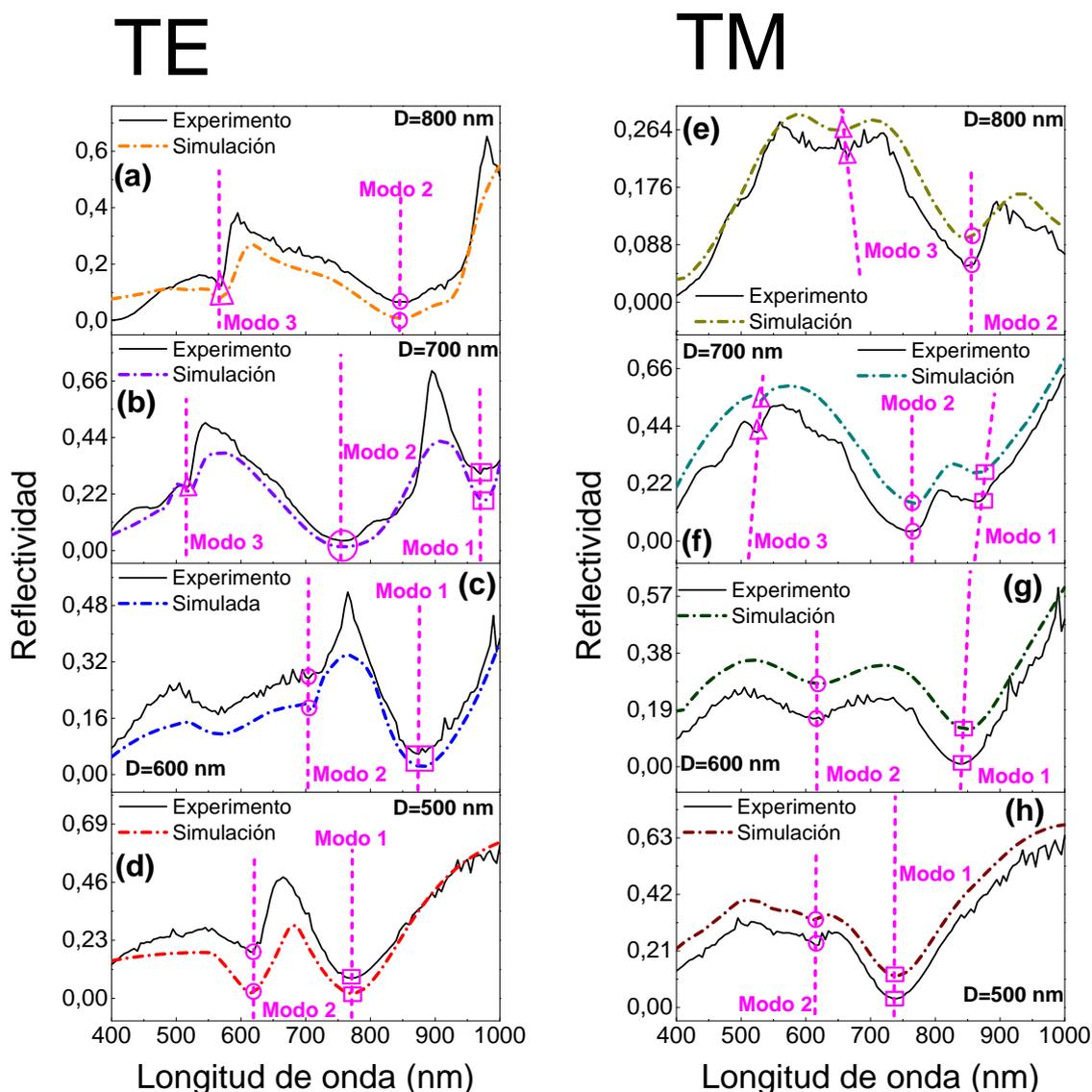


Figura 3.4: Comparación de los resultados simulados con los datos experimentales, para sustrato AgFON con diámetros de las nanoesferas de 500 nm, 600 nm, 700 nm y 800 nm, en un rango espectral de 400 nm a 1000 nm, incrementando cada 5 nm. Esto se hizo para el haz de luz con polarización TE (panel izquierdo) y polarización TM (panel derecho) con un ángulo de incidencia $\theta = 25^\circ$ y ángulo azimutal de $\phi = 0^\circ$. Las líneas discontinuas de color magenta son guías al ojo que indica la dispersión de los modos plasmónicos Modo 3 (etiquetado con Δ), Modo 2 (etiquetado con \circ) y Modo 1 (etiquetado con \square).

En (b) se muestra la comparación de los datos experimentales y simulados para la muestra de nanoesferas de 700 nm, los datos proporcionados por la simulación se encuentran representados por raya-punto de color morado, esta muestra tiene una particularidad única en comparación con las muestras anteriores debido a que presenta

tres modos plasmónicos y estos se encuentran localizados en las siguientes zonas de resonancia Modo 1 en ~ 970 nm, Modo 2 en ~ 755 nm y el nuevo modo plasmónico que sería Modo 3 en ~ 520 nm. Por último, se observan la comparación para la muestra de nanoesferas de 800 nm (a), donde los datos simulados están representados por raya-punto de color naranja. Para este tipo de muestra se puede detallar que solo están presente dos modos plasmonicos el nuevo modo, es decir, el Modo 3 localizado en ~ 575 nm y el Modo 2 localizado en ~ 845 nm, puesto que el Modo 1 en la región espectral de estudio no aparece, lo más probable es que su energía de resonancia se encuentra a longitudes de onda mayor a 1000 nm.

De otro lado, en el panel derecho se muestran los resultados de la validación de la simulación con los datos experimentales para una polarización TM para los distintos diámetros. En (e) se muestra la validación para la muestra de 800 nm en donde se puede observar dos zonas de resonancia correspondientes a los dos modos plasmónicos, el Modo 3 localizado ~ 665 nm y Modo 2 localizado ~ 845 nm, el Modo 1 no se puede apreciar en la región espectral estudiada lo más probable es que igual que para el caso de la polarización TE esté modo se haya corrido a $\lambda > 1000$ nm. En (f) se muestran los resultados obtenidos para un sistema con nanoesferas de 700 nm con la polarización TM; tanto los valores experimentales como los simulados y respectivamente se realiza la validación, de igual forma se muestran los tres modos plasmónicos que están presente para el caso de la polarización TE, estos modos se encuentran localizados en las siguientes zonas de resonancia Modo 3 en ~ 525 nm, Modo 2 en ~ 765 nm y Modo 1 en ~ 860 nm. En (g) podemos observar la validación de los resultados para la muestra de 600 nm para la polarización TM, en la cual se pueden apreciar los modos plasmónicos, Modo 2 localizado en ~ 625 nm y Modo 1 localizado en ~ 840 nm. Por último, tenemos en (h) los resultados de la validación con polarización TM para la muestra de 500 nm donde se logran observar el Modo 2 localizado en ~ 615 nm y Modo 1 localizado en ~ 735 nm. Como se puede evidenciar, el sistema con el cual se obtuvieron los resultados simulados es excelente, ya que los datos simulados coinciden de manera muy razonable con los datos experimentales obtenidos tanto para la polarización TE como para la TM. Gracias a esta validación entre los datos experimentales y simulados, se puede deducir que el modelo de la simulación es confiable para la realización de una caracterización completa. En la tabla 3.2 se registran las longitudes de onda de resonancia correspondientes a los modos plasmónicos tanto para los resultados experimentales como los simulados para los dos tipos de polarización de la luz que se observan en la Figura 3.4, además de eso se calculó el error porcentual para cada muestra, Los porcentajes de error mostrados en l tabla indican la fuerte concordancia que tienen la longitud de onda resonante simulada con el experimento.. Los datos experimentales que se usaron para realizar esta comparación fueron suministrados por el Dr. Luis Alfonso Guerra, quien realizó las mediciones de los sistemas AgFON en el centro atómico Bariloche

Diámetro (nm)	Polarización TE								
	M1 Exp.	M1 Sim.	Error %	M2 Exp.	M2 Sim.	Error %	M3 Exp.	M3 Sim.	Error %
500	770	765	0.6	615	620	0.8			
600	875	880	0.6	705	710	0.7			
700	975	970	0.5	750	755	0.6	520	515	0.9
800				840	845	0.6	570	575	0.8
Diámetro (nm)	Polarización TM								
	M1 Exp.	M1 Sim.	Error %	M2 Exp.	M2 Sim.	Error %	M3 Exp.	M3 Sim.	Error %
500	735	730	0.6	615	620	0.8			
600	835	840	0.5	620	625	0.8			
700	850	860	1.1	760	765	0.6	515	525	1.9
800				850	845	0.5	675	665	1.5

Tabla 3.2: Resultados de la Longitud de onda resonante (experimental y simulado) para polarización TE y TM. La tabla muestra también el error porcentual de los modos plasmónicos.

(Argentina) durante el desarrollo de su tesis doctoral. Por último, las simulaciones se realizaron de manera individual, de manera que cada curva de reflectividad tiene un tiempo estimado de 4 horas y 10 minutos.

3.3. Dependencia de la polarización de la luz incidente en la respuesta plasmónica de sistemas AgFON

En la Figura 3.5 se observan los resultados para la reflectividad óptica en la muestra de 500 nm para la polarización TE y TM, con $\theta = 25^\circ$ y $\phi = 0^\circ$, en un rango de energía entre 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm. En (b) se muestran los resultados correspondientes a los datos obtenidos de manera experimental para los dos tipos de polarizaciones. Los resultados para la polarización TE se encuentran representado por una línea sólida de color negro y los datos de TM por raya-punto de color rojo. En estos resultados se observa que los valores mínimos de reflectividad se encuentran por debajo 0.1 y los valores máximos alrededor de 0.5, indicando así la ubicación de la máxima capacidad para absorber la radiación incidente. Del resultado se pueden identificar claramente dos zonas de resonancia, una localizada en ~ 615 nm (Modo 2) tanto para polarización TE como para la TM, lo que indica que no depende de la polarización el Modo 2. La otra resonancia (Modo 1), se encuentra localizado en ~ 770 nm para el caso TE y en ~ 735 nm para el caso TM, con una diferencia de 35 nm. En (a) tenemos los resultados para la muestra de 500 nm mediante la simulación. Se puede observar los valores mínimos de la reflectividad por debajo de 0.1 y los máximos cerca de 0.69.

También se pueden apreciar las dos zonas de resonancia, donde la primera se encuentra localizada en ~ 615 nm (Modo 2) tanto para la polarización TE como para TM y la otra zona de resonancia (Modo 1), se localiza en ~ 770 nm para la polarización TE y para TM en ~ 735 nm lo que nos da una diferencia igual de 35 nm. Esto confirma que la simulación coincide de manera óptima con los datos experimentales, ya que se observa la misma ubicación de la energía donde existe la resonancia plasmónica para las dos polarizaciones.

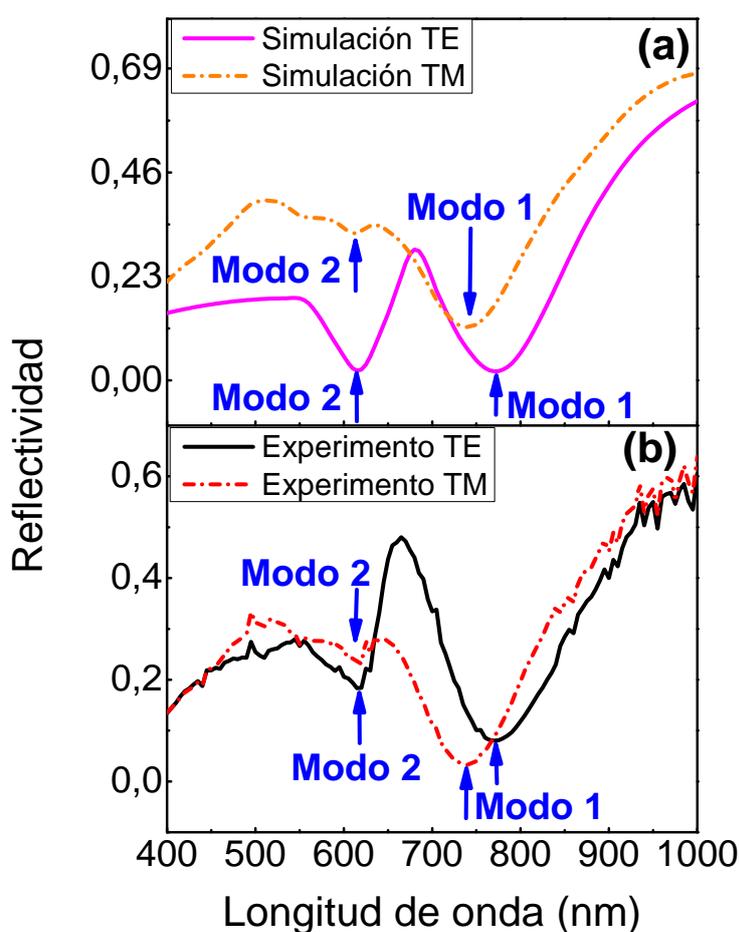


Figura 3.5: Resultados de la reflectividad óptica para sustrato AgFON con diámetro en las nanoesferas de 500 nm en un rango de energía entre 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm. En (a) se observan las medidas experimentales de la reflectividad óptica para los dos tipos de polarizaciones, donde los resultados para la polarización TE están representados por una línea sólida de color negro y los de TM por una línea discontinua de color rojo. En (b) se aprecian los resultados obtenidos mediante la simulación, donde los datos con polarización TE están representados por una línea sólida de color magenta y para TM por una línea discontinua de color naranja. Los datos fueron adquiridos con un ángulo de incidencia $\theta = 25^\circ$ y ángulo azimutal $\phi = 0^\circ$ tanto para los experimentos como para los simulados.

Gracias a este estudio se logra apreciar de manera particular para la primera región de resonancia (Modo 2) en los dos tipos de polarización la energía de resonancia es la

misma, lo que nos indica que no existe una dependencia con respecto a la polarización. Ahora en el segundo caso particular podemos apreciar que existe una leve dependencia de la polarización, puesto que como se mencionó anteriormente, existe un corrimiento de 35 nm entre ambas polarizaciones. Los resultados de la energía de resonancia en función del diámetro de las nanoesferas se muestran en la Figura 3.6. Los diámetros de las nanoesferas con los que se realizó este estudio fueron 500, 550, 600, 650, 700, 750 y 800 nm, con polarización TE y TM, todos los resultados obtenidos fueron mediante la simulación. A continuación se realiza la descripción para las muestras de 500, 600, 700 y 800 nm. En la muestra de 500 nm, las zonas de resonancias están descritas en la Figura 3.5. Con la muestra de 600 nm podemos apreciar que existe para los dos tipos de polarizaciones dos zonas de resonancia, con TE presenta la primera zona de resonancia (Modo 1) donde su energía de resonancia se encuentra en ~ 880 nm y para TM se encuentra en ~ 840 nm, donde se ve claramente un corrimiento de ~ 40 nm entre ambas polarizaciones.

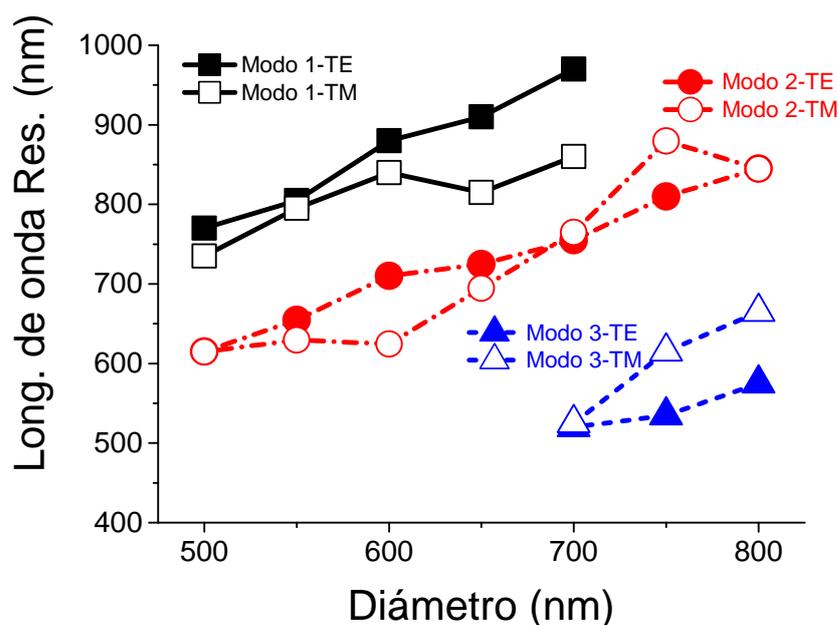


Figura 3.6: Corresponde a la longitud de onda de resonancia en función del diámetro de las nanoesferas de los sistemas AgFON. El estudio se realizó con diámetros de 500-800 nm, aumentando cada 50 nm, en un rango de energía incidente entre 400-1000 nm, incrementando cada 5 nm con un ángulo de incidencia de $\theta = 25^\circ$ y ángulo azimutal $\phi = 0^\circ$. Cada punto en el gráfico corresponde a la energía de resonancia de cada modo plasmónico con las distintas polarizaciones.

Para la segunda zona de resonancia (Modo 2) tenemos que la energía de resonancia se localiza para TE en ~ 710 nm y con TM en ~ 625 nm cuyo desplazamiento es de ~ 85 nm. Cuando el diámetro de las nanoesferas es de 700 nm de diámetros se presentan tres zonas de resonancia para ambas polarizaciones, la energía de resonancia para la

primera zona (Modo 1) se localiza en ~ 970 nm para TE y en ~ 860 nm para TM con un desplazamiento de ~ 110 nm, la segunda zona de resonancia (Modo 2), la energía de resonancia se localiza en ~ 755 nm para TE y ~ 765 nm para TM en esta zona el desplazamiento es de 10 nm. Por último, se aprecia una nueva zona de resonancia en comparación con las muestras anteriores, cuya energía de resonancia se localiza con la polarización TE en ~ 520 nm y con TM en ~ 525 nm donde el desplazamiento es de ~ 5 nm. En la muestra de 800 nm, la primera zona de resonancia en la región espectral de estudio no se encuentra localizada para ninguna de las polarizaciones. Para la segunda zona (Modo 2) de resonancia la energía de resonancia se localiza tanto para la polarización TE como para TM en ~ 845 nm, la tercera zona de resonancia (Modo 3) la energía de resonancia se localiza en ~ 575 nm para la polarización TE y ~ 665 nm para la polarización TM donde el desplazamiento es de ~ 90 nm en comparación con TE. Analizando estos resultados se logra comprender que aparecen los mismos números modos plasmónicos sin importar la polarización. La dependencia de la polarización ocurre en la energía de resonancia.

3.4. Respuesta plasmónica de sistemas AgFON ante variación de ángulo de incidencia (θ) y rotación (ϕ) de la muestra

A continuación, se presentan los resultados de la simulación numérica para los sistemas AgFON de 500 nm de diámetro. Para esta simulación se incidió luz con polarización TE, en un rango de energía de la radiación incidente entre 400 y 1000 nm, incrementando cada 5 nm. Los resultados de la Figura 3.7 corresponden a la reflectividad óptica (panel a) y el módulo del campo eléctrico (panel (b)) en función de la longitud de onda incidente. En la simulación se usó un $\phi = 0^\circ$ y ángulo de incidencia variable de $\theta = 0^\circ - 90^\circ$, aumentando con un paso de 5° . Las barras traslúcidas de color gris son guías al ojo que permiten identificar la zona de resonancia de los modos plasmónicos presentes en esta muestra. Cada curva se desplaza verticalmente para mejor apreciación de los modos plasmónicos. De la Figura 3.7 se puede apreciar que cuando $\theta = 0^\circ$ se presentan dos mínimos en la reflectividad y estos corresponde a los modos plasmónicos (Modo 2 y Modo 1), cuyas energía de resonancia se encuentra localizada en ~ 610 nm y ~ 765 nm respectivamente. Los máximos observados en el módulo del campo eléctrico se encuentran en la misma zona de resonancia, donde se puede apreciar que el Modo 2 presenta mayor intensificación del campo eléctrico con respecto al Modo 1. Con estos resultados se deduce que a medida que aumenta θ , los modos plasmónicos se localizan aproximadamente en la misma energía de resonancia (lo mismo ocurre para $|E|$) esto

ocurre para $\theta \leq 85^\circ$, ya que cuando $\theta = 90^\circ$ no existe reflectividad y esto es debido a que la luz incidente no interactúa con el sistema. El tiempo aproximado para la simulación de la Figura 3.7 fue de 4.5 días.

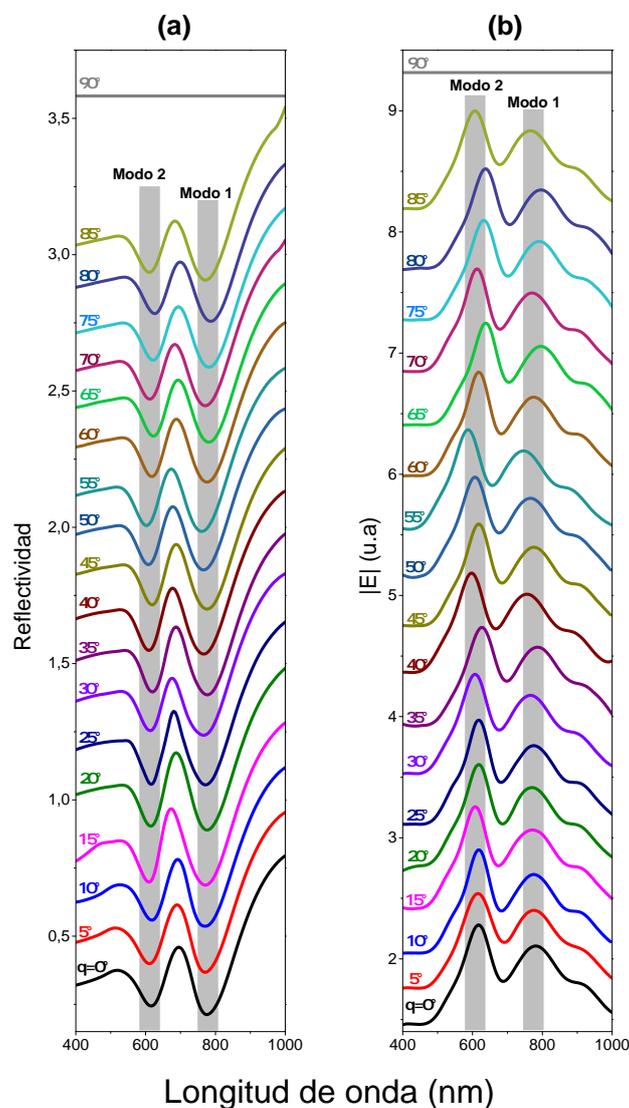


Figura 3.7: Resultado de la simulación numérica para sistemas de AgFON de 500 nm de diámetro para la reflectividad (panel (a)) y el módulo del campo eléctrico (panel (b)). Con polarización TE, $\phi = 0^\circ$ y $\theta = 0^\circ - 90^\circ$, con incremento en el paso de 5° para un rango de energía entre 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm.

Posteriormente, se muestran los resultados de la dependencia del ángulo de azimutal (ϕ). La simulación se realizó usando los mismos parámetros de diámetro y rango de energía descrito en la Figura 3.7. El ángulo de incidencia fue de $\theta = 25^\circ$ y ϕ se varió de $0^\circ - 90^\circ$, con un incremento de 5° . Con estos resultados se deduce que cuando $\phi = 0^\circ$ se puede apreciar nuevamente los modos plasmónicos (Modo 2 y Modo 1) cuyas energía

de resonancia se encuentran aproximadamente en la misma región que el caso anterior (ver Figura 3.8a) y los máximos en el $|E|$ corresponden a la posición espectral de cada modo (ver Figura 3.8b).

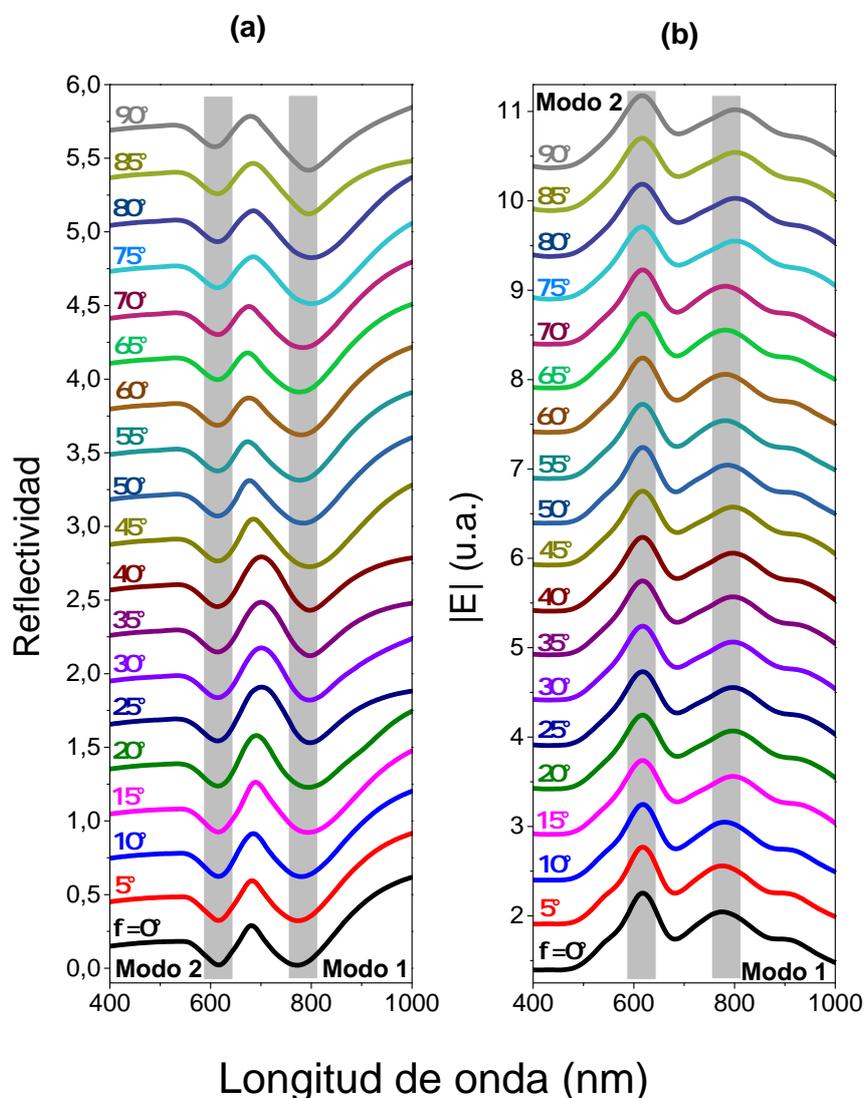


Figura 3.8: Resultado de la simulación numérica para sistemas de AgFON de 500 nm de diámetro para la reflectividad (panel (a)) y el módulo del campo eléctrico (panel (b)). Con polarización TE, $\theta = 25^\circ$ y $\phi = 0^\circ-90^\circ$, con un aumento en el paso de 5° para un rango de energía entre 400-1000 nm, incrementando cada 5 nm.

Partiendo desde este punto de referencia, se puede ver claramente que a medida que ϕ cambia los modos plasmónicos se mantienen aproximadamente en la misma energía de resonancia. Este comportamiento se le atribuye a que la muestra es homogénea, lo que se traduce en que sin importar que tanto se rote, la muestra siempre va a tener la misma simetría, por lo que la luz incidente no va a notar ningún cambio a la hora de

incidir sobre la muestra. Este mismo comportamiento se registró para las muestras de diámetros de 600, 700 y 800 nm.

3.5. Dependencia de la respuesta plasmónica del sistema AgFON ante las dimensiones de la nanoestructura

La Figura 3.9 muestra los resultados de la simulación numérica para la reflectividad óptica (a) y el módulo del campo eléctrico $|E|$ (b), para sistemas de nanoesferas de Ag de 500-800 nm de diámetro, aumentando el tamaño de la muestra con un incremento de 50 nm. En los resultados de las simulaciones presentadas se utilizó polarización TE en la radiación de la luz incidente con $\theta = 25^\circ$ y $\phi = 0^\circ$, en un rango de energía entre 400-1000 nm, con paso de 5 nm. Las líneas oblicuas de color negro son guías al ojo, las cuales nos permiten observar la dispersión de los modos plasmónicos: Modo 1 (etiquetado con un \square), Modo 2 (etiquetado con un \circ) y Modo 3 (etiquetado con un \triangle). Cada curva correspondiente a la reflectividad (panel (a)), para cada diámetro respectivamente, se encuentra desplazada 0.5 unidades para mayor claridad en la presentación de los resultados, lo mismo se realizó para el módulo del campo eléctrico.

Analizando lo presentado en la Figura 3.9 se pueden observar los siguientes comportamientos: **i)** la reflectividad (panel (a)), para las muestras con diámetro de 500 nm a 650 nm se pueden apreciar dos zonas de resonancia correspondientes al Modo 2 y el Modo 1. Se observa que a medida que aumenta las dimensiones de las nanoesferas, la energía de resonancia de estos modos se corre a longitudes de ondas más largas. Este corrimiento está vinculado con el confinamiento del campo electromagnético, es decir, a cada modo se le puede asociar una longitud de onda propia que aumenta a medida que el diámetro lo hace; Cuando esto ocurre, la energía del modo disminuye. Este resultado concuerda con estudios hechos en cadenas de esferas metálicas ordenadas con variación en el diámetro [60, 61]. A partir de las muestras 700 nm hasta 800 nm sigue presentando el mismo comportamiento, pero con ciertas particularidades, ya que en la muestra de 700 nm, además de presentar los dos modos plasmónicos presentes en las muestras anteriores (Modo 2 y Modo 1), también aparece otra zona de resonancia correspondiente a un nuevo modo plasmónico (Modo 3). Esto último resulta importante debido a que las muestras con diámetros mayores a 700 nm presentan tres zonas de resonancia plasmónica en vez de dos, aunque para la muestra de 750 nm y 800 nm el Modo 1 se encuentra en alguna longitud de onda mayor al rango de estudio. **ii)** La posición espectral de cada modo plasmónico (Modo 3, Modo 2 y Modo 1), en los resultados de la reflectividad, coincide con los máximos en el cálculo del módulo del

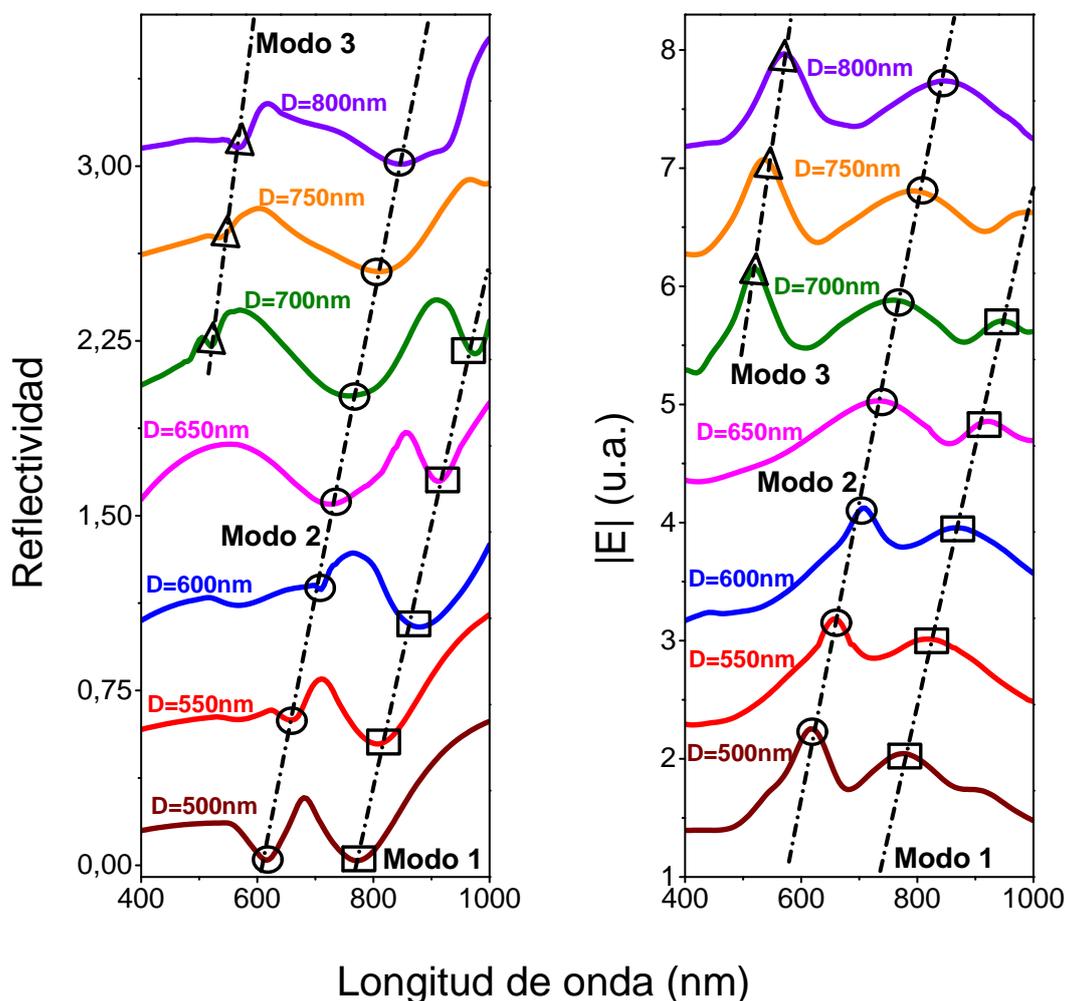


Figura 3.9: Simulación numérica de la reflectividad (a) y el módulo del campo eléctrico (b), para distintos diámetros de las nanoesferas (de 500 a 800 nm, aumentando cada 50 nm). Los resultados proporcionados por la simulación se realizaron con luz incidente de polarización TE, $\theta = 25^\circ$ y $\phi = 0^\circ$ en un rango de longitudes de onda de 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm. Los triángulos, círculos y cuadros, nos indican la posición espectral de la energía de resonancia de los modos plasmónicos (Modo 1, Modo 2 y Modo 3). Las líneas oblicuas de color negro son guías al ojo, las cuales nos permiten apreciar la dispersión de dichos modos. Cada curva se desplazó verticalmente para mayor claridad en la presentación de los resultados.

campo eléctrico ilustrado en el panel (b). Cuando las nanoesferas presentan tamaños de 500 nm a 650 nm, el Modo 2 presenta mayor intensificación del campo eléctrico en comparación con el Modo 1. Para dimensiones de 700 nm a 800 nm, la mayor intensificación del campo se ve reflejada en el Modo 3 en comparación con el Modo 2 y el Modo 1 respectivamente. **iii)** A medida que aumenta el tamaño de la esfera de látex, la resonancia del modo plasmónico se desplaza a longitudes de onda más largas. Este resultado coincide de buena manera con lo observado en el experimento (ver Figura

3.4). El tiempo estimado para este resultado fue de 2 días y 5 horas. Como se mencionó anteriormente, la muestra de 700 nm de diámetro presenta tres zonas de resonancia plasmónica correspondiente a los modos plasmónicos (Modo 3, Modo 2 y Modo 1). En la Figura 3.10 se muestra la distribución espacial del campo eléctrico de estos mismos modos; el Modo 3 se localiza en 520 nm (lado izquierdo), el Modo 2 en 755 nm (parte central) y el Modo 1 en 970 nm (lado derecho). Para los tres casos se mantiene la misma escala de colores para visualizar mejor dicha distribución del campo eléctrico. En los tres modos se evidencia mayor campo eléctrico en el gap entre las nanoesferas y la parte media-superior de la nanoesfera. Se observa que el Modo 3 presenta mayor amplificación del campo eléctrico en comparación que el Modo 2 y el Modo 1 lo cual concuerda con los resultados obtenidos en la simulación para el $|E|$ registrados en la Figura 3.9b. Para este resultado de la distribución del campo eléctrico, el tiempo empleado por la simulación fue de 15 horas.

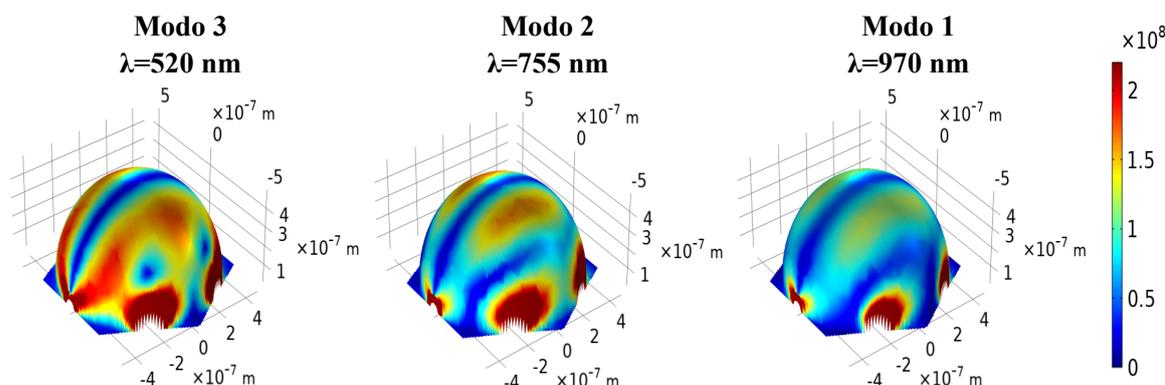


Figura 3.10: Distribución espacial del campo eléctrico de las zonas de resonancia plasmónica correspondiente a el Modo 3 ($\lambda = 520$ nm), Modo 2 ($\lambda = 755$ nm) y Modo 1 ($\lambda = 970$ nm) calculado mediante la simulación para nanoesferas de 700 nm de diámetro con una polarización TE, $\theta = 25^\circ$ y $\phi = 0^\circ$.

3.6. Estudio comparativo de sistemas plasmónicos MFON con film de Au y Ag

La Figura 3.11 muestra la comparación de la respuesta plasmónica de los sistemas AgFON y AuFON para nanoesferas de distintos diámetros. Este estudio se realizó con polarización TM para la luz incidente con $\theta = 20^\circ$ y $\phi = 0^\circ$, en un rango espectral de 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm, tanto para los resultados experimentales (panel derecho) como los resultados obtenidos mediante la simulación (panel izquierdo). Los resultados para los sistemas AgFON están representados por líneas sólidas, mientras que los resultados de los sistemas AuFON con líneas discontinuas. En la figura se pueden apreciar etiquetas que permiten identificar las zonas de resonancia: el Modo 3

(etiquetado con un \triangle), Modo 2 (etiquetado con un \circ) y Modo 1 (etiquetado con un \square). Si se mira las medidas experimentales para la muestra de 500 nm (Figura 3.11f) y los resultados simulados (Figura 3.11c) para el Au la validación de la simulación con las medidas experimentales concuerda de manera óptima, ya que los modos plasmónicos se localizan aproximadamente en la misma energía de resonancia. Este buen acuerdo se observa para muestras de 600 y 700 nm.

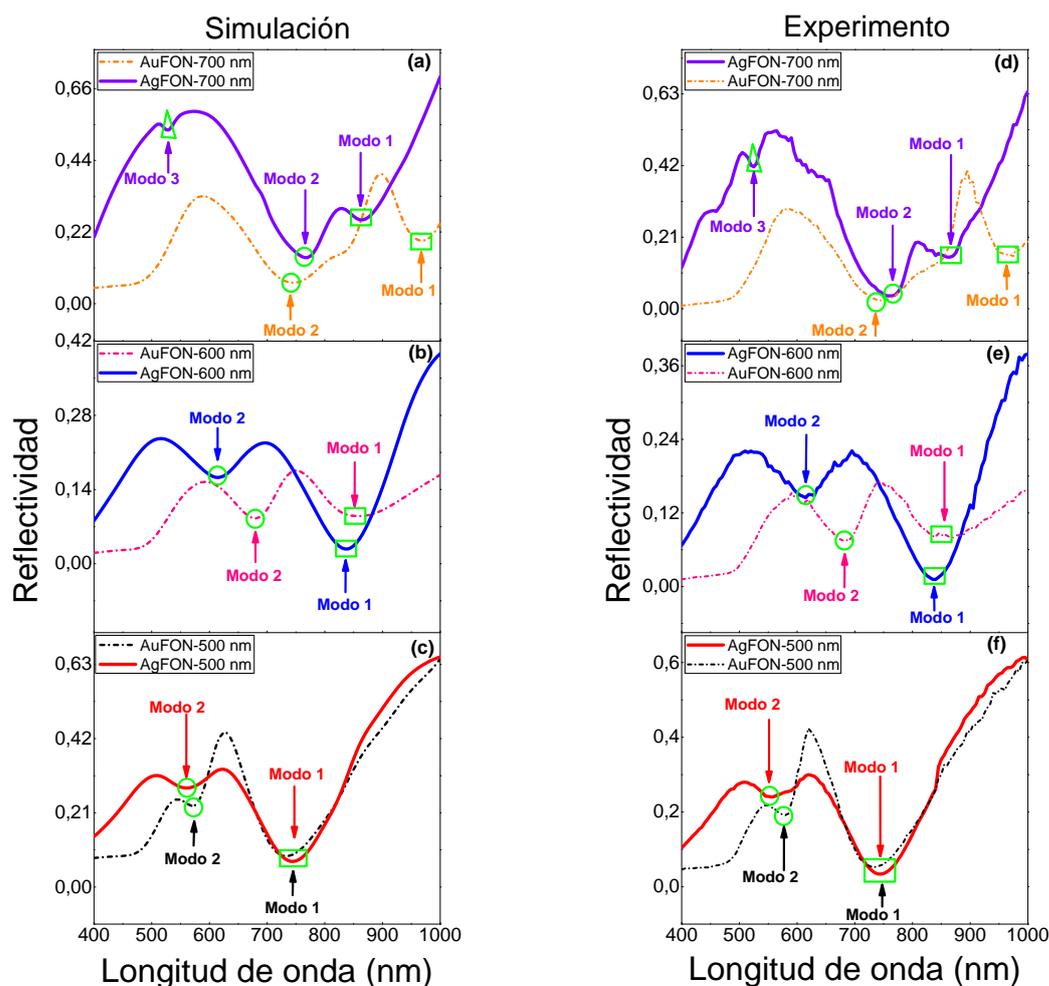


Figura 3.11: Curvas comparativas de las medidas experimentales de la reflectividad óptica para AuFON y AgFON (panel derecho) y resultados obtenidos mediante la simulación para la reflectividad (panel izquierdo) en muestras con diámetros de 500, 600 y 700 nm, $\theta = 20^\circ$ para la polarización TM y $\phi = 0^\circ$, en rango espectral de 400-1000 nm, aumentando cada 5 nm.

Para la muestra de 500 nm se puede evidenciar de manera clara en los resultados obtenidos mediante la simulación (Figura 3.11c) que la resonancia cuya energía se encuentra localizada en ~ 745 nm (Modo 1) es mayormente independiente de la naturaleza del material que se emplea, ya que existe cierto desplazamiento, pero no es tan significativo. Sin embargo, para el modo plasmónico con energía de resonancia localizada ~ 550 nm para AgFON el corrimiento es significativo y a menor longitud de

onda (mayor energía) con respecto a los sistemas AuFON. Esto se le puede atribuir a las funciones dieléctricas del Au y la Ag (ver Figura 1.1). Allí se observa que para una misma longitud de onda la parte real ($\Re(\varepsilon)$) es siempre menor para la Ag que para el Au en una misma nanoestructura. Ahora la parte imaginaria ($\Im(\varepsilon)$) para longitudes de onda entre 680 nm a 1000 nm no difieren una de la otra, lo cual explica el hecho que para el Modo 1 no presente cambio tan notorios. Para $\lambda < 590$ nm la parte imaginaria de la función dieléctrica del Au presenta un máximo y esto es debido a las transacciones electrónicas interbandas. Debido a esto, la Ag puede presentar resonancias plasmónicas más intensas en este rango espectral en comparación con el Au. Este comportamiento concuerda con las medidas experimentales que se observan en el panel derecho (Figura 3.11f). De lo dicho anteriormente se puede ver que en la muestra de 600 nm, tanto como para los resultados de la simulación (Figura 3.11b) como para las medidas experimentales (Figura 3.11e) las zonas de resonancia de los sistemas AuFON presentan un desplazamiento a longitudes de onda más altas (menor energía) en comparación con AgFON. Por último, tenemos los resultados para la muestra de 700 nm. De los resultados simulados (Figura 3.11a) se pueden apreciar tres mínimos en la reflectividad para los sistemas AgFON los cuales corresponde a los modos plasmónicos. Esta particularidad hace especial las muestras AgFON, debido al tercer modo que aparece a bajas longitudes de onda, para muestras con diámetros mayores a 700 nm. Esta particularidad podría ser usada en aplicaciones de detección molecular por SERS. Es decir, se puede entrar en resonancia con estos modos plasmónicos usando un láser con longitud de onda en el infrarrojo y el verde del espectro visible. Este último concuerda con la energía del Modo 3. Los datos experimentales utilizados para realizar este estudio fueron igualmente proporcionados por el Dr. Luis Alfonso Guerra Hernández. Los resultados del sistema AuFON mostrados en esta sección fueron proporcionados por Osmar Gil, estudiante de física quien desarrollo su trabajo de tesis paralelo a este trabajo. Los resultados del sistema AuFON se encuentran en su tesis de pregrado.

Capítulo 4

Conclusiones

Para este trabajo de tesis se revisaron los aspectos teóricos referentes a las propiedades ópticas de los metales nobles y los plasmones de superficie en nanoestructuras metálicas. Se hizo una descripción comparativa de la función dieléctrica del Au y la Ag, mediante el modelo de Drude. Así mismo se realizó una revisión en la literatura del modelo analítico de plasmones superficiales localizados en sistemas de nanopartículas metálicas. Este problema de la nanopartícula es más fácil de resolver analíticamente, en comparación con los sistemas MFON, cuya geometría es de mayor complejidad. Para los sistemas MFON, pudimos describir la fabricación de dichos sistemas por la técnica de litografía con nanoesferas. La calidad de este tipo de muestras se pudo determinar a través de una caracterización topográfica y morfológica, usando la técnica de SEM y AFM. De esta caracterización se puso en evidencia, la homogeneidad de la muestra y la rugosidad en la superficie del cascarón metálico.

Por otro lado, el trabajo también muestra resultados (experimentales y por simulaciones) de estudios de la resonancia de plasmones superficiales localizados en sistemas MFON, contruidos con film de Au y Ag. Dichos resultados, van enfocados a analizar la reflectividad óptica, la amplitud del campo eléctrico y su distribución en la superficie de la nanoestructura metálica. Es importante mencionar, que parte de los resultados encontrados en las simulaciones fueron comparados con resultados experimentales. De esta comparación, comprobamos que el sistema simulado concuerda de buena manera con lo observado en el experimento.

Del análisis realizado referente a los comportamientos de la resonancia de los plasmones superficiales localizados en estos sistemas, se pudo concluir lo siguiente:

1. En estos sistemas MFON las resonancias dependen más de la geometría del sistema plasmónico, que del metal depositado en la superficie. Es decir, tanto para los sistemas con film de Ag y como Au, aparecen la misma cantidad de modos

plasmónicos. Se pudo evidenciar también que no existe una relación directa con la dependencia de la polarización en la luz incidente, en cuanto a la cantidad de modos plasmónicos. Es decir, tanto para la polarización TE como para TM aparecen dos modos plasmónicos. Sin embargo, se pudo notar que estos modos si presentan cierto corrimiento en la energía de resonancia.

2. La dependencia de la respuesta plasmónica de los sistemas AgFON con el ángulo de incidencia (θ) y el ángulo de rotación de la muestra (ϕ), no es significativa. Los modos plasmónicos se localizan aproximadamente en la misma energía de resonancia (o longitud de onda). Para un ángulo de incidencia $\theta = 90^\circ$ la curva de reflectividad es cero, debido a que bajo esta condición la luz incidente no interactúa con la nanoestructura metálica. Para el caso específico de la dependencia de ϕ es muy razonable que la energía de resonancia no cambie, debido a que la nanoestructura no cambia ante una rotación del plano donde está soportada la muestra (es decir, la nanoestructura es muy simétrica respecto a ϕ).
3. Con el estudio realizado respecto a las dimensiones de los sistemas AgFON se concluyó una fuerte dependencia ante este parámetro, ya que como se puede apreciar en la Figura 3.9, a medida que aumenta el diámetro de las nanoesferas los modos plasmónicos se corren a mayores longitudes de onda (menor energía).
4. De los resultados obtenidos de la comparación de sistemas de AuFON y AgFON, se pudo comprobar lo siguiente: para las muestras con diámetro de 500 y 600 nm, las resonancias plasmónicas son similares en cuanto al número de modos plasmónicos para ambos sistemas. Sin embargo, para diámetros de 700 nm aparece un tercer modo adicional, que no aparece para las muestras de AuFON. Este resultado es de gran importancia para aplicaciones de detección molecular. Esto quiere decir, que para sistemas AgFON con diámetros de 700 nm, es factible hacer resonar el sistema con longitudes de onda que están en resonancia con el modo plasmónico 3, cuya energía de resonancia está ubicada ~ 520 nm.

Apéndice A

Función dieléctrica en metales

Para encontrar la expresión de Drude la cual describe la función dieléctrica de los metales, considerando la interacción de la luz con un metal, partimos de la segunda ley de Newton:

$$\Sigma \mathbf{F} = m\mathbf{a} \quad (\text{A.1})$$

Cuando la luz interactúa con el metal Drude considera que las fuerzas presentes son la fuerza eléctrica (\mathbf{F}_e) producida por la luz y la fuerza de arrastre que esta genera en los electrones al momento de interactuar la luz con el metal. Dicha fuerza de arrastre es debido a la velocidad del electrón, por lo tanto:

$$m\mathbf{a} = \mathbf{F}_e + \mathbf{F}_v \quad (\text{A.2})$$

Usando la notación diferencial:

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2} = -e\mathbf{E} - m\gamma \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} \quad (\text{A.3})$$

$$m \frac{\partial^2 \mathbf{x}}{\partial t^2} + m\gamma \frac{\partial \mathbf{x}}{\partial t} = -e\mathbf{E} \quad (\text{A.4})$$

La Ec.A.4 describe el movimiento para los electrones sometidos a un campo externo. Donde m es la masa del electrón, e la carga del electrón y γ la constante de amortiguamiento. La solución particular para la Ec.A.4 es:

$$x = x_0 e^{(-i\omega t)} \quad (\text{A.5})$$

Obteniendo las derivadas correspondientes y asumiendo que $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{(-i\omega t)}$ nos queda:

$$-m\omega^2 x_0 e^{(-i\omega t)} + m\gamma (-i\omega x_0 e^{(-i\omega t)}) = -eE \quad (\text{A.6})$$

$$-m\omega^2 x - im\gamma\omega x = -eE \quad (\text{A.7})$$

$$x(t) = \frac{eE(t)}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (\text{A.8})$$

La ecuación anterior describe el comportamiento del electrón y también contribuye a la polarización electrónica por unidad de volumen $\mathbf{P} = -nex$. usando la relación del vector desplazamiento eléctrico con la polarización, la cual nos indica:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{A.9})$$

Se obtiene:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} - nex \quad (\text{A.10})$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} - \frac{ne^2 \mathbf{E}}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (\text{A.11})$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \left(1 - \frac{ne^2}{m\varepsilon_0(\omega^2 + i\gamma\omega)} \right) \mathbf{E} \quad (\text{A.12})$$

Por lo tanto la función dieléctrica está dada por:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (\text{A.13})$$

Donde $\omega_p = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}$, la cual es la frecuencia del plasma. La función dieléctrica (Ec.A.13) contiene todas las propiedades plasmonicas del metal, además es una función compleja. Donde la parte real nos indica la posición donde se encuentra la resonancia plasmonica y la parte imaginaria se le puede asociar con la absorción. Obteniendo la parte real e imaginaria:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (\text{A.14})$$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 (\omega^2 - i\gamma\omega)}{\omega^4 + \gamma^2\omega^2} \quad (\text{A.15})$$

Factorizando nos queda:

$$\varepsilon(\omega) = \underbrace{\left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \right)}_{\text{Real}} + i \underbrace{\left(\frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \right)}_{\text{Imaginaria}} \quad (\text{A.16})$$

Apéndice B

Aproximación Cuasiestática

A continuación se presenta en detalle el proceso matemático para encontrar todas las expresiones mostrada en la sección 1.2.2. Para entender el fenómeno se utiliza la geometría más conveniente, el cual es una nanoesfera isotrópica, homogénea de radio a ubicada en el origen en un campo eléctrico estático uniforme $\mathbf{E} = E_0\hat{\mathbf{z}}$ como se muestra en la Figura B.1. El medio circundante es isotrópico y no absorbente con una constante dieléctrica ϵ_m y las líneas de campo son paralelas a la dirección z a una distancia suficiente de la nanoesfera. La respuesta dieléctrica de esta se describe con detalle mediante la función $\epsilon(\omega)$.

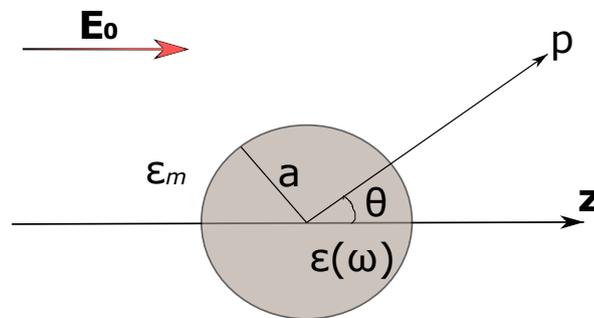


Figura B.1: Esquema de una nanoesfera homogénea colocada en un campo electrostático. Fuente autor.

Partiendo de la ecuación de Laplace:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (r\Phi) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \phi^2} = 0 \quad (\text{B.1})$$

Este problema presenta simetría azimutal por lo tanto la solución de la ecuación de Laplace toma la siguiente forma:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta) \quad (\text{B.2})$$

Dentro de la nanoesfera:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (\text{B.3})$$

Ahora fuera de la nanoesfera es decir $r \gg a$ el primer término de ecuación general desaparece debido a que tiende a infinito por lo tanto no se toma en cuenta, pero cuando estamos lejos de la nanoesfera está presente el campo eléctrico uniforme por lo tanto nos queda:

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \quad (\text{B.4})$$

Considerando las siguientes condiciones de frontera para la solución de este problema tenemos:

$$(i) \quad -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \quad \text{cuando} \quad r=a \quad (\text{B.5})$$

$$(ii) \quad -\varepsilon(\omega) \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} = -\varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \quad \text{cuando} \quad r=a \quad (\text{B.6})$$

Aplicando (i) tenemos:

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sum_{l=0}^{\infty} A_l a^l P_l(\cos \theta) \right) = -\frac{1}{a} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(-E_0 a \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} B_l a^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \right) \quad (\text{B.7})$$

$$-\frac{1}{a} \left(-\sum_{l=0}^{\infty} A_l a^l P_l(\sin \theta) \right) = -\frac{1}{a} \left(E_0 a \sin \theta - \sum_{l=0}^{\infty} B_l a^{-(l+1)} P_l(\sin \theta) \right) \quad (\text{B.8})$$

$$\frac{1}{a} \sum_{l=0}^{\infty} A_l a^l P_l(\sin \theta) = -E_0 \sin \theta + \frac{1}{a} \sum_{l=0}^{\infty} B_l a^{-(l+1)} P_l(\sin \theta) \quad (\text{B.9})$$

Como podemos ver es una sumatoria, pero tomaremos solo el caso particular cuando $l = 1$ y cuando $l \neq 1$, es decir:

$$\frac{1}{a} A_l a^l = \frac{B_l}{a^{l+2}} \quad l \neq 1 \quad (\text{B.10})$$

$$A_1 = -E_0 + \frac{B_1}{a^3} \quad l = 1 \quad (\text{B.11})$$

Usando la condición **(ii)**.

$$-\varepsilon(\omega) \frac{\partial}{\partial r} \left(\sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \right) = -\varepsilon_m \frac{\partial}{\partial r} \left(-E_0 r \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} B_l r^{-(l+1)} P_l(\cos \theta) \right) \quad (\text{B.12})$$

Realizando las respectivas derivadas y reemplazando nos queda:

$$-\varepsilon(\omega) \left(\sum_{l=0}^{\infty} l A_l r^{l-1} P_l(\cos \theta) \right) = -\varepsilon_m \left(-E_0 \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \frac{B_l}{r^{l+2}} P_l(\cos \theta) \right) \quad (\text{B.13})$$

Como bien se sabe la condición **(ii)** es cuando $r = a$ por lo tanto:

$$-\varepsilon(\omega) \left(\sum_{l=0}^{\infty} l A_l a^{l-1} P_l(\cos \theta) \right) = -\varepsilon_m \left(-E_0 a \cos \theta + \sum_{l=0}^{\infty} (l+1) \frac{B_l}{a^{l+2}} P_l(\cos \theta) \right) \quad (\text{B.14})$$

Para este caso las ecuaciones que describen la serie son:

$$-\varepsilon(\omega) l A_l a^{l-1} = -\varepsilon(\omega) (l+1) \frac{B_l}{a^{l+2}} \quad l \neq 1 \quad (\text{B.15})$$

$$-\varepsilon(\omega) A_1 = \varepsilon_m E_0 + \frac{2B_1}{a^3} \varepsilon_m \quad l = 1 \quad (\text{B.16})$$

Para los casos donde $l \neq 1$ (B.10 y B.15) $A_l = B_l = 0$, por lo tanto solo calcularemos para cuando $l = 1$ debido a que esto consiste la aproximación cuasiestatica, porque sino aparecen términos cuadrados y hacen muy difícil resolver este tipo de problemas. Por lo tanto Φ_{in} y Φ_{out} quedan representado de la siguiente manera:

$$\Phi_{in} = A_1 r \cos \theta \quad \text{debido a que} \quad P_1 \cos \theta = \cos \theta \quad (\text{B.17})$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{B_1}{r^2} \cos \theta \quad (\text{B.18})$$

Calculando A_1 y B_1 respectivamente, para eso utilizamos las Ecs. B.11 y B.16 y nos queda el siguiente sistema 2×2 :

$$A_1 = -E_0 + \frac{B_1}{a^3} \quad (\text{B.19})$$

$$-\varepsilon(\omega) A_1 = \varepsilon_m E_0 + \frac{2B_1}{a^3} \varepsilon_m \quad (\text{B.20})$$

Solucionando dicho sistema tenemos que:

$$A_1 = \frac{-3\varepsilon_m E_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (\text{B.21})$$

$$B_1 = \frac{(\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m) a^3 E_0}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (\text{B.22})$$

Reemplazando en B.17 y B.18, obtenemos el potencial tanto dentro como fuera de la nanoesfera:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \quad (\text{B.23})$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \frac{a^3}{r^2} E_0 \cos \theta \quad (\text{B.24})$$

Calculando los campos tanto dentro y fuera de la nanoesfera usando la relación $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$. Calculando \mathbf{E}_{in} tenemos:

$$\mathbf{E}_{in} = -\nabla \left(-\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta \right) \quad \text{pero} \quad z = r \cos \theta \quad (\text{B.25})$$

$$\mathbf{E}_{in} = \left(\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) E_0 \frac{\partial(z)}{\partial z} \hat{z} \quad (\text{B.26})$$

$$\mathbf{E}_{in} = \left(\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) E_0 \hat{z} \quad \text{pero} \quad \mathbf{E} = E_0 \hat{z} \quad (\text{B.27})$$

$$\mathbf{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \mathbf{E} \quad (\text{B.28})$$

Antes de calcular \mathbf{E}_{out} podemos analizar que Φ_{out} es equivalente al campo aplicado más el campo debido a un dipolo colocado en el centro de la nanoesfera con un momento dipolar \mathbf{p} . Estudiando esta situación, se sabe que el desplazamiento eléctrico en medios materiales lineal es:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_m \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad \text{pero} \quad \mathbf{D} = \varepsilon(\omega) \mathbf{E} \quad \mathbf{P}: \text{Polarización} \quad (\text{B.29})$$

$$\varepsilon(\omega) \mathbf{E} = \varepsilon_m \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{B.30})$$

$$\mathbf{P} = (\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m) \mathbf{E} \quad (\text{B.31})$$

Como la polarización \mathbf{P} es en la nanoesfera $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{in}$.

$$\mathbf{P} = \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon} \right) 3\varepsilon_m \mathbf{E} \quad (\text{B.32})$$

Calculando el momento dipolar

$$\mathbf{p} = \int \mathbf{P} dv$$

Como podemos apreciar la polarización no depende del volumen por lo tanto se vuelve constante para la integral y lo anterior nos queda:

$$\mathbf{p} = \mathbf{P}V \quad V: \text{volumen de la nanoesfera} \quad (\text{B.33})$$

$$\boxed{\mathbf{p} = 4\pi a^3 \varepsilon_m \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon} \right) \mathbf{E}} \quad (\text{B.34})$$

Reescribiendo Φ_{out} en terminos del momento dipolar \mathbf{p}

$$\Phi_{out}(r, \theta) = \left(-E_0 r \cos \theta + \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \frac{a^3}{r^2} E_0 \cos \theta \right) \cdot \frac{r (4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m)}{r (4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m)} \quad (\text{B.35})$$

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m a^3 \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \frac{E_0 r \cos \theta}{r^3} \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m} \quad (\text{B.36})$$

Si nos paramos en un punto Q, $\mathbf{E} \cdot \mathbf{r} = E_0 r \cos \theta$ cerca de la nanoesfera.

$$\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \underbrace{\left(4\pi a^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \left(\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \right) \mathbf{E} \right)}_{\mathbf{p}} \cdot \mathbf{r} \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m} \quad (\text{B.37})$$

Por lo tanto el Φ_{out} queda definido como:

$$\boxed{\Phi_{out}(r, \theta) = -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi r^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m}} \quad (\text{B.38})$$

Se define la polarizibilidad α por $\mathbf{p} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E}$.

$$\varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \mathbf{E} = 4\pi a^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \mathbf{E} \quad (\text{B.39})$$

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + 2\varepsilon_m} \quad (\text{B.40})$$

Introduciendo el vector normal \mathbf{n} para encontrar \mathbf{E}_{out} en términos de este mismo.

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = -\nabla \left(-E_0 \underbrace{r \cos \theta}_{z\hat{z}} + \frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{4\pi r^3 \varepsilon_0 \varepsilon_m} \right) \quad (\text{B.41})$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = E_0 \nabla(z) \hat{z} - \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m} \nabla \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) \quad (\text{B.42})$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = E_0 \hat{z} - \frac{1}{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_m} \nabla \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) \quad (\text{B.43})$$

Utilizando las siguientes propiedades:

$$\text{I} \quad \nabla(\Psi \mathbf{C}) = \nabla(\dot{\Psi} \mathbf{C}) + \Psi(\nabla \mathbf{C}) \quad \text{Siendo } \Psi \text{ un escalar} \quad (\text{B.44})$$

$$\text{II} \quad \nabla(\mathbf{A} \cdot \mathbf{B}) = \mathbf{A} \times (\nabla \times \mathbf{B}) + \mathbf{B} \times (\nabla \times \mathbf{A}) + (\mathbf{B} \cdot \nabla) \mathbf{A} + (\mathbf{A} \cdot \nabla) \mathbf{B} \quad (\text{B.45})$$

Aplicando (I) obtenemos:

$$\nabla \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) = \frac{1}{r^3} \nabla(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) + (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \nabla \left(\frac{1}{r^3} \right) \quad (\text{B.46})$$

Usando (II) obtenemos:

$$\nabla \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) = \frac{1}{r^3} (\mathbf{p} \times (\nabla \times \mathbf{r}) + \mathbf{r} \times (\nabla \times \mathbf{p}) + (\mathbf{r} \cdot \nabla) \mathbf{p} + (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{r}) + (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \left(-\frac{3}{r^4} \hat{r} \right) \quad (\text{B.47})$$

Como \mathbf{p} es un vector constante, nos queda:

$$\nabla \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) = \frac{1}{r^3} (\mathbf{p} \cdot \nabla) \mathbf{r} - \frac{3}{r^4} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \hat{r} \quad \hat{r} = \frac{\mathbf{r}}{r} \quad (\text{B.48})$$

$$\nabla \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) = \frac{1}{r^3} \mathbf{p} - \frac{3}{r^5} (\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r} \quad (\text{B.49})$$

Operando y factorizando r^3 nos queda:

$$\nabla \left(\frac{\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}}{r^3} \right) = \frac{r^2 \mathbf{p} - 3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} \quad (\text{B.50})$$

Sustituyendo B.50 en B.43 tenemos:

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \mathbf{E} - \frac{1}{4\epsilon_0\epsilon_m} \left(\frac{r^2 \mathbf{p} - 3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^5} \right) \quad (\text{B.51})$$

$$\mathbf{E}_{\text{out}} = \mathbf{E} + \frac{1}{4\epsilon_0\epsilon_m} \frac{1}{r^3} \left(\frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \mathbf{r}}{r^2} - \frac{r^2 \mathbf{r}}{r^2} \right) \quad \text{pero: } \mathbf{n} = \frac{\mathbf{r}}{r^2} \quad (\text{B.52})$$

Operando obtenemos que:

$$\boxed{\mathbf{E}_{\text{out}} = \mathbf{E} + \frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{n}) \mathbf{n} - \mathbf{p}}{4\pi r^3 \epsilon_0 \epsilon_m}} \quad (\text{B.53})$$

Bibliografía

- [1] Le Ru, E., Etchegoin, P. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic effects. Elsevier, 2008. [iv](#), [2](#)
- [2] Montero, J. M. O. Copa de licurgo: cuando ciencia y arte se dan la mano para hacer historia. *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*,(11), págs. 15–2, 2013. [iv](#), [3](#)
- [3] Guerra Hernández, L. A. Antenas ópticas en la nano y microescala. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Cuyo, 2019. [iv](#), [9](#), [15](#)
- [4] Greeneltch, N. G., Blaber, M. G., Henry, A.-I., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P. Immobilized nanorod assemblies: fabrication and understanding of large area surface-enhanced Raman spectroscopy substrates. *Analytical chemistry*, **85** (4), 2297–2303, 2013. [v](#), [15](#), [16](#)
- [5] Atwater, H. A. The promise of plasmonics. *Scientific American*, **296** (4), 56–63, 2007. [xi](#)
- [6] Maier, S. A., *et al.* Plasmonics: fundamentals and applications, tomo 1. Springer, 2007. [xi](#), [5](#), [6](#), [7](#), [8](#)
- [7] Zhang, X., Van Duyne, R. P. Optimized silver film over nanosphere surfaces for the biowarfare agent detection based on surface-enhanced Raman spectroscopy. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, **876**, 2005. [xi](#)
- [8] Yang, X., Zhou, S., Wang, D., He, J., Zhou, J., Li, X., *et al.* Light trapping enhancement in a thin film with 2d conformal periodic hexagonal arrays. *Nanoscale research letters*, **10** (1), 1–9, 2015. [xi](#)
- [9] León Montañez, Y. H., *et al.* Plasmones superficiales en estructuras multicapa de metales nobles. Tesis de Pregrado, Universidad Distrital Francisco José De Caldas, 2017. [2](#), [6](#)
- [10] Ascolani Yael, J. Nanoestructuras plasmónicas para SERS. Estudio de las propiedades fundamentales y su aplicación para la detección de glifosato. Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Cuyo, 2012. [2](#)

- [11] Ortiz, C. Estudio y optimización de la respuesta termoplasmónica de nanoestructuras híbridas. Tesis de Maestría, Universidad de Cantabria, 2020. [3](#)
- [12] Herreño Fierro, C. A., *et al.* Magnetoplasmónica de estructuras multicapa Au Co Au. Tesis Doctoral, Uniandes, 2016. [3](#), [8](#)
- [13] García Leis, A. Espectroscopia Raman intensificada por superficie de biomoléculas a través de nanopartículas plasmónicas ultrasensibles. Tesis Doctoral, Instituto de Estructura de la Materia Consejo Superior De Investigaciones Científicas, 2015. [4](#)
- [14] Kreibig, U., Vollmer, M. Optical properties of metal clusters, tomo 25. Springer Science & Business Media, 2013. [4](#), [6](#)
- [15] Diaconescu, B., Pohl, K., Vattuone, L., Savio, L., Hofmann, P. Low-energy acoustic plasmons at metal surfaces. *Nature*, **448** (7149), 57–59, 2007. [4](#)
- [16] Sepúlveda, B., Angelomé, P. C., Lechuga, L. M., Liz-Marzán, L. M. LSPR-based nanobiosensors. *Nano Today*, **4** (3), 244–251, 2009. [4](#)
- [17] Knoll, W. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves. *Annual review of physical chemistry*, **49** (1), 569–638, 1998. [4](#)
- [18] Fuentes, L. A. T. Acoplamiento de Plasmones de Superficie Entre Capas de Grafeno Distribuidas Cuasiperiodicamente. Tesis Doctoral, Benémerita universidad autónoma de Puebla, 2016. [4](#), [5](#)
- [19] Cruz, D. A., Rodríguez, M. C., López, J. M., Herrera, V. M., Orive, A. G., Creus, A. H. Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie: una relación profunda. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **3** (2), 67–78, 2012. [4](#), [6](#)
- [20] Sánchez, Y. M. E. Automatización de un sistema de resonancia de plasmones de superficie para medición de índice de refracción. Tesis Doctoral, CENTRO DE INVESTIGACIONES EN ÓPTICA, 2013. [4](#)
- [21] Marton, J., Jordan, B. Optical properties of aggregated metal systems: Interband transitions. *Physical Review B*, **15** (4), 1719, 1977. [4](#)
- [22] Kretschmann, E., Raether, H. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light. *Zeitschrift für Naturforschung A*, **23** (12), 2135–2136, 1968. [4](#)
- [23] Cárdenas Hernández, M. Estudio de las funciones de reflectancia y transmitancia en la generación de plasmones superficiales (SPR) bajo la configuración de Kretschmann, utilizando el método de matriz de transferencia (MMT). *Departamento de Física*. [5](#)

- [24] García, L. S. Efecto de redes plasmónicas desordenadas en las propiedades ópticas y acción láser del sistema $\text{Yb}^{3+}\text{RbTiOPO}_4$. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2018. 5
- [25] García, M. A. Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44** (28), 283001, 2011. 6
- [26] Molina, M. Y. A. Propiedades plasmónicas de nanopartículas de plata para aplicaciones en energía solar. Tesis Doctoral, Universidad de Guadalajara, 2016. 6
- [27] David Jackson, J. Classical electrodynamics third edition, 2021. 6, 8
- [28] Rojas Bejarano, C. J., *et al.* Resonancia de plasmones superficiales localizados en nanopartículas de oro y plata. Tesis de Pregrado, 2020. 8, 9
- [29] Dick, L. A., McFarland, A. D., Haynes, C. L., Van Duyne, R. P. Metal film over nanosphere (MFON) electrodes for surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Improvements in surface nanostructure stability and suppression of irreversible loss. *The Journal of Physical Chemistry B*, **106** (4), 853–860, 2002. 9
- [30] Farcau, C., Giloan, M., Vinteler, E., Astilean, S. Understanding plasmon resonances of metal-coated colloidal crystal monolayers. *Applied Physics B*, **106** (4), 849–856, 2012. 9
- [31] Fleischmann, M., Hendra, P. J., McQuillan, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical physics letters*, **26** (2), 163–166, 1974. 9
- [32] Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Albrecht, M. G. Plasma resonance enhancement of Raman scattering by pyridine adsorbed on silver or gold sol particles of size comparable to the excitation wavelength. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **75**, 790–798, 1979. 9
- [33] Zhang, X., Young, M. A., Lyandres, O., Van Duyne, R. P. Rapid detection of an anthrax biomarker by surface-enhanced Raman spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, **127** (12), 4484–4489, 2005. 9
- [34] Huang, X. X., Hossain, M. K., Ozaki, Y. Development of a heat-induced surface-enhanced Raman scattering sensing method for rapid detection of glutathione in aqueous solutions. *Analytical chemistry*, **81** (14), 5881–5888, 2009. 9
- [35] Vitol, E., Orynbayeva, Z., Dun, N. J., Friedman, G., Gogotsi, Y. Surface-enhanced Raman spectroscopy as a tool for detecting Ca^{2+} mobilizing second messengers in cell extracts. *Analytical chemistry*, **82** (16), 6770–6774, 2010. 10

- [36] Yonzon, C. R., Haynes, C. L., Zhang, X., Walsh, J. T., Van Duyne, R. P. A glucose biosensor based on surface-enhanced Raman scattering: improved partition layer, temporal stability, reversibility, and resistance to serum protein interference. *Analytical Chemistry*, **76** (1), 78–85, 2004. [10](#)
- [37] Stuart, D. A., Yonzon, C. R., Zhang, X., Lyandres, O., Shah, N. C., Glucksberg, M. R., *et al.* Glucose sensing using near-infrared surface-enhanced Raman spectroscopy: gold surfaces, 10-day stability, and improved accuracy. *Analytical chemistry*, **77** (13), 4013–4019, 2005. [10](#)
- [38] Lyandres, O., Shah, N. C., Yonzon, C. R., Walsh, J. T., Glucksberg, M. R., Van Duyne, R. P. Real-time glucose sensing by surface-enhanced Raman spectroscopy in bovine plasma facilitated by a mixed decanethiol/mercaptohexanol partition layer. *Analytical chemistry*, **77** (19), 6134–6139, 2005. [10](#)
- [39] Shah, N. C., Lyandres, O., Walsh, J. T., Glucksberg, M. R., Van Duyne, R. P. Lactate and sequential lactate- glucose sensing using surface-enhanced Raman spectroscopy. *Analytical chemistry*, **79** (18), 6927–6932, 2007. [10](#)
- [40] Kandulski, W. Shadow nanosphere lithography. Tesis Doctoral, Universitäts-und Landesbibliothek Bonn, 2007. [11](#)
- [41] TAN JIN-YON, B. Variants of nanosphere lithography and fabrications of non-closed-packed array of nanoparticles. *ScholarBank@NUS Repository.*, 2006. [11](#)
- [42] García, M. J. Optimización de la transferencia de monocapas lipídicas en una balanza de langmuir-blodgett para el estudio de los efectos de los anestésicos inhalatorios en la interfase alveolar. *Udelar. FIC*, 2016. [12](#)
- [43] González Gutiérrez, J. J., *et al.* Desarrollo de biotensores enzimáticos mediante la técnica de Langmuir-Blodgett: aplicación como sensores electroquímicos para la detección de antioxidantes. Proyecto Fin de Carrera, Universidad de Valladolid, 2012. [12](#)
- [44] Fulda, K. Langmuir films of monodisperse 0.5 μm spherical particles with hydrophobic core and a hydrophilic shell. *Adv. Mater.*, **6** (4), 288, 1994. [12](#)
- [45] Zhang, X., Yonzon, C. R., Van Duyne, R. P. An electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy approach to anthrax detection. *En: Plasmonics: Metallic Nanostructures and Their Optical Properties*, tomo 5221, págs. 82–91. International Society for Optics and Photonics, 2003. [12](#)

- [46] Haes, A. J., Haynes, C. L., McFarland, A. D., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P., Zou, S. Plasmonic materials for surface-enhanced sensing and spectroscopy. *MRS bulletin*, **30** (5), 368–375, 2005. [12](#), [13](#)
- [47] Kent, R. D., Vikesland, P. J. Controlled evaluation of silver nanoparticle dissolution using atomic force microscopy. *Environmental science y technology*, **46** (13), 6977–6984, 2012. [12](#)
- [48] Haynes, C. L., Van Duyne, R. P. Nanosphere lithography: a versatile nanofabrication tool for studies of size-dependent nanoparticle optics, 2001. [12](#)
- [49] Murray, W. A. Optical properties of nanoscale silver structures fabricated by nanosphere lithography. Tesis Doctoral, University of Exeter, 2005. [12](#)
- [50] Ngamaroonchote, A., Muangnapoh, T., Aroonyadet, N., Kumnorkaew, P., Laocharoensuk, R. Plasma-etched nanosphere conductivity-inverted lithography (pencil): A facile fabrication of size-tunable gold disc array on ito-coated glass. *Advanced Materials Interfaces*, **5** (18), 1800477, 2018. [13](#)
- [51] Colson, P., Henrist. Nanosphere lithography: a powerful method for the controlled manufacturing of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*, 2013. [13](#)
- [52] Duval Malinsky, M., Kelly, K. L., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P. Nanosphere lithography: effect of substrate on the localized surface plasmon resonance spectrum of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105** (12), 2343–2350, 2001. [13](#)
- [53] Wang, X., Summers, C. J., Wang, Z. L. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano letters*, **4** (3), 423–426, 2004. [13](#)
- [54] Hardy, N. What is thin film deposition by thermal evaporation? *United States of America*, 2013. [13](#)
- [55] Ipohorski, M., Bozzano, P. Microscopía electrónica de barrido en la caracterización de materiales. *Ciencia e investigación*, **63** (3), 43–53, 2013. [14](#)
- [56] Penagos, J. I. C. Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, **3** (3), 133–146, 2013. [14](#)
- [57] Greeneltch, N. G., Blaber, M. G., Schatz, G. C., Van Duyne, R. P. Plasmon-sampled surface-enhanced Raman excitation spectroscopy on silver immobilized nanorod assemblies and optimization for near infrared ($\lambda_{\text{ex}} = 1064 \text{ nm}$) studies. *The Journal of Physical Chemistry C*, **117** (6), 2554–2558, 2013. [15](#)

-
- [58] García López, Á. Estudio de transiciones térmicas por espectoscopia de fluorescencia en estado estacionario en materiales compuestos basados en PS-BaTiO₃. Tesis de Pregrado, Universidad Carlos III de Madrid., 2012. [16](#)
- [59] García, A., Kikut Cruz, K. Microscopía de fuerza atómica como herramienta en la investigación de asfaltos atomic force microscopy as a tool in asphalt research. *Infraestructura Vial*, **22** (40), 20–27, 2020. [16](#)
- [60] Arnold, M. D., Blaber, M. G., Ford, M. J. Universal scaling of local plasmons in chains of metal spheres. *Optics Express*, **18** (7), 7528–7542, 2010. [22](#), [33](#)
- [61] Harris, N., Arnold, M. D., Blaber, M. G., Ford, M. J. Plasmonic resonances of closely coupled gold nanosphere chains. *The Journal of Physical Chemistry C*, **113** (7), 2784–2791, 2009. [33](#)

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a las personas más importantes y a las que más tengo que agradecer en esta vida: mis padres (Arnulfo y Yabrudy) y a mi hermano Jorge Luis. Podría escribir otro libro con todas las cosas que tengo que agradecerles, pero en resumen, por todo el sacrificio realizado a lo largo de este camino para poder terminar mis estudios universitarios, por todas las enseñanzas vividas, pero la principal a siempre seguir luchando y hoy les puedo decir: algún día es mañana.

Agradecer a mi director de tesis Luis Alfonso Guerra por su ardua dedicación y buena voluntad a la hora de asesorarme en todo el desarrollo de este proyecto, a mi codirector Jorge Enrique Rueda por su buena intención a la hora de gestionar los recursos para el desarrollo de esta tesis, al grupo de investigación Óptica Moderna por permitirme ser uno de ellos. Sin ellos, directamente, este trabajo no habría sido posible.

Así mismo, agradecer a todos mis profesores de la carrera que aportaron las bases esenciales del conocimiento durante el trayecto de la misma y a todas las personas que conocí durante este camino, pero principalmente a Jhonny, Yeinner, Osmar, Silfredo y Estefany, los cuales con el pasar del tiempo se convirtieron en mis hermanos. Por último, pero no menos impórtante, agradezco a mi novia (Wendy Jhoana), amigos (los de siempre) y a mi llamada dominical por todo su cariño y apoyo moral, sinceramente ¡muchas gracias!