

Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ingeniería Arquitectura y Diseño



Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería

Excitación resonante de plasmones en nanoestructuras de ranura metal-dieléctrico -metal

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de

Presenta:

Liliana Avalos Murillo

Ensenada, Baja California, México

2019

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA

FACULTAD DE INGENIERÍA
UNIDAD ENSENADA

Excitación resonante de plasmones en nanoestructuras de ranura metal-dieléctrico-metal

TESIS


Que para obtener el grado de Doctorado en Ciencias presenta:

Liliana Avalos Murillo

Aprobada por:



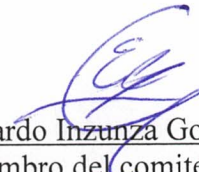
DR. Enrique Efrén García Guerrero
Codirector de tesis



Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova
Codirector de tesis



Dr. Eugenio Rafael Méndez Méndez
Miembro del comité



Dr. Everardo Inzunza González
Miembro del comité



Dr. Oscar Roberto López Bonilla
Miembro del comité

Ensenada Baja California, México. Noviembre 2019

Resumen de la tesis que presenta Liliana Avalos Murillo como requisito parcial para la obtención del grado de en Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería.

Excitación resonante de plasmones en nanoestructuras de ranura metal-dieléctrico -metal

Resumen aprobado por:

Dr. Enrique Efrén García Guerrero

Codirector de tesis

Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova

Codirector de tesis

En este trabajo investigamos numéricamente y experimentalmente la interacción de la luz con estructuras periódicas de Aluminio en donde plasmones polaritones de superficie (SPPs) y resonancias de plasmones de ranura (GPR por sus siglas en inglés) son excitados. La estructura que se ilumina con luz con polarización P, consiste en una muestra periódica de Metal-dieléctrico-Metal (MIM) que son tiras de Aluminio sobre una película delgada de dieléctrico en un sustrato de Aluminio. Se observa un fuerte acoplamiento de SPPs en el orden +1 y -2 y el cruce de estos modos muestran efectos de interacción muy interesantes. Por otra parte, los modos de plasmones de superficie, son fuertemente perturbados por la excitación de GPR.

Palabras clave: Metasuperficies, Aluminio, MIM ..., pc5

Abstract of the thesis presented by Liliana Avalos Murillo as a partial requirement to obtain the degree in .

Title of thesis

Abstract approved by:

Dr. Enrique Efrén García Guerrero

Thesis Co-Director

Dra. Elena Tchaikina Kolesnikova

Thesis Co-Director

In this work we numerically and experimentally investigate the interaction of light with periodic Aluminum structures where surface polariton plasmons (SPPs) and gap plasmon resonances (GPRs) are excited. The structure that is illuminated with light with polarization P, consists of a periodic sample of Metal-Isolator-Metal (MIM) that are strips of Aluminum on a thin film of dielectric in an Aluminum substrate. A strong coupling of SPPs is observed in the order +1 and -2 and the crossing of these contact modes very interesting interaction effects. On the other hand, surface plasmon modes are strongly disturbed by GPR excitation.

Keywords: Metasurface, Aluminium, ..., k5

Dedicatoria

A mi pequeño guerrero Isaac

Agradecimientos

A mi *Alma mater* la Universidad Autónoma de Baja California por cobijarme por segunda vez e inspirarme a seguir aprendiendo día con día. Al CICESE y CNYN por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo de tesis. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por brindarme el apoyo económico para realizar mis estudios de Doctorado. No. de becario: 261154.

Agradezco especialmente a mis directores de tesis la Dra. Elena Tchaikina y el Dr. Efrén García por su apoyo incondicional y confianza. A mis sinodales Dr. Oscar López, Dr. Everardo Inzunza y Dr. Eugenio Méndez así como el Dr. Manuel Herrera por sus enseñanzas y ayuda. A Fabián por su apoyo incondicional dentro y fuera del laboratorio.

Gracias a mis padres que siempre están ahí cuando los necesito, a mi hermano Roberto que sigue creyendo en mí. A mi prometido Iván por su gran amor, paciencia y hacerme sentir tan especial. A mis amigas Sandra y Melissa que son como hermanas para mí, mis amigos y compañeros de cubo y de aventuras Chema, Pepe, Héctor, Miriam, Anna, Alma, Gibraham, Caro, Naye, Yahaira, Miguel, Cecilia, Marina y Alejandra que sin todos ustedes esto no hubiera sido lo mismo.

Esto ha sido un reto y sin el apoyo de todos ustedes no lo hubiera logrado, gracias, gracias, gracias.

Tabla de contenido

	Página
Resumen en español	ii
Resumen en inglés	iii
Dedicatoria	iv
Agradecimientos	v
Lista de figuras	vii
Lista de tablas	ix
Capítulo 1. Introducción	
1.1. Justificación	3
1.2. Definición del problema	8
1.3. Objetivo general	9
1.3.1. Preguntas de investigación	9
1.3.2. Objetivos específicos	10
Capítulo 2. Fundamentos teóricos	
2.1. Plasmón polaritón de superficie (PPS)	11
2.2. Plasmones de superficie localizados (PSL)	14
2.3. Plasmones de ranura (Gap plasmon)	16
2.4. Estructuras tipo MIM	17
2.5. La teoría de las anomalías de Wood y Rayleigh	20
2.6. Métodos de fabricación	23
2.6.1. Litografía por Interferencia	23
2.6.2. Litografía por haz de electrones	24
2.6.3. Erosión por haz de iones de Galio enfocado (FIB)	25
Capítulo 3. Desarrollo experimental	
3.1. Proceso de fabricación de Rejillas simples de Aluminio	27
3.2. Proceso de fabricación estructuras tipo MIM	30
3.3. Arreglo experimental	34
Capítulo 4. Resultados y discusión	
4.1. Simulaciones numéricas de Nanoestructuras	37
4.2. Resultados Experimentales	47
Capítulo 5. Conclusiones	
Literatura citada	53
Anexo	56

Lista de figuras

Figura	Página
1. Comparación entre el tamaño de dispositivos y la velocidad de operación .	5
2. Estructura MIM	6
3. Ejemplos de nanoestructuras de ranura plasmónicas, a),b), c).	6
4. Espectros plasmónicos Al,Au y Ag	7
5. Celda unitaria de un pixel de Aluminio	8
6. Propagación de un plasmón en la interfaz entre un dieléctrico y un metal .	11
7. Interacción de una partícula esférica con un campo eléctrico.	15
8. Constante de propagación normalizada (índice de refracción efectivo) del plasmón de ranura de una estructura MIM variando el espesor de la capa del dieléctrico en 16, 18, 20, 22 nm.	17
9. Figura básica de una estructura MIM.	18
10. Interacción entre capas.	19
11. Anomalías de Wood.	21
12. FIB.	24
13. Proceso de fabricación por litografía por haz de electrones	25
14. FIB.	26
15. Proceso de fabricación de nanoestructuras.	29
16. Proceso de fabricación de nanoestructuras.	31
17. Sputter coater utilizado para el depósito de películas delgadas, el cual se encuentra en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la UNAM (CNyN) en Ensenada Baja California.	31
18. Esparcímetero, esquema del sistema óptico empleado en la etapa experimental.	35
19. Esquema del esparcímetero realizando 3 mediciones diferentes visto desde arriba.	36
20. (a) Esquema rejilla completa. (b) Esquema de 1 periodo de una rejilla. . . .	37
21. Simulación de la respuesta en Reflexión de una rejilla de difracción de Aluminio en función del ancho de la tira con $T=800\text{nm}$, $A=40\text{nm}$ a incidencia normal.	38
22. Simulación de la respuesta en Reflexión de una rejilla de difracción de Aluminio en función del ángulo de incidencia con $T=800\text{nm}$, $A=40\text{nm}$ y $L=300\text{nm}$	39
23. Punto de intersección de los modos difractados en el rango angular de 18 a 22.5°	40

Lista de figuras (continuación)

Figura	Página
24. (a)esquema estructura MIM. (b) Esquema de 1 periodo de una rejilla	41
25. Simulación de la respuesta en reflexión de una metasuperficie Aluminio-Alúmina-Aluminio en función del ángulo de incidencia con T=800nm, A=40nm, hd=16nm, L=300nm.	42
26. Curvas de dispersión de un sistema de 3 capas en vacío, dieléctrico con una constante dieléctrica ϵ_d para $0 < z < d$, y un metal sin pérdidas, cuya función dieléctrica tiene la forma de Drude, para $z < 0$. Para esta gráfica $\frac{d}{\lambda_p} = 0.5$ (con $\frac{\omega_p}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_p}$) y $\epsilon_d = 4$. Curva de dispersión de SPPs verde, curva de dispersión de SPPs de la interfaz metal-vacío azul, curva de dispersión de onda guiada rojo.	43
27. Mapa de campo cercano de la magnitud del campo magnético total a $\lambda = 660nm$ para el caso de incidencia normal.	44
28. Simulación de la respuesta en reflexión de una metasuperficie Aluminio-Alúmina-Aluminio en función del ángulo de incidencia con T=800nm, A=40nm, hd=16nm, L=300nm.	45
29. (a)esquema MIM corto completa en 2D. (b) Esquema de 1 periodo de MIM corto	45
30. Simulación de la respuesta en reflexión de una metasuperficie Aluminio-Alúmina-Aluminio en función del ángulo de incidencia con T=800nm, A=40nm, hd=16nm, L=300nm.	46
31. Medición de la especular una de rejilla simple de Aluminio. Barrido angular de 3.1° a 45°	47
32. Análisis de la metasuperficie en el microscopio de fuerza atómica (AFM) . .	48
33. Medición de la difracción de MIM con analítica	49
34. Medición de especular de MIM	50

Lista de tablas

Tabla	Página
1. Valores de los parámetros utilizados para el depósito de la primera capa de Aluminio.	32
2. Valores de los parámetros utilizados para el depósito de la tercer capa de la estructura, la cual es de Aluminio.	33
3. Valores de los parámetros utilizados en la erosión por haz de iones de Galio enfocado.	33

Capítulo 1. Introducción

La plasmónica es una rama de la Nanofotónica que se basa en el estudio y aplicación de los procesos de interacción entre la radiación electromagnética y los electrones de conducción en una interfaz metal-dieléctrico a escalas más pequeñas que la longitud de onda (λ) de la luz, es decir, su campo de acción opera a escalas nanométricas*⁰.

Los metales a nivel nanométrico tienen propiedades ópticas inusuales, y en dimensiones reducidas permiten manipular la luz de una forma única. Los plasmones polaritones de superficie (SPPs por sus siglas en inglés) son excitaciones electromagnéticas que se propagan en la interfaz entre un dieléctrico y un conductor. Estas ondas electromagnéticas superficiales surgen a través del acoplamiento de las oscilaciones de los electrones del plasma sobre el metal. Por su parte los plasmones localizados de superficie (PSL por sus siglas en Inglés) son excitaciones no propagantes de electrones, que se pueden obtener excitando nanopartículas metálicas de dimensiones menores a la longitud de onda de la fuente de luz que las excita (Maier, 2007).

Haciendo alusión a la historia de los trabajos acerca de la plasmónica, ahora se sabe que en la edad media ya se utilizaban nanopartículas con fines decorativos principalmente en vitrales, que son trozos de vidrio de colores que adornaban las catedrales y que propiciaban una atmósfera mística por el tipo de iluminación que se obtenía. Es también conocido el hecho de que la *copa de Lycurgus* contiene nanopartículas de plata de alrededor de 50 nm de diámetro. Esta copa es conocida por su característica de cambiar de color dependiendo si se ilumina en reflexión o transmisión.

Michel Faraday fue pionero por trabajar con coloides de oro. El 5 de febrero de 1857 frente a *The Royal Society in London* presentó su trabajo denominado '*Experimental*

⁰1 nanómetro = 1 nm = 1×10^{-9} m

relations of gold (and other metals) to light,' en el cual examinaba la interacción de la luz con partículas metálicas. Este trabajo está enfocado principalmente a la formación de 'partículas', las propiedades del oro y las relaciones entre la materia y los fenómenos eléctricos, magnéticos y ópticos (Faraday, 1857).

No fue si no hasta 1908 en que Gustav Mie utilizando las ecuaciones de Maxwell aplicadas a partículas esféricas de oro, proporcionó un tratamiento teórico para explicar la absorción de resonancia de plasmónes de coloides de oro. Las resonancias en absorción dependen del tamaño de la partícula, por lo que, así se explica el cambio de color en coloides cuando se cambia el tamaño de las nanopartículas de 20 a 1,600 nm (Mie, 1976).

Por su parte, Robert Williams Wood presentó un trabajo titulado '*On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum,*' con el cual mostraba la dependencia tanto de la longitud de onda como del ángulo de incidencia en una rejilla de difracción metálica, ya que en la luz difractada a ciertos ángulos de incidencia se observaba un comportamiento inusual del espectro del orden 1 difractado donde había una discontinuidad en ciertas longitudes de onda a la cual se le conoce como 'anomalías de Wood (Wood, 1902b).

El aumento en los trabajos de investigación en este campo se debe a que las resonancias plasmónicas permiten el desarrollo de nuevos dispositivos de óptica lineal y no lineal. El potencial tecnológico de esta área emergente conocida propiamente como plasmónica es muy amplio.

La tendencia actual de la plasmónica es el estudio y fabricación de nanoestructuras que nos permitan guiar y controlar mejor los plasmones, para implementarlos en la modulación, amplificación, generación, detección, concentración y manipulación de

señales fotónicas; esto se puede utilizar en el procesamiento de información a altas velocidades, en circuitos integrados, y como sensores para detección de moléculas de diferentes materiales, entre otros.

Este trabajo de tesis consistió en el estudio teórico-experimental sobre algunos aspectos novedosos acerca de las propiedades plasmónicas de nanoestructuras metálicas (metasuperficies) metal-dieléctrico-metal (MIM por sus siglas en inglés). Se realizó el estudio de nanoestructuras utilizando Aluminio (Al) como metal principal, así como Oro (Au) buscando eficientar los sistemas nano-estructurados, los cuales se fabricaron por medio de litografía por haz de electrones.

El trabajo realizado para esta tesis se divide en 5 capítulos. En el capítulo 1 se da una breve introducción sobre la elaboración de nanoestructuras tipo MIM, su aplicación y métodos numéricos que nos ayudan a obtener simulaciones nanoestructuras con las características de las elaboradas. En el capítulo 2 se presentan conceptos teóricos que nos sirven para entender mejor los fenómenos referentes a los plasmones, métodos de fabricación y métodos numéricos. En el capítulo 3 se encuentra a detalle la metodología realizada para la obtención de nanoestructuras tipo MIM de Aluminio, Oro y óxido de Aluminio como dieléctrico por litografía por haz de electrones, así como su caracterización óptica. En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos de la fabricación, su caracterización óptica, cálculos numéricos y se discuten los resultados experimentales obtenidos con respecto a los cálculos numéricos realizados. En el capítulo 5 se muestran las conclusiones del trabajo realizado para esta tesis.

1.1. Justificación

Los plasmones han sido objeto de estudio desde hace ya algunas décadas, derivado de sus beneficios potenciales a la tecnología. Por ejemplo, actualmente la comu-

nicación óptica es el medio más rápido de procesamiento de información disponible, debido a su gran ancho de banda. En contra posición, los componentes ópticos son voluminosos y no pueden ser ensamblados de forma compacta para aplicaciones en nanoelectrónica. Más aún, los chips de los circuitos integrados se componen de miles de millones de diminutos transistores, cada uno de unas pocas decenas de nanómetros de tamaño, por ejemplo, uno de los chips más complejos en la actualidad es el Xeon de 15 núcleos, con unos 4100 millones de transistores. Tal embalaje de alta densidad no es posible para los componentes ópticos debido al límite de difracción. En sistemas ópticos convencionales, la luz sólo puede ser enfocada a un tamaño del orden de la longitud de onda debido a los efectos de difracción. A la longitud de onda en telecomunicaciones de 1,55 micrómetros, por ejemplo, el límite de difracción de la luz en un dieléctrico de alto índice tal como el silicio es de aproximadamente 500 nm. Bajo esta perspectiva es que la plasmónica toma relevancia, de tal suerte que las dimensiones de 'componentes ópticos' (*plasmónicos*) basados en esta nanoóptica, deberán tener al menos un par de cientos de nanómetros para evitar efectos de difracción y poderse acoplar en aplicaciones de nanoelectrónica (Naik *et al.*, 2013).

En relación a la figura 1, en el pasado las dimensiones de los dispositivos iban de 1mm a $1\mu\text{m}$ con los cuales se obtenían velocidades de operación de KHz hasta GHz. Posteriormente se implementaron dispositivos electrónicos de semiconductores, que funcionaban a las mismas velocidades pero con dimensiones desde $1\mu\text{m}$ a 10nm. En las últimas décadas se llegó a la fotónica con dispositivos con dieléctricos que nos dan velocidades de GHz hasta PHz pero con dispositivos de dimensiones de 1mm a $1\mu\text{m}$. Al considerar la plasmónica, se proyectan dispositivos muy pequeños desde $1\mu\text{m}$ a 10nm con velocidades de procesamiento estimadas de GHz a PHz. La necesidad de nuevas tecnologías para permitir mayores velocidades de procesamiento y reducir el tamaño

de los dispositivos está creciendo.

La reducción de los dispositivos en tamaño más allá del límite de difracción es posible en principio con la plasmónica. Apoyándonos en esta área, podemos miniaturizar componentes ópticos e integrarlos en chips, al tiempo de aprovechar el gran ancho de banda que nos proporciona la luz.

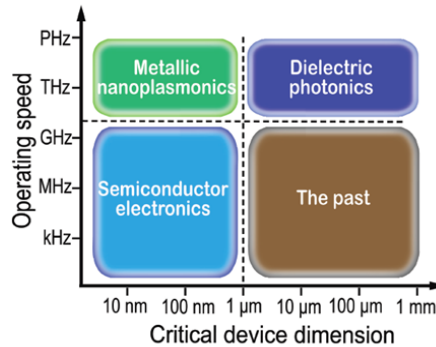


Figura 1. Evolución de la relación entre tamaño de dispositivos y la velocidad de operación (Naik *et al.*, 2013).

Como ya se ha mencionado, los dispositivos plasmónicos son de gran interés también en las áreas de química, biología, sensores, tratamiento y detección de enfermedades como el cáncer, celdas solares, nanoantenas, recolección de luz, procesamiento de información, computación analógica, entre otras. Recientemente se han realizado estudios donde utilizan PSL y SPPs, en donde se ha demostrado que el acoplamiento de estos dos tipos de plasmones mejoran las propiedades ópticas utilizando nanoestructuras. También se están realizando estudios para la obtención de nuevos metamateriales que efficienten los sistemas nanoestructurados.

La fabricación de nanoestructura que se contempla en el tercer objetivo, se llevó a cabo con Erosión por haz de iones de Galio enfocado. Bajo la directriz de los resultados de las evaluaciones a nuestros cálculos numéricos se fabricaron nanoestructuras metal-dieléctrico-metal utilizando Al para las capas metálicas y Al_2O_3 como dieléct-

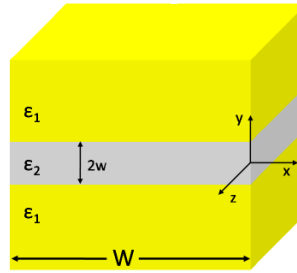


Figura 2. Esquema básico de una estructura MiM (metal-dieléctrico-metal) (Woolf *et al.*, 2009).

trico. Para esta etapa se pretende seguir el procedimiento plasmado en el trabajo del grupo del Dr. Bozhevolnyi entre otros Nicolas *et al.* (2015); Pors *et al.* (2013); Pors y Bozhevolnyi (2013); Bozhevolnyi y Søndergaard (2007); Nielsen y Bozhevolnyi (2014).

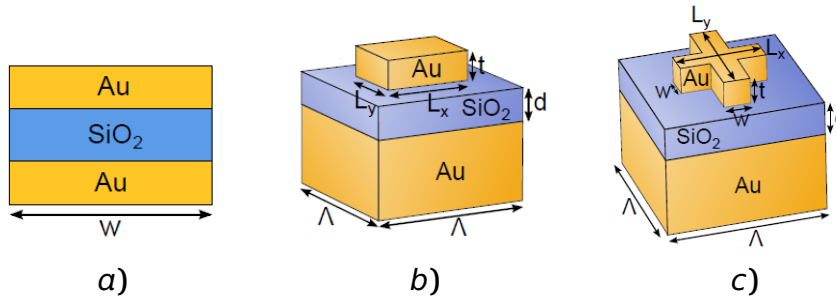


Figura 3. Ejemplos de nanoestructuras de ranura plasmónicas, a), b), c).

En la mayoría de los trabajos que se han realizado sobre la fabricación de metasuperficies metal-dieléctrico-metal se ha utilizado Oro (*Au*) como medio conductor (figura 2). En este trabajo de tesis se propuso fabricar metasuperficies utilizando *Al*, considerando que tiene propiedades plasmónicas en el ultravioleta, zona del espectro de luz que ni el *Au* ni la plata (*Ag*) tienen (figura 4), es más barato que el *Au* o la *Ag* y es compatible con la tecnología CMOS (Semiconductor de óxido metálico complementario); tecnología de semiconductor que se utiliza en los transistores que forman parte de los microchips.

Adicionalmente se podría analizar que las capas que dan forma a la nanoestructura sean de diferentes materiales, ya sean metales o dieléctricos y sintetizar diferentes

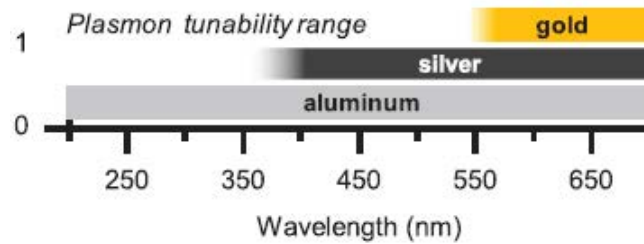


Figura 4. Comparación de los rangos en el espectro de luz donde podemos observar las propiedades plasmónicas del Aluminio (Al), Oro (Au) y Plata (Ag) (Knight *et al.*, 2013).

variaciones en el espesor de las películas del dieléctrico y los conductores, analizando sus efectos en las propiedades ópticas, a fin de tener elementos de comparación con las nanoestructuras reportadas en la literatura.

Gran parte de los trabajos encontrados están enfocados en caracterizar las nanoestructuras fabricadas con diferentes tipos de materiales, tales como *Au* y la *Ag*. Por lo que, existe un nicho de oportunidad al explorar la viabilidad de fabricar nanoestructuras plasmónicas a base de *Al*.

Hemos encontrado que la litografía por haz de electrones y la litografía coloidal son las técnicas más utilizadas para la fabricación de nanoantenas. Más aún, la litografía por haz de electrones es por mucho más adecuada para fabricar nanoestructuras con mayor nivel de precisión. Adicionalmente con esta técnica se han realizado estudios de la relación entre las dimensiones de fabricación con las propiedades ópticas de las nanoestructuras. Estas ideas empiezan a redireccionarse empleando *Al* como material principal para la fabricación de nanoestructuras.

Las metasuperficies son arreglos periódicos de nanoestructuras en una superficie que nos pueden servir para modificar la amplitud, la fase y polarización de la luz que se incide en ellas. Otra forma de fabricar estas metasuperficies se puede observar en la figura 2 que consiste en estructuras que cuentan con capas metal-dieléctrico-metal

donde la capa de metal superior tiene forma de cruz o ladrillo.

Algunas de las investigaciones que se han realizado para aplicar estas nanoantenas es por ejemplo para mejorar los colores, en la figura 5 se muestra el arreglo de nanoantenas utilizado para obtener colores más vívidos que es compatible con tecnología de pantallas LCD actual.

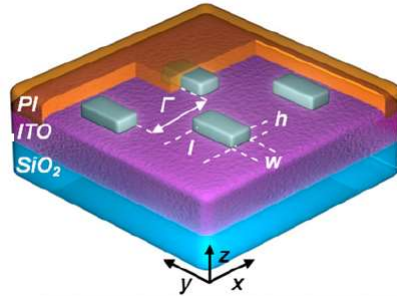


Figura 5. Esquema del diseño de una celda unitaria de un pixel de Aluminio (Olson *et al.*, 2014).

1.2. Definición del problema

Sin duda, los cambios en el entorno social y económico que vivimos en la actualidad tienen una relación directa con los avances tecnológicos. El desarrollo tecnológico es incesante y cada vez más demandante. La tecnología que más permea en nuestra vida cotidiana tiene relación directa en torno a la digitalización de datos y de su transportación a través de diferentes medios, a grandes distancias y en pequeños intervalos de tiempo. En esta dirección el desarrollo tecnológico se encamina a la búsqueda de nuevos materiales con propiedades específicas, métodos de fabricación que optimicen y simplifiquen el procesamiento de información, desarrollo de nano-dispositivos con aplicación en telecomunicaciones, nuevos esquemas que mejoren la operación en celdas solares, sensores biológicos, láseres, tecnología LED, entre otros. La plasmónica como una vertiente de la fotónica se vislumbra como una alternativa viable para proponer alternativas de solución a muchos de los problemas abiertos englobados en la nanoelectrónica, a partir del desarrollo de nanoestructuras con base metal-dieléctrico-

metal. En este sentido, actualmente la mayoría de las investigaciones se enfocan al empleo de *Au* y *Ag* como base para la fabricación de nanoestructuras. Sin embargo, en los últimos años ya se ha empezado con la búsqueda de otros materiales como el *Al*, como base de fabricación en dispositivos nanoestructurados. Los resultados preliminares muestran que el *Al* tiene buena respuesta plasmónica y al ser compatible con la tecnología CMOS, lo hace una alternativa importante para explorar sus aportaciones en dispositivos nanoestructurados.

1.3. Objetivo general

El objetivo principal de esta tesis es el diseño, fabricación y caracterización óptica de nanoestructuras tipo metal-dieléctrico-metal que favorecen el acoplamiento de plasmones polaritones de superficie y plasmones de superficie localizados.

1.3.1. Preguntas de investigación

- ¿Cómo afecta el material y diseño de las nanoestructuras en la respuesta electromagnética?
- ¿Las proporciones de las capas que componen la nanoestructura afecta su desempeño?
- ¿En qué afecta la utilización de diferentes metales y dieléctricos en las capas que constituyen las nanoestructuras?
- ¿Cuál es la respuesta óptica de las nanoestructuras al interactuar con la luz?
- ¿Las muestras fabricadas tienen la respuesta esperada teóricamente?

1.3.2. Objetivos específicos

- Modelar la respuesta electromagnética de nanoestructuras de diferentes configuraciones para evaluar el efecto de: la forma, los materiales empleados y las dimensiones en los espesores de las capas MDM.
- Evaluar una combinación adecuada de materiales para las capas de las nanoestructuras (metal-dieléctrico-metal) con énfasis en el empleo de Aluminio (Al) y Óxido de Aluminio (Al_2O_3) que faciliten su fabricación.
- Fabricar las nanoestructuras modeladas con litografía por haz de electrones.
- Caracterizar las muestras fabricadas para conocer sus propiedades ópticas.

Capítulo 2. Fundamentos teóricos

En esta sección se mencionarán los conceptos básicos de los principios involucrados en nuestro trabajo que nos ayudarán a comprender mejor el comportamiento de nuestras nanoestructuras al hacerle incidir un haz de luz, como son los conceptos de plasmones localizados de superficie, plasmones polaritones de superficie, anomalías de Wood y anomalías de Rayleigh.

2.1. Plasmón polaritón de superficie (PPS)

Un plasmón es una excitación electromagnética que se propaga en la interfaz entre un dieléctrico y un conductor. Estas ondas electromagnéticas superficiales surgen a través del acoplamiento de las oscilaciones de los electrones del plasma sobre el metal (Maier, 2007).

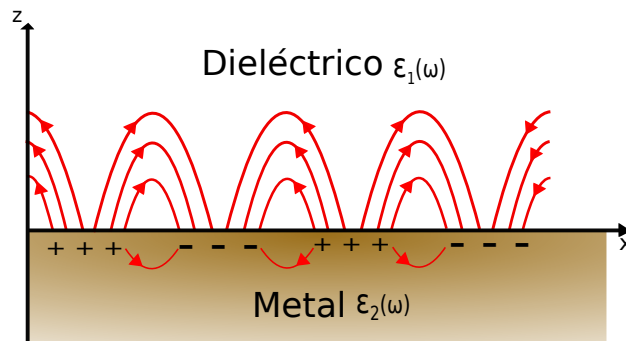


Figura 6. Esquema de la propagación del plasmón en la interfaz entre un dieléctrico y un metal

Un medio es caracterizado en general, por una función dieléctrica compleja dependiente de la frecuencia $\epsilon_1(\omega)$ donde la función dieléctrica del otro medio $\epsilon_2(\omega)$ se considera real. Elegimos la interfaz para coincidir con el plano $z = 0$ de un sistema de coordenadas cartesianas (figura 6). Buscamos soluciones homogéneas de las ecuaciones de Maxwell que sean localizadas y propagadas en la interfaz.

Matemáticamente es la solución de la ecuación de onda

$$\nabla \times \nabla E(r, \omega) - \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(r, \omega) E(r, \omega) = 0, \quad (1)$$

con $\varepsilon(r, \omega) = \varepsilon_1(\omega)$ si $z > 0$ y $\varepsilon(r, \omega) = \varepsilon_2(\omega)$ si $z < 0$. La localización en la interfaz está caracterizada por campos electromagnéticos que decaen exponencialmente conforme se incrementa la distancia en la interfaz entre ambos espacios. Es suficiente considerar sólo las ondas con polarización-p en ambos espacios, puesto que no existen soluciones para las ondas con polarización-s. Ondas planas con polarización-p en la mitad de espacio $j = 1$ y $j = 2$ pueden ser escritas como:

$$E_j = \begin{pmatrix} E_{j,x} \\ 0 \\ E_{j,z} \end{pmatrix} e^{ik_x x - i\omega t} e^{ik_{j,z} z}, \quad j = 1, 2. \quad (2)$$

La situación se presenta en la figura 6. Puesto que el vector de onda paralelo a la interfaz se conserva, las siguientes relaciones se mantienen para las componentes del vector de onda:

$$k_x^2 + k_{j,z}^2 = \varepsilon_j k^2, \quad j = 1, 2. \quad (3)$$

$k = 2\pi/\lambda$, donde λ es la longitud de onda en el vacío. Aprovechando el hecho de que los campos de desplazamiento en ambos espacios tienen que ser libres de fuentes, es decir $\nabla \cdot D = 0$, nos lleva a

$$k_x^2 E_{j,x} + k_{j,z}^2 E_{j,z} = 0, \quad j = 1, 2. \quad (4)$$

lo que permite que reescribamos (??) como:

$$E_i = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -k_x/k_{j,z} \end{pmatrix} e^{ik_{j,z}z}, \quad j = 1, 2. \quad (5)$$

El factor $e^{ik_x - i\omega t}$ es omitido para simplificar la notación. La ecuación (5) es particularmente útil cuando un sistema de capas estratificado es considerado. Mientras que (5) y (4) imponen condiciones que definen los campos en sus respectivos espacios, aún tenemos que hacer coincidir los campos en la interfaz usando condiciones de frontera. El requerimiento de continuidad de la componente paralela de E y la componente perpendicular de D lleva a otro conjunto de ecuaciones:

$$E_{1,x} - E_{2,x} = 0 \quad y \quad \epsilon_1 E_{1,z} - \epsilon_2 E_{2,z} = 0. \quad (6)$$

Las ecuaciones (4) y (6) forman un sistema homogéneo de cuatro ecuaciones para las componentes del campo desconocidas. La existencia de una solución requiere que el determinante respectivo desaparezca. Esto puede suceder para $k_x = 0$, el cual no describe las excitaciones que viajan a través de la interfaz o de otro modo para (6). En combinación con (3), la ecuación (6) lleva a la relación de dispersión, es decir, una relación entre el vector de onda a lo largo de la dirección de propagación y la frecuencia angular ω

$$k_x^2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k^2 = \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (7)$$

También obtenemos una expresión para la componente normal del vector de onda

$$k_{j,z}^2 = \frac{\epsilon_j^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} k^2. \quad j = 1, 2. \quad (8)$$

Ahora es necesario encontrar las condiciones que deben cumplirse para que exista un modo en la interfaz. Por simplicidad, asumimos que las partes imaginarias de la función dieléctrica compleja son pequeñas comparadas con las partes reales tanto así que pueden ser ignoradas. Estamos buscando ondas que se propaguen a lo largo de la interfaz. Esto requiere una k_x real. Tomando (7) esto puede ser conseguido si la suma del producto de las funciones dieléctricas si ambas son positivas o negativas. Para obtener la solución de frontera, se requiere que las componentes normales al vector de onda sean puramente imaginarias en ambos medios dando lugar a soluciones con decaimiento exponencial. Esto sólo puede ser conseguido si la suma en el denominados de la ecuación (8) es negativa. De aquí concluimos que las condiciones para que un modo exista en la interfaz son los siguientes

$$\epsilon_1(\omega) \cdot \epsilon_2(\omega) < 0; \quad (9)$$

$$\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega) < 0; \quad (10)$$

lo que significa que una de las funciones dieléctricas debe ser negativa con un valor absoluto que exceda el valor de la otra (Novotny y Hecht, 2012).

2.2. Plasmones de superficie localizados (PSL)

Los metales tienen propiedades ópticas inusuales y, en dimensiones reducidas, permiten manipular la luz de una forma única. “Los plasmones de superficie localizados son excitaciones no propagantes de los electrones de valencia sobre un

material metálico que se acoplan a un campo eléctrico"(Maier, 2007).

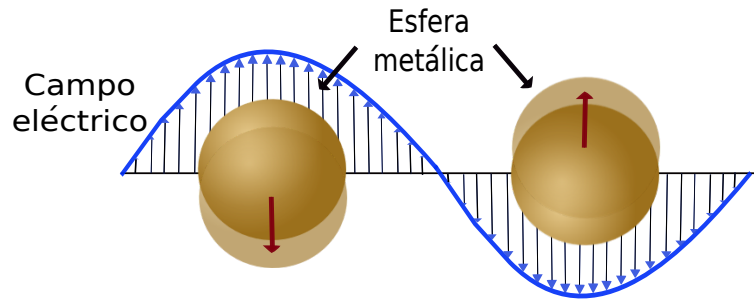


Figura 7. Esquema de la oscilación de plasmones de una partícula esférica, mostrando el desplazamiento de la nube de electrones en relación con el centro de la nanopartícula.

El origen de las resonancias en PSL de nanopartículas de metal se puede entender considerando una esfera de metal con un tamaño menor que la longitud de onda de iluminación λ . La geometría más conveniente para un tratamiento analítico consiste de una esfera homogénea e isotrópica de radio $a \ll \lambda$. El medio circundante es isotrópico y no absorbente con constante dieléctrica ϵ_m . En este caso, la polarizabilidad α de una esfera metálica es (Maier, 2007):

$$\alpha = 4\pi a^3 \left[\frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} \right], \quad (11)$$

donde ϵ es la constante dieléctrica de la esfera y ϵ_m es la constante dieléctrica del medio en el cual está suspendida.

Es evidente que la polarizabilidad alcanza un máximo (resonancia) cuando $\epsilon(\omega) + 2\epsilon_m$ pasa por un mínimo. Para el caso de que $lm[\epsilon]$ sea pequeña o que varíe lentamente alrededor de la resonancia, se simplifica a $Re[\epsilon(\omega)] = -2\epsilon_m$ teniendo así la resonancia del plasmón. Esta relación se conoce como la condición de Frohlich.

La consecuencia más notable de la excitación de plasmones son los vivos colores que exhiben las nanopartículas de metales nobles. Estos dependen del tamaño,

la forma y el medio ambiente en que se encuentran las partículas. Para partículas pequeñas ($a \ll \lambda$), la eficiencia de absorción, que se escala como a^3 , predomina sobre la eficiencia de esparcimiento, que se escala como a^6 .

2.3. Plasmones de ranura (Gap plasmon)

La interacción de la luz con metasuperficies se basa en resonancias GSP (plasmones de superficie de ranura) fundamentalmente surgiendo en una capa metálica y un nanoladrillo 2D separados por un espacio muy fino (MIM). La interfaz metal-dieléctrico soporta ondas electromagnéticas en la forma de plasmones de superficie de ranura, los cuales son reflejados debido a la diferencia tan grande de índice efectivo entre los GSP y el entorno, y se desplazan hacia adelante y hacia atrás a lo largo de las terminaciones de la superficie de la metasuperficie produciendo ondas estacionarias similares a las resonancias llamadas resonancias GSP. Las resonancias GSP se pueden describir por un simple resonador Fabry-Pérot cuya fórmula está dada por:

$$\omega \kappa_0 n_{gsp} + \varphi = p\pi \quad (12)$$

donde ω describe el ancho del nanoladrillo, κ_0 es el número de onda en el vacío, n_{gsp} es la parte real del índice de refracción efectivo del modo GSP, φ es un cambio de fase adicional que explica el hecho de que los GSPs no se reflejan inmediatamente desde los límites físicos de la configuración MIM, ya que la parte del campo se extiende fuera de la estructura (Deshpande *et al.*, 2017).

Con base a la figura 8 se observa que al cambiar el espesor de la película de dieléctrico tan solo 2nm, podemos observar cambios significativos en el valor del índice de refracción efectivo teniendo así, una dependencia muy fuerte con el

espesor de la película del dieléctrico y no depende de la longitud de onda de la luz incidente en el rango del ultravioleta y el visible.

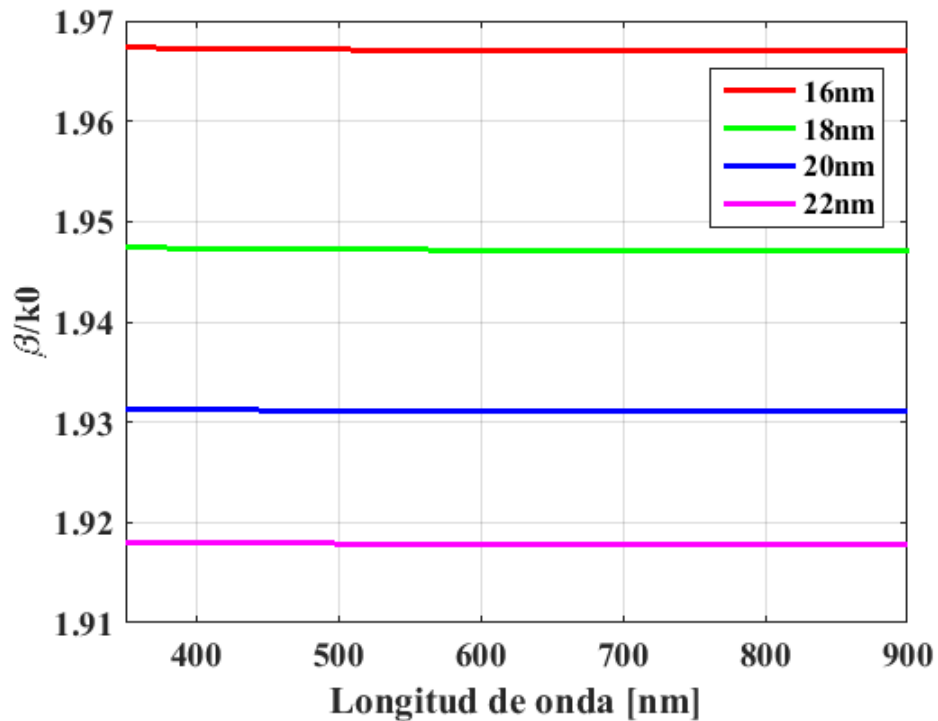


Figura 8. Constante de propagación normalizada (índice de refracción efectivo) del plasmón de ranura de una estructura MIM variando el espesor de la capa del dieléctrico en 16, 18, 20, 22 nm.

2.4. Estructuras tipo MIM

Un plasmón de superficie es sensible a variaciones en la permitividad de una superficie de metal. Para excitar un plasmón superficial por una onda electromagnética, el número de onda debe corresponder al del plasmón superficial. Existen estructuras que hacen esto, incluyendo estructuras que usan un prisma y una película delgada de metal. Ondas de luz entran en ángulo de reflexión total al metal por medio del prisma. Una onda evanescente es generada en la superficie del metal donde la luz entra, causando resonancia de plasmón superficial. En este caso, reducir el tamaño de los equipos de medición y sistemas ópticos es difícil, ya que se necesita un prisma. Además, cuando el ángulo incidente de la

onda electromagnética es bajo (onda de luz), no ocurre la resonancia del plasmón superficial. Por otra parte, se han utilizado estructuras con fibra óptica. El metal es arreglado dentro de la fibra óptica formando una rejilla en la superficie del metal la resonancia del plasmón corresponde a la excitación de la rejilla cuando el ángulo de incidencia de la luz es de 0° , esta estructura puede excitar resonancias de plasmón superficial sin embargo, si la rejilla es diseñada para excitar plasmones en el rango de la luz visible, es difícil de fabricar, ya que se necesita una estructura periódica correspondiente a la longitud de onda de la luz visible.

Esto hace que reducir el tamaño o la fabricación de un sensor convencional usando plasmones de superficie sea muy difícil. Para resolver estos problemas pueden aplicarse las estructuras MIM (figura 9). Estas estructuras pueden excitar plasmones de superficie sin prismas o rejillas.

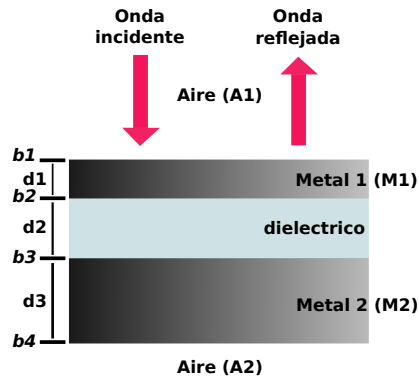


Figura 9. Figura básica de una estructura metal-dieléctrico-metal (MIM).

La configuración principal de una estructura MIM (Metal-Insulator-Metal) consiste en un metal 1 de grosor d_1 , un dieléctrico con grosor d_2 y un metal 2 con espesor d_3 . Cuando la luz entra en esta estructura desde A_1 , una longitud de onda específica es absorbida por la resonancia del plasmón de superficie. La mayoría de la luz es reflejada por la superficie del metal 1 o el metal 2.

En la figura 10 se puede observar que cuando la onda de luz entra por la interfaz (b_1) con el metal 1, una onda evanescente es producida dentro del metal 1. Un plasmón de superficie es excitado en la interfaz b_2 por esta onda evanescente (figura nb), ya que un plasmón de superficie es un efecto del comportamiento en masa de los electrones libres, se genera un campo electromagnético dentro del dieléctrico. El número de onda de este campo electromagnético corresponde al del plasmón de superficie excitado en b_2 . La onda evanescente en la superficie del metal 2 (b_3) es excitada por este campo. Como resultado, se muestra en la figura nc, un plasmón de superficie es excitado en b_3 y el número de onda de este plasmón es igual al del campo electromagnético generado por el plasmón en b_2 . Ya que el metal 2 es mucho más grueso que el metal 1 ($d_1 \ll d_3$), la onda evanescente generada dentro del metal 2 no se transmite a la interfaz b_4 y el plasmón de superficie por lo tanto no es excitado en la interfaz b_4 .

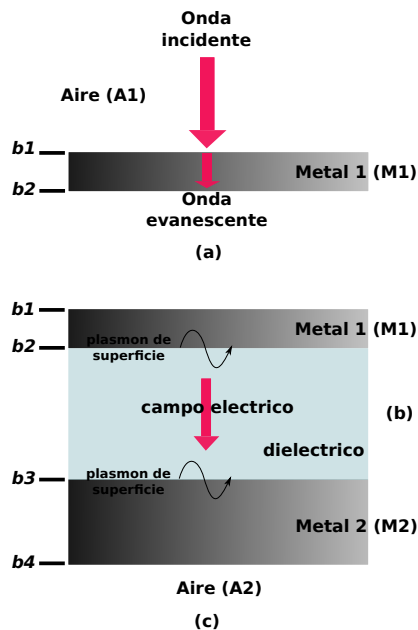


Figura 10. Cuando la onda de luz entra, el fenómeno en cada interfaz(b) ocurre en: (a) b_1 , (b) b_2 , (c) b_3 .

Una onda electromagnética es generada por el plasmón superficial excitado en

la interfaz b_3 . Como esta onda electromagnética tiene la misma longitud de onda que la onda electromagnética excitada por el plasmón superficial en la interfaz b_2 , se produce una onda estacionaria electromagnética en el dieléctrico.

Cuando se satisfacen las condiciones para que se genere esta onda electromagnética estacionaria en el dieléctrico, la luz incidente es absorbida. La longitud de onda absorbida es determinada por la longitud de onda de la onda estacionaria en el dieléctrico. por lo tanto, la estructura MIM puede ser vista como un resonador (Tamura y Kagata, 2010).

2.5. La teoría de las anomalías de Wood y Rayleigh

En el año de 1902 Wood Presentó los resultados experimentales que mostraba el comportamiento de la luz de una lámpara incandescente al hacerla incidir sobre una rejilla de difracción metálica sin ningún otro artefacto óptico; en este experimento pudo observar ciertas 'anomalías' (figura 11) en los datos que obtuvo cuando el vector de onda del haz incidente es perpendicular a la rejilla y el vector magnético es paralelo a esta. Estas anomalías se conocen como anomalías de Rayleigh y otras como anomalías de Wood.

Las anomalías de Rayleigh son un cambio discontinuo en la reflectividad en función del haz incidente a un ángulo de incidencia fijo a longitudes de onda bien definidas. Estas longitudes de onda dependen del metal con que se fabricó y el periodo de la rejilla. Rayleigh demostró que estas anomalías se producen en las longitudes de onda en las que aparece o desaparece un orden difractado en un ángulo rasante. Para el n -ésimo orden difractado esto ocurre en la longitud de onda dada por

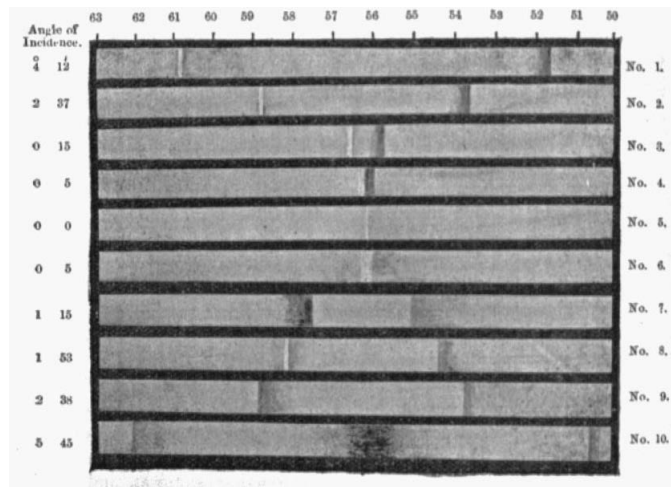


Figura 11. Anomalías observadas por Wood en 1902 iluminando una rejilla de difracción metálica con diez ángulos de incidencia diferentes (Wood, 1902a).

$$\lambda_n = d(\pm 1 - \sin\Theta_0)/n, \quad (13)$$

donde d es el periodo de la rejilla, Θ_0 es el ángulo de incidencia, y n es un entero. En el primer caso, la potencia en este orden se elimina del haz de orden cero, en este último caso la potencia en ese orden es devuelta al orden cero del haz. Se descubrió que tales anomalías también ocurren en las longitudes de onda de Rayleigh cuando el vector eléctrico de la luz incidente es paralelo a las ranuras de la rejilla, es decir en la polarización s . Sin embargo, en este caso son débiles y requieren que los surcos de la rejilla sean profundas para poder observarlas. Las anomalías de Wood son difusas y se extienden en una amplia gama de longitudes de onda, estas anomalías generalmente consisten en una intensidad máxima y mínima, cuando el plano de incidencia es perpendicular a las ranuras de la rejilla y ocurre cuando la polarización es p , y las longitudes de onda en donde aparecen cambian dependiendo del material de la rejilla. Tanto Rayleigh como Wood no tenía una explicación para estos fenómenos. La explicación de estas anomalías fue dada mucho años después por Fano, quien demostró que se deben a la excitación

por la luz de plasmones polaritones de superficie (SPPs) soportados por una interfaz de vacío-metal periódicamente corrugada. Si la función dieléctrica del metal es denotada por $\epsilon(\omega)$, el número de onda del plasmón polaritón de superficie, $k_{sp}(\omega) = (\omega/c)[\epsilon(\omega)/(\epsilon(\omega) + 1)]^{1/2}$, esta expresión es un poco más larga que ω/c en el rango de la frecuencia donde $\epsilon(\omega)$ es negativa. La componente del vector de onda de la luz incidente paralela a la superficie, $k = (\omega/c)\text{Sen}\theta_0$, es más chico que ω/c . Para que se conserve ese impulso en la interacción de la onda incidente con el SPP la diferencia entre estos dos números de onda tiene que ser compensada, que en el presente caso lo realiza un número de onda de la rejilla, $2\pi/d$, donde n es un entero. Por lo tanto la condición para la excitación de SPPs es

$$k = k_{sp}(\omega) + (2\pi/d)n \quad (14)$$

, o

$$(1/\lambda) = (1/\lambda_{sp}(\omega)) + n/d. \quad (15)$$

Dado que los plasmones polaritones de superficie se propagan de forma normal con respecto a los surcos de la rejilla metálica existen solamente si la polarización del haz de luz es P, los SPPs no pueden ser excitados con luz polarizada S cuando el vector eléctrico es paralelo a los surcos de la rejilla. Por lo tanto las anomalías de Wood no pueden existir en polarización S. Dado que la longitud de onda de los SPPs son en función de la función dieléctrica del metal, los ángulos de esparcimiento o longitudes de onda a los que estas anomalías ocurren varían dependiendo del metal que se utiliza. La mayoría de los estudios teóricos de anomalías en rejillas para difracción de rejillas metálicas. Sin embargo, hubo excepciones a tales estudios. Se creía que cuando la longitud de onda del campo incidente

estaba en las regiones visibles e infrarrojas cercanas del espectro electromagnético, la rejilla podía considerarse como un conductor perfecto, lo que conducía a cálculos rigurosos de la difracción de la luz de las rejillas perfectamente conductoras. En un conjunto particular de cálculos detallados, se observaron anomalías de Rayleigh en la dependencia de la longitud de onda de la reflectividad y otras eficiencias de difracción a los valores predichos por Lord Rayleigh. Además, se observaron otras características en estas dependencias. Estos se denominaron anomalías de resonancia y se atribuyeron a resonancias dentro de las ranuras de rejilla que se llevaron a la superficie con una impedancia de superficie periódica. Dicha estructura puede soportar ondas superficiales con fugas que producen características en las dependencias angulares o de longitud de onda de las eficiencias de dispersión distintas de las anomalías de Rayleigh. (Maradudin *et al.*, 2016)

2.6. Métodos de fabricación

Existe gran variedad de métodos de fabricación de nanoestructuras, pero la elección del método idóneo para cada estructura depende del tipo de estructura y del material que deseamos emplear

2.6.1. Litografía por Interferencia

La litografía por interferencia consiste en separar un haz coherente en dos haces exactamente iguales que recorren el mismo camino óptico los cuales inciden en un mismo punto al mismo tiempo formando un patrón de interferencia que queda grabado en el material fotosensible, un ejemplo de este tipo de litografía se muestra en la figura 12 (a) (Guo, 2007).

La segunda configuración que se muestra en la figura 12 (b) se conoce como el

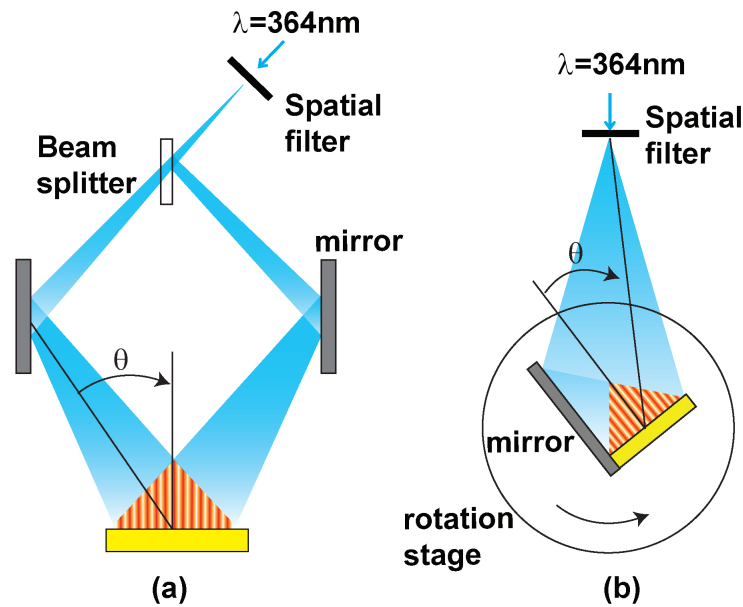


Figura 12. Diagrama esquemático (a) Interferencia de 2 haces con un divisor de haz,(b) Configuración Espejo de Lloyd (Park *et al.*, 2011).

espejo de Lloyd que consiste en expandir el haz del láser con ayuda de un filtro espacial, posteriormente se monta un espejo perpendicularmente a la muestra con fotoresina, la mitad del haz expandido es reflejado por el espejo y la otra mitad incide directamente en la muestra. Como los dos haces en realidad es uno solo el ángulo de incidencia se cambia rotando la muestra y el espejo juntos como se muestra (O'Reilly y Smith, 2008).

En ambos casos una vez que se graba el patrón de interferencia se procede a meter en revelador la muestra y posteriormente en un baño de agua para detener el proceso del revelador.

2.6.2. Litografía por haz de electrones

En la Figura 13 se muestra un esquema general del procedimiento de fabricación por litografía por haz de electrones.

Inicialmente sobre un sustrato se hace un depósito de una película metálica, des-

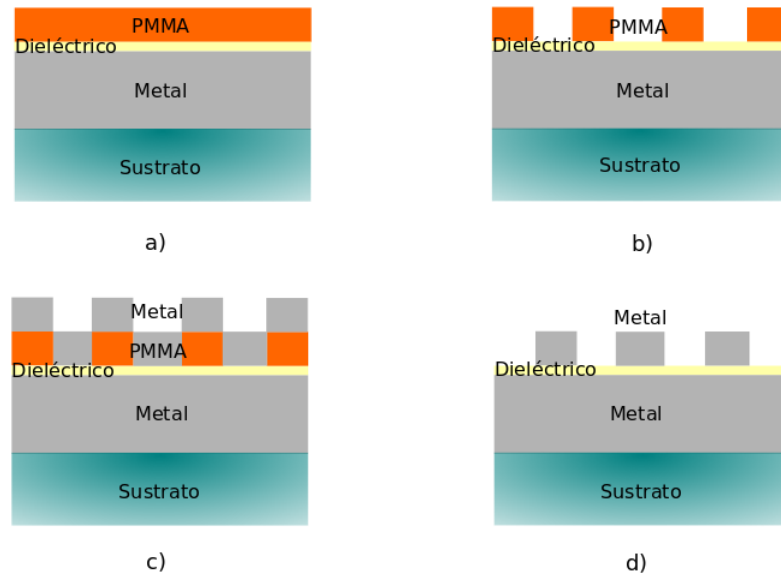


Figura 13. a) Capa de PMMA, dieléctrico, metal depositadas sobre un sustrato de vidrio, b) Grabado del patrón deseado sobre la capa de PMMA, c) Depósito de capa de metal sobre el patrón grabado y d) Eliminación de PMMA sobrante.

pués se deposita un material dieléctrico y sobre estas dos capas se agrega una última capa de PMMA (polimetacrilato de metilo) que es un material polimérico versátil y que permite la formación de estructuras a escalas nanométricas (Figura 13a).

A esta estructura multicapa MIM, se le hace incidir un haz de electrones para imprimir un patrón deseado (invertido). El diseño de la forma deseada se realiza en *Klayout* (Figura 13b). A la muestra multicapa se le realiza un proceso de revelado a fin de remover el PMMA sobrante y dejar grabado el patrón deseado. Se realiza un nuevo depósito de metal (Figura 13c) y por último los residuos de PMMA se remueven con acetona, quedando la nanoestructura deseada (Figura 13d).

2.6.3. Erosión por haz de iones de Galio enfocado (FIB)

Desde hace tiempo la fabricación a escalas muy pequeñas como la nano-escala y la micro-escala han representado un desafío tecnológico, pero el haz de iones

enfocado (FIB por sus siglas en inglés) puede ser de gran utilidad. Esta tecnología consiste en la fabricación de nanoestructuras removiendo material de una superficie sólida (figura 14).

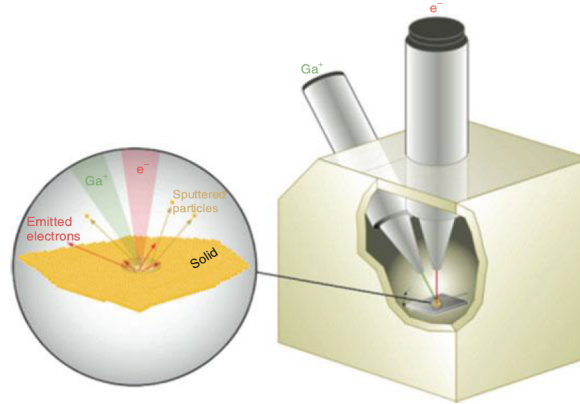


Figura 14. Esquema básico de un (?).

Este instrumento consiste en una fuente de iones de metal líquido (LMIS) en la parte superior de la columna para producir los iones. El Galio es usado usualmente por su bajo punto de fusión, masa alta, baja volatilidad y por que es fácil de distinguir de otro elementos. Desde el LMIS, los iones se evaporan en el campo y se enfocan en un haz estrecho por unos lentes electrostáticos, despues pasa por una apertura antes de escanaer la superficie de la muestra con el haz. Cuando los iones impactan la superficie de la muestra, las colisiones elásticas entre iones-átomos resultan en atomos removidos de la superficie de la muestra en un proceso llamado sputtering. Colisiones inelásticas producen electrones secundarios y rayos X. Adicionalmente, los iones incidentes transfieren energia a los atomos de la superficie y electrones, produionedo iones secundarios. El producto de estas colisiones de iones-atomos son colectadas, amplificadas y analizadas como señales para formar imágenes (Yao y Epstein, 2010).

Capítulo 3. Desarrollo experimental

En este capítulo se presenta detalladamente el proceso de fabricación de muestras bajo la directriz de los resultados de las evaluaciones de nuestros cálculos numéricos y del diseño de las nanoestructuras plasmónicas simuladas en *COM-SOL MULTIPHYSICS*, para lo cual se consideró el método de fabricación por Erosión por haz de iones de Galio enfocados (FIB por sus siglas en inglés). Se consideraron nanoestructuras tipo MIM (metasuperficies) las cuales se discutieron con anterioridad en el capítulo 2. También hablaremos de las mediciones y técnicas ópticas pertinentes que se realizaron para conocer los efectos en reflexión al hacer incidir un haz de luz blanca en nuestras muestras.

3.1. Proceso de fabricación de Rejillas simples de Aluminio

Para la obtención de una rejilla simple de Aluminio se realizó la primera etapa de cualquier proceso que es la de la limpieza de los sustratos. Para estas rejillas utilizamos portaobjetos 9108 *Premiere* de 75mm x 25mm con un grosor de 1mm, los cuales se colocaron en baños de alcohol y acetona, aire a presión.

Ya que nuestros sustratos estuvieron limpios se realizó un depósito de fotore-sina S1805 con ayuda de un spinner (*Laurell WS-400-6NPP-Lite Spin Coater*) a 3000rpm por 40 segundos para obtener una película de espesor de alrededor de unos 500nm, una vez que se hizo el depósito se colocaron en un horno a 110° por 1 hora. Estas muestras se almacenan en un recipiente de plástico negro donde no entra la luz ya que la fotore-sina es sensible a la luz, solo se pueden manipular con luz amarilla antes de grabarlas.

Se armó el arreglo que se muestra en la figura 15 para grabar un patrón de interferencia que resultará en nuestra rejilla simple. Con ayuda de la ecuación

3.1 se hicieron los cálculos pertinentes para conocer en que posición deberíamos de colocar los espejos para que los haces incidían en el sustrato con el ángulo adecuado para obtener una rejilla con un periodo deseado como se muestra a continuación

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2\sin\theta_i} \quad (16)$$

donde Λ representa el periodo que deseamos que tenga la rejilla, λ es la longitud de onda del láser con el cual grabaremos nuestra rejilla y θ_i es el ángulo de incidencia que se necesita para obtener el periodo deseado, despejamos θ_i y tenemos :

$$\theta_i = \sin^{-1}\left(\frac{\lambda}{2\Lambda}\right) \quad (17)$$

Para este caso se utilizó un láser de $\lambda = 405nm$ para la obtención de una rejilla con periodo de $\Lambda = 800nm$, sustituimos los valores en la ecuación 3.1

$$\theta_i = \sin^{-1}\left(\frac{405nm}{2 * 800nm}\right) = 14.66^\circ \quad (18)$$

realizando el cálculo obtuvimos que para tener nuestra rejilla deseada el ángulo de incidencia de los haces en el sustrato con fotoresina debería de ser $\theta_i = 14.66^\circ$. Después de colocar los espejos de tal manera que los haces incidían al ángulo calculado, se montó el sustrato con la fotoresina depositada como se muestra en

la figura de abajo, se bloquearon los haces mientras se montaba el sustrato, ya que estuvo en posición se inició el cronómetro y se dejó que los haces incidieran en el sustrato por 1 minuto con 10 segundos, posteriormente se bloqueó de nuevo los haces para retirar la muestra.

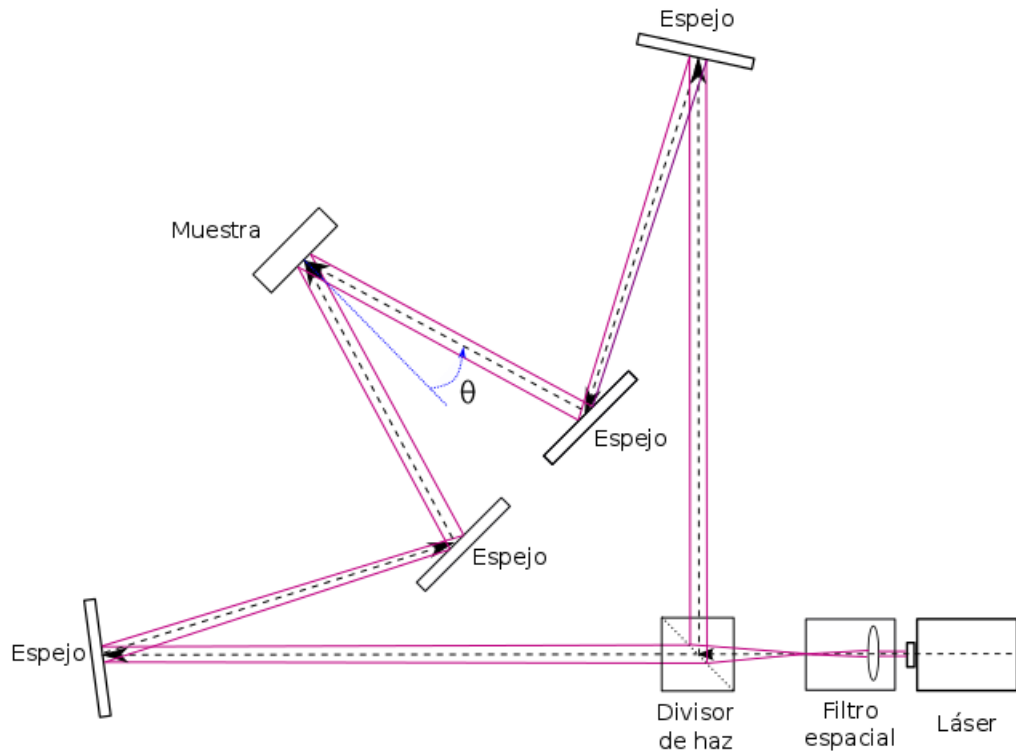


Figura 15. Proceso de fabricación de nanoestructuras.

Una vez desmontada la muestra se sumergió en un recipiente que contenía revelador MF-319 por 1 minuto en constante movimiento, después lo sacamos y lo sumergimos en otro recipiente con abundante agua para detener el proceso del revelador y posteriormente secamos la muestra con aire a presión baja. Al finalizar este proceso se le hizo un depósito de Aluminio de aproximadamente 60nm por evaporación térmica.

3.2. Proceso de fabricación estructuras tipo MIM

La primera etapa del proceso de fabricación de cualquier tipo de muestra y una de las más importantes es la limpieza de sustratos, ya que sin una buena limpieza cualquier depósito que se realice sobre el sustrato no se adherirá de manera correcta y no servirá para realizar nuestros experimentos. Obviamente existen muchos métodos de limpieza de sustratos y se escoge el que mejor se ajuste en función del material de nuestro sustrato y las condiciones en las que se fabricarán nuestras muestras.

En nuestro caso, para la fabricación se utilizaron obleas de Silicio como sustratos, los cuales se colocaron en baños de alcohol y acetona, aire a presión y al final se utilizó un termo-plato a 180°C para eliminar rastros de humedad que pudiera quedar en las muestras.

Una vez que nuestros sustratos pasaron por la fase de limpieza se procedió a realizar el depósito de las 3 capas que conforman nuestra estructura (figura 16). Como ya se ha explicado en el capítulo anterior la primera y tercera capa de la estructura es de Aluminio (Al) de aproximadamente 250nm y 60nm respectivamente, así como la segunda capa que consiste en una capa de dieléctrico que corresponda a Alúmina (Al_2O_3) de 20nm de espesor.

Con ayuda de un sputter coater como el que se muestra en la figura 17 se realizaron los depósitos de la capa 1 y 3, este sputter cuenta con 2 bombas, una mecánica y otra turbomelecular para realizar el vacío en la cámara, así como indicadores del flujo de Argón (Ag) y Oxígeno (O) que se introducen en la cámara. La técnica de depósito conocida como "*sputtering*" es una deposición Física de vapores a través de iones positivos para desprender átomos de un material y así

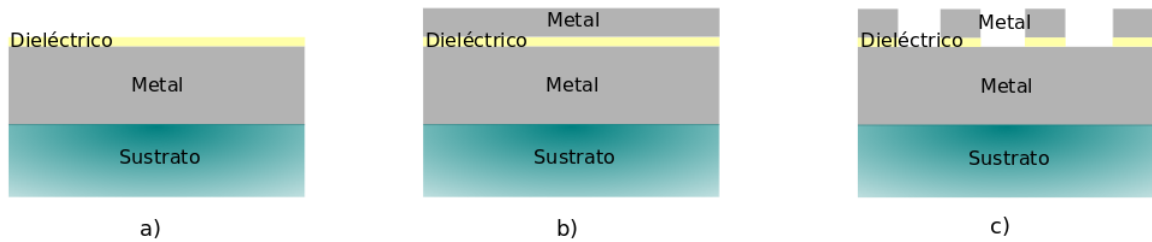


Figura 16. Proceso de fabricación de nanoestructuras.

formar una película delgada sobre otro material.

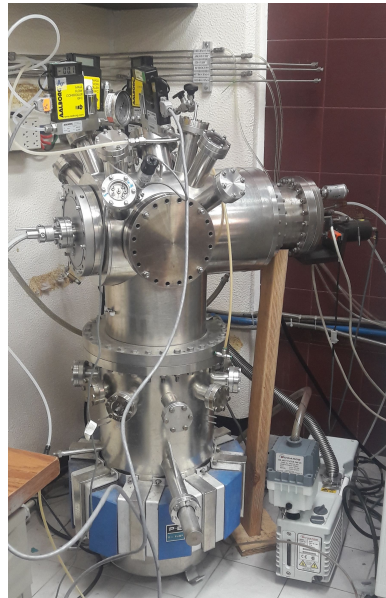


Figura 17. Sputter coater utilizado para el depósito de películas delgadas, el cual se encuentra en el Centro de Nanociencia y Nanotecnología de la UNAM (CNYN) en Ensenada Baja California.

Después de haber montado el blanco de Aluminio dentro de la cámara y colocar la muestra limpia en el soporte se cerró la cámara y se hizo vacío. Cuando hablamos del "blanco de Aluminio" nos referimos a un disco de Aluminio con 99.99% de pureza de la compañía "Kurt J. Lesker" de 2 pulgadas de diámetro por 0.0625 pulgadas de espesor. Antes de iniciar con el depósito se realizó la limpieza de dicho blanco por medio de la generación de plasma en la cámara para deshacernos

del óxido y de las impurezas que tuviera la superficie del blanco; la limpieza se llevó a cabo por 5 minutos tomando en cuenta los parámetros que se muestran en la columna "*limpieza de blanco*" tabla 1. Ya transcurrido el tiempo de limpieza se procedió a realizar el depósito de la primera capa de Aluminio por 25 minutos utilizando los parámetros que se muestra en la columna de "*Aluminio*" en la tabla 1 para obtener un depósito de 250nm de espesor aproximadamente.

Tabla 1. Valores de los parámetros utilizados para el depósito de la primera capa de Aluminio.

Parámetros	Limpieza blanco	Aluminio
fAr	5ml/min	5ml/min
Presión	7.05mTorr	7.19mTorr
Potencia	50W	70W
tiempo	5 minutos	25 minutos

Posteriormente se hizo el depósito de la segunda capa que corresponde al dieléctrico, para la cual se utilizó Alúmina (Al_2O_3) de un espesor de 20nm aproximadamente el cual se llevó a cabo en un reactor Beneq TFS200 por un método de depósito llamado ALD por sus siglas en inglés (Atomic Layer Deposition). Con este método se utilizó como precursor TMA (Trimetilaluminio) en estado gaseoso a temperaturas de 250°C por 20 minutos para realizar el depósito de la película dieléctrica de forma muy controlada.

Realizado el depósito de la segunda capa se procedió a realizar el depósito de la tercera y última capa que comprendía nuestro sistema. Esta capa se depósito por los mismos métodos que la primera capa de Aluminio, en la tabla 2 se muestran los parámetros con los cuales se llevó a cabo este depósito de 60nm de espesor aproximadamente.

Una vez obtenida nuestra estructura MIM (metal-dieléctrico-metal), con la ayuda

Tabla 2. Valores de los parámetros utilizados para el depósito de la tercer capa de la estructura, la cual es de Aluminio.

Parámetros	Limpieza blanco	Aluminio
fAr	5ml/min	5ml/min
Presión	9.72mTorr	9.90mTorr
Potencia	50W	70W
tiempo	5 minutos	5 minutos

del sistema JEOL JIB-4500 Multi-Beam (SEM+FIB) se realizó la etapa final de la fabricación que consistió en erosionar por medio de un haz de iones de Galio enfocados la superficie de nuestro sistema de películas delgadas.

En la fabricación por FIB existen varios parámetros a tomarse en consideración, como es el tamaño del haz de iones de Galio incidente en la muestra, los aumentos que nos indican la magnificación del área de trabajo, la Dosis que es la intensidad de la energía de nuestro haz dada por nC/m^2 , la separación entre cada erosión (en pixeles), el número de líneas erosionadas y el tiempo de erosión total. En la 3 se muestran los valores utilizados en la fabricación.

Tabla 3. Valores de los parámetros utilizados en la erosión por haz de iones de Galio enfocado.

Parámetros	Valores
spot	beam 3
aumentos	1000
Dosis	2.0 nC/y 0.5
separación	5 pixeles
líneas	96
tiempo	1hr

Posteriormente se realizó el análisis de estas muestras con ayuda de un microscopio de fuerza atómica (AFM por sus siglas en Inglés) para conocer características de la muestra como la profundidad de la erosión, la geométrica obtenida finalmente, así como las dimensiones de la muestra en general.

3.3. Arreglo experimental

La caracterización experimental contemplada en el cuarto objetivo se realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM), microscopio de fuerza atómica (AFM), microscopio óptico y un arreglo óptico para visualizar los efectos generados por la interacción de la muestra con un haz de luz blanca incidiendo en ella.

Las propiedades ópticas importantes para nuestro trabajo son la reflectividad y difracción de la metasuperficie, para realizar las mediciones, es necesario emplear un sistema óptico adecuado. En la figura 18 se ilustra el arreglo óptico automatizado empleado para la realización de las mediciones, el cual se le conoce como esparcímetro.

Para este arreglo experimental se utilizó una lámpara de luz blanca EQ-99X LDLS (Laser Driven Light Source) con espectro UV-Vis-NIR (200nm-2100nm), un cristal de calcita como polarizador, el cual separa el haz de la lámpara en 2 haces, uno con polarización paralela y otra perpendicular al plano, esto es necesario ya que como se explicó en el capítulo 2 los plasmones solo se excitan con polarización P en rejillas metálicas.

La primer lente colima el haz hasta llegar a otra lente que enfoca la luz en la muestra, esto es necesario ya que las dimensiones de la muestra son del orden de μm y es necesario que el haz incida solo dentro de la muestra; esta muestra se encuentra en el centro de giro de la platina para asegurar que el haz incida en el mismo lugar de la muestra independientemente del ángulo de incidencia.

El esparcímetro cuenta con dos motores a pasos, uno de ellos (motor Y) controla la platina donde se encuentra montada la muestra para así poder controlar al

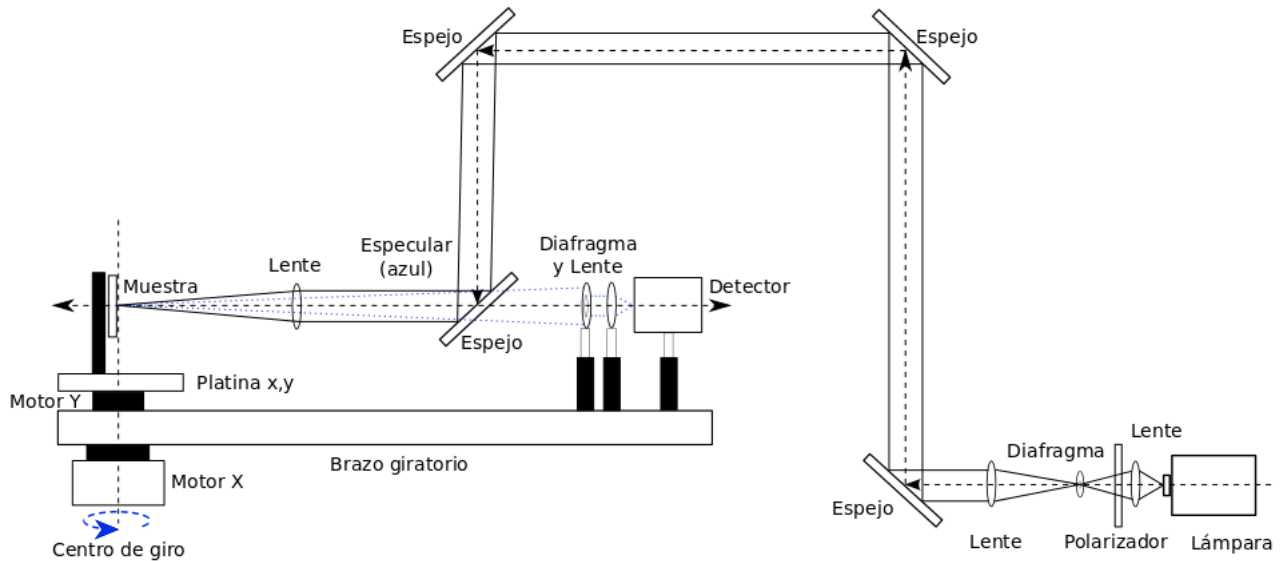


Figura 18. Esparcímetero, esquema del sistema óptico empleado en la etapa experimental.

ángulo de incidencia del haz. La luz reflejada especularmente o difractada es enfocada por una lente hacia el detector; el detector que es un espectrómetro *Ocean Optics USB4000* con un rango de operación de 200nm-1100nm separado en 3648 pixeles, cada pixel con dimensiones físicas de $8\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$.

Esta última lente y el detector se encuentran montados en un brazo giratorio que va cambiando su posición alrededor de la muestra controlado por el segundo motor (motor X).

Una vez montada la muestra en nuestro sistema óptico se realizaron distintas mediciones como se muestra en el esquema de la figura 19, se hizo un barrido angular con respecto al ángulo de incidencia que va desde el ángulo 3° al 45° siguiendo la especular con un rango de detección desde 6° al 90° (figura 19 (b) y (c)), así como la medición de la especular a incidencia normal (0° de incidencia) con un rango de detección desde 19° hasta 90° como se muestra en la figura 19 (a).

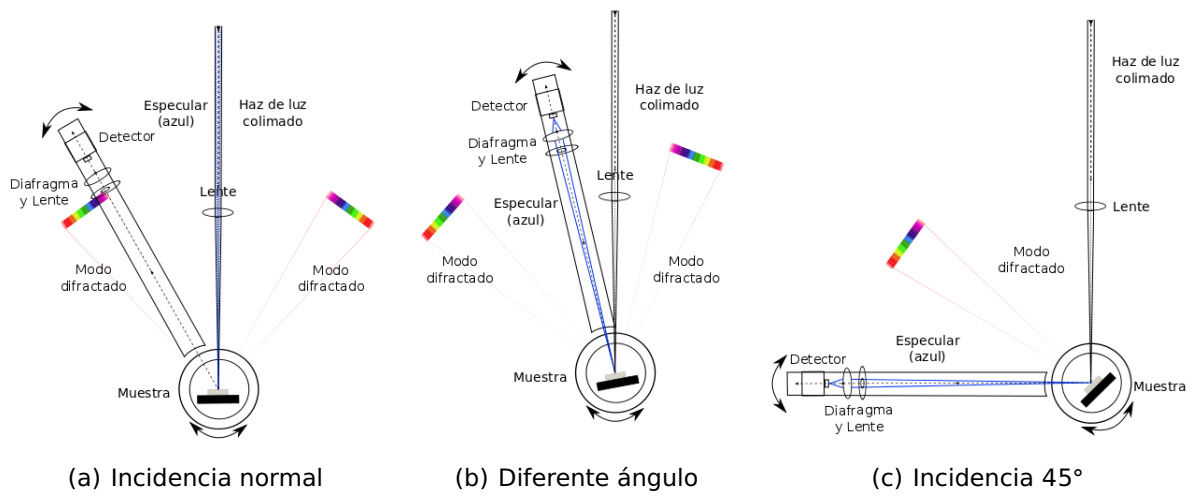


Figura 19. Esquema del esparcímeter realizando 3 mediciones diferentes visto desde arriba.

Capítulo 4. Resultados y discusión

En este capítulo se muestran y se interpretan los resultados experimentales obtenidos, así como una comparación con los resultados teóricos de simulaciones numéricas realizadas en COMSOL y analíticamente de este trabajo de tesis.

4.1. Simulaciones numéricas de Nanoestructuras

Los cálculos numéricos referentes a las propiedades ópticas de nanoestructuras se realizaron con ayuda del programa *COMSOL MULTIPHYSICS* y procesadas con *MatLab*. Con estas simulaciones pudimos esperar ciertos resultados de reflexión y difracción al hacer interactuar nuestras estructuras con un haz de luz variando las dimensiones y forma de la estructura así como el ángulo de incidencia.

Para poder entender las contribuciones de cada aspecto de nuestras estructuras MIM se consideró primeramente una estructura periódica de una rejilla de Aluminio en 2 dimensiones con periodo T , altura A y largo de 'la tira' L (figura 20) sobre un sustrato de Silicio el cual no se tomó en consideración en los cálculos ya que la capa de aluminio es lo suficientemente gruesa como para que la luz incidente pueda llegar a interactuar con el sustrato.

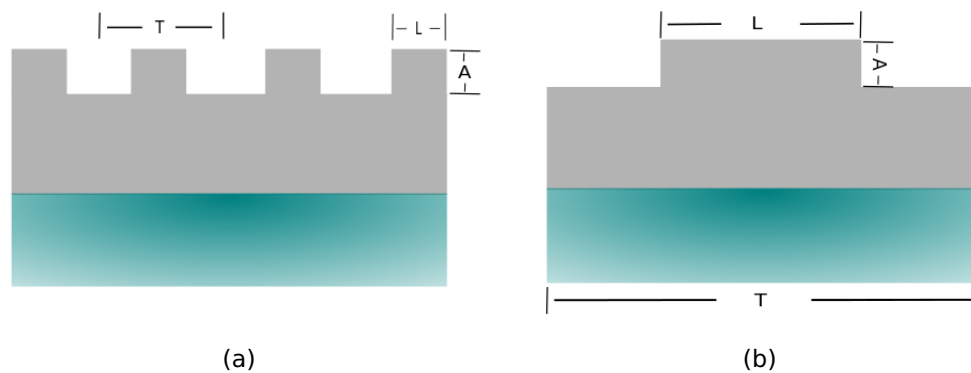


Figura 20. (a) Esquema rejilla completa. (b) Esquema de 1 periodo de una rejilla.

La rejilla puede acoplar eficientemente la luz incidente a SPPs cuando el número

de onda del SPPs es $\kappa_{sp}(\omega) = \kappa \pm m(2\pi/T)$, donde T es el periodo de la rejilla, m es el modo de difracción, $\kappa = \omega/c \sin\theta_0$, y θ_0 es el ángulo de incidencia. Las anamorfías de Wood aparecen en la eficiencia de los ordenes de difracción cuando esta condición se satisface.

En la figura 21 se muestra el mapa espectral de la reflectividad en función de la longitud de L a incidencia normal, obtenidos de simular la iteración de un haz de luz blanca con una rejilla de Aluminio con periodo $T = 800nm$, una altura $A = 40nm$ y variando el largo de 'la tira' L de $200nm$ a $650nm$; esto repercute en la proporción entre el hueco y la tira sin cambiar el periodo.

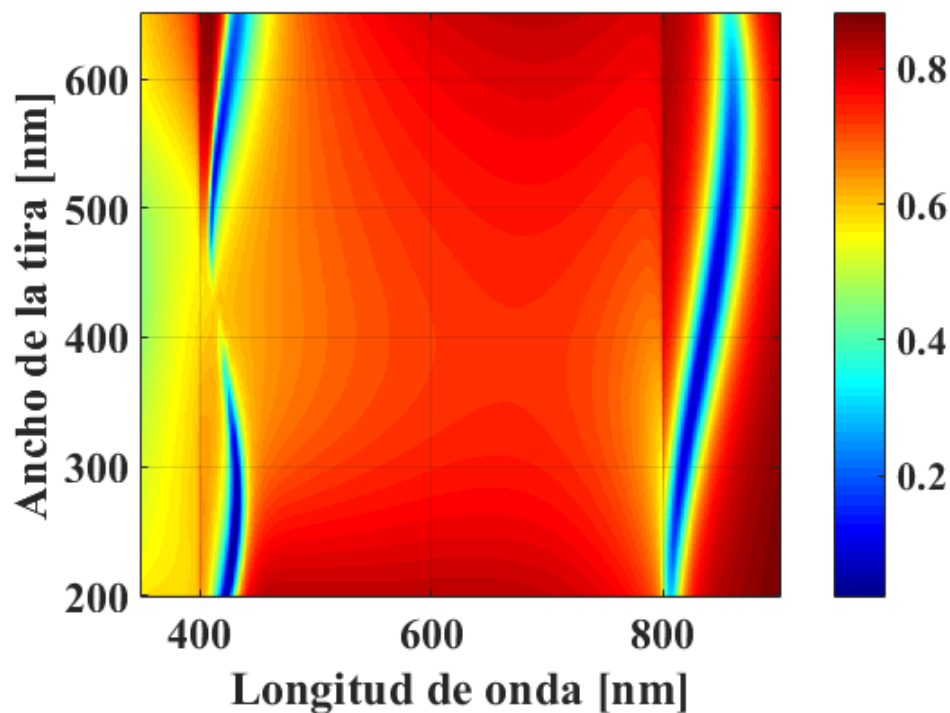


Figura 21. Simulación de la respuesta en Reflexión de una rejilla de difracción de Aluminio en función del ancho de la tira con $T=800nm$, $A=40nm$ a incidencia normal.

Esta figura muestra la cantidad de luz reflejada por la rejilla (especular), en donde la excitación de SPPs en la rejilla es claramente visible en las simulaciones; se observan dos zonas importantes que se encuentran al rededor de la luz con

longitud de onda cercana a T y $T/2$, estos mínimos profundos corresponden a anomalías de Wood asociadas con el primero y segundo orden de difracción de la rejilla. La dependencia de la anomalía con L es un indicador de la dependencia de la relación de dispersión de los SPPs. También observamos que en $L=425\text{nm}$ la eficiencia de acoplamiento del segundo orden cae a cero.

Utilizando la misma estructura tomamos un valor fijo del ancho de la tira para analizar su comportamiento al variar el ángulo de incidencia del haz de luz blanca (figura 22). Las resonancias que se intersectan en el punto etiquetado como **C** corresponde al acoplamiento de los órdenes $m=+1$ (pendiente negativa) y $m=-2$ (pendiente positiva). Observamos un tipo de repulsión de modos que es indicativo de la interacción de los dos modos en este punto.

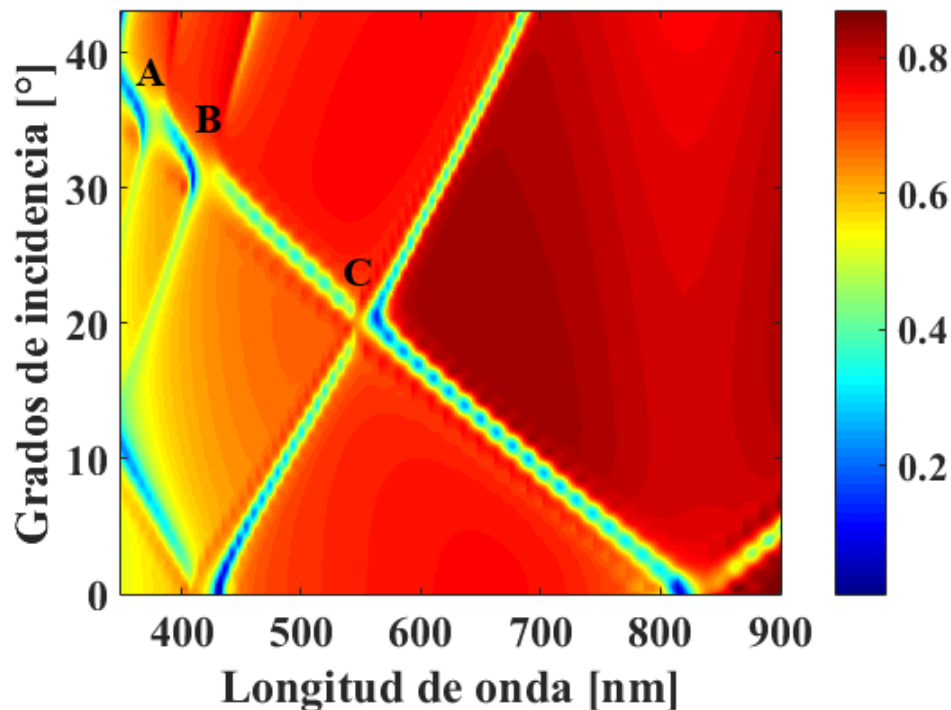


Figura 22. Simulación de la respuesta en Reflexión de una rejilla de difracción de Aluminio en función del ángulo de incidencia con $T=800\text{nm}$, $A=40\text{nm}$ y $L=300\text{nm}$.

A ciertos ángulos de incidencia un plasmón viaja hacia adelante $+k_{sp}$ y hacia

atrás $-k_{sp}$ ocurre un estado de degeneración de modos cruzados de SPPs y se forma una zona prohibida para la excitación de plasmones. Varias pequeñas zonas prohibidas se pueden observar en los puntos A, B y C de la figura 22. Una de las pequeñas zonas prohibidas (C) se muestra con mayor detalle en la figura 23.

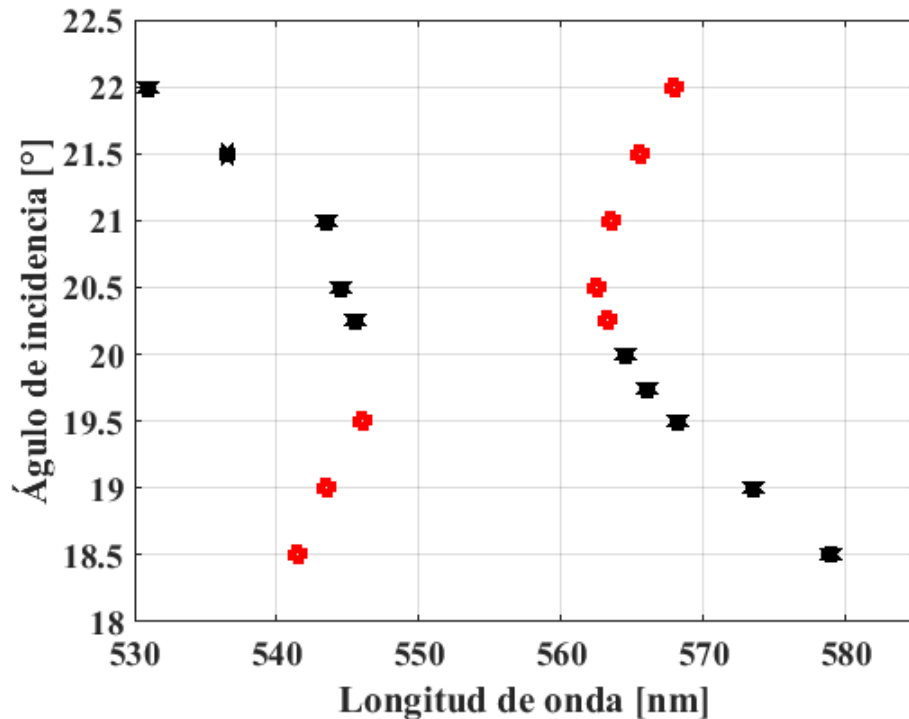


Figura 23. Punto de intersección de los modos difractados en el rango angular de 18 a 22.5°.

Otra estructura que se consideró se puede observar en la figura 24 que consiste en una rejilla de Aluminio en 2 dimensiones con periodo T , altura A , largo de la tira L y una capa de dieléctrico de espesor h_d entre la película delgada de Aluminio y la rejilla del mismo material sobre un sustrato de Silicio.

Para los cálculos se consideró que el dieléctrico entre las capas era Zafiro (Al_2O_3) con un espesor $h_d = 16\text{nm}$. El periodo es el mismo que el de la primera simulación de la rejilla que era $T = 800\text{nm}$. El sistema tiene una fenomenología más rica que la simple rejilla de Aluminio, Debido a la posibilidad de excitar resonancias de plasmones de ranura en la zona entre la rejilla y la película delgada de Aluminio.

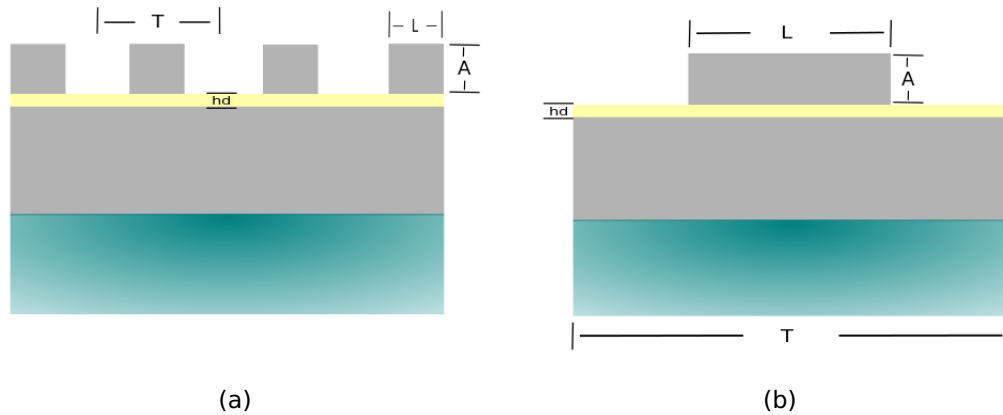


Figura 24. (a)esquema estructura MIM. (b) Esquema de 1 periodo de una rejilla

La interpretación de los resultados es un poco más elaborada, pero el sistema permite un grado mayor de sintonización. La relación de Dispersión del plasmón de ranura excitado entre las dos superficies metálicas depende de las propiedades ópticas de los materiales y del espesor de la capa de dieléctrico.

La longitud finita de la tira superior conduce a resonancias similares a las de un Fabry-Perot en combinaciones de longitud de onda específica y la longitud de la tira L ???. Por lo tanto, para una longitud de onda dada, la posición de la resonancia del plasmón de ranura no depende del ángulo de incidencia, sino del ancho de la tira L .

En la figura 25 se muestra un mapa de la reflectividad de la estructura MIM en función del tamaño de la tira L y la longitud de onda. Las anomalías de Wood asociadas a la excitación de los plasmones polaritones de superficie y los efectos asociados con la excitación de las resonancias del plasmón de ranura son claramente visibles.

Las tres líneas punteadas, marcadas como A, B y C indican las resonancias asociadas con la resonancia del plasmón de ranura. como ya se ha mencionado, la posición de la resonancia del plasmón de ranura depende de la longitud de

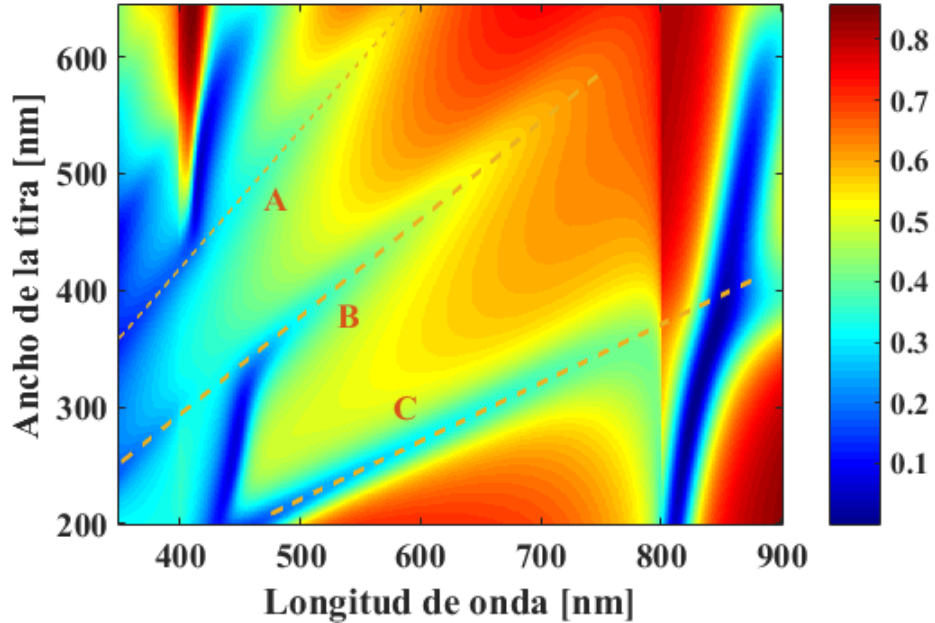


Figura 25. Simulación de la respuesta en reflexión de una metasuperficie Aluminio-Alúmina-Aluminio en función del ángulo de incidencia con $T=800\text{nm}$, $A=40\text{nm}$, $h_d=16\text{nm}$, $L=300\text{nm}$.

L en la rejilla de Aluminio y su función dieléctrica, así como el espesor y la capa de dieléctrico y su índice de refracción; podemos escribir la condición como $\eta_e(2\pi/\lambda)L = m\pi - \phi$, donde η_e es la parte real del índice de refracción efectivo para el modo del plasmón de ranura, m es el modo, y ϕ es la fase adquirida tras la reflexión del plasmón de ranura en los ordenes de la tira.

En la figura 26 se presenta las curvas de dispersión de cada caso. Podemos observar que la curva de dispersión del plasmón polaritón de superficie que se propaga a lo largo de la interfaz entre la película del dieléctrico y el metal, esta curva tiende a tener un valor de $(\omega/\omega_p) = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_d + 1}}$ es decir $\epsilon(\omega) = -\epsilon_d$. Adicionalmente, podemos ver la curva de dispersión de una onda guiada propagandose en el dieléctrico. Notamos que para $(\omega/\omega_p) < \frac{1}{\sqrt{\epsilon_d + 1}}$ un polaritón puede propagarse a lo largo de la estructura de 3 capas, pero para $\frac{1}{\sqrt{\epsilon_d + 1}} < (\omega/\omega_p) < \frac{1}{\sqrt{2}}$ un no polaritón puede propagarse a lo largo de la estructura, a pesar de que un

polariton puede propagarse a lo largo de la interfaz metal-vacío. La presencia de ondas guiadas adicionales es ligado a la relación de la altura d de la capa y la longitud de onda en el vacío, $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ (Pincemin *et al.*, 1994).

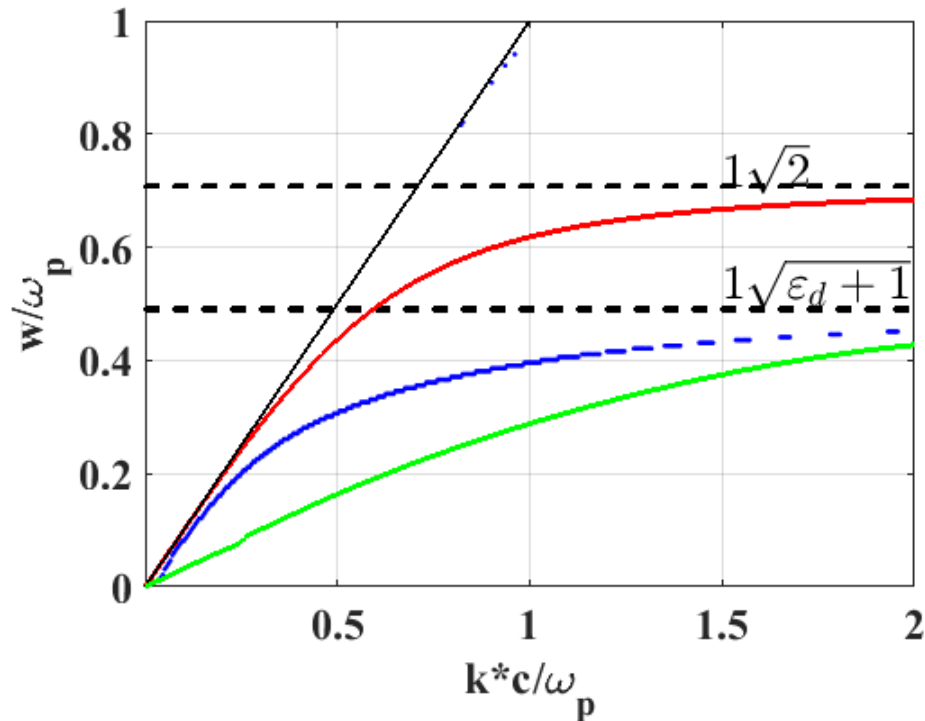


Figura 26. Curvas de dispersión de un sistema de 3 capas en vacío, dieléctrico con una constante dieléctrica ϵ_d para $0 < z < d$, y un metal sin pérdidas, cuya función dieléctrica tiene la forma de Drude, para $z < 0$. Para esta gráfica $\frac{d}{\lambda_p} = 0.5$ (con $\frac{\omega_p}{c} = \frac{2\pi}{\lambda_p}$) y $\epsilon_d = 4$. Curva de dispersión del SPPs verde, curva de dispersión de SPPs de la interfaz metal-vacío azul, curva de dispersión de onda guiada rojo.

Un ejemplo de la excitación de una resonancia de plasmon de ranura se ilustra en la figura 27 la cual muestra el tipo de resonancias de Fabry-Perot soportadas por la estructura. Regresando a la figura 25, observamos que la excitación de el modo $m = \pm 2$ está fuertemente perturbada por la excitación de a resonancia del plasmón de ranura.

En la figura 28 se presenta un mapa de la reflectividad de nuestra estructura MIM en función del ángulo de incidencia y la longitud de onda. La línea vertical a $\lambda = 653nm$ y $\lambda = 439nm$ corresponden a la posición espectral de las resonancias

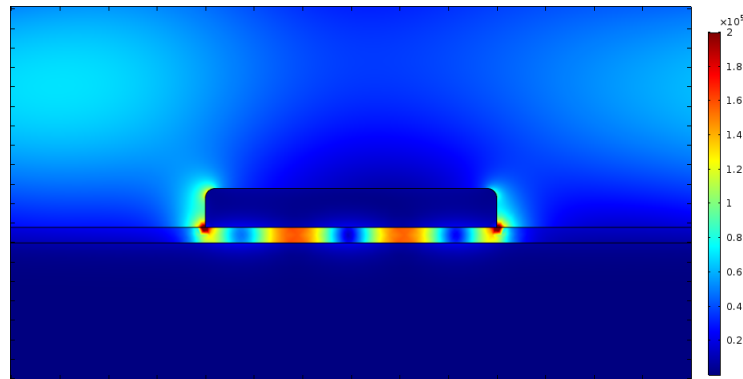


Figura 27. Mapa de campo cercano de la magnitud del campo magnético total $\lambda = 660\text{nm}$ para el caso de incidencia normal.

de plasmón de ranura en la estructura MIM. Las líneas punteadas en posición diagonal corresponden a la posición en ángulo y longitud de onda de la excitación de SPPs en la metasuperficie MIM.

Como la primera capa de Aluminio es muy gruesa se considera como un sustrato metálico y dado que está cubierto por una película delgada de Zafiro (Al_2O_3), la relación de dispersión de SPPs debe estimarse con esta consideración. Para realizar este cálculo se utilizó el formalismo de matriz de transferencia ??.

El cruce de las diferentes características resonantes plasmónicas revela la transferencia de energía y la competencia entre modos. Como ya se mencionó, una de las ventajas de trabajar con Aluminio es que permite la exploración de los efectos plasmónicos en la región azul y ultravioleta del espectro??.

Si se analiza la región delimitada en longitud de onda de 350 a 450nm en la figura 25 se puede saber que los SPP se excitan a través de los órdenes $m = -1$ y $m = 3$ de la rejilla.

También se consideró una estructura con una rejilla de Aluminio de 2 dimensiones con periodo T , altura A , largo de la tira L y la capa de dieléctrico entre la rejilla y la película delgada de Aluminio con espesor h_d solo se encontraba bajo las tiras

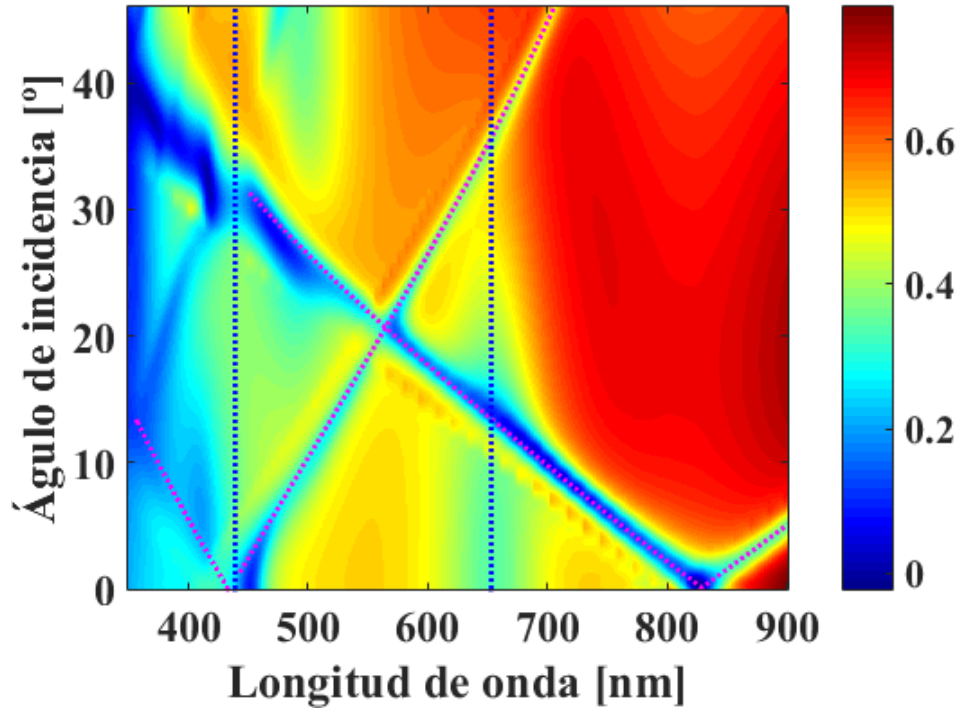


Figura 28. Simulación de la respuesta en reflexión de una metasuperficie Aluminio-Alúmina-Aluminio en función del ángulo de incidencia con $T=800\text{nm}$, $A=40\text{nm}$, $h_d=16\text{nm}$, $L=300\text{nm}$.

de aluminio y no en toda la superficie como la estructura anterior, en la figura 29.

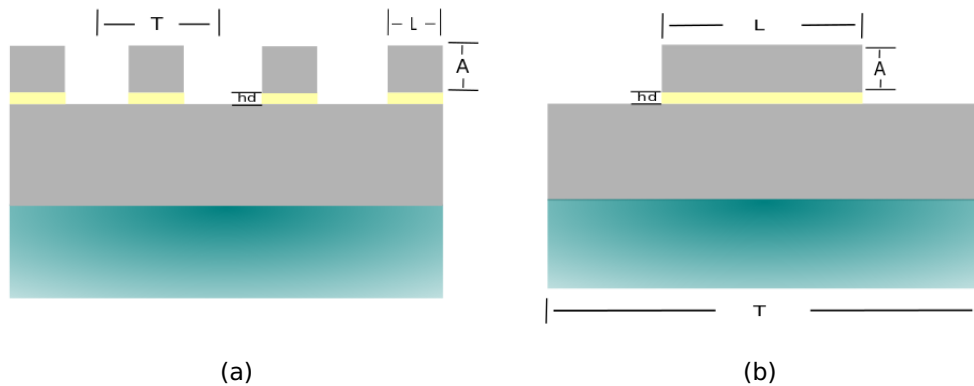


Figura 29. (a)esquema MIM corto completa en 2D. (b) Esquema de 1 periodo de MIM corto

Para los cálculos así como en la estructura anterior, se consideró Zafiro con un espesor $h_d=16\text{nm}$ y longitud igual a la longitud de las tiras $L=300\text{nm}$, un periodo igual a $T=800\text{nm}$ y una altura de la tira de $A=40\text{nm}$.

El resultado que se muestra en la figura 30 donde vemos el mapa de la reflecti-

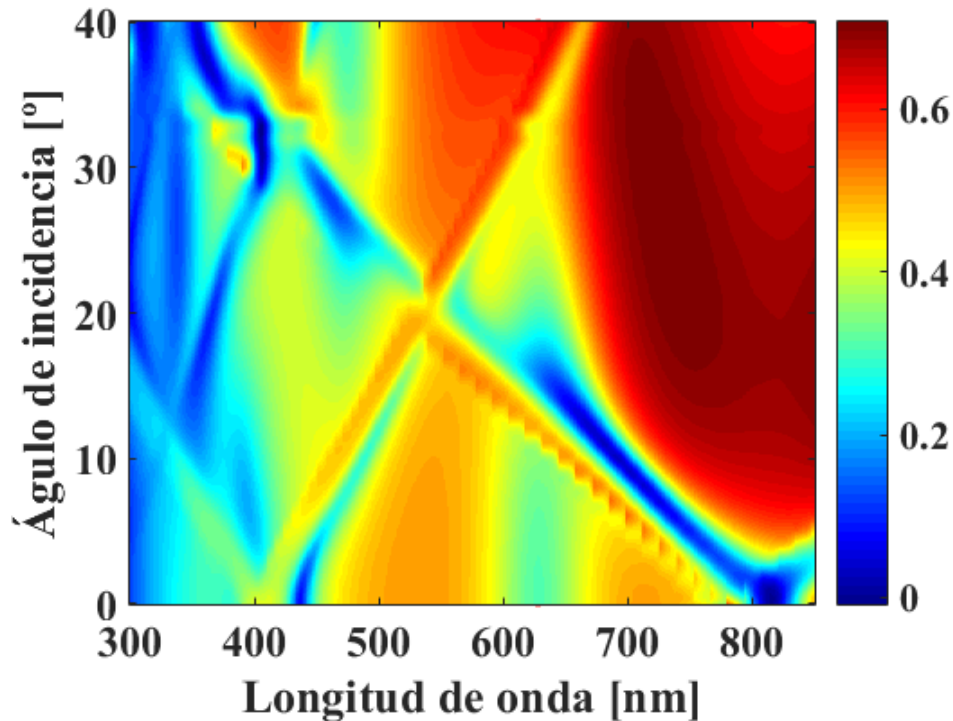


Figura 30. Simulación de la respuesta en reflexión de una metasuperficie Aluminio-Alúmina-Aluminio en función del ángulo de incidencia con $T=800\text{nm}$, $A=40\text{nm}$, $h_d=16\text{nm}$, $L=300\text{nm}$.

vidad de la estructura en función del ángulo de incidencia y la longitud de onda se puede ver que es muy similar a la respuesta que obtuvimos con la segunda estructura (figura28).

En resumen, nuestros resultados numéricos muestran que la luz incidente puede acoplarse eficientemente a los modos plasmónicos de la rejilla. Esto se revela por la caída abrupta de la reflectividad para ciertas longitudes de onda y ángulos de incidencia. El cruce de diferentes modos muestra la competencia entre los modos y los efectos de esta interacción, así como la fuerte perturbación de algunos modos. Los resultados también revelan una fuerte dependencia de la relación de dispersión de SPP con los parámetros de las estructuras estudiadas.

4.2. Resultados Experimentales

Los resultados experimentales presentados se obtuvieron realizando mediciones con el protocolo mencionado en el capítulo anterior donde se detalla el arreglo experimental utilizado para realizar tales mediciones. Una vez obtenidos los datos en bruto se procesaron con ayuda del programa *MatLab*.

La figura 31 es un mapa de intensidades, el cual muestra la respuesta de la rejilla simple de Aluminio al interactuar con el haz de luz blanca, realizando un barrido del ángulo de incidencia en un rango que va desde 3° a 45° con una resolución de 0.1° .

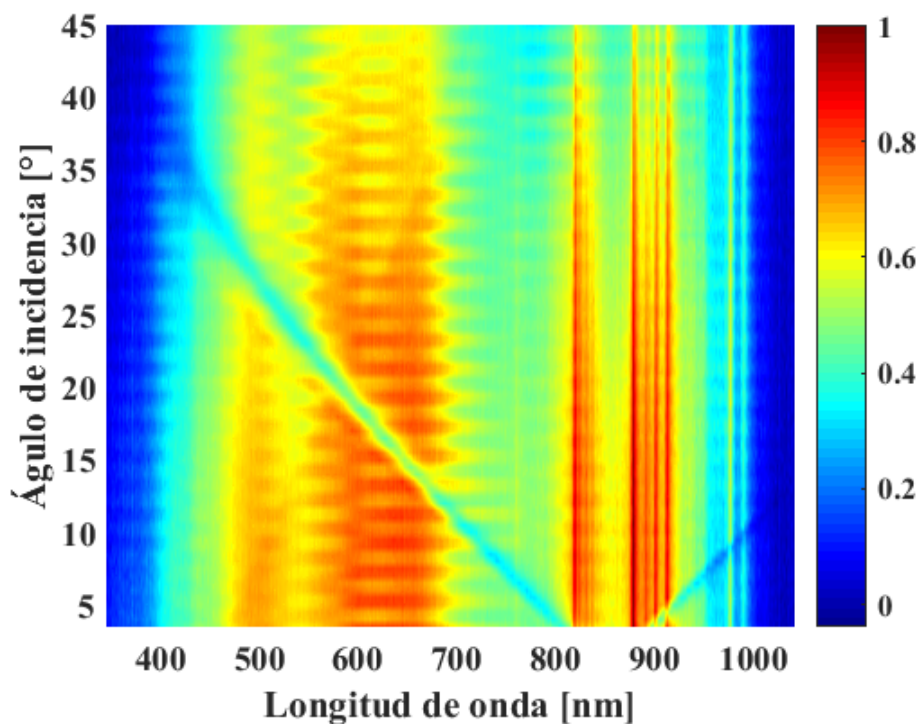


Figura 31. Medición de la especular una de rejilla simple de Aluminio. Barrido angular de 3.1° a 45°

Realizando una comparación con el mapa de la simulación de este caso (figura ??) podemos ver la presencia del modo $m=1$ y -1 así como una tenue presencia del modo $m=-2$. Comparando la zona de 350 a 450 nm de las simulaciones donde

se observa actividad del modo $m=3$ con la misma zona en las mediciones podemos observar que si existe alguna perturbación pero no es tan clara como en la simulación debido a que el detector utilizado no es muy sensible en este rango del espectro. cabe recordar que cuando se realizan simulaciones todo se realiza en un ambiente ideal y al realizar mediciones nos encontramos con limitaciones correspondientes a los instrumentos de medición.

Después de la fabricación de la estructura por erosión por haz de iones de Galio enfocado (FIB) se llevó al AFM para analizar dicha muestra. En la figura 32 se muestran las imágenes de la superficie de nuestra muestra, se observa que el perfil de nuestra muestra es sinusoidal y no rectangular como se esperaba, con un periodo $T=1016\text{nm}$, con una profundidad de $A=80\text{nm}$. También se puede observar que se erosionó una parte de la superficie ya que la estructura no está al mismo nivel que la superficie. Esto se debe a que el haz con que se erosionó no es del todo uniforme devastando en áreas cercanas a donde se espera erosionar.

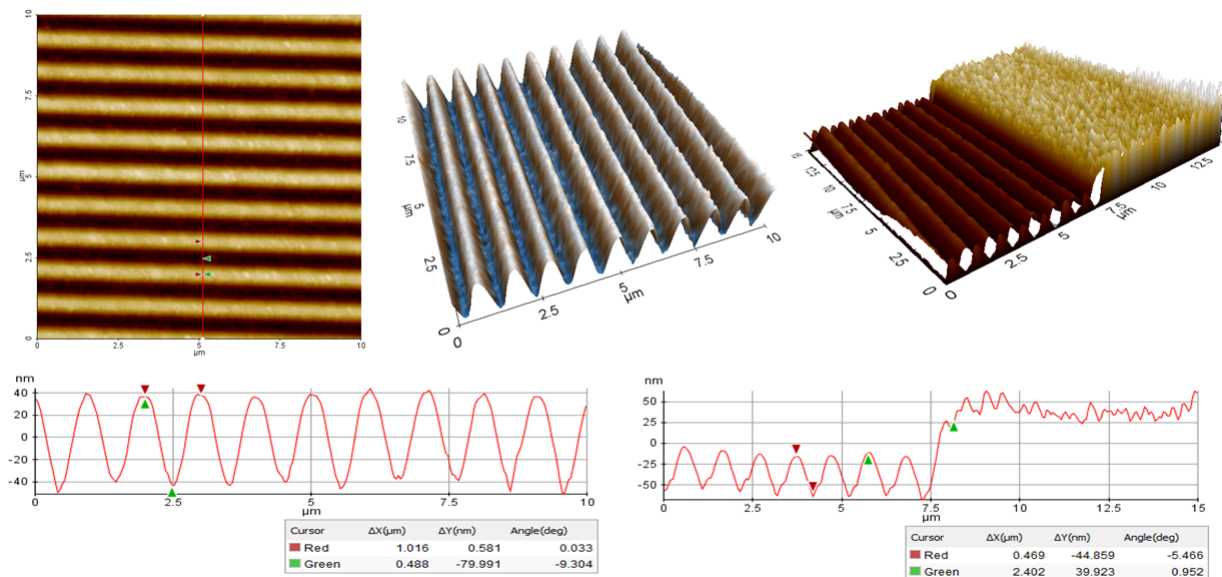


Figura 32. Análisis de la metasuperficie en el microscopio de fuerza atómica (AFM)

También se realizó la medición de los modos difractados de la metasuperficie fabricada (figura 33). Se colocó la muestra a incidencia normal y se hizo un barrido del ángulo de detección desde 20° a 90° con una resolución de 0.1° . En la figura se muestra esta medición empalmada con el resultado analítico calculado utilizando la ecuación $d(\sin\theta_i - \sin\theta_m) = m\lambda$ donde d es el periodo de la estructura, θ_i es el ángulo de incidencia, θ_m es el ángulo de difracción, m es el orden de difracción y λ la longitud de onda del haz incidente. Con esto se corrobora el periodo de la estructura fabricada que es de $T=1016\text{nm}$ exactamente.

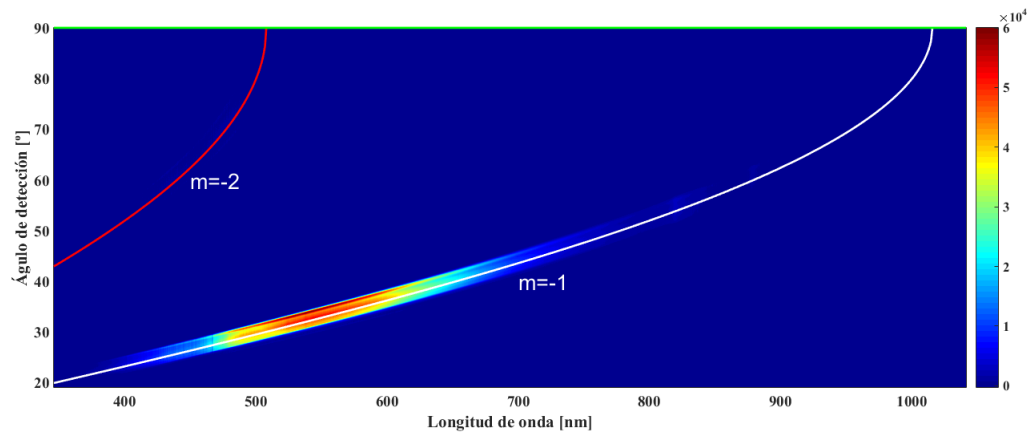


Figura 33. Medición de la difracción de MIM con analítica

En la figura 34 se muestra el mapa de colores de la medición de la reflectividad de la metasuperficie. Se realizó un barrido angular 3.1° a 45° con una resolución de 0.1 . Comparando con el mapa de colores de la simulación de este caso (figura 28) podemos notar que en la medición o podemos percibir todos los modos de difracción obtenidos en las simulaciones.

Claramente vemos la presencia del modo $m=1$ pero el modo $m=2$ que lo intersecciona no, se ve una ligera perturbación donde debería de ocurrir esta intersección pero muy débil. Esto se debe a que el perfil de la muestra medida no coincide con el perfil de la estructura simulada, ya que el perfil de nuestra muestra es sinusoi-

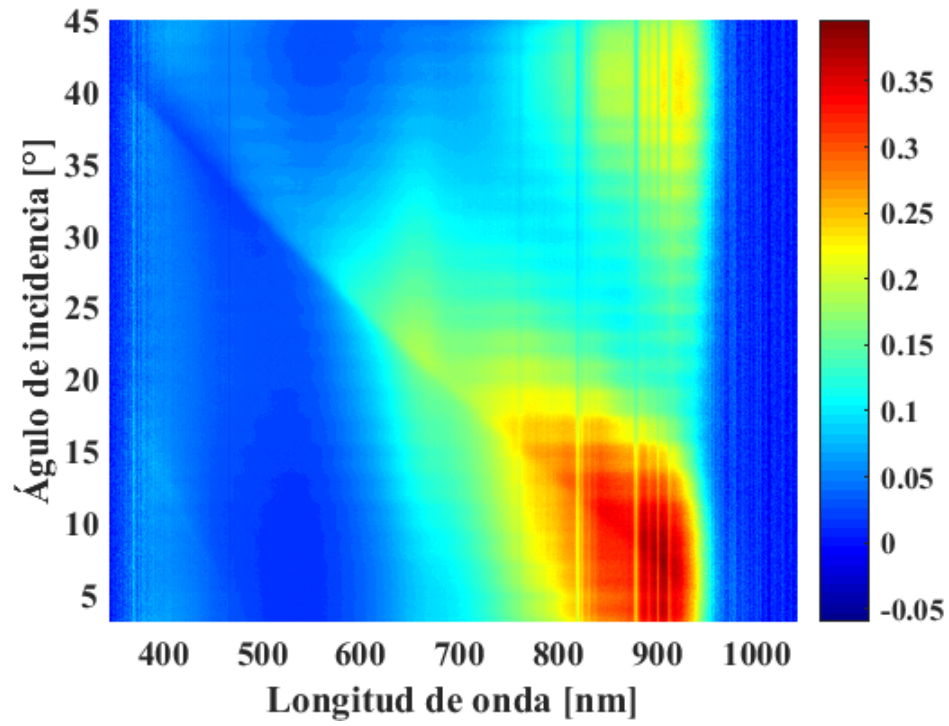


Figura 34. Medición de especular de MIM

dal y no rectangular como se esperaba. Esto fue debido a complicaciones en la fabricación de las muestras.

Capítulo 5. Conclusiones

La idea principal de este trabajo de tesis era diseñar y fabricar nanoestructuras tipo metal-dieléctrico-metal así como su caracterización óptica, estructuras que favorecieran el acoplamiento de diferentes tipos de plasmones. Esto se llevó a cabo gracias al apoyo interinstitucional que tuvimos.

- Con respecto al proceso de fabricación se utilizaron 3 métodos, litografía por haz de electrones, litografía por interferencia y Erosión por haz de iones de Galio enfocado (FIB). Independientemente del método a utilizar, la limpieza de los sustratos es de suma importancia, así como la ausencia de humedad ya que sin una limpieza óptima o la presencia de humedad habrá complicaciones al momento de realizar los depósitos de las películas ya que las películas no tendrán una buena adhesión al sustrato, resultando en la obtención de películas no uniformes y el desprendimiento de las películas.
 - Se realizaron pruebas utilizando el método de litografía por interferencia y pudimos observar que las muestras que podíamos fabricar con esta técnica solo eran rejillas sinusoidales, por lo tanto no podíamos obtener rejillas cuadradas como se pretendía, así como tampoco podíamos realizar la fabricación de las estructuras MIM ya que como nuestro sustrato contaba con un depósito de aluminio previo al depósito de la fotoresina, era como si tuviéramos otro espejo y esto nos causaba perturbaciones impidiendo poder obtener una estructura idónea.
 - Con la técnica de litografía por haz de electrones las pruebas que realizamos pudimos ver que era viable obtener la forma de las estructuras deseadas aun que el proceso es un poco más largo y complicado. No

se pudo seguir la fabricación por este método por cuestiones de fallas mecánicas del equipo utilizado.

- Las muestras de estructuras MIM fabricadas por FIB presentaban un perfil más sinusoidal que rectangular. Observamos que con esta técnica el proceso es más corto pero por el tiempo de disposición del equipo no se pudo perfeccionar el perfil de las estructuras. Una restricción que tuvimos con este método fue el tamaño del área de las muestras ya que dificulta la caracterización.
- Para la caracterización óptica se utilizaron diferentes instrumentos ópticos como el Microscopio de fuerza atómica (AFM), Microscopio electrónico de Barrido (SEM) y arreglos experimentales como el esparcímetero para conocer el periodo, el perfil y la respuesta óptica de las nanoestructuras en función de la longitud de onda, ángulo y polarización de la luz incidente.
- Desarrollamos programas en COMSOL con los cuales se realizaron simulaciones numéricas para diseñar y caracterizar nanoestructuras periódicas de Aluminio y Alúmina. Esto nos permitió diseñar nuestras estructuras para conocer los parámetros geométricos óptimos para obtener una respuesta óptica más amplia en la zona del ultravioleta y el visible, ya que experimentalmente se pueden tener ciertos límites.
- Se presentaron resultados de las simulaciones numéricas donde observamos excitación de SPPs, plasmones de ranura, la formación de una zona prohibida para excitación de plasmones la cual depende de los parámetros de las nanoestructuras, la longitud de onda, ángulo y polarización de la luz incidente.

Literatura citada

- (2009). *Jeol JEM 2010 Training Transmission Electron Microscope, User Manual*. Massachusetts Institute of Technology.
- Baldini, F. y Giannetti, A. (2005). Optical chemical and biochemical sensors: new trends. En: *OPTO-Ireland*. International Society for Optics and Photonics, pp. 485–499.
- Born, M. y Wolf, E. (1980). Basic properties of the electromagnetic field. *Principles of optics*, **44**.
- Bozhevolnyi, S. y Østergaard, J. E. (2004). Surface plasmon polariton band gap structures. US Patent 6,782,179.
- Bozhevolnyi, S. I. y Søndergaard, T. (2007). General properties of slow-plasmon resonant nanostructures: nano-antennas and resonators. *Optics express*, **15**(17): 10869–10877.
- de Abajo, F. G. y Howie, A. (2002). Retarded field calculation of electron energy loss in inhomogeneous dielectrics. *Physical Review B*, **65**(11): 115418.
- Deshpande, R., Pors, A., y Bozhevolnyi, S. I. (2017). Third-order gap plasmon based metasurfaces for visible light. *Optics express*, **25**(11): 12508–12517.
- DeVoe, H. (1964). Optical properties of molecular aggregates. i. classical model of electronic absorption and refraction. *The Journal of Chemical Physics*, **41**: 393–400.
- Draine, B. T. (1988). The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *The Astrophysical Journal*, **333**: 848–872.
- Faraday, M. (1857). The bakerian lecture: experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **147**: 145–181.
- Guo, L. J. (2007). Nanoimprint lithography: methods and material requirements. *Advanced materials*, **19**(4): 495–513.
- Hutter, E. y Fendler, J. H. (2004). Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced Materials*, **16**(19): 1685–1706.
- Jana, N. R., Gearheart, L., y Murphy, C. J. (2001). Wet chemical synthesis of high aspect ratio cylindrical gold nanorods. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**(19): 4065–4067.
- Kirk, J. T. O. (1994). *Light and photosynthesis in aquatic ecosystems*. Cambridge University Press.
- Knight, M. W., King, N. S., Liu, L., Everitt, H. O., Nordlander, P., y Halas, N. J. (2013). Aluminum for plasmonics. *ACS nano*, **8**(1): 834–840.
- Lee, B. y Choi, B. I. (2010). Wavelength selective metallic embossing nanostructure. US Patent 20,100,046,077.
- Li, J., Fattal, D. A., Thylen, L. H., Tan, M. R. T., y Wang, S.-y. (2012). Light-emitting diode including a metal-dielectric-metal structure. US Patent 20,120,032,140.
- Lien, N. T. H., Hoa, V. X., Duong, V. T. T., Tinh, N. V., y Nhung, T. H. (2011). Synthesis and optical properties of colloidal gold nanoparticles for biomedical applications. *Communications in Physics*, **21**(1): 63–69.
- Maier, S. A. (2007). *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer.
- Maradudin, A., Simonsen, I., Polanco, J., y Fitzgerald, R. (2016). Rayleigh and wood anomalies in the diffraction of light from a perfectly conducting reflection grating. *Journal of Optics*, **18**(2): 024004.

- Maxwell, J. C. (1865). A dynamical theory of the electromagnetic field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, **155**: 459–512.
- Mie, G. (1908). Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. *Ann. Phys.*, **25**(3): 377–445.
- Mie, G. (1976). Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions. *Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions Transl. into ENGLISH from Ann. Phys.(Leipzig), v. 25, no. 3, 1908 p 377-445*, **1**: 377–445.
- Murphy, C. J., Sau, T. K., Gole, A. M., Orendorff, C. J., Gao, J., Gou, L., Hunyadi, S. E., y Li, T. (2005). Anisotropic metal nanoparticles: synthesis, assembly, and optical applications. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**(29): 13857–13870.
- Naik, G. V., Shalaev, V. M., y Boltasseva, A. (2013). Alternative plasmonic materials: beyond gold and silver. *Advanced Materials*, **25**(24): 3264–3294.
- Nicolas, R., Lévêque, G., Marae-Djouda, J., Montay, G., Madi, Y., Plain, J., Herro, Z., Kazan, M., Adam, P.-M., y Maurer, T. (2015). Plasmonic mode interferences and fano resonances in metal-insulator-metal nanostructured interface. *Scientific reports*, **5**.
- Nielsen, M. G. y Bozhevolnyi, S. I. (2014). Gap plasmon-based metasurfaces: fundamentals and applications. En: *SPIE NanoScience+ Engineering*. International Society for Optics and Photonics, pp. 916006–916006.
- Novotny, L. y Hecht, B. (2012). *Principles of nano-optics*. Cambridge university press.
- Olson, J., Manjavacas, A., Liu, L., Chang, W.-S., Foerster, B., King, N. S., Knight, M. W., Nordlander, P., Halas, N. J., y Link, S. (2014). Vivid, full-color aluminum plasmonic pixels. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**(40): 14348–14353.
- O'Reilly, T. B. y Smith, H. I. (2008). Linewidth uniformity in Lloyd's mirror interference lithography systems. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, **26**(6): 2131–2134.
- Park, J.-M., Leung, W., Constant, K., Chaudhary, S., Kim, T.-G., y Ho, K.-M. (2011). Laser interference lithography for fabricating nanowires and nanoribbons. *Nanowires—Implementations and Applications*.
- Park, K., Koerner, H., y Vaia, R. A. (2010). Depletion-induced shape and size selection of gold nanoparticles. *Nano letters*, **10**(4): 1433–1439.
- Patungwasa, W. y Hodak, J. H. (2008). pH tunable morphology of the gold nanoparticles produced by citrate reduction. *Materials Chemistry and Physics*, **108**(1): 45–54.
- Pérez-Juste, J., Liz-Marzan, L., Carnie, S., Chan, D. Y., y Mulvaney, P. (2004). Electric-field-directed growth of gold nanorods in aqueous surfactant solutions. *Advanced Functional Materials*, **14**(6): 571–579.
- Pincemin, F., Maradudin, A., Boardman, A., y Greffet, J.-J. (1994). Scattering of a surface plasmon polariton by a surface defect. *Physical Review B*, **50**(20): 15261.
- Pors, A. y Bozhevolnyi, S. I. (2013). Plasmonic metasurfaces for efficient phase control in reflection. *Optics express*, **21**(22): 27438–27451.

- Pors, A., Albrektsen, O., Radko, I. P., y Bozhevolnyi, S. I. (2013). Gap plasmon-based metasurfaces for total control of reflected light. *Scientific reports*, **3**.
- Purcell, E. M. y Pennypacker, C. R. (1973). Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains. *The Astrophysical Journal*, **186**: 705–714.
- Rayleigh, J. W. S. (1871). On the scattering of light by small particles. *Philos. Mag.*, **41**: 447–450.
- Salcido Monteverde, M. A. (2009). *Fabricación y caracterización de un material compuesto basado en nanocatalizadores metálicos (Au) soportados en una matriz cerámica (SiO₂ nanoestructurado), y la evaluación de sus propiedades catalíticas.* Tesis de maestría, Universidad de Sonora.
- Samal, A. K., Sreepasad, T. S., y Pradeep, T. (2010). Investigation of the role of nabh 4 in the chemical synthesis of gold nanorods. *Journal of Nanoparticle Research*, **12**(5): 1777–1786.
- Sifontes, A. B., Melo, L., Maza, C., Mendes, J. J., Mediavilla, M., Brito, J. L., Zoltan, T., y Albornoz, A. (2010). Preparación de nanopartículas de plata en ausencia de polímeros estabilizantes. *Quim. Nova*, **33**(6): 1266–1269.
- Søndergaard, T. y Bozhevolnyi, S. (2008). Strip and gap plasmon polariton optical resonators. *physica status solidi (b)*, **245**(1): 9–19.
- Stamplecoskie, K. G. y Scaiano, J. C. (2012). Silver as an example of the applications of photochemistry to the synthesis and uses of nanomaterials. *Photochemistry and photobiology*, **88**(4): 762–768.
- Taflove, A. y Hagness, S. C. (2000). *Computational electrodynamics*, Vol. 160. Artech house Boston.
- Tamura, M. y Kagata, H. (2010). Analysis of metal–insulator–metal structure and its application to sensor. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, **58**(12): 3954–3960.
- Thompson, D. (2007). Michael faraday’s recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology. *Gold Bulletin*, **40**(4): 267–269.
- Venables, J. y Harland, C. (1973). Electron back scattering patterns a new technique for obtaining crystallographic information in the scanning electron microscope. *Philosophical Magazine*, **27**(5): 1193–1200.
- Wang, Z. M. (2013). *FIB nanostructures*. Springer.
- Wood, R. W. (1902a). On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *Proceedings of the Physical Society of London*, **18**(1): 269.
- Wood, R. W. (1902b). Xlii. on a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, **4**(21): 396–402.
- Woolf, D., Loncar, M., y Capasso, F. (2009). The forces from coupled surface plasmon polaritons in planar waveguides. *Optics express*, **17**(22): 19996–20011.
- Yao, N. y Epstein, A. K. (2010). Surface nanofabrication using.
- Zeng, H., Du, X.-W., Singh, S. C., Kulinich, S. A., Yang, S., He, J., y Cai, W. (2012). Nanomaterials via laser ablation/irradiation in liquid: a review. *Advanced Functional Materials*, **22**(7): 1333–1353.

Anexo