



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS

**Preparación de sustratos metálicos nanoestructurados
por depósito láser pulsado para espectroscopia
Raman amplificada por superficie**

Tesis que presenta

José Gpe. Morales Méndez

Para obtener el grado de

Maestro en ciencias (Física)

Asesor: Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

Jurado calificador:

Presidente: Dr. Emmanuel Haro Poniatowski

Secretario: Dr. Gerardo Muñoz Hernández

Vocal: Dr. Marco Antonio Camacho López

México CDMX 25 de julio 2017

Glosario

En el contenido de esta tesis, usaremos varias abreviaciones, a continuación se muestran en español e inglés.

Nanopartículas (np's)

Deposito por láser pulsado (DLP); Pulsed Laser Deposition (PLD)

Espectroscopia Raman amplificada por superficie (ERAS); Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS)

Factor de amplificación ERAS (FA ERAS); Enhanced Factor SERS (SERS EF)

Factor de amplificación analítica (FAA), Analytical Enhanced Factor (AEF)

Factor de amplificación en sustratos (FAS); SERS Substrate EF (SSEF)

Resonancia del plasmón Superficial (RPS); Surface Plasmon Resonance (SPR)

Orbital Molecular Ocupado de Mayor Energía (OMOME); Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)

Orbital Molecular Desocupado de Menor Energía (OMDME); Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)

Microscopia Electrónica de Transmisión de alta resolución (METAR); High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM)

Microscopia Electrónica de Transmisión (MET); Transmission Electron Microscopy (TEM)

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB); Scanning Electron Microscope (SEM)

Espectroscopia Ultravioleta Visible (EUV); Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis)

Resumen

El objetivo de esta tesis es la síntesis y caracterización de nanoestructuras metálicas de plata, oro y cobre respectivamente. Estas nanoestructuras se obtuvieron por la técnica de ablación láser y se depositaron sobre sustratos de vidrio, con el fin de ser usados para espectroscopía Raman amplificada por superficie utilizando como molécula de prueba el azul de metileno.

El fenómeno de ablación láser es el resultado de la interacción luz láser-materia que da lugar a la formación de un plasma, que es una mezcla de átomos, iones, moléculas, electrones, especies neutras y agregados. Con este proceso, logramos producir depósitos metálicos, formados por nanoestructuras, bajo condiciones experimentales adecuadas.

Por otro lado la espectroscopia Raman es el estudio de los modos vibracionales de moléculas y arreglos atómicos, esto se logra analizando la luz láser dispersada por la muestra de estudio mediante un espectrómetro. Existe una gama amplia de materiales y compuestos que son activos en Raman. A finales década de la 1970 se descubrió que se puede mejorar la señal Raman considerablemente de moléculas orgánicas colocando esta sobre una depósito metálico, esto se debe básicamente a dos procesos, uno es la interacción de la luz láser con las partículas dentro del depósito metálico (efecto electromagnético) y el segundo se debe a cómo la molécula de estudio se adsorbe en la superficie del depósito (efecto químico).

En el proceso la ablación láser se utilizó Plata, Oro y Cobre para formar depósitos metálicos con distintos tamaños de nanopartículas, posteriormente obtuvimos el espectro Raman del azul de metileno colocado en cada depósito y así identificar cuál es el depósito que proporciona la mejor amplificación de la señal Raman. Se aplicaron técnicas de caracterización de materiales a los depósitos: TEM, HRTEM, SEM y UV-Vis, para así encontrar la relación entre las características morfológicas de las partículas y la amplificación Raman.

Contenido

Glosario	2
Resumen.....	3
Introducción	6
Capítulo 1: Depósitos metálicos realizados por láser pulsado.....	7
1.1 Física en el proceso de PLD	9
1.1.1.-Interacción del pulso laser con el blanco.....	9
1.1.2.- Interacción láser- material eyectado	12
1.1.3.-Expansión del plasma generado	12
1.1.4.-Síntesis de depósitos metálicos	13
Capítulo 2: Espectroscopía Raman.....	14
2.1 Espectroscopia basada en detección de fotones	14
2.2 Dispersión de fotones	14
2.3 Tratamiento clásico del efecto Raman.....	15
2.3.1 Niveles de energía y grupos de frecuencias.....	18
2.3.2 Intensidad Raman.....	21
2.3.3 Efectos térmicos y foto-descomposición	22
2.3.4 Descripción experimental para realizar espectroscopia Raman	23
Capítulo 3: SERS y plasmonica.....	25
3.1 Amplificación Química.....	25
3.1.2 Fisorción y quimisorción	25
3.2 Amplificación del campo electromagnético.....	26
3. 3 Descripción teórica del SERS	28
3.4 Sustratos para SERS.....	29
3.5 Factor de amplificación	31
3.5.1 Punto Caliente “HOT SPOT”	32
3.6 Molécula de prueba	34
3.7 Instrumentos de medición para SERS	35
3.8 Ventajas y desventajas del SERS	35

Capítulo 4: Obtención de depósitos metálicos con nanopartículas de (Au, Ag o Cu) fabricadas por láser pulsado (Arreglo experimental).....	37
4.1 Pregunta central.....	37
4.2 Características de los equipos utilizados.....	37
4.3 Descripción detallada del experimento	40
4.3.1 Dispositivo experimental “Mascara-Sustrato”	41
4.4 Estudio Raman de la molécula de prueba (azul de metileno)	42
4.5 Técnicas de caracterización para depósitos metálicos	46
4.5.1 Microscopia Electrónica: SEM , TEM	46
4.5.2 Espectroscopia UV-Vis.....	47
Capítulo 5: Resultados y discusión general	48
5.1.1 - Nanopartículas de plata	48
5.1.1 - Nanopartículas de Oro	74
5.1.3 - Nanopartículas de Cobre.....	91
5.2 Discusión general	95
6.1 CONCLUSIONES	98
Apéndice.....	99
Referencias:.....	102

Introducción

En forma simple, el efecto SERS consiste en amplificar la señal Raman (casi exclusivamente procedente de moléculas) por varios órdenes de magnitud. La amplificación de la señal Raman en SERS viene principalmente a través de la interacción electromagnética de la luz láser con los metales, la cual produce grandes amplificaciones del campo electromagnético a través de excitaciones conocidas generalmente como resonancias de plasmón. Para que se de el SERS las moléculas deben estar típicamente adsorbidas sobre la superficie metálica, o al menos estar muy cerca de ella (típicamente ≈ 10 nm como máximo).

Para dar mayor información del SERS, empezaremos por desglosar el acrónimo y proporcionar una pequeña descripción de cada palabra.

Surface (Superficie): El SERS es una técnica espectroscópica de superficie, este es un punto importante para las aplicaciones del SERS. Hay que asegurarse de que las moléculas a detectar pueden unirse a (o al menos estar cerca de) la superficie del depósito metálico.

Enhanced (Amplificación): La mejora de la señal es proporcionada por SPR en el depósito metálico. El término "resonancia del plasmón" es, de hecho, una abreviatura de una familia de efectos asociados con la interacción de radiación electromagnética con metales. Los metales que ocasionan un mejor efecto SERS están en forma de nanoestructuras metálicas, que abarcan una variedad de diferentes soportes para SERS, desde coloides metálicos en solución hasta depósitos fabricados por nano-litografía, ablación láser, evaporación entre otros.

Raman: La técnica consiste en medir la señal Raman de la molécula de prueba. La espectroscopia Raman es el estudio de la dispersión inelástica de la luz, cuando se aplica a las moléculas, proporciona una visión de su estructura química, y en particular su estructura vibratoria.

Finalmente la (S) de dispersión (Scattering) o espectroscopia (Spectroscopy), dependiendo de si se prefiere enfatizar el efecto óptico "dispersión" o la técnica y sus aplicaciones "espectroscópicas".

Una cualidad importante de estudiar SERS, es su carácter multidisciplinario. Aunque normalmente se clasifica como un tema de "físico-química" su aspecto teórico como el estudio de la resonancia del plasmón es un carácter físico, mientras que la adsorción molecular en superficies metálicas es de carácter químico. Por otro lado, la ingeniería para la fabricación de soportes para SERS y sus aplicaciones biológicas, comprueba su importancia en varias disciplinas.

Capítulo 1: Depósitos metálicos realizados por láser pulsado

El depósito por láser pulsado se basa en la capacidad de un haz láser para “arrancar” material de una superficie. Este es un proceso complejo en el que intervienen diversos mecanismos físico-químicos que en su conjunto se conocen en la bibliografía especializada como ablación láser. Este fenómeno se conoce desde la aparición del primer láser pulsado de alta energía en la década de los 60 [1], pero no fue hasta finales de los 80 cuando se empezó a utilizar extensamente para la producción de láminas o películas delgadas [2,3]. Desde entonces, el número de trabajos publicados ha estado en continuo aumento. El hito que determinó este desarrollo fue la producción con éxito de un depósito metálico superconductor de alta temperatura crítica. Estos materiales, que son óxidos complejos con estructura del tipo perovskita, resultan muy difíciles de obtener en configuración de depósitos metálicos utilizando técnicas convencionales de síntesis.

El éxito del PLD en la producción de este tipo de depósitos, con una calidad aún hoy no superada por ningún otro procedimiento, originó un extraordinario interés en la aplicación de esta técnica para la producción de una gran variedad de óxidos complejos, que van desde diversas familias de superconductores hasta materiales ferroeléctricos, electro-ópticos o biocompatibles [4].

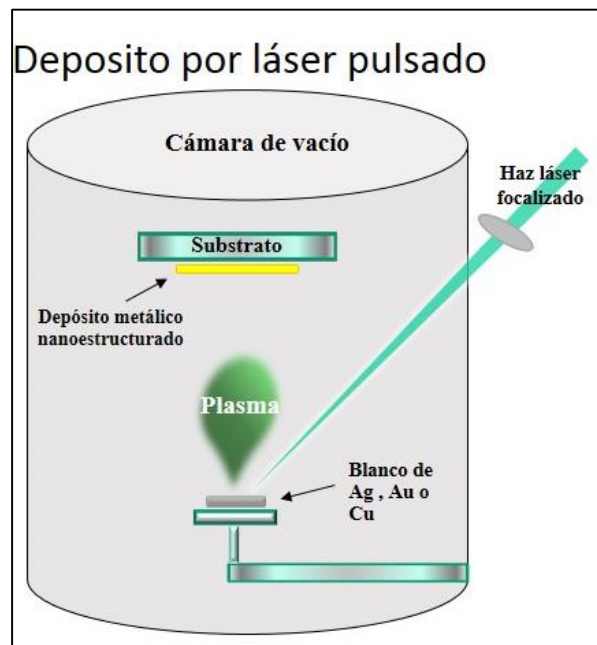


Figura 1.1

Una de las ventajas del PLD es su sencillez (figura 1.1), consiste básicamente en focalizar un haz láser pulsado en un material (denominado blanco) para conseguir su evaporación-ablación, este proceso tiene un tiempo del orden de nanosegundos. El material es eyectado

en dirección perpendicular a la superficie del blanco interactuando a su vez con el pulso láser, formando así un plasma (pluma). De esta manera, pulso a pulso, el material es depositado en el sustrato elegido, consiguiendo así el crecimiento de depósitos metálicos nanoestructurados. Tanto el blanco como el sustrato se localizan en una cámara de vacío, con el fin de obtener depósitos metálicos libres de contaminantes.

Un aspecto importante en la técnica de PLD, es que el haz láser no debe impactar siempre en el mismo punto, ya que forma un cráter y se terminaría eventualmente el proceso. Para evitarlo es necesario mover el blanco o el haz, de forma que la ablación ocurra sucesivamente en puntos diferentes del blanco y este se vaya consumiendo de forma homogénea.

Ventajas de la técnica PLD

- Alta reproducción estequiométrica de materiales complejos en películas delgadas.
- Las especies evaporadas adquieren una importante energía cinética (10 -100) eV contribuyendo a la movilidad superficial de estas en el sustrato, con lo cual se consiguen depósitos a menor temperatura que en otras técnicas.
- El material del blanco no requiere un pre-procesado especial.
- Permite el crecimiento de casi cualquier material, incluso de aquellos que posean una alta temperatura de fusión y se puede depositar sobre cualquier sustrato.
- Los depósitos son obtenidos con una alta tasa de depósito ($\approx 0.1 \text{ \AA/pulso}$) la cual puede controlarse fácilmente.
- Puede combinarse con otras técnicas para obtener configuraciones híbridas.
- Alta reproducibilidad.
- La fuente de energía esta fuera de la cámara de vacío.

Desventajas

- Depósitos en áreas pequeñas (pocos cm^2)
- Defectos cristalográficos en la película debido al impacto de las especies producto de la ablación.
- Las posibles contaminaciones del blanco son directamente transferidas al depósito.
- Depósitos intrínsecamente inhomogéneos, esto es debido a su elevada direccionalidad con la que se eyecta las especies del blanco.
- El espesor del depósito metálico es homogéneo en áreas de mm^2 , lo cual provoca que se forma una meseta en el espesor del depósito, estando la parte más alta en el centro del depósito.

1.1 Física en el proceso de PLD

Los mecanismos físicos involucrados en la síntesis de materiales por medio de PLD son enormemente complejos y están relacionados entre sí. Para describirlo podemos considerar que el proceso de PLD comprende diferentes etapas que tienen lugar de forma sucesiva desde el instante en el que el pulso láser incide sobre el blanco hasta el momento en que se completa la síntesis del depósito metálico (figura 1.2). Identificamos cuatro etapas consecutivas que se describirán a continuación [5, 6,7].

- a) Interacción del pulso láser con el blanco.
- b) Interacción del pulso láser con el material eyectado.
- c) Expansión del plasma generado.
- d) Generación del depósito metálico en el sustrato.

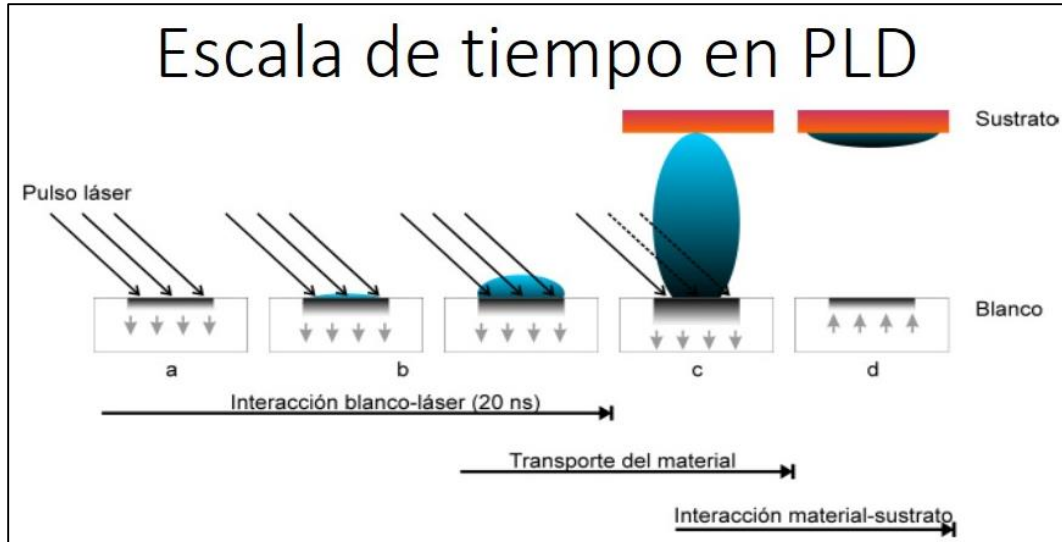


Figura 1.2

1.1.1.-Interacción del pulso láser con el blanco

El proceso de interacción radiación materia es un tema aun en investigación, diferentes modelos proponen su comportamiento de forma aproximada. Por lo cual en la ablación láser, la generación de la pluma no es un proceso totalmente explicado a la fecha. Nos concentraremos en explicar las características importantes para llevar a cabo el proceso de PLD. Una de las características del proceso de ablación láser es la existencia de un umbral de intensidad del láser, a partir del cual se produce la eyección de material. Este fenómeno es una consecuencia de que el calor absorbido por unidad de volumen ha de ser mayor que el calor latente de evaporación del sólido.

Recordemos que en la actualidad, los sistemas de ablación láser están equipados con láser Nd:YAG o excímero. Los sistemas de Nd:YAG de estado sólido se emplean porque son relativamente baratos, requieren poco mantenimiento, apenas hay divergencia del haz de láser, y pueden ser fácilmente incorporados en sistemas de ablación comerciales pequeños. Además, el perfil del haz en la frecuencia base está en la mayoría de los casos cerca de una distribución gaussiana o super-Gaussiana [8].

La longitud de onda del láser y la duración del pulso son parámetros importantes para el proceso de ablación láser. En general, con la disminución de la longitud de onda del láser se espera un aumento en la tasa de ablación, esto es debido que el coeficiente de absorción decrece con la longitud de onda para el caso de metales. Una longitud de onda más corta ofrece una energía de fotones más alta que es más adecuada para una vaporización eficaz e ionización de la muestra sólida. Para los láseres Nd:YAG, la longitud de onda fundamental está en el infrarrojo cercano a 1064 nm y a través de la óptica no lineal (generación de segundo armónico) se pueden obtener longitudes de onda en 532, 355, 266 y 213 nm.

Sin embargo, las propiedades de absorción de un material determinaran finalmente qué frecuencia láser puede emplearse para ablacionarlo.

Además, la longitud de onda elegida y la duración del pulso determinan el plasma inducido por láser. Irradiando un sólido con un pulso del orden de nanosegundos, hay suficiente tiempo para que una onda térmica se propague en el material, provocando así una fusión y evaporación del mismo. Están implicados dos mecanismos de absorción dominantes en la pluma: Bremsstrahlung inversa y fotoionización. Estos fenómenos inducen la ionización del vapor y la excitación a través de colisiones de iones, cúmulos. La ablación de metales y cerámicos podemos provocar altas densidades de energía, formando rápidamente una fase líquida, la cual es la responsable de la expulsión de gotitas o salpicado (Splashing) que se incrustaran en el depósito metálico, esto puede generar problemas cuando necesitamos un depósito homogéneo en su espesor. Los láseres de nanosegundos son hoy en día una herramienta útil para hacer crecer una gran variedad de materiales. La Fluencia (I) o también conocida como densidad de energía utilizada típicamente en PLD depende considerablemente del material que se pretende ablacionar, esta cantidad oscila entre 10^7 a 10^9 Wcm^{-2} para láseres con una duración de pulso (τ) de 10 a 20 ns y una frecuencia de repetición de 1 a 20 Hz. En estas condiciones, dos son los mecanismos principales de absorción del haz láser que conducen a la eyección de material:

A-Mecanismo Térmico

Para fluencias moderadas ($I \leq 10^7$ Wcm^{-2}) la absorción de la radiación láser por un sólido tiene lugar fundamentalmente a través de procesos clásicos de excitación electrónica. Dependiendo de las características del material irradiado (metal, semiconductor o aislante) la excitación electrónica puede dar lugar a plasmones, electrones libres y excitones. Dicha

excitación se relaja en un intervalo de tiempo del orden de 10^{-12} s a través de la interacción de los electrones con la red de átomos que configuran el sólido. La energía se transforma entonces en vibraciones de red, dando lugar al calentamiento del material irradiado. Para pulsos láser de nanosegundos, los procesos de conducción y difusión térmicos controlan por tanto la transferencia a la red de la excitación inducida por el pulso láser. El aumento de temperatura en la superficie depende de los parámetros del láser: longitud de onda λ , duración el pulso τ , energía del pulso E ; así como de las propiedades ópticas del blanco reflectividad R , coeficiente de absorción α y de sus propiedades térmicas: Calor específico C_v , conductividad térmica κ .

Desde el punto de vista fenomenológico, la naturaleza del proceso está determinada por el balance entre dos factores:	
<p>La fracción de energía $(1-R)$ del pulso laser será absorbida por el blanco en una capa superficial de espesor:</p> <p>$\frac{1}{\alpha}$ (longitud de penetración óptica)</p>	<p>El calor generado en la superficie del blanco durante el pulso láser quedará confinado en una capa cuyo espesor será del orden de la longitud de difusión térmica: $L_T = (2D\tau)^{\frac{1}{2}}$</p> <p style="text-align: center;">$D = \kappa/\rho C_v$</p>

Donde ρ es la densidad del sólido. El valor relativo de ambas longitudes de penetración determinará la región del sólido afectada por el calentamiento inducido por el láser, y por tanto, las características del proceso de eyección:

Si $1/\alpha \ll L_T$ entonces la región del blanco afectada por el pulso laser quedara determinada por L_T , por lo tanto dependerá de la duración del pulso.

Si $L_T \ll 1/\alpha$ entonces la zona afectada por el pulso láser tendrá un espesor $1/\alpha$ independientemente de la duración de este, de forma que la conductividad térmica no juega un papel relevante en el calentamiento del material.

B- Mecanismo por ruptura dieléctrica

El empleo de fluencias más elevadas ($I \geq 10^7 \text{ Wcm}^{-2}$) induce la ruptura dieléctrica de la mayoría de los materiales, ya que las intensidades del campo eléctrico asociado son del orden de 10^5 V cm^{-2} . La aplicación de intensidades de campo eléctrico tan elevadas en el material induce la generación de portadores libres incluso en materiales aislantes poco absorbentes. La absorción del sólido aumenta por un proceso en avalancha, lo que minimiza las diferencias entre los materiales opacos y transparentes a la radiación, ya que todos ellos evolucionan hacia un estado altamente absorbente en un intervalo de tiempo menor que la duración del pulso láser. Como consecuencia del proceso de ruptura

dieléctrica, los materiales absorben una fracción muy importante de la radiación incidente, induciendo un calentamiento elevado de la región superficial del material. La red atómica que configura el sólido se vuelve inestable y se produce la ablación congruente del material. Como se dijo anteriormente la longitud de onda del láser tiene también una influencia importante sobre el mecanismo dominante, ya que los láseres que emiten en el IR favorecen los procesos de eyección térmicos de carácter no congruente, mientras que los láseres UV producen una eyección más estequiométrica.

1.1.2.- Interacción láser- material eyectado

La ablación del blanco se inicia inmediatamente después del comienzo del pulso láser. Puesto que la duración del pulso láser es típicamente de decenas de nanosegundos, es posible que parte del pulso láser interactúe con el material eyectado, pues la fluencia utilizada típicamente en PLD está cambiando la composición y el estado energéticos del material eyectado desde el blanco. La absorción parcial de la energía del pulso láser por el material eyectado induce la disociación de las moléculas presentes en la fase gaseosa, así como la ionización de los átomos neutros a través de procesos fotónicos o de impacto electrónico, lo que da lugar a la formación de un plasma denso en las proximidades de la superficie del blanco. Simultáneamente, los electrones libres presentes en el plasma son capaces de absorber parte de la radiación incidente mediante procesos de dispersión inelásticas de electrones (Bresstrahlung inverso), lo que provoca el calentamiento y excitación del material eyectado. Su desexcitación radiativa posterior da lugar a una emisión luminosa visible, denominada pluma, que constituye una de las características distintivas del PLD.

1.1.3.-Expansión del plasma generado

Tras el pulso láser, el plasma generado se expande en la dirección perpendicular a la superficie del blanco. En los momentos iniciales de la expansión, el plasma puede considerarse como un fluido continuo, ya que en las condiciones típicas para la síntesis de depósitos metálicos, la densidad de las especies presentes en el es muy elevada y las dimensiones del plasma son muy reducidas, menor a un mm en las direcciones paralelas a la superficie del blanco y con aprox. 10-100 μm en la dirección perpendicular a ella. En vacío, los gradientes de densidad que existen entre el plasma y la región circundante provocan su expansión, estando esta gobernada por las ecuaciones de la dinámica de gases. Un elemento característico de la expansión de los plasmas generados por el láser es la formación en las proximidades de la superficie del blanco, una capa denominada Knudsen. La elevada densidad de especies en dicha capa induce colisiones entre todos los componentes del plasma, lo que provoca una redistribución significativa de la energía cinética de las distintas especies, contribuyendo a equilibrarlas térmicamente y a disminuir su grado de ionización. Dicho proceso modifica la distribución de velocidades de las especies, pasando esta a ser del tipo Maxwell-Boltzmann desplazada. Esta distribución se

caracteriza por la velocidad de su centro de masas en la dirección perpendicular a la superficie del blanco, lo que provoca una expansión del plasma fuertemente direccional. Típicamente, según el modelo más acertado, se espera que la forma del plasma tenga una dependencia [6] con $(\text{Cos}(\theta))^n$ donde θ es el ángulo de dispersión y n es un parámetro que varía entre 1-10 dependiendo del material y de los parámetros del láser, del tamaño y forma de Spot.

En vacío, el plasma se expande adiabáticamente, transformando su energía térmica en energía cinética de las especies presentes en él. Su temperatura desciende desde los 10^4K medidos en los instantes iniciales hasta valores cercanos a 10^3K en un intervalo de tiempo menor a $0.5 \mu\text{s}$, mientras que las velocidades de las especies pueden alcanzar valores del orden de $10^5 - 10^6 \text{ cm/s}$, lo que dependiendo de la masa de las especies, supone valores de energía cinética que pueden ser incluso superiores a 100eV . La transición al régimen de “flujo molecular libre” ocurre a tiempos menores que $1 \mu\text{s}$ tras el pulso láser.

1.1.4.-Síntesis de depósitos metálicos

Una vez que las especies alcanzan el sustrato, tiene lugar la nucleación y crecimiento del depósito metálico. Este es en general un procedimiento semi-empírico, en el que la obtención del depósito de buena calidad requiere una optimización para cada caso particular, no solo de los parámetros experimentales que determinan la composición y expansión del plasma, sino también de los procesos que tiene lugar en el sustrato durante el crecimiento. Esos últimos están determinados fundamentalmente por el tipo de sustrato y su temperatura durante el crecimiento, y son aspectos comunes a la mayoría de las técnicas de síntesis en fase de vapor.

Una de las ventajas del PLD es la elevada energía cinética [9] de las especies presentes en el plasma, lo que favorece la movilidad y reactividad de las especies en el sustrato y permite sintetizar fases metaestables o con una orientación cristalina preferencial, que son difícilmente alcanzadas por otros métodos. Sin embargo, esta característica beneficiosa en muchos casos, puede tener un efecto contraproducente en otros, ya que puede empeorar la calidad cristalina del sustrato o incluso inducir procesos de reemisión de alguno de los componentes desde el sustrato. En el primer momento en el cual se empieza a formar el depósito, se tiene una formación de nanopartículas, las cuales a medida que sigue el proceso logra crecer de tamaño, formar estructuras “cuasipercoladas” hasta llegar a un depósito metálico totalmente continuo.

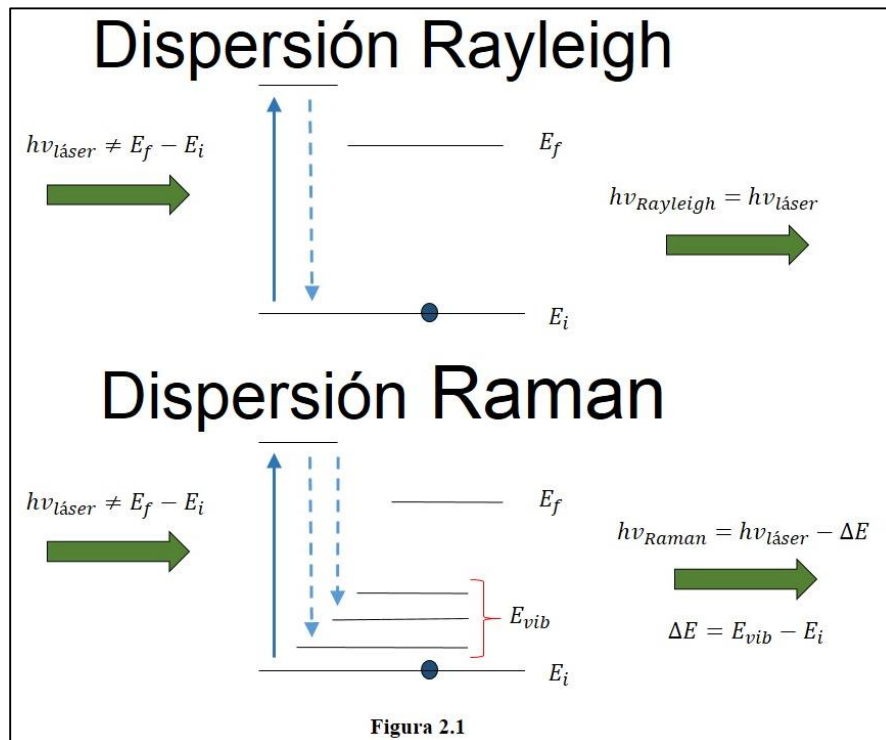
Capítulo 2: Espectroscopía Raman

2.1 Espectroscopia basada en detección de fotones

La interacción de la radiación-materia [10] puede causar el cambio en la dirección de la radiación o inducir transiciones entre los niveles de energía del átomo o molécula. Una transición de un nivel energético menor a otro mayor con transferencia de energía del campo de radiación al átomo o molécula es llamada absorción. Una transición de un nivel de mayor energía a uno menor es llamada emisión si la energía es transferida al campo de radiación o decaimiento no radiativo si no se emite radiación. La reorientación de la luz debido a su interacción con la materia se llama dispersión (Scattering) y puede ocurrir o no con la transferencia de energía, es decir, la radiación dispersa tiene una longitud de onda diferente o la misma.

2.2 Dispersión de fotones

Cuando un haz de radiación electromagnética pasa a través de la materia, la mayor parte de la radiación continúa en su dirección original, sin embargo, una pequeña fracción se dispersa en otras direcciones. El proceso en el que la luz que se dispersa de tal manera que su longitud de onda es la misma de la luz entrante se llama dispersión de Rayleigh.



Cuando la luz se dispersa de tal forma que su longitud de onda es diferente de la onda de luz original, debido a la interacción con los niveles de vibración y rotación en las moléculas, el proceso se llama dispersión Raman (figura 2.1).

2.3 Tratamiento clásico del efecto Raman

Fue en 1923 cuando el físico Austriaco Adolf Gustav S. Smekal propuso teóricamente la existencia de la dispersión de luz inelástica [11]. Los físicos hindús Raman y Krishnan fueron los primero en observar experimentalmente el fenómeno e informarlo en su artículo de Nature en 1928 [12] el cual decía que el efecto de dispersión inelástica se caracterizaba por "su debilidad en comparación con la dispersión común". Este fenómeno de señal "débil" ahora se conoce como dispersión Raman. El cambio en la longitud de onda que se observa cuando un fotón se somete a dispersión Raman se atribuye a la excitación (o relajación) de modos vibracionales de una molécula.

Debido a los diferentes grupos funcionales, diferentes energías de vibración características, cada molécula tiene un espectro Raman único. Los cambios de polarizabilidad molecular, originados por las vibraciones moleculares las cuales desplazan los átomos de sus posiciones de equilibrio, esto ocasiona que la intensidad de la dispersión Raman sea proporcional a la magnitud del cambio en la polarizabilidad molecular. La señal Raman es una millonésima parte de la luz dispersada incidente en el material. Debido a la pequeña intensidad de la señal Raman, los límites de sensibilidad de los detectores disponibles, y la intensidad de las fuentes de excitación, trajo como consecuencia que la utilidad de la dispersión Raman fuera restringida durante muchos años desde su descubrimiento. Sin embargo, su utilidad como una técnica analítica mejoró con la llegada del láser y la evolución de la tecnología de detección de fotones.

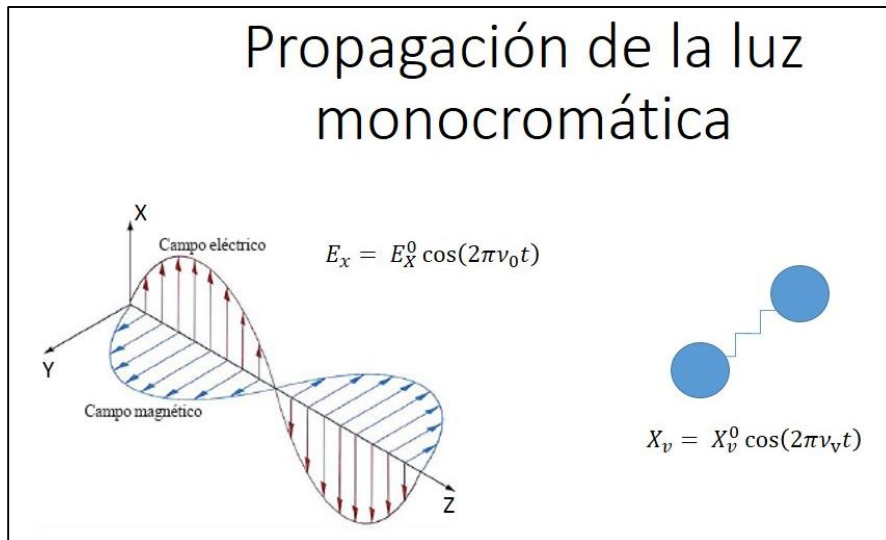


Figura 2.2

Podemos emplear la teoría clásica de dispersión [13] para explicar la dispersión Raman. Consideremos una luz monocromática que se propaga en la dirección Z (figura 2.2) con un campo eléctrico oscilante en la dirección X, la amplitud de campo eléctrico E_x y a un tiempo (t) queda expresado:

$$E_x = E_x^0 \cos(2\pi\nu_0 t)$$

Donde E_x^0 es la máxima amplitud del campo eléctrico, y ν_0 es la frecuencia de onda del campo electromagnético (onda incidente)

Consideremos ahora una molécula diatómica (para representar un material) con una frecuencia natural de vibración ν_v . El vector normal de vibración $\overline{x(t)}$

$$\overline{x(t)} = x_v^0 \cos(2\pi\nu_v t)$$

Al interactuar la onda electromagnética monocromática con la molécula diatómica, esta se polariza induciendo un momento dipolar:

$$\overline{\mu(t)} = \alpha \vec{E}$$

α : es conocido como el tensor de polarizabilidad de segundo orden.

La polarizabilidad depende de la longitud del enlace $x_e + x(t)$ donde x_e es el valor de equilibrio. La polarizabilidad α se puede desarrollar en serie de Taylor-Mclaurin en la cual los términos de orden mayores al primero se han despreciado:

$$\alpha(x) = \alpha(x_e) + x \left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=x_e}$$

Combinamos las ecuaciones anteriores para encontrar el momento dipolar inducido:

$$\mu(t) = \alpha E = E_x^0 \cos(2\pi\nu_0 t) \left[\alpha(x_e) + \left[\left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=x_e} \right] x_v^0 \cos(2\pi\nu_v t) \right]$$

Usado la identidad trigonométrica $y = \frac{1}{2} [\cos(x - y) + \cos(x + y)]$ con el fin de simplificar la ecuación anterior.

$$\begin{aligned} \mu(t) = \alpha E = & \alpha(x_e) E_x^0 \cos(2\pi\nu_0 t) \\ & + \left[\left(\frac{d\alpha}{dx} \right)_{x=x_e} \right] x_v^0 E_x^0 [\cos(2\pi\nu_0 + 2\pi\nu_v)t + \cos(2\pi\nu_0 - 2\pi\nu_v)t] \end{aligned}$$

El momento dipolar contiene tres frecuencias de dispersión ν , $(\nu_0 + \nu_v)$, $(\nu_0 - \nu_v)$. Estas se denominan frecuencias Rayleigh, Stokes y anti-Stokes, respectivamente. Vemos que además de la luz dispersada con la frecuencia de la luz incidente, la luz también puede ser dispersada a las frecuencias correspondientes a la excitación y desexcitación vibracional. La ecuación anterior muestra que la intensidad de los picos Stokes y anti-stokes es cero,

salvo que $\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_{x=x_e} \neq 0$. Concluimos que para que los modos vibracionales sean activos en Raman, la polarizabilidad de la molécula debe cambiar conforme vibra. Esta condición se satisface por muchos modos vibracionales y, en particular, se satisface por los modos de tensión de una molécula homonuclear.

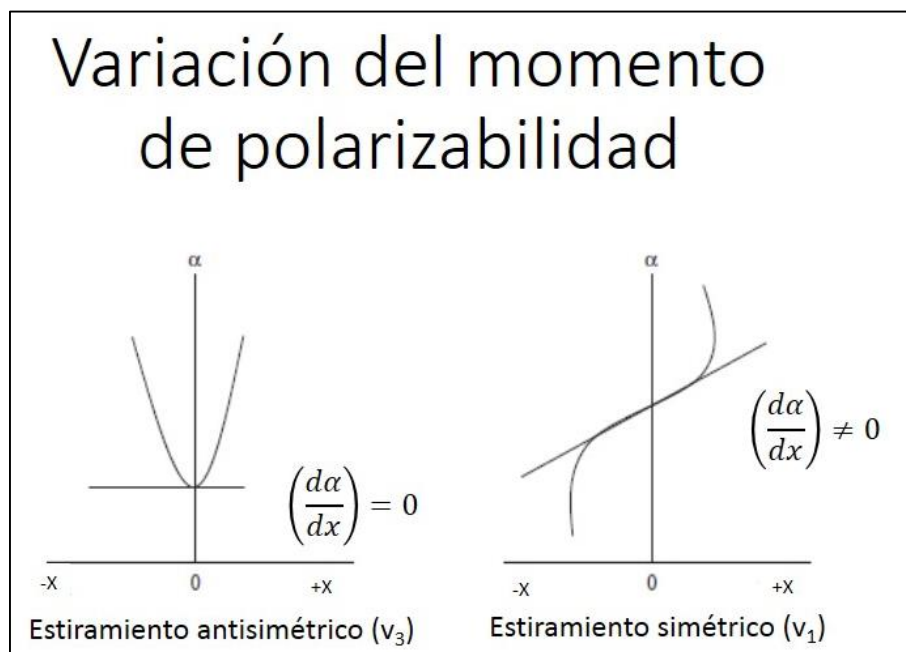


Figura 2.3

Pese a que $\left(\frac{d\mu}{dx}\right) = 0$ para esas moléculas, haciendo inactivas en infrarrojo, la vibración de tensión de una molécula diatómica homonuclear es activa en Raman. No todos los modos vibracionales que son activos para absorción infrarroja son activos en Raman y viceversa (figura 2.3). Esto es porque la espectroscopia infrarroja y Raman se complementan de forma valiosa entre sí.

Por lo general, en un espectro Raman la intensidad se representa como una función del número de onda de Raman ω , expresado en cm^{-1} , está relacionado con la diferencia de frecuencia entre la luz dispersada y la radiación electromagnética incidente:

$$\omega = \bar{\nu}_v - \bar{\nu}_0 = \frac{\nu_v}{c} - \frac{\nu_0}{c}$$

En la ecuación anterior, ν_0 y ν_v representan la frecuencia de excitación y la frecuencia de la radiación dispersada respectivamente, c es la velocidad de la luz en el vacío. Usualmente usamos la unidad de medida cm^{-1} .

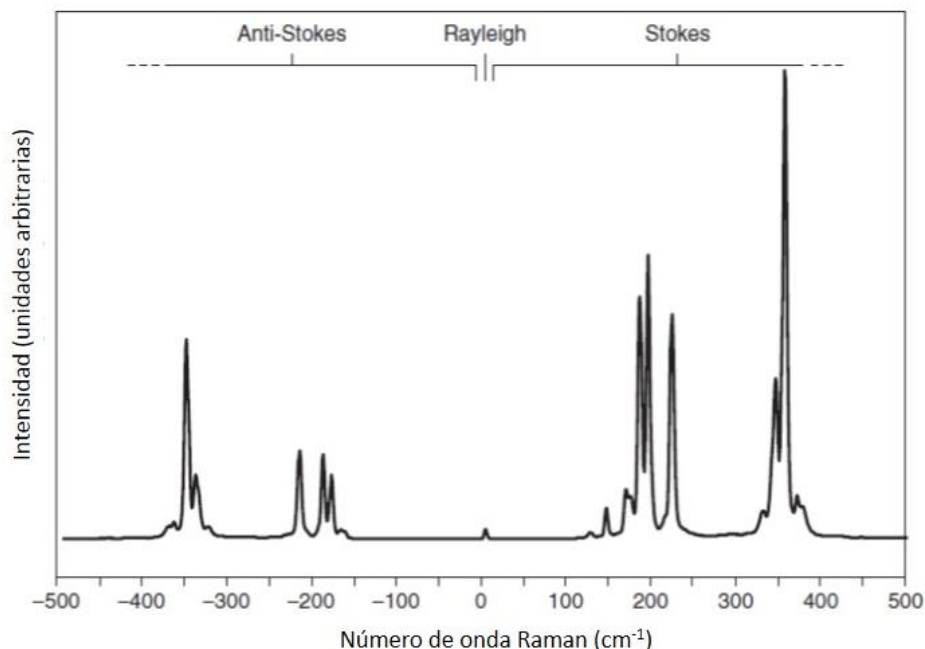


Figura 2.4

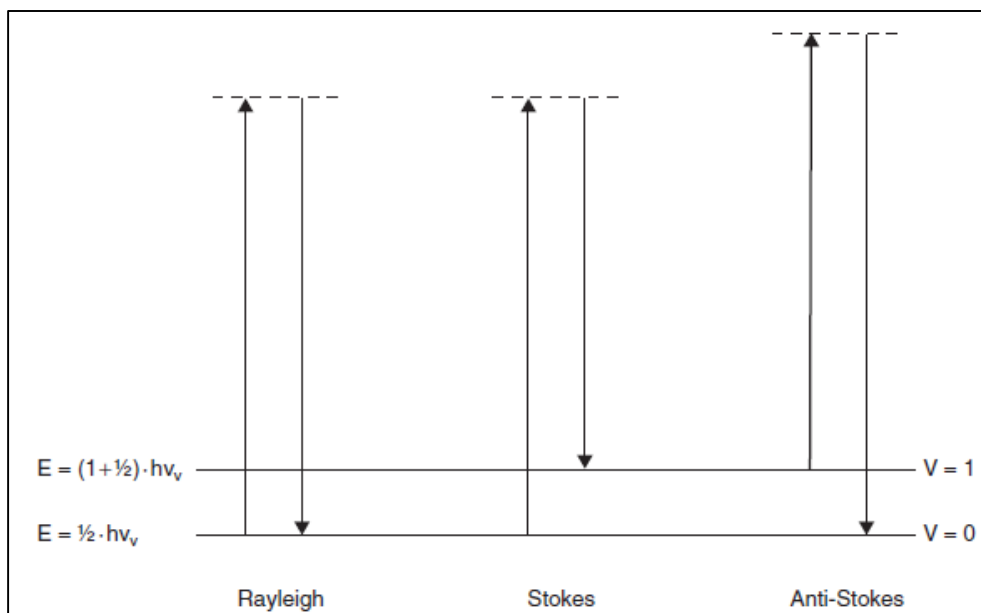
Los números de onda positivos corresponden a la dispersión de Stokes, mientras que los números de onda negativos corresponden a la dispersión anti-stokes. Espectro Raman del mineral rejalgar (As_4S_4 , sulfuro de arsénico natural) en sus región anti-Stokes, línea Rayleigh y región Stokes, (figura 2.4)

2.3.1 Niveles de energía y grupos de frecuencias

Como resultado de resolver la ecuación de Schrödinger para una partícula en una caja, tenemos:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \cdot h\nu_0 \quad v = 0,1,2,3 \dots$$

Tenemos que v es el número cuántico vibracional, h es la constante de Planck y ν_0 es la frecuencia vibracional molecular. Durante la transición de un nivel vibratorio al siguiente, la diferencia en el número cuántico entre el estado inicial y final debe ser igual a 0 o ± 1 . Esta es una consecuencia del uso de la aproximación de oscilación armónica.



Figuras 2.5

Si la diferencia es igual a 0, se considera dispersión de Rayleigh, de lo contrario es dispersión Stokes o anti-Stokes (Raman). Por lo tanto, es evidente que la diferencia de energía total para una transición de Raman es igual a $\pm h \cdot \nu_g$ (figura 2.5). Esta diferencia de energía se representa en el eje horizontal de un espectro Raman, expresado como números de onda Raman. La posición de una banda Raman en el espectro está determinada por la diferencia de energía entre el estado fundamental y el primer estado excitado vibracional.

Como una consecuencia de la aproximación de oscilación armónica, la frecuencia vibracional se puede expresar:

$$\nu_g = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

Donde k es la constante del enlace, μ la masa reducida para una molécula diatómica.

La ecuación anterior constituye la base para la interpretación de los espectros de Raman. De esta ecuación, se tiene que dos factores determinan la posición de la banda Raman: la constante de fuerza del enlace y el tipo de vibración (κ) y la masa reducida (μ). Una vez conocidas estas dos propiedades, se puede calcular la posición de la banda Raman.

Por otra parte, se puede calcular la constante de fuerza de un enlace desde la posición de la banda Raman (siempre que se conozca la masa reducida). Puesto que κ y μ son relativamente estables para un tipo específico de enlace o un grupo funcional particular, para una serie de grupos funcionales se pueden determinar las llamadas frecuencias de

grupo. La idea de frecuencias de grupo se basa en la simplificación de que las vibraciones en un grupo funcional específico son independientes de las otras vibraciones en la molécula.

Se tiene una abreviación para cada tipo de pico Raman, las vibraciones de estiramiento suelen abreviarse con la letra griega nu (ν), mientras que las vibraciones de flexión tienen el símbolo delta (δ) y las vibraciones que implican rotaciones se asignan a la letra griega rho (ρ).

En la tabla 2.1 siguiente, se presentan algunos grupos de frecuencias de compuestos orgánicos. La letras en la columna de intensidad Raman significan: s-fuerte, m-medio, w-debil, v-muy.

Tabla 2.1

Vibración		Número de onda (cm^{-1})	Intensidad Raman
O-H stretch	$\nu(\text{O-H})$	3650–3000	w
N-H stretch	$\nu(\text{N-H})$	3500–3300	m
C-H stretch of alkynes	$\nu(\equiv\text{C-H})$	3350–3300	w
C-H stretch of alkenes	$\nu(=\text{C-H})$	3100–3000	s
C-H stretch of alkanes	$\nu(-\text{C-H})$	3000–2750	s
$\text{C}\equiv\text{C}$ stretch of alkynes	$\nu(\text{C}\equiv\text{C})$	2250–2100	vs
$\text{C}=\text{C}$ stretch of alkenes	$\nu(\text{C}=\text{C})$	1750–1450	vs–m
C–C stretch of aliphatic chains and cycloalkanes	$\nu(\text{C-C})$	1150–950	s–m
CC stretch of aromates [(substituted) benzene molecules]	$\nu(\text{CC})$	1600, 1580, 1500, 1450, 1000	s–m m–w s
C=O stretch	$\nu(\text{C=O})$	1870–1650	s–w
Antisymmetric C–O–C stretch	$\nu_{\text{asym}}(\text{COC})$	1150–1060	w
Symmetrical C–O–C stretch	$\nu_{\text{sym}}(\text{COC})$	970–800	s–m
CH_2 bending vibrations, antisymmetric CH_3 bend	$\delta(\text{CH}_2), \delta_{\text{asym}}(\text{CH}_3)$	1470–1400	m

2.3.2 Intensidad Raman

La intensidad total de una banda Raman [14] depende de varios factores, en general en la comunidad científica se tiene dos posturas:

La primera que hace alusión a factores fundamentales:

$$I = \alpha \cdot \beta$$

α : es un parámetro relacionado con la muestra de estudio. (No significa polarizabilidad)

β : Son parámetros relacionados con el instrumento.

$$\beta = B \cdot V \cdot F_{Instr}$$

B: cantidad relacionada con la fuente de radiación

V: volumen de la muestra analizado

F_{instr} : Cantidad que conlleva factores del instrumento como la eficiencia del detector o la geometría de la medida.

La segunda postura es medir la intensidad de dispersión de la luz la cual es igual al cambio del flujo electromagnético $d\Phi$, considerada sobre un sólido rígido de ángulo Ω

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega}$$

La intensidad esta en unidades W*Steradian. El ángulo solido Ω describe una esfera con área A, a una distancia r de la fuente de la dispersión de la radiación:

$$dA = r^2 \cdot d\Omega$$

La intensidad de la luz que está siendo dispersada en una cierta dirección para un dipolo con una orientación específica en el espacio es:

$$I = \frac{d\Phi}{d\Omega} = \frac{\pi^2 \cdot c \cdot \bar{\nu}^4 \cdot p_0^2 \cdot (\sin \theta)^2}{2 \cdot \epsilon_0}$$

$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$ es el número de onda absoluto de la radiación electromagnética.

P_0 es la amplitud inducida del momento dipolar.

c: velocidad de la luz en el vacío.

ϵ_0 : Permisividad en el vacío.

θ : ángulo entre la dirección del momento dipolar y la dirección con la medida realizada.

La expresión para el ángulo sólido es:

$$\Delta\Phi = \frac{\pi^2 \cdot c \cdot \bar{\nu}^4 \cdot p_0^2}{2 \cdot \epsilon_0} \int_{\theta-\Delta\theta}^{\theta+\Delta\theta} \int_{\varphi-\Delta\varphi}^{\varphi+\Delta\varphi} (\sin\theta)^3 d\theta d\varphi$$

En la ecuación anterior p_0 depende de la orientación; notamos que la intensidad es proporcional a $\bar{\nu}^4$, esto significa que la señal Raman es mucho más fuerte y debemos utilizar longitudes de onda pequeñas, es por esta razón es que se utiliza espectroscopía Raman en el UV.

2.3.3 Efectos térmicos y foto-descomposición

La intensidad de la señal Raman es proporcional a la intensidad de haz laser en la muestra [15], si la intensidad del haz láser es demasiado alta, se puede dañar la muestra, en primer lugar se puede calentar debido a la absorción de la radiación por la muestra y si la transferencia de calor en la zona circundante es demasiado baja. Aunque este efecto se observa con todos los láseres, los láseres infrarrojos son más propensos a estos efectos. En segundo lugar, cuando se utilizan láseres con longitudes de onda cortas, la energía puede corresponder con la energía de unión de enlaces moleculares específicos. Como consecuencia, puede producirse una foto-descomposición.

2.3.4 Descripción experimental para realizar espectroscopia Raman

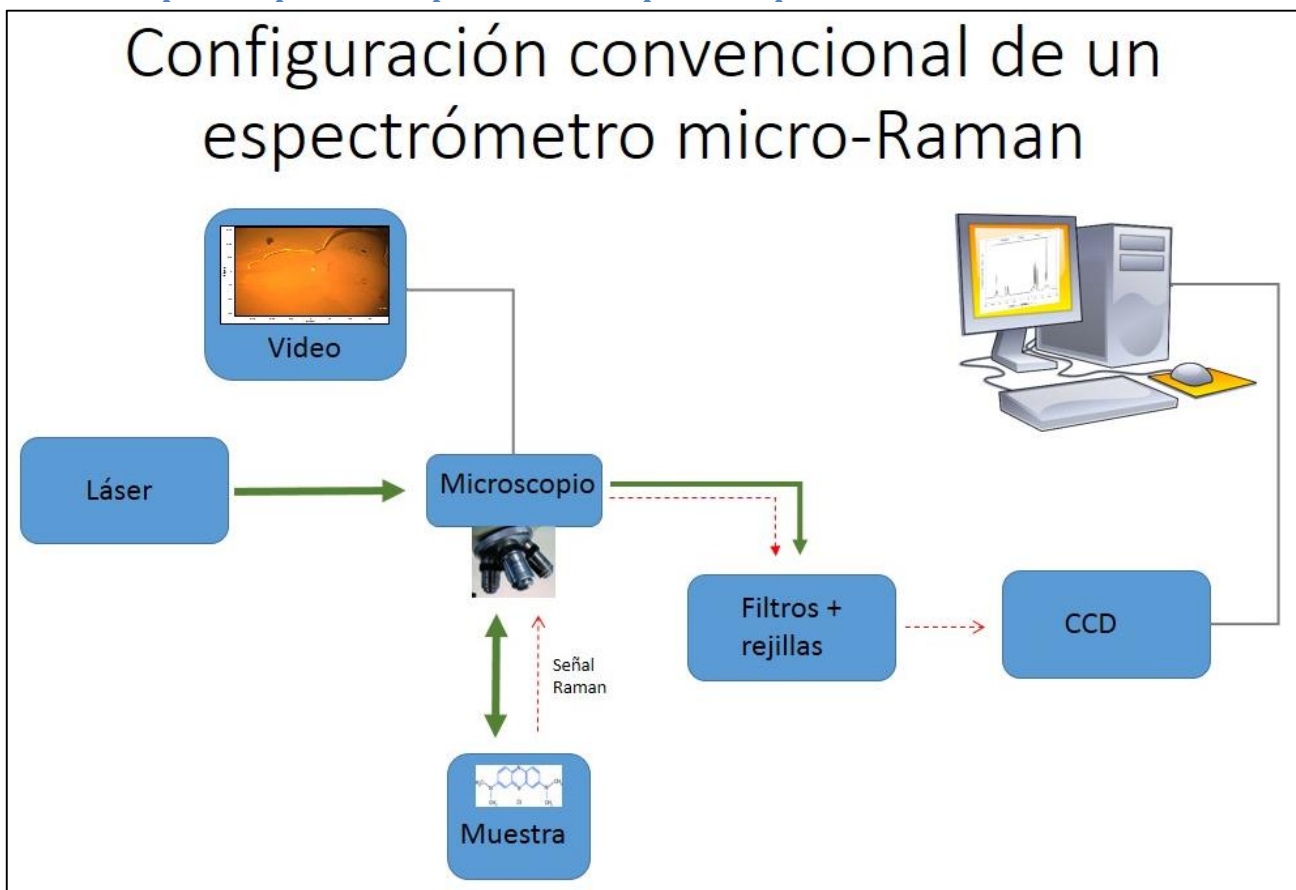


Figura 2.6

El equipo necesario para medir la dispersión Raman, a continuación se muestra los componentes de este equipo. (Figura 2.6)

1. Una fuente de luz monocromática y colimada (láser).
2. Un sistema óptico eficiente que permita coleccionar la dispersión Stokes y anti-Stokes que es extremadamente débil en intensidad.
3. Un espectrómetro para analizar la luz dispersa.
4. Un detector sensible a la luz dispersada (CCD).
5. Un sistema de procesamiento de datos

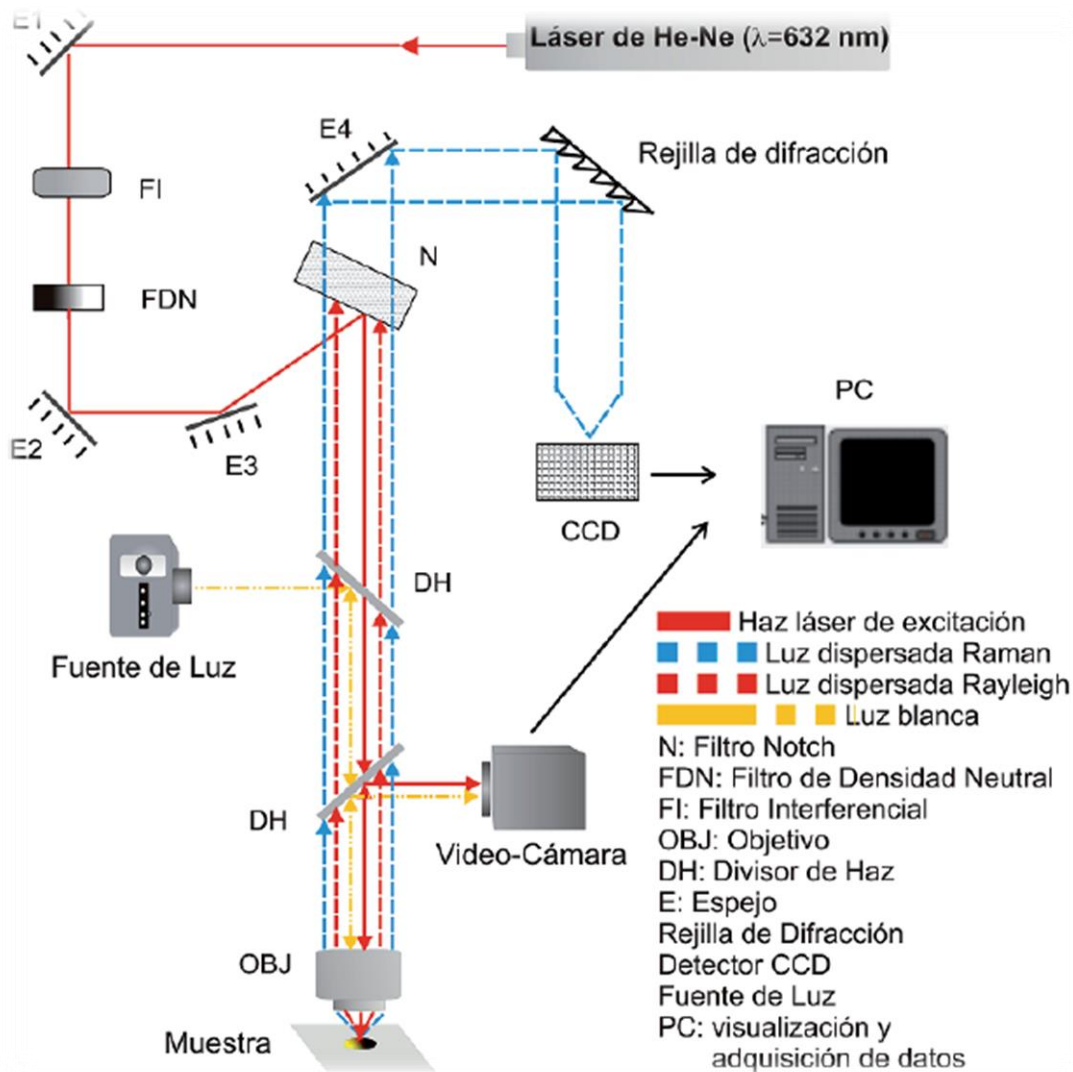


Figura 2.7

En la figura 2.7 tomada de [16] observamos los componentes de un sistema microRaman. Los componentes del sistema partiendo desde la fuente de luz hacia la muestra son: láser, espejo (E1), filtro interferencial (F1), filtro de densidad neutra (FDN), espejo (E2), espejo (E3), filtro Notch (N), divisor de haz (DH), cámara de video, objetivo de microscopio (OBJ); y de la muestra hacia el detector son: Objetivo de microscopio (OBJ), divisor de haz (DH), filtro Notch (N), espejo (E4) rejilla de difracción y detector (CCD). En este caso la fuente de luz está representada por un láser de He-Ne. Otras opciones de láseres para el sistema microRaman son: láser de iones de argón, láser de iones de kriptón, láser de Nd-YAG, láser de He-Cd, entre otros. Además se representan, en líneas continuas, el camino óptico seguido por el haz láser hasta el punto donde incide sobre la muestra. Así mismo, con líneas entre cortadas se representa el camino óptico seguido por la luz dispersada (Stokes y antiStokes) que se genera en la muestra y llegada al detector.

Capítulo 3: SERS y plasmonica

En 1977, Jeanmaire y Van Duyne [17] demostraron que la magnitud de la señal de dispersión Raman se puede mejorar en gran medida cuando la molécula de estudio se coloca en un sustrato metálico. Se presenta un fenómeno en el cual los campos electromagnéticos en el sustrato aumentan, generados por la interacción entre la luz del láser incidente y el metal del sustrato, ocasionando un proceso llamado SPR. Cuando la dispersión Raman se somete a este proceso, la magnitud de los dipolos inducidos en la molécula aumenta debido al SPR y en consecuencia, la intensidad de la dispersión inelástica. Este proceso de dispersión aumentada se conoce como SERS. Este proceso de amplificación se debe principalmente a dos efectos, el efecto de amplificación electromagnético y el efecto de amplificación química.

3.1 Amplificación Química

Se sabe que este efecto es responsable de aumentar en promedio un factor de 10^2 la señal Raman. Este fenómeno ocurre cuando se crea un estado de *transferencia de carga* entre el metal y la adsorción de la molécula. Este mecanismo depende de la sustancia y el lugar donde se encuentre en el sustrato. La molécula debe ser adsorbida directamente por la superficie y así experimentará una amplificación de la señal Raman, esto se debe a la modificación de la polarizabilidad de la molécula, ocasionada por la adsorción de la molécula y la superficie del metal.

3.1.2 Fisisorción y quimisorción

La nube electrónica del analito o molécula de prueba, puede distorsionarse cuando se produce una adsorción directa sobre el metal (18). Cuando la entalpia de adsorción es mayor que -25kJmol^{-1} la interacción lleva el nombre de *fisisorción* o adsorción física. Esperamos que el espectro Raman salga de la misma manera que si no tuviera sustrato. Aun así la fisisorción puede inducir una orientación molecular fija que, teniendo en cuenta la fuerte polarización de campo local de la molécula, implica una diferencia en la intensificación de los modos vibracionales dependiendo de la simetría. Si la entalpia de adsorción es menor que la cantidad anteriormente dicha, es comparable con la energía de un enlace químico, este fenómeno se llama *quimisorción* la cual representa un enorme cambio en la nube electrónica, e implica una reorientación molecular.

Cuando se presenta el fenómeno de quimisorción, ocurre un mecanismo de transferencia de carga denominado mecanismo químico. El fenómeno de transferencia de carga ocurre principalmente cuando un electrón se lleva del nivel de Fermi del metal a un orbital libre y viceversa. La transferencia de carga puede ocurrir desde el orbital HOMO al nivel de Fermi del metal, o desde el LUMO la transferencia de carga ocurre desde el metal hacia la molécula adsorbida.

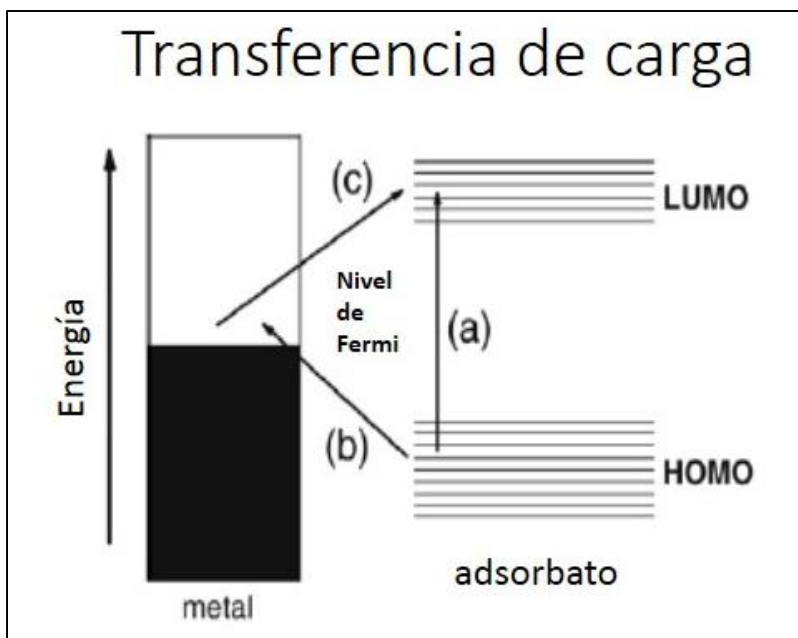


Figura 3.1

En la figura 3.1 se muestra una representación esquemática de un mecanismo de transferencia de carga, apareciendo como una “contribución resonante” a la intensidad medida. La energía láser puede estar directamente en resonancia con una transición electrónica de la molécula situada en el sustrato de metal (caso a), o el mecanismo de transferencia de carga puede lograr una mejora por medio de un acoplamiento indirecto (transferencia de carga) a través del metal ((b) + (c)).

3.2 Amplificación del campo electromagnético

Para entender la amplificación electromagnética, se deben considerar las características del depósito metálico como el tamaño, forma, distribución de las partículas (en nuestro caso nanopartículas) y la rugosidad del depósito a escala nanométrica. Estas características determinan la frecuencia de resonancia de los electrones de conducción en un metal nanoestructurado o SPR

Resonancia del plasmón

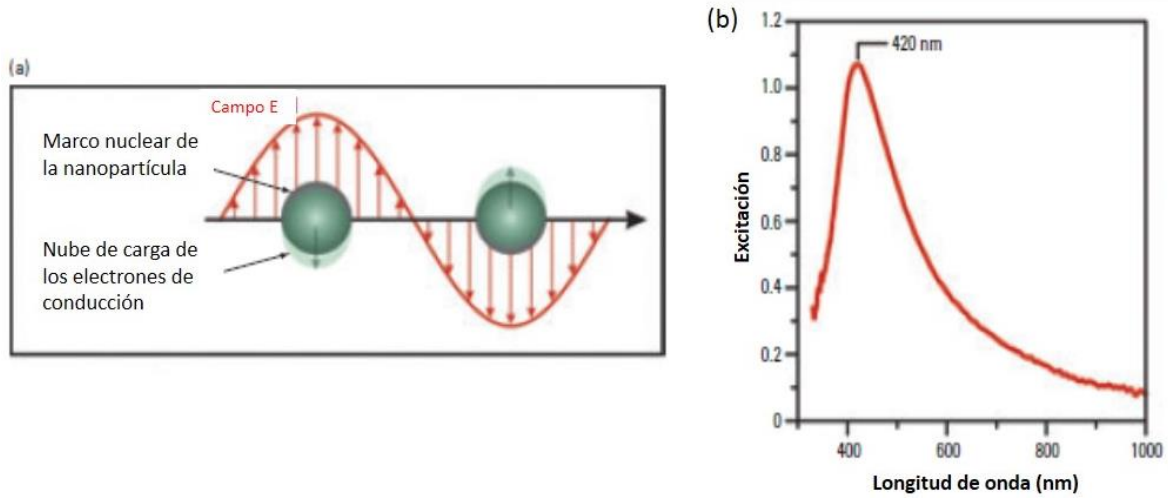


Figura 3.2

Cuando la radiación electromagnética con la misma frecuencia de resonancia de los electrones, incide sobre el depósito nanoestructurado, el campo eléctrico de la radiación dirige los electrones de conducción en oscilación colectiva (Figuras 3.2, a) [19]. La excitación del SPR (Figuras 3.2, b) tiene dos consecuencias: la absorción selectiva y la dispersión de la radiación electromagnética resonante, así genera grandes campos electromagnéticos en la superficie.

El ejemplo teórico más simple para modelar el efecto de excitación del SPR, junto con la amplificación de la señal Raman, consiste en esferas aisladas, con una descripción cuasiestática del campo electromagnético incidente [20,21]. El modelo teórico propone que la amplificación del campo electromagnético de la nanopartícula debido a SPR está dado por la siguiente ecuación

$$E^2 \propto E_0^2 \left| \frac{\epsilon_m - \epsilon_0}{\epsilon_m - 2\epsilon_0} \right|^2$$

E es la magnitud del campo eléctrico en la superficie de la esfera.

E_0 es la magnitud de campo incidente

ϵ_m es la constante dieléctrica, dependiente de la longitud de onda del metal que compone la esfera

ϵ_0 es la constante dieléctrica del medio ambiente local alrededor de la esfera.

Aunque es difícil determinar la amplificación de los campos electromagnéticos en la superficie nanoestructurada, cálculos teóricos para nanopartículas bien caracterizadas sugieren que estos campos se degradan de forma exponencial con una longitud característica de decaimiento de ~ 2 nm. Como se dijo anteriormente, el efecto de amplificación se debe principalmente al SPR, esto se puede entender también como la posición de la frecuencia de oscilación plasmonica, la cual está siendo excitada, y esta determinada por la constante dieléctrica del metal, por la forma y el tamaño de las nanopartículas.

3.3 Descripción teórica del SERS

La formulación más conocida del origen del efecto SERS [22] se encuentra representada en la figura 3.3

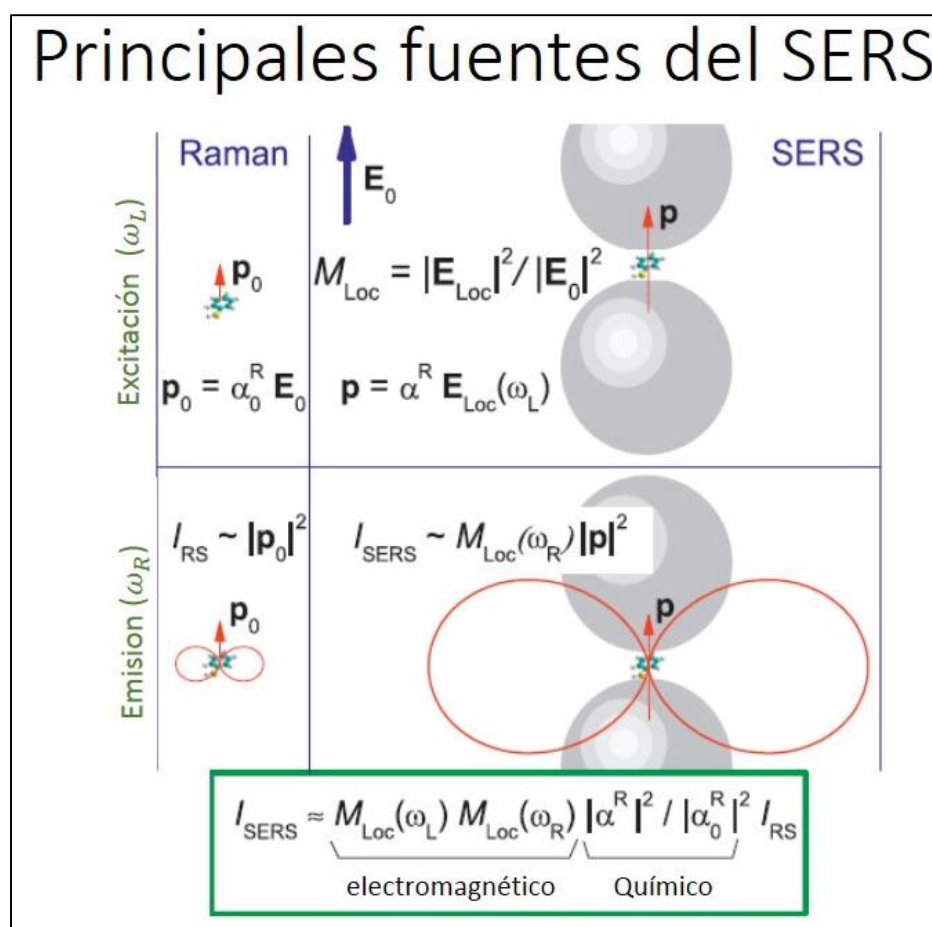


Figura 3.3

La columna de la izquierda (parte superior) muestra el proceso de dispersión Raman, donde un dipolo P_0 es inducido por un campo eléctrico externo E_0 , produciendo un momento dipolar y la intensidad Raman es proporcional a P_0^2 (parte inferior). La columna de la derecha muestra el aumento en la excitación del material, logrando un dipolo el cual es

ocasionado por un fuerte campo eléctrico local E_{LOC} (medido como M_{LOC}), también cambia la polarizabilidad α^{R} conteniendo todos los efectos químicos posibles. La emisión dipolar (en Rojo) posee una frecuencia ω_{R} la cual es también aumentada, debido a la interacción del láser y el material (SRP), medida por $M_{\text{LOC}}(\omega_{\text{R}})$. Ahora incluimos todos los efectos para calcular la intensidad SERS, este es el producto del mejoramiento “electromagnético” y el efecto “Químico”. Donde ω_{L} es la frecuencia del láser.

3.4 Sustratos para SERS

Los soportes o sustratos para la SERS es una denominación general para cualquier estructura que produzca resonancia del plasmón, y con ello logre amplificar la señal Raman. A continuación se muestra de una manera general las diferentes formas de soportes que existen para generar SERS

- Electrodo Metálicos
- Partículas Metálicas (coloides)
- Estructuras planas metálicas

Los electrodos han jugado un papel importante en el desarrollo histórico de SERS, incluyendo su descubrimiento. Es justo decir que la SERS comenzó como una disciplina en electroquímica. Sin embargo, su importancia ha ido disminuyendo sustancialmente, principalmente debido a su baja amplificación, en comparación con los otros soportes. A continuación se presenta bibliografía especializada del tema [23,24].

El siguiente método, partículas metálicas en solución o también llamados coloides metálicos, ocupan un lugar incuestionable en el campo del SERS. Una de las aplicaciones más importantes es el rastreo de moléculas en el agua, esto se logra colocando coloides metálicos (comúnmente Ag o Au) en el líquido y así aumentar considerablemente el SERS. Tales coloides pueden secarse y formar una estructura plana metálica. Las estructuras planas metálicas o películas con islas metálicas, han contribuido durante mucho tiempo a la generación de una nueva gama de estructuras planas ordenadas. Una de las formas de obtener estructuras plana ordenada es a través del PLD [25,26], estas son las estructuras estudiadas en esta tesis. También preparamos nanopartículas por PLD en líquidos, pero estos resultados no se presentan en esta tesis.

Los aspectos importantes de la preparación de un sustrato para SERS son: la selección del metal y la técnica de fabricación del sustrato. Debido a que la intensidad en SERS depende de la excitación del SPR, es importante controlar todos los factores que contribuyen a la generación del mismo, logrando maximizar la intensidad de la señal y asegurar la reproducibilidad. Los factores como el tamaño, forma, y el espaciamiento entre partículas del material, son contralados en el momento de fabricación del sustrato. Existen varias técnicas para fabricar sustratos para SERS, la diferencia básica entre técnicas para obtener el sustrato son las características que desee uno en las propiedades como tamaño, rugosidad

y distancia entre nanopartículas que conformaran el sustrato. Existen varios métodos físicos como ablación, evaporación térmica, sputtering o métodos de fabricación químicos, como coloides, Sol-Gel, etc. Por sus características dieléctricas los materiales más comunes para hacer SERS son el oro, plata y el cobre.

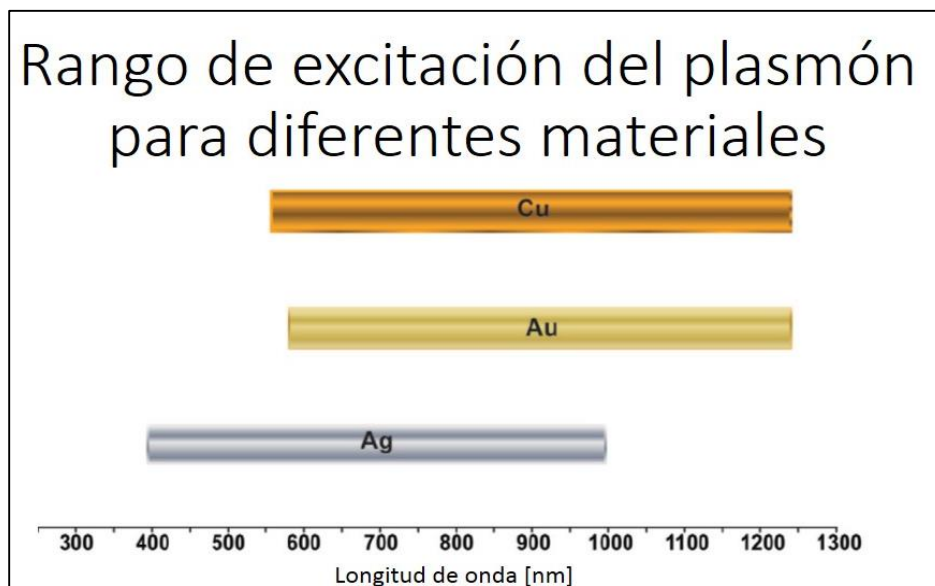


Figura 3.4

En la figura 3.4 se muestra el rango de longitudes de onda de excitación (nm) que debemos usar para observar este efecto en distintos materiales nanoestructurados.

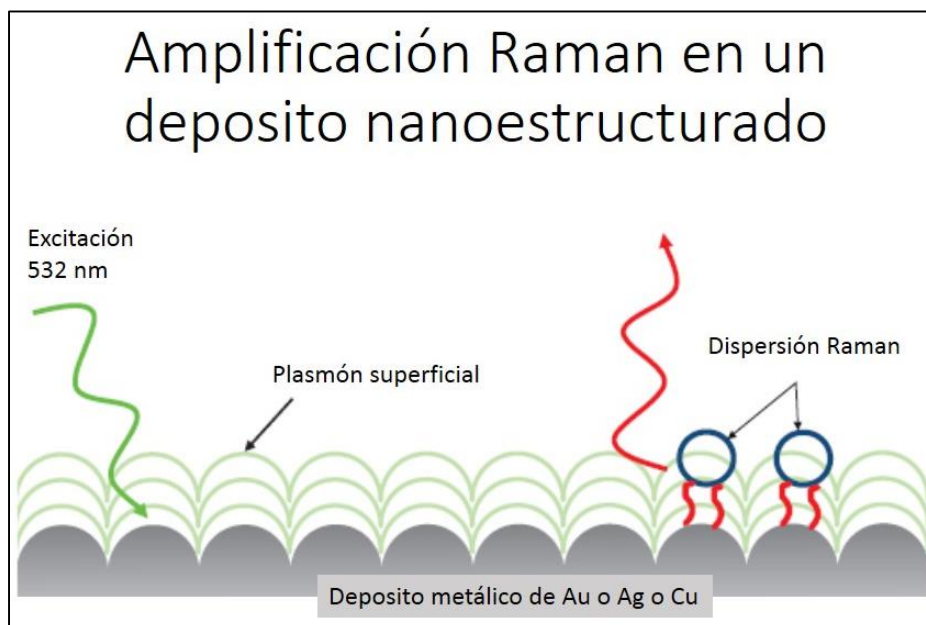


Figura 3.5

En la figura 3.5 se muestra como se forma el plasmón de superficie en un sustrato incidiendo con la luz láser (532nm), el cual genera amplificación del campo electromagnético local (ondas verde claro), y logra generar la amplificación de la señal Raman (Curva roja superior.)

3.5 Factor de amplificación

Una cantidad importante en el SERS, es el factor de amplificación de la señal Raman, que es la relación de señal del SERS con la señal que se obtendría para la misma molécula en la ausencia del sustrato para SERS, siendo todas las demás condiciones idénticas. Por tanto, el primer requisito previo a cualquier estimación del SERS EF es caracterizar la señal Raman en condiciones de no SERS.

Usaremos la definición de factor de amplificación analítica [27]:

$$AEF = \frac{I_{SERS} / c_{SERS}}{I_{RS} / c_{RS}},$$

I_{RS} : Intensidad Raman de la molécula de prueba sin sustrato SERS

I_{SERS} : Intensidad Raman de la molécula de prueba con sustrato SERS

c_{RS} : Concentración de la molécula de prueba sin SERS.

c_{SERS} : Concentración de la molécula de prueba en SERS (regularmente es menor que c_{RS} , la intención de ello es saber hasta que concentración es sensible el sustrato.)

Esta ecuación es ideal para caracterizar el rendimiento de la SERS en experimentos de aplicaciones analíticas, en particular para SERS en soluciones coloidales. Sin embargo, la principal desventaja es que la definición AEF, utiliza la concentración en volumen del analito (c_{SERS}) la cual no reconoce la adsorbancia, dicho de otra manera, no reconoce el efecto debido a la amplificación Raman ocasionado a la quimisorción.

Para tomar en cuenta el número de moléculas adsorbidas, se recurre a la siguiente ecuación llamada Factor de Amplificación SERS en Sustratos [27]:

$$SSEF = \frac{I_{SERS} / N_{Surf}}{I_{RS} / N_{Vol}}$$

$N_{vol}=C_{RS}V$ es el numero promedio de moléculas que se dispersan en el volumen V de la medición Raman (no SERS).

$N_{surf} = C_{SERS}V$ es el número promedio de moléculas adsorbidas en el mismo volumen de dispersión V .

Existen varias técnicas de fabricación para sustratos para SERS como se mencionó anteriormente, a continuación se presentan otras técnicas, con sus factores de amplificación de la señal Raman

Tabla 3.1

Técnica	Amplificación aprox. de la señal Raman	Comentarios
Ciclo Oxidación - Reducción	10^6	Esta fue la técnica en la cual se vio por primera vez la SERS.
Depósitos metálicos	10^4 - 10^6	De fácil fabricación, La respuesta SPR se genera en función del grueso y rugosidad del depósito.
Superficies confinadas Nanoestructuradas	10^8	Litografía por haz de electrones, litografía Suave e inmovilización coloidal.

3.5.1 Punto Caliente “HOT SPOT”

Existen lugares en los cuales la señal Raman se encuentra maximizada [28], esto pasa cuando dos nanopartículas se encuentran entre 2-3 nm de distancia, si la molécula de prueba se ubica exactamente entre ellas, la intensidad de la señal SERS puede llegar a aumentar su intensidad en factor de 10^{11} , suficiente para la detección de una única molécula. Estas regiones donde se localiza la señal de SERS más intensa de les llama Puntos calientes, *Hot Spots*.

Factor de amplificación en puntos calientes

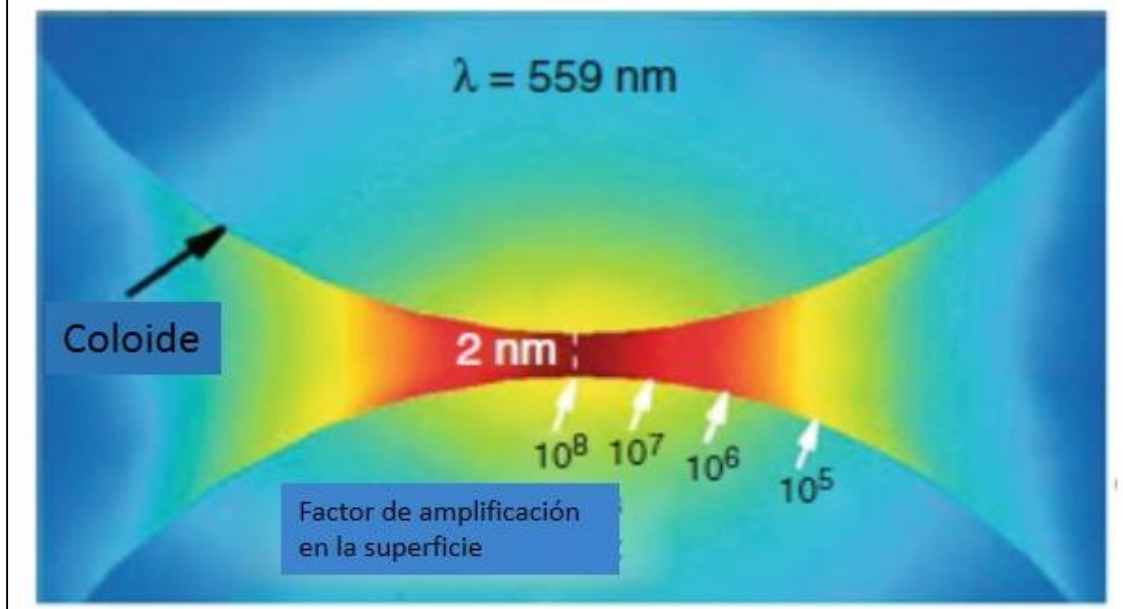


Figura 3.6

En la (figura 3.6) se muestra una simulación computacional, los colores muestran los factores de amplificación de la señal Raman y la longitud de onda asociada para estimular del SPR para dos partículas en solución coloidal.

3.6 Molécula de prueba

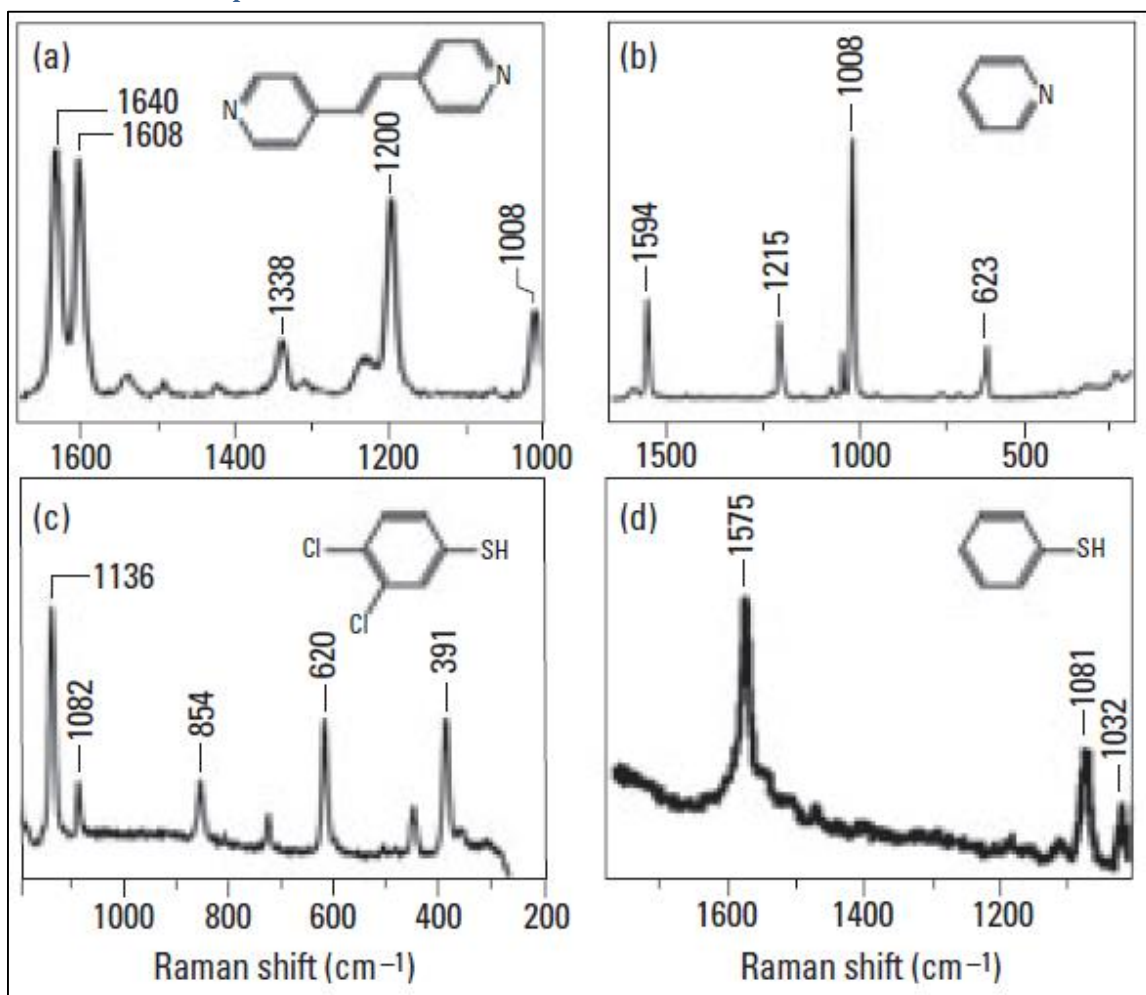


Figura 3.7

- (a) *trans*-1,2-bis-(4-piridil) etileno sobre una película con islas metálicas.
- (b) Piridina encima de una película metálica sobre nanoesferas,
- (c) 3,4- Diclorobenzenethiol sobre una matriz triangular de nanopartículas
- (d) Benzenotiol en nanopartículas cilíndricas fabricadas con haz de electrones.

Existe una amplia gama de moléculas (figura 3.7) en las cuales se tiene la posibilidad de generar la señal Raman con la intención de poder medir el factor de amplificación Raman debido a la superficie. El único requisito es que la molécula debe estar dentro de los campos electromagnéticos aumentados, tras la excitación del SPR. Cuando se realizan las mediciones SERS, regularmente la molécula de prueba se encuentra diluida en un solvente, ya que es de interés hasta que cantidad de concentración mínima podemos detectar la sustancia de estudio. Esto se vuelve un problema al hacer la medición, pues necesitamos eliminar el solvente para mediciones Raman. Existe investigación SERS en la cual se le da tratamiento a la muestra para eliminar el solvente, tratando de dejar intacta la molécula de

prueba. También es importante considerar las características espectroscópicas de la molécula de prueba, porque las bandas de adsorción electrónicas con frecuencias cercanas a las de la excitación láser influirán en un experimento SERS.

3.7 Instrumentos de medición para SERS

Láser de estado sólido, de gas y de colorante son fuentes de excitación adecuadas para experimentos SERS. Láseres UV tienen una aplicabilidad limitada en SERS porque las propiedades dieléctricas de metales restringen la excitación del SPR. Láseres sintonizables proporcionan flexibilidad ya que es posible que coincida con la frecuencia de excitación del SPR en el sustrato con la longitud de excitación. La óptica de excitación y de recolección son las mismas que las utilizadas para los experimentos normales de dispersión Raman.

3.8 Ventajas y desventajas del SERS

La técnica SERS tiene muchas ventajas, debido a que es una técnica de espectroscopía vibracional, un espectro SERS ofrece mucha más información sobre la estructura molecular, y el medio ambiente local en fases condensadas que una técnica espectroscópica electrónica, como la fluorescencia. Las reglas de selección Raman son complementarias a las reglas de selección de absorción de IR; por lo tanto, la información obtenida a partir de los espectros de Raman es única. Además, los cambios (de menor importancia) en la orientación de la molécula de prueba se pueden discernir, porque las variaciones leves producen cambios mensurables en las ubicaciones de los picos espectrales SERS. Con la instrumentación apropiada, podemos medir bajas frecuencias de los modos vibracionales, más allá del alcance de espectroscopia de absorción IR. Una característica importante es que solo cuando la molécula de prueba está a 4 nm de distancia de la superficie, se logra el efecto de amplificación, esta cualidad hace que la técnica SERS sea una herramienta ideal para estudio de superficies, compuestos con poca concentración o interacciones biomoleculares. La flexibilidad de la disposición óptica promueve la aplicación de SERS en diversas configuraciones experimentales, como en cámaras UHV y en flujo líquido celular in vivo, herramienta muy utilizada en estudios biológicos, los cuales están tomando cada vez más importancia, pues se logra, entre otras cosas, realizar análisis estructurales de moléculas en entornos acuosos.

Existen problemas no resueltos que hacen que la técnica se vuelva complicada. El primero consiste en elegir el material del sustrato y el otro es el proceso de fabricación del mismo. El material para el sustrato, depende del comportamiento del SPR y este es un campo aún en estudio. Los materiales más utilizados son el oro, plata y el cobre, pero trabajos teóricos han demostrado que el fenómeno del SERS se presenta en sustratos hechos con materiales como aluminio, cesio, galio, indio, litio, platino, potasio, rodio, rubidio, y sodio [29]; sin embargo, otros materiales no son utilizables a menos que se apliquen recubrimientos delgados para volverlos materiales SERS-activos [30].

Para poder correlacionar el SERS teórico y el experimental, es necesario medir características del sustrato como su rugosidad, el tamaño de las nanopartículas que lo conforman, la distancia entre ellas, todo esto a escala nanométrica, para ello se debe usar equipo científico especializado, como: microscopía de fuerza atómica, microscopía electrónica de barrido o microscopía electrónica de transmisión. Para medir el plasmón de superficie (SPR) se necesita espectroscopia UV-Vis. Por otra parte, muchas superficies rugosas tienen una estabilidad y reproducibilidad limitada. Por ejemplo, con el tiempo, los coloides tienden a degradarse, cambiando la adsorbancia de la molécula y la superficie. Aunque el SERS es muy eficaz como ciencia de superficie, tiene aplicabilidad limitada cuando la molécula de interés no muestra un efecto de adsorbancia directamente sobre el sustrato.

Capítulo 4: Obtención de depósitos metálicos con nanopartículas de (Au, Ag o Cu) fabricadas por láser pulsado (Arreglo experimental)

4.1 Pregunta central

¿Cuál es la relación entre la morfología de las partículas fabricadas con depósito por láser pulsado y la amplificación de la señal Raman del azul de metileno exaltada por la superficie?

En este capítulo se presenta la descripción del experimento para realizar depósitos estructurados de oro, plata y cobre por medio de ablación láser. Tal y como se explicó en el capítulo 1, la producción de partículas por medio de PLD es relativamente fácil de implementar, recordemos que este proceso es progresivo, debemos empezar con pocos pulsos láser, para generar partículas pequeñas y a medida que se aumente el número de pulsos aumenta el tamaño de las partículas formando islas, hasta formar una película delgada continua.

4.2 Características de los equipos utilizados

Las características de los equipos y materiales utilizados para el arreglo experimental PLD son las siguientes:

- **Láser pulsado:** Quanta-Ray INDI-40 Nd:YAG, Marca Spectra Physics

Repetición (Hz)	10	20
	Energía (mJ)	
1064 nm	450	420
532 nm	200	160
355 nm	100	100
266 nm	55	40

Longitud de onda utilizada: 355 nm.

Frecuencia de repetición utilizada: 10 Hz

Máxima energía: 130mJ

Duración del pulso: 5-8 ns

Divergencia: 0.5 mrad

Diámetro del haz: <10 mm

Beam Pointing: $\pm 100 \mu\text{rad}$

Fluctuación de tiempo: $\pm 0.5 \%$

Estabilidad de energía: $\pm 2 \%$ de la energía total.

Derivada de energía: $\pm 3 \%$

- Cámara de vacío: Marca Intercovamex, alcanzando una presión de 2.5×10^{-5} torr
Consta de dos bombas: Mecánica y turbomolecular.
En el momento de hacer el PLD no se encuentra ningún gas dentro de la cámara.
- Lente para focalización: 1 metro de distancia focal para el UV
- Substrato: Porta objetos de microscopio marca Magnacol Ltd. Medidas (26x76x1) mm
- Blancos: (Diámetro: 2.5 cm y altura: 0.5 cm) Oro, plata y cobre con 99 % de pureza marca Lesker.



Figura 4.1

Fotografía donde se muestra todo el equipo ensamblado para realizar PLD.

- **Espectrómetro T64000** marca HORIBA SCIENTIFIC (figura 4.2)

Especificaciones T64000	
Distancia Focal	640mm
Apertura **	f/7.5
Dispersión** Sumando triple	0.23 nm/mm
Dispersión** Simple	0.7 nm/mm
Rejillas	76x76 mm ²
Mecanismo de accionamiento	Barra sinusoidal
Tamaño de pasos*	0.00066 nm
Rango mecánico	0 a 1000 nm (y por encima)
Apertura (Slits)	0 a 2 mm amplio; 0.5,1.,2.5,5,15 mm alto
Intermedio sustractivo	0 a 50 mm amplio; 0 a 15 mm alto
Entrada del espectrógrafo	0 a 25 mm amplio; 0 a 15 mm alto
Puerto del espectrógrafo	25 – 30 mm apertura limpia
*usando una rejilla 1800gr.mm ** Depende de la longitud de onda	

El láser utilizado por el espectrómetro Raman es de estado sólido marca Laser Quantum, a una longitud de onda 532 nm, con una potencia (0-400) mW



Figura 4.2

4.3 Descripción detallada del experimento

Para generar partículas por medio de PLD depositadas en vidrio, se deben considerar las siguientes variables experimentales: presión dentro de la cámara de vacío, distancia blanco-substrato, fluencia láser, cociente de energía del láser y Spot (área del punto de impacto generado en el blanco), número de pulsos láser.

Con el fin de verificar que la fluencia sea la adecuada, realizamos una prueba rápida solo con el blanco dentro de la cámara. Esta consiste en hacer vacío de 2.5×10^{-2} Torr, usando el láser ($\lambda=355\text{nm}$) y con la energía, que determinamos, para cada blanco (Ag: 10 mJ, Au: 20 mJ o Cu: 25 mJ) durante 10 segundos, posteriormente se ventea la cámara y se mide el spot. Un dato importante acerca de la focalización del haz láser, es que el foco debe estar pasando el blanco, pues en caso contrario, la energía del láser se pierde considerablemente en el foco, y cuando llega al blanco no causa la misma ablación que en caso anterior.



Figura 4.3

Blanco de plata, irradiado $\lambda = 355\text{nm}$, energía: 10mJ, spot: 1mm de diámetro, presión 2.5×10^{-5} Torr (figura 4.3)

Para iniciar el PLD, previamente se limpia el blanco de oro, plata o cobre y el sustrato (porta objeto de vidrio) con una gasa y acetona, posteriormente el sustrato se coloca en un baño ultrasónico para mayor limpieza durante 5 min. Colocamos el blanco y el sustrato en el interior de la cámara de vacío, el sustrato en el dispositivo “Mascara-sustrato”, teniendo todo lo anterior, procedemos a iniciar el vacío hasta llegar a una presión de 2.5×10^{-5} Torr, este proceso lleva un tiempo promedio de 50 minutos.

Ajustamos la energía del láser, 20 mJ para el oro, 10 mJ para la plata y 25 mJ para el cobre, determinamos el tiempo en función del número de pulsos del láser (frecuencia de repetición). Durante el tiempo de ablación checamos a simple vista que el blanco de plata, oro o cobre lo estemos moviendo, observamos que el plasma sea uniforme, posea un color

intenso, y la dirección del mismo sea perpendicular a la superficie del blanco. Terminado el primer depósito, procedemos a mover el sustrato de manera mecánica desde afuera de la cámara a través del dispositivo “Mascara-Sustrato”, iniciamos de nuevo el proceso de ablación con otro tiempo, así hasta conseguir el número de depósitos metálicos que uno desee o entren en el sustrato. Terminado el número de depósitos metálicos, se apaga el láser, se aísla la cámara de vacío, venteamos con aire y retiramos la muestra que contiene los depósitos.

Colocamos 5 μl de azul de metileno con una concentración de $(1 \times 10^{-5} \text{ Mol})$ al centro de cada depósito, teniendo un secado a temperatura y presión ambiente. Situamos la muestra en el espectrómetro Raman, elegimos el centro de la gota seca para realizar las mediciones. El espectrómetro Raman usa un láser con una longitud de onda de 532 nm, la intensidad del haz láser; los parámetros del espectrómetro se presentaran mas adelante.

4.3.1 Dispositivo experimental “Mascara-Sustrato”

Una contribución a la formación de partículas por PLD es la construcción de un dispositivo “Mascara-Sustrato” para obtener en un mismo sustrato varios depósitos metálicos.

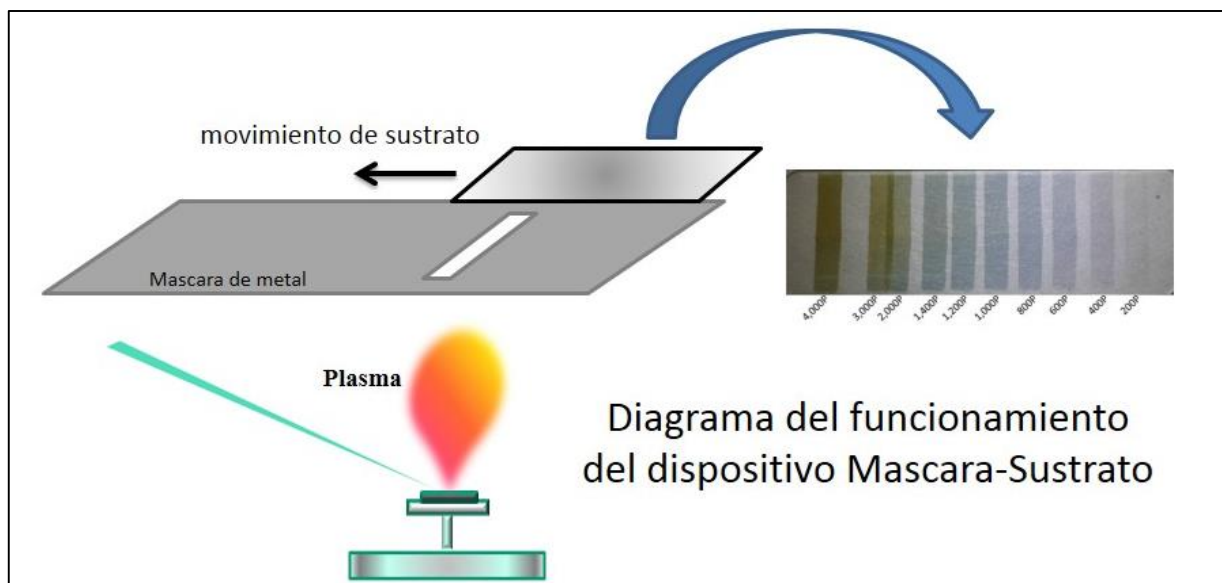


Figura 4.4

Esto se logra empleando una máscara de metal (aluminio) el cual contiene una ranura rectangular (25x10) mm que cubre el sustrato, realizamos un depósito, deslizamos el sustrato de forma mecánica unos pocos centímetros y realizamos otro depósito, así sucesivamente hasta obtener 10 depósitos en el mismo sustrato (figura 4.4).

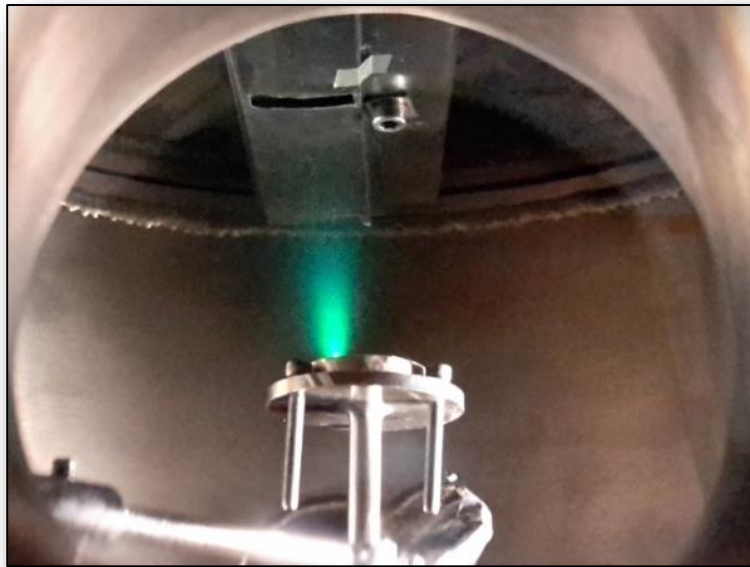


Figura 4.5

Imagen del dispositivo colocado dentro de la cámara de vacío (figura 4.5). Se está ablacionando plata con $\lambda=355\text{nm}$, energía 10mj, spot: 1mm de diámetro, presión 2.5×10^{-5} Torr, distancia blanco sustrato: 6cm.

4.4 Estudio Raman de la molécula de prueba (azul de metileno)

Se coloca una gota de azul de metileno en cada depósito y una gota de referencia en el sustrato (figura 4.6), se espera al secado de la gota a temperatura y presión ambiental, un tiempo aproximado de 40 min, otra forma de secar es aplicando calor a 50° Celsius a la muestra, por medio de una plancha calefactora, este proceso dura 10 min. aproximadamente.

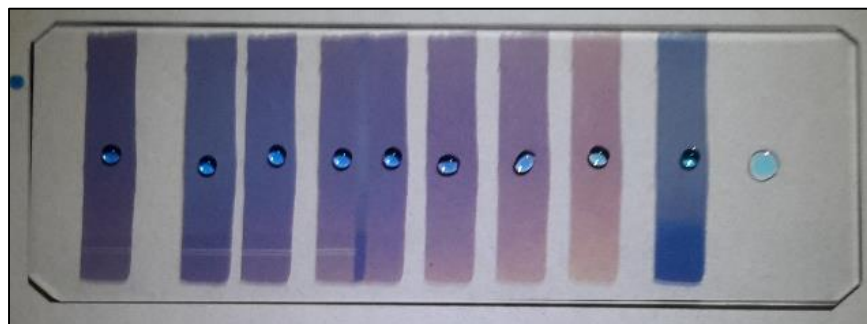


Figura 4.6 (deposito metálicos con nanopartículas de plata)

En la literatura científica para SERS, es común encontrar que se usa como molécula de prueba Rodamina 6G, la razón principal por la cual no utilizamos esta molécula es porque es cancerígena, otros motivo para usar azul de metileno es su bajo costo y que no causa daño a la salud.

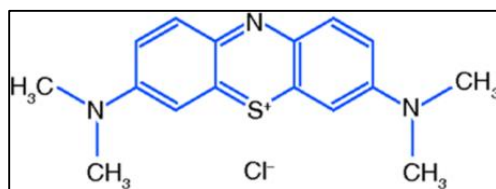


Figura 4.7

El azul de metileno, cuyo nombre científico es cloruro de metiltionina (figura 4.7), es un colorante orgánico. Es un compuesto químico heterocíclico aromático con formula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Colocamos la gota en el depósito, esperamos a que se vapore el disolvente, el residuo de la gota toma una forma circular, procedemos a realizar la medición en el centro de la gota.



Figura 4.8

La razón por la cual tomamos la medición Raman en ese lugar es porque la gota al secarse, se concentra más material en las orillas y en el centro queda una delgada capa de azul de metileno, como se muestra en la figura 4.8 (nota: las dimensiones no están a escala).

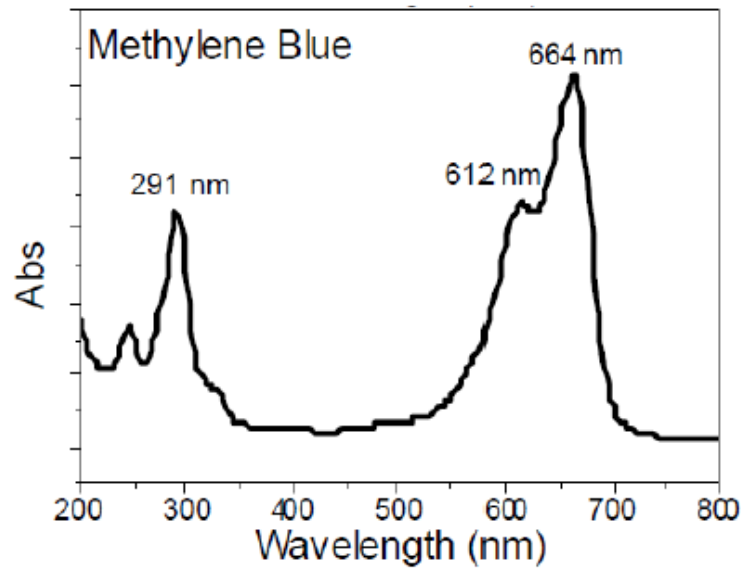


Figura 4.9

Los picos principales de absorción del azul de metileno en solución son 291, 612, 664 nm respectivamente, (figura 4.9) esto significa que todos los picos están alejados de la longitud de onda de excitación (532nm), por lo que el efecto Raman resonante es muy débil [31].

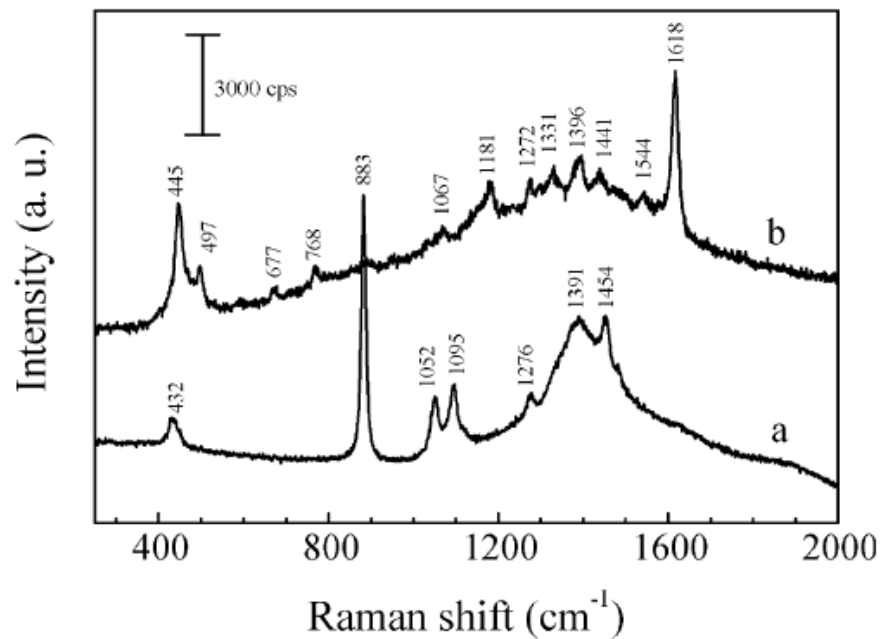


Figura 4.10

Espectro Raman normal del azul de metileno (figura 4.10) en (a) en solución de ethanol, (b) en polvo sólido [32]. Como se muestra en la Fig. 4a, notamos que las bandas características de Raman de azul de metileno son demasiado débiles para ser observadas pues su concentración es muy baja.

Tabla 4.1.

Principales Bandas asignadas para el espectro del azul de metileno	
1618 (s)	ν (C-C) anillo
1597 (w)	ν (C-C) anillo
1513 (w)	ν antisimetrico (C-C)
1442 (m)	ν antisimetrico (C-N)
1396 (m)	α (C-H)
1301 (m)	
1184 (m)	ν (C-N)
1121 (m)	γ (C-H)
1030 (m)	β (CH)
670 (w)	γ (C-H)
612 (m)	δ (C-S-C)
502 (m)	δ (C-N-C)
449 (m)	δ (C-N-C)
246 (m)	ν (Ag-N)

Abreviaturas en la tabla 4.1: S, fuerte (Strong); m, medio (medium); w, débil (weak); estiramiento: α , deformación del anillo en el plano; β , flexión en el plano; γ , flexión fuera del plano; δ , deformación esquelética.

4.5 Técnicas de caracterización para depósitos metálicos

4.5.1 Microscopia Electrónica: SEM , TEM

Los microscopios ópticos tienen una resolución espacial limitada, usualmente del orden de cientos de nm en el mejor de los casos debido al límite de difracción de la luz. Para muchas aplicaciones, especialmente en el estudio de los nanomateriales, se necesita una resolución más alta, unos pocos nm o menos. La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) es una técnica poderosa y popular para visualizar las superficies de casi cualquier material con una resolución de hasta 1 nm.

La resolución de la imagen ofrecida por el SEM no sólo depende de la propiedad de la sonda electrónica, sino también de la interacción de la sonda electrónica con la muestra [33]. La interacción de un haz de electrones incidente con la muestra produce electrones secundarios, con energías típicamente menores de 50 eV, cuya eficiencia de emisión depende sensitivamente de la geometría de la superficie, las características químicas de la superficie y la composición química a granel. SEM puede proporcionar información sobre la topografía de la superficie, morfología y composición química. La alta resolución proporcionada por SEM hace que sea conveniente para analizar nanomateriales y entender sus propiedades o aplicaciones en diferentes campos científicos.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es una herramienta de caracterización química y estructural de alta resolución espacial. Un TEM moderno tiene la capacidad de imagen directa de átomos en especímenes cristalinos con resoluciones cercanas a 0,1 nm. Un haz de electrones también puede enfocarse a un diámetro menor de $\sim 0,3$ nm, permitiendo el análisis químico cuantitativo de un nanocristal único.

Este tipo de análisis es muy importante para caracterizar materiales a una escala de cientos de nanómetros. TEM se puede utilizar para caracterizar nanomateriales para obtener información sobre el tamaño de las partículas, la forma, la cristalinidad y la interacción entre partículas.

Una diferencia principal entre SEM y TEM es que TEM detecta "electrones transmitidos" y SEM detecta "retrodispersados" y/o electrones secundarios. Aunque ambas técnicas pueden proporcionar información topológica, morfológica y de composición sobre la muestra, TEM puede proporcionar también información cristalográfica. Además, TEM permite detectar patrones de difracción que también contienen información cristalográfica fundamental sobre la muestra.

1.5.2 Espectroscopia UV-Vis

El principio físico básico de la espectroscopia de absorción electrónica está basado en la medición de absorción de la luz debida a transiciones electrónicas de la muestra. Dado que la longitud de onda de la luz requerida para las transiciones electrónicas está típicamente en la región UV y visible del espectro electromagnético, la espectroscopia de absorción electrónica se denomina a menudo espectroscopia UV-Visible o UV-Vis.

Basada en la ley de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l c = \alpha c$$

A: absorbancia

I_0 : intensidad de luz incidente

I: intensidad de luz transmitida

c: Concentración de la solución

l: longitud de la trayectoria en la muestra

α : coeficiente de absorción

ϵ : absorción molar

El espectro es a menudo característico de una muestra dada y refleja las propiedades electrónicas fundamentales de la muestra.

Para muestras de sólidos, la concentración c, no tiene significado y se puede derivar una expresión similar en términos del espesor de la muestra. En nuestro caso de estudio tenemos nanopartículas sólidas típicamente con unas pocas decenas de nanómetros de diámetro. Sus características espectrales suelen parecerse a las de moléculas grandes en un ambiente de materia condensada, por ejemplo sólido o líquido.

Capítulo 5: Resultados y discusión general

A continuación se muestran los datos obtenidos para las muestras con nanopartículas de plata, dividiéndolos en las siguientes partes:

- Conjunto de espectros Raman del azul de metileno sobre depósitos de plata
- Análisis de la intensidad del pico (1627 cm^{-1}) del azul de metileno sobre depósitos de plata.
- Análisis del área generada por el espectro Raman del azul de metileno sobre depósitos de plata.
- Espectroscopia UV-Vis de los depósitos de plata
- Microscopía electrónica de transmisión aplicada a depósitos de plata

5.1.1 - Nanopartículas de plata

Tabla de resultados:

Muestra	Numero de depósitos	Max señal Raman (número de pulsos)	Fluencia [J/cm^2]
AgGrad04	9	10000	1.27
AgGrad06	10	13500	1.57
AgGrad07	8	12000	1.27

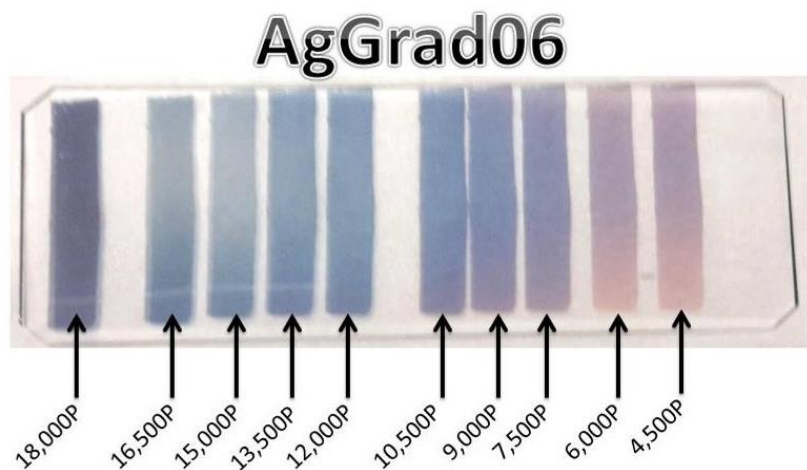


Figura 5.1

Los diferentes colores de cada depósito de plata (figura 5.1), se debe a la existencia de diferentes tamaños y la forma de las nanopartículas.

Las gráficas “Conjunto de espectros Raman del azul de metileno sobre sustratos de plata” muestran los espectros Raman tomados con el T64000 en diferentes depósitos de plata, usando como molécula de prueba el azul de metileno. Con el fin de hacer clara la amplificación Raman se muestran dos formas del conjunto de espectros Raman, por cada conjunto de depósitos, se muestra la energía del láser usado por el espectrómetro Raman para cada muestra, el objetivo del microscopio y el tiempo de adquisición del espectrómetro.

En todos los conjuntos de espectros Raman aparece la muestra “CeroP”, esta representa la medición del azul de metileno sobre vidrio.

Conjunto de espectros Raman del azul de metileno en depósitos de oro.

La muestra AgGrad04 contiene 9 depósitos (4000, 5000, 6000, 7000, 8000, 9000, 10000, 11000, 20000) pulsos, usando el láser del espectrómetro Raman a 5mW y un objetivo de 100x. Podemos observar una amplificación de la señal Raman a partir de 4000 pulsos, teniendo un máximo en 10000 pulsos (color rojo), posteriormente se reduce la intensidad señal Raman.

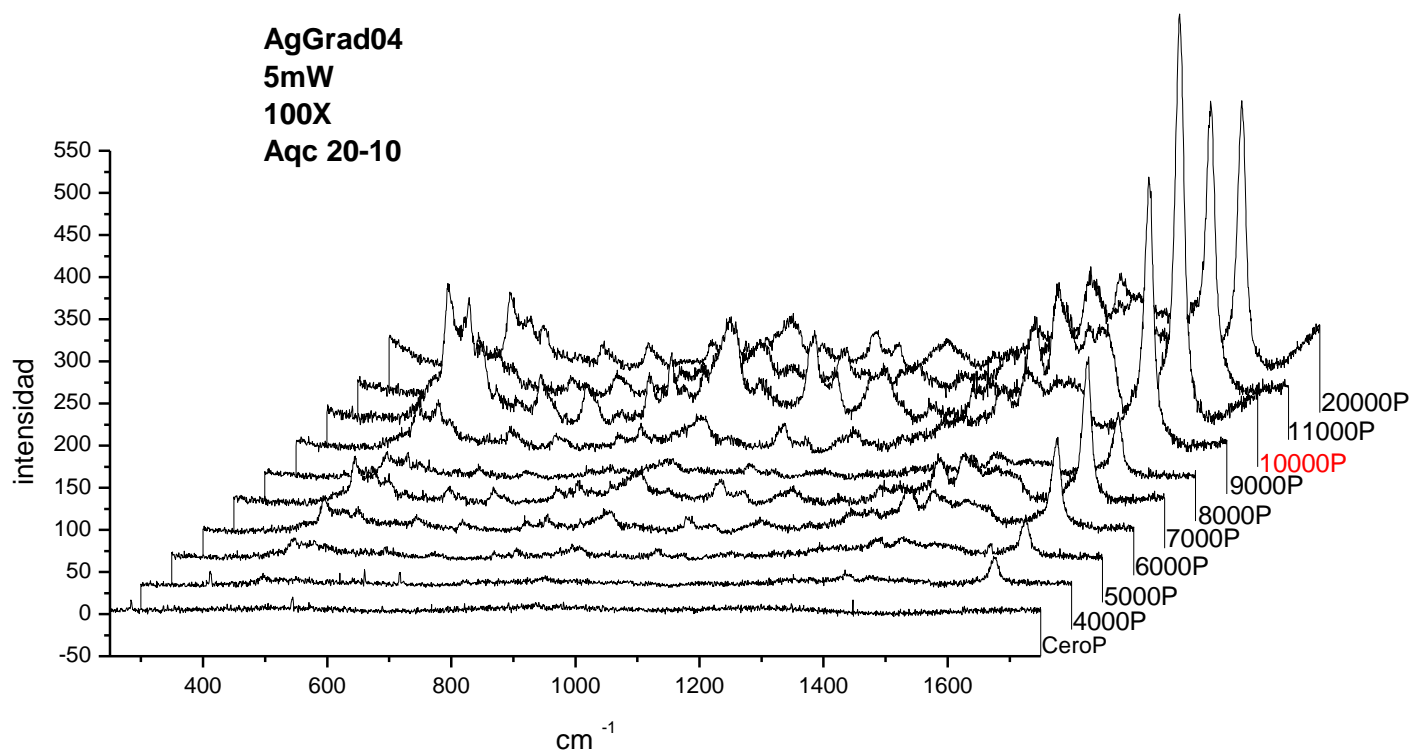


Figura 5.2

En este conjunto de espectros Raman (Figura 5.3) se aprecia el crecimiento de la señal y la pérdida al pasar por el depósito que origina mayor señal Raman o SERS

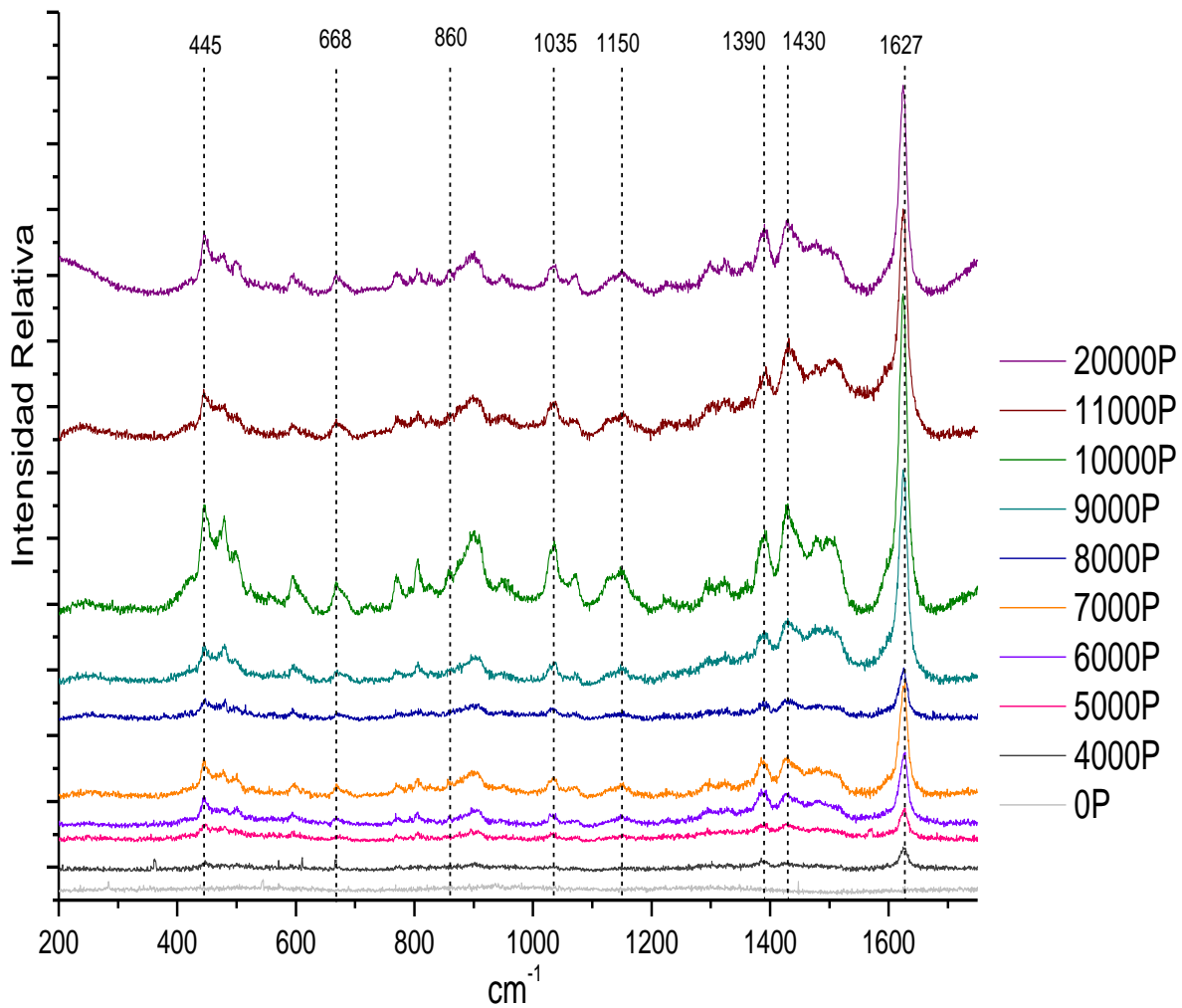


Figura 5.3

La muestra AgGrad06 contiene 10 depósitos (4500, 5000, 7500, 9000, 10500, 12000, 13500, 15000, 16500, 18000) pulsos, se utilizó una menor potencia de láser: 2mW, con el fin de reducir el posible daño en la molécula de prueba y un objetivo de 20X. Se presenta un aumento de la señal Raman a partir de 4500 pulsos y llegando a un máximo en 13,500 pulsos (color rojo), posteriormente se reduce la intensidad Raman considerablemente, perdiéndose la señal Raman en 18000 pulsos.

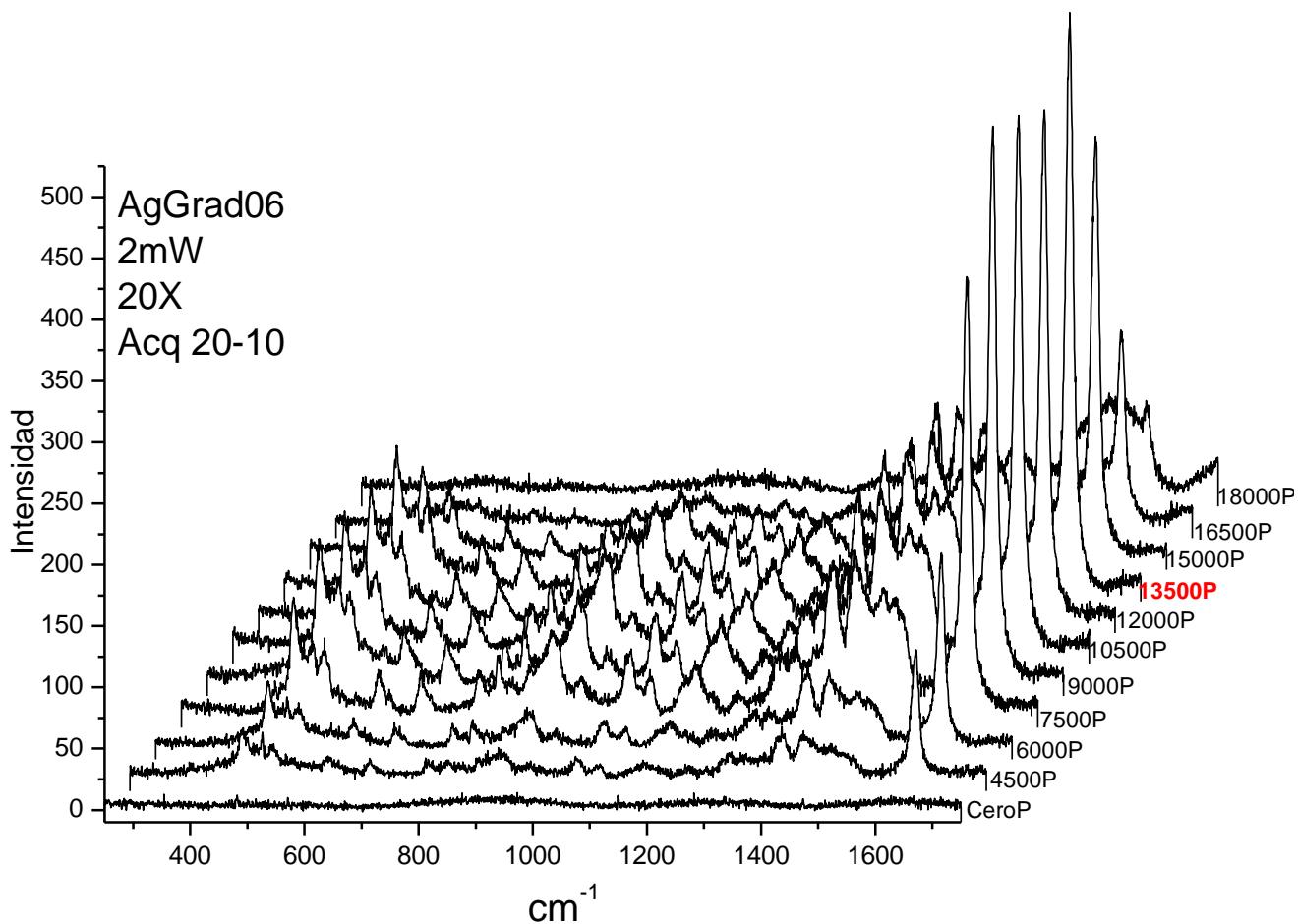


Figura 5.4

En este conjunto de espectros Raman (Figura 5.5) se aprecia el crecimiento de la señal y la pérdida al pasar por el depósito que origina mayor señal Raman o SERS

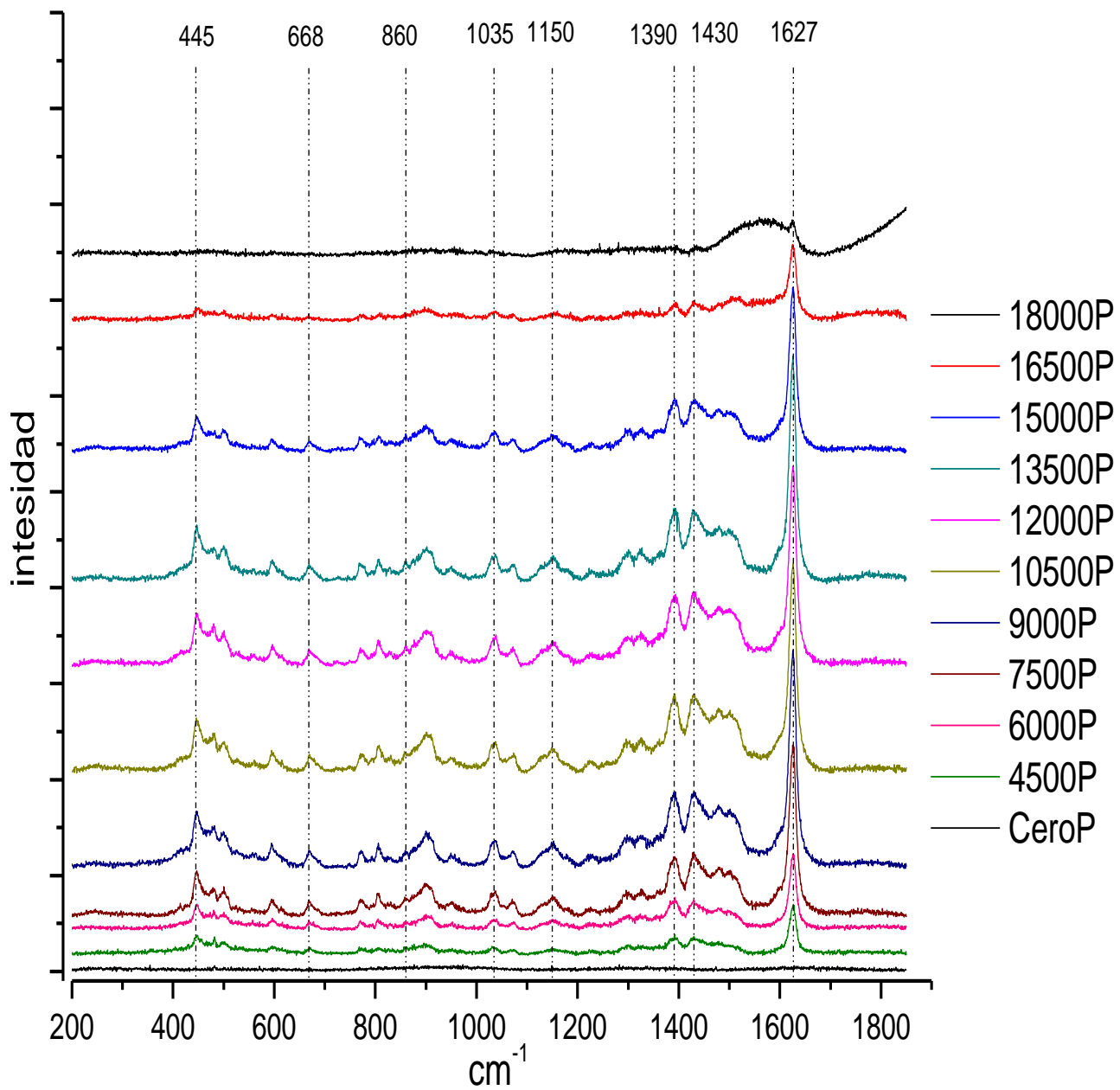


Figura 5.5

La muestra AgGrad07 contiene 8 depósitos (4500, 6000, 7500, 10500, 12000, 13500, 15000, 18000) pulsos, se utilizaron las mismas condiciones que la muestra anterior para la detección Raman, 2mW, 20x. Esta muestra presento una amplificación de la señal desde 4500 pulsos, teniendo como máximo en 12,000 pulsos (color rojo), y decreciendo la señal Raman en forma gradual.

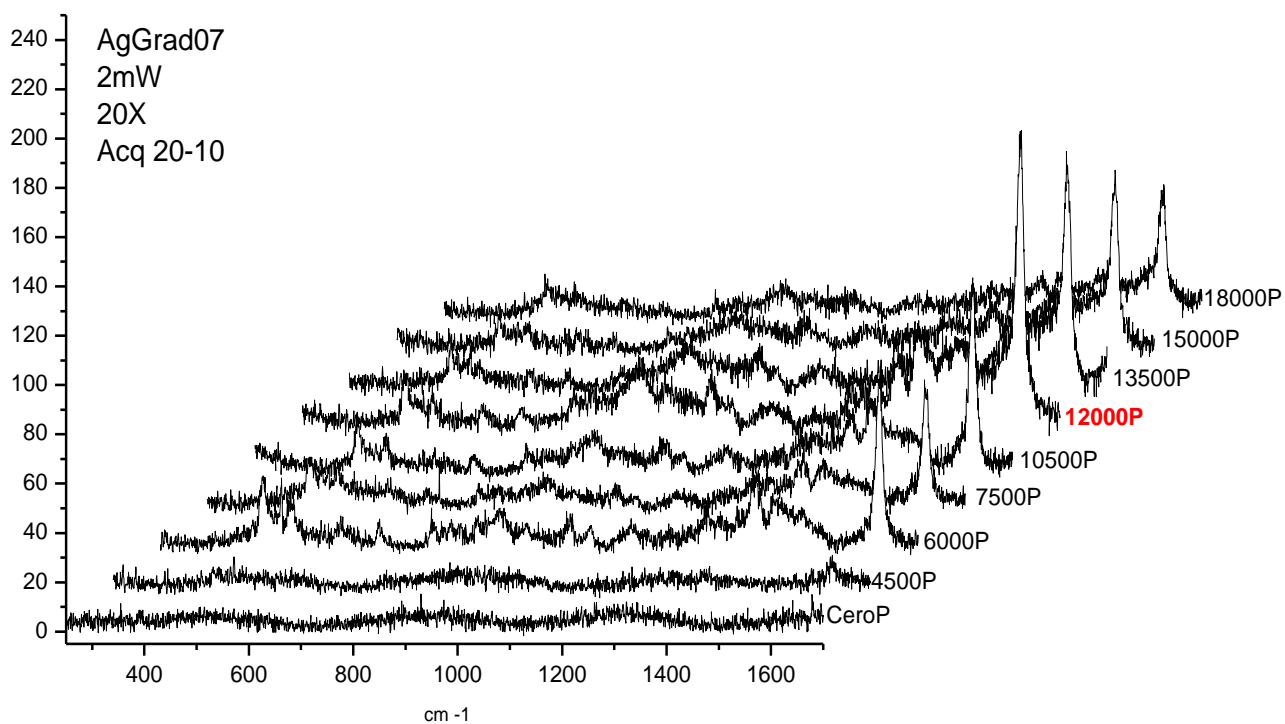


Figura 5.6

En este conjunto de espectros Raman (Figura 5.7) se aprecia el crecimiento de la señal y la pérdida al pasar por el depósito que origina mayor señal Raman, aunque presenta mucho ruido.

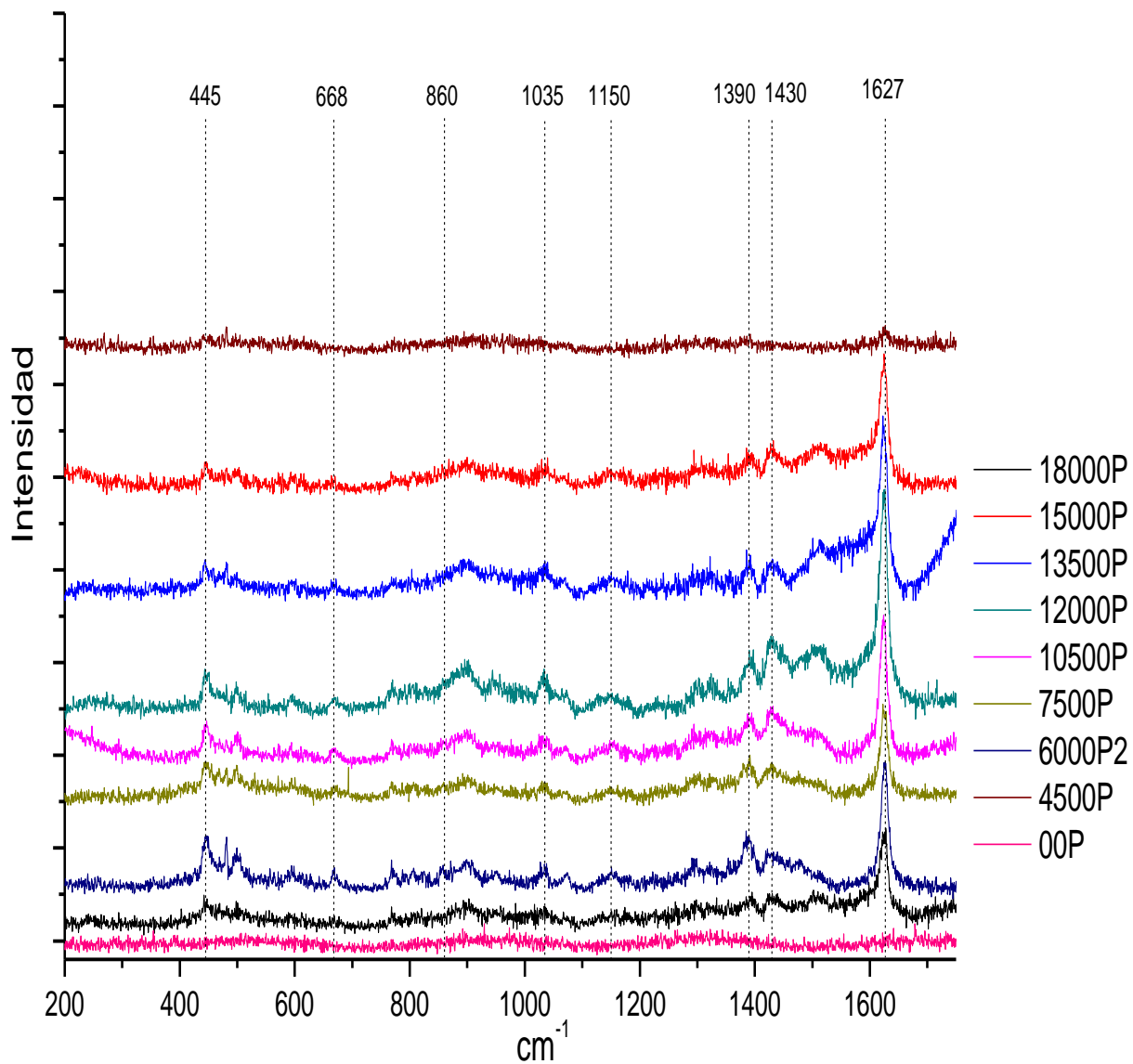


Figura 5.7

Observaciones importantes:

Se muestra que en los tres gráficos anteriores, el azul de metileno colocado en vidrio no presentó señal Raman. Entre cada depósito se tienen pasos de 1500 pulsos, esta es suficiente para notar el fenómeno SERS entre cada depósito de plata. El pico de la señal Raman en 1627 cm^{-1} es el primero en aparecer desde el primer sustrato y último en desaparecer en los sustratos con mayor pulsos. La señal Raman empieza a amplificarse desde 4000 pulsos, en las muestras AgGrad06 y AgGrad07 que poseen depósitos de 18000 pulsos, muestran una clara pérdida de señal Raman. Cuando comienza la amplificación de la señal Raman, lo cual se presenta de forma gradual, desde un promedio de cinco depósitos, hasta llegar a su máximo; sin embargo pasando el máximo la señal se pierde en tres depósitos.

Análisis de la intensidad del pico (1627 cm^{-1}) del azul de metileno sobre depósito de plata.

En los gráficos siguientes tomamos una frecuencia característica del espectro Raman del azul de metileno, en la cual observamos un claro aumento de la intensidad. Usamos la frecuencia: 1627 cm^{-1} y representamos la intensidad en el eje Y y los número de pulsos en el eje de las X.

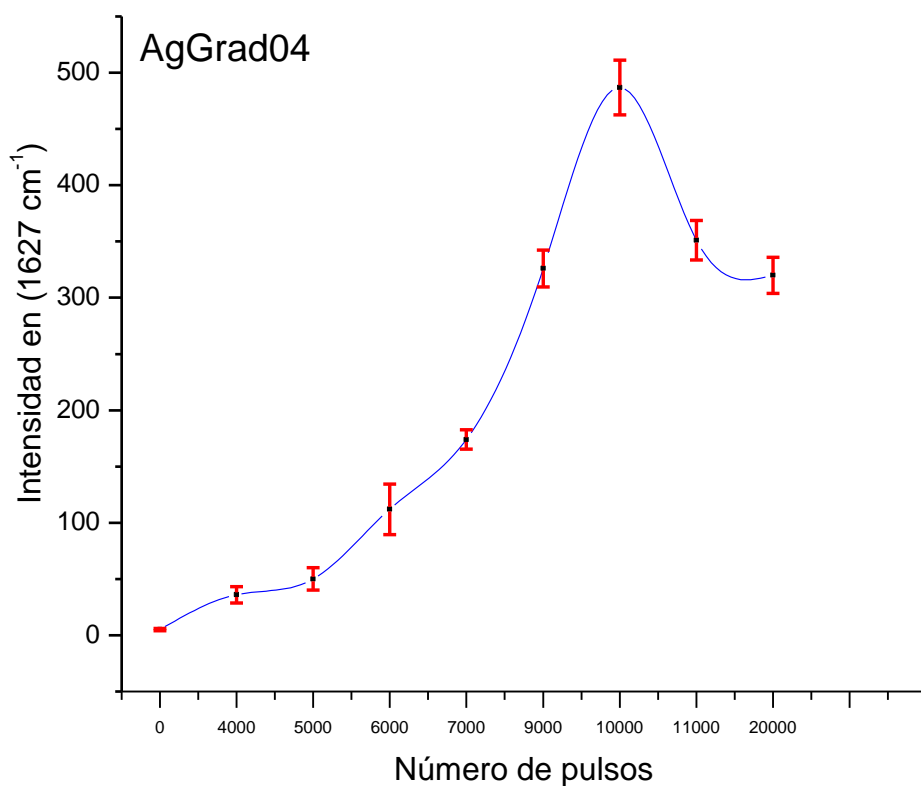


Figura 5.8

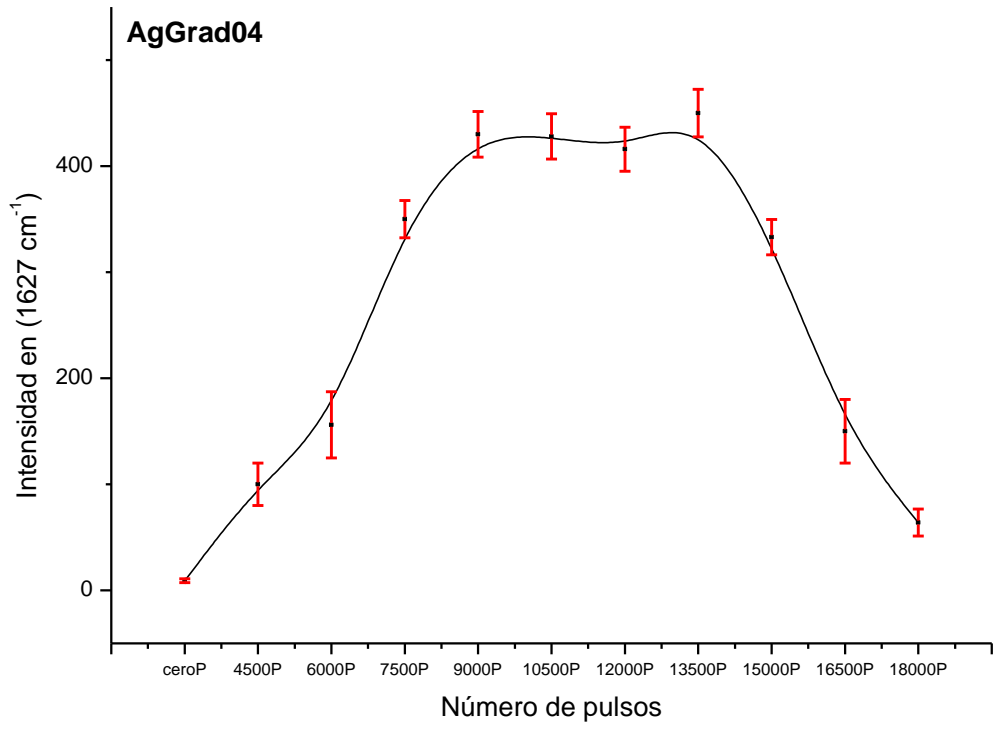


Figura 5.9

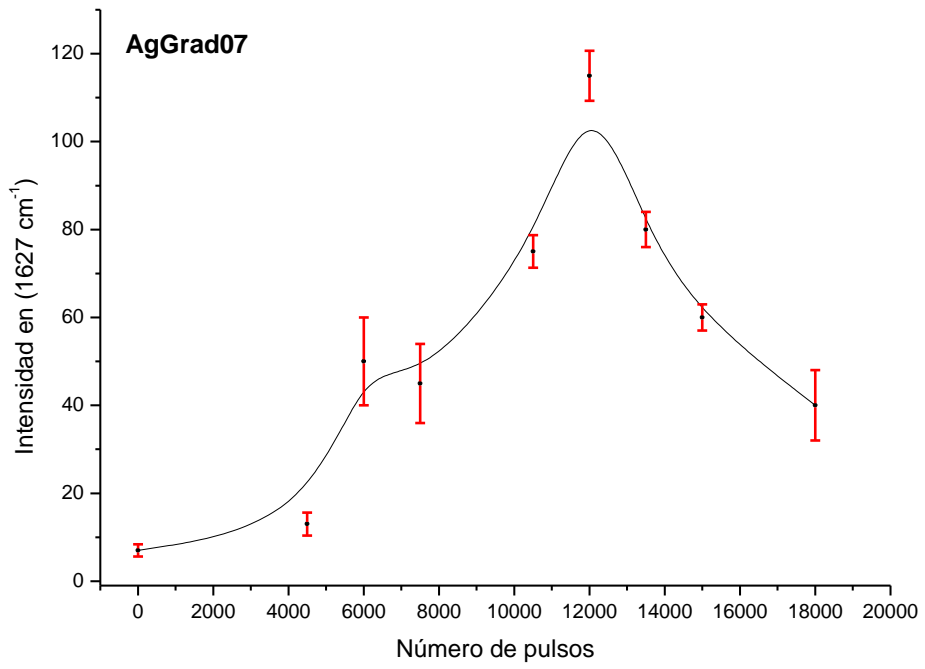


Figura 5.10

Observaciones importantes:

El máximo de señal Raman se encuentra en un intervalo de 10000-13500 pulsos. La característica del pico Raman en 1627 cm^{-1} , es que representa el estiramiento del anillo v (C-C). Este pico responde perfectamente a la amplificación del campo electromagnético debido al tamaño de la nanopartículas de plata, tal como se muestra en las gráficas 5.8, 5.9 y 5.10.

Observamos que la muestra AgGrad06, en el depósito de 18000 pulsos la señal Raman desaparece, como el caso cuando la molécula de prueba se encuentra en el vidrio. Esto es debido a que el depósito de 18000 pulsos pasó de ser un sistema de nanopartículas a forma una película delgada cuasipercolada de plata, la cual no propicia la amplificación Raman del azul de metileno [34].

Análisis del área generada por el espectro Raman del azul de metileno sobre depósitos de plata.

Estas graficas se obtuvieron usando el programa LabSpec 5, primero se le dio un tratamiento al espectro Raman del azul de metileno quitándole la línea base (fluorescencia), posteriormente se identificaron dos regiones; una región en donde las bandas del espectro Raman del azul de metileno son más intensas (Región 1, $380\text{-}640\text{ cm}^{-1}$), y aquella donde las bandas son de menor intensidad (Región 2, $1250\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$). Se midieron dos áreas en el mismo espectro, con el fin de investigar si existe una región preferencial para la amplificación Raman del azul de metileno. A continuación se muestra una captura de pantalla del programa LabSpec5 (fig 5.11), en la cual podemos observar el espectro Raman del azul de metileno ya con el tratamiento de la línea base y mostrando las dos regiones estudiadas.

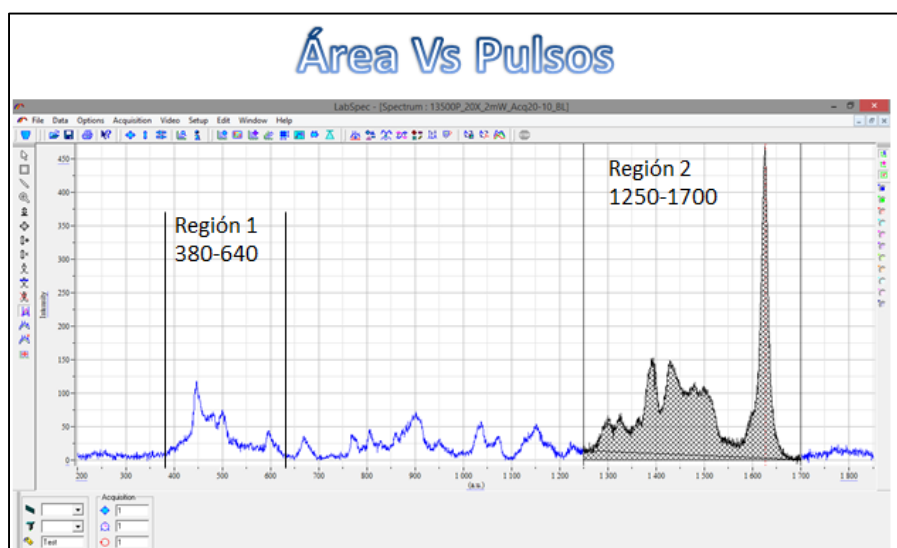


Figura 5.11

A continuación de muestran las área calculadas para todas las muestras de plata.

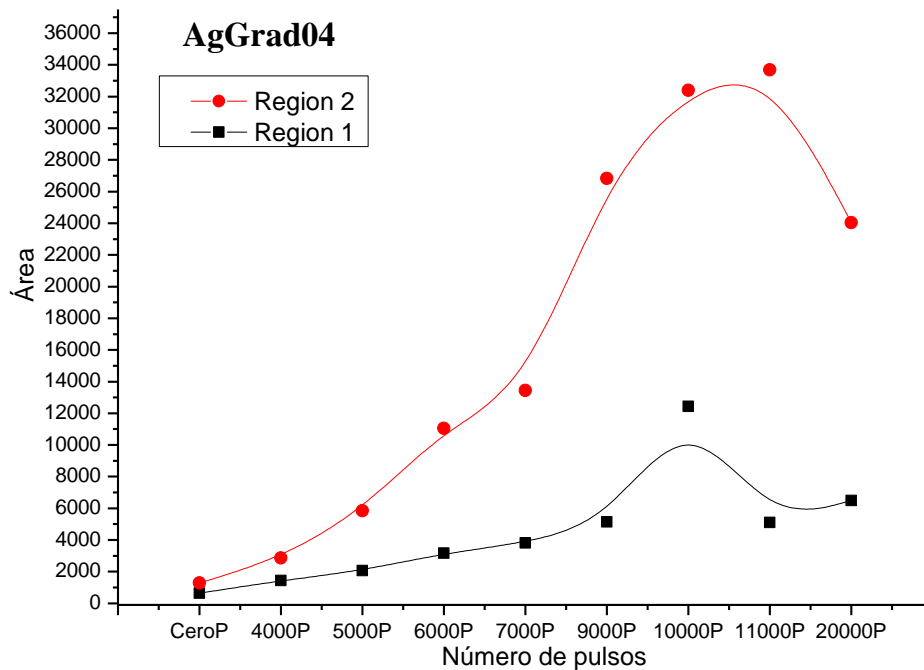


Figura 5.12 Área bajo la curva para la muestra AgGrad04 con np's de plata.

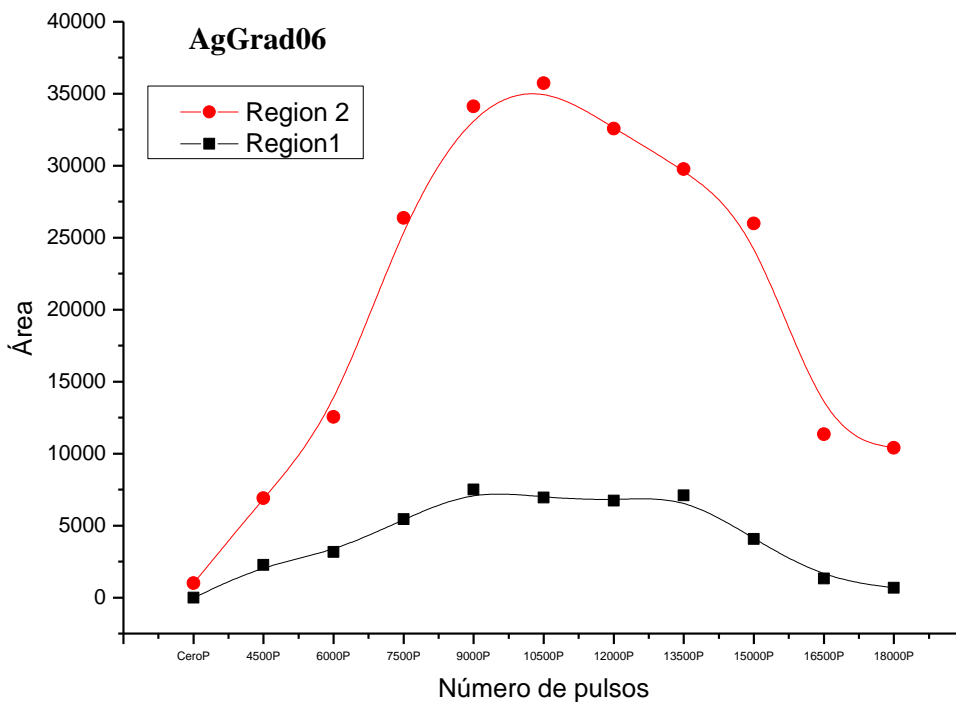


Figura 5.13

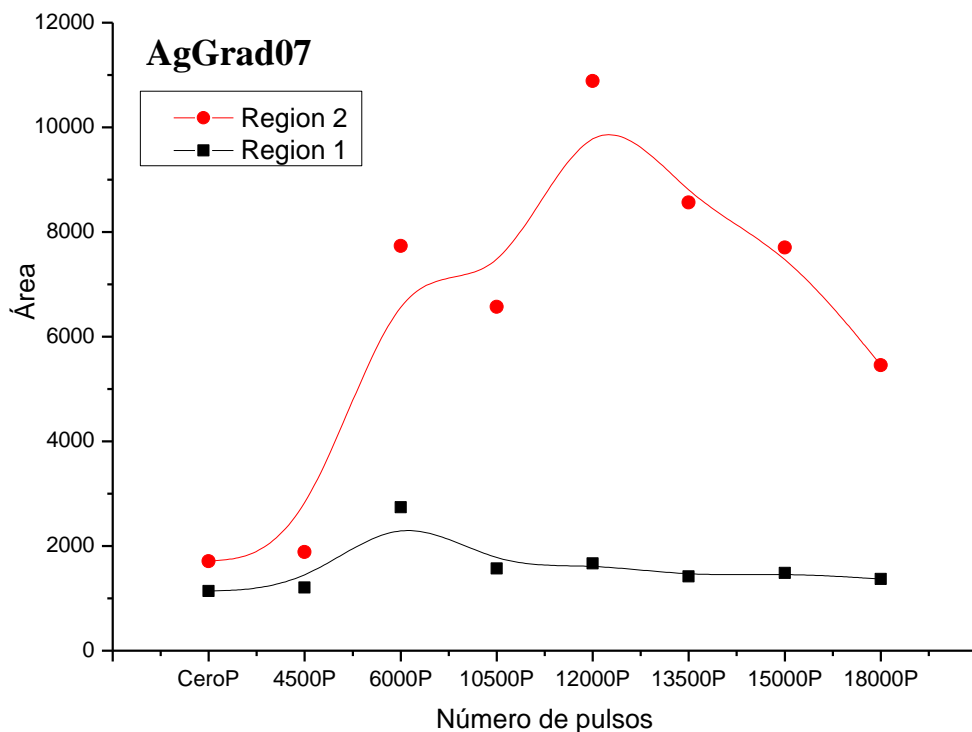


Figura 5.14 Área bajo la curva para las muestras con np's de plata.

Observaciones importantes:

En todas las muestras anteriores es claro que la región 2 presenta un aumento significativo del área, en comparación a la región 1. El sustrato de plata presenta mejor fenómeno de SERS para la región 2. En cada una de las regiones para las 3 muestras de plata, el máximo de área se alcanza en diferente número de pulsos. En las muestra AgGrad04, la mayor señal Raman para 1627 cm^{-1} se encuentra en el depósito de 10000 pulsos, sin embargo la mayor área en la región 2 se obtiene con 11000 pulsos. La mayor área en la región 1 está en 10000 pulsos. En las muestra AgGrad06, la mayor señal Raman para 1627 cm^{-1} se encuentra en el depósito de 13500 pulsos, sin embargo la mayor área en la región 2 es 10500 pulsos. La mayor área en la región 1 está entre (9000, 10500, 12000, 13500) pulsos. En las muestra AgGrad07, la mayor señal Raman para 1627 cm^{-1} se encuentra en el depósito de 12000 pulsos, la cual coincide con el sustrato con mayor área para la región 2. La mayor área en la región 1 está en 6000 pulsos. Esta muestra es la que presento más discrepancia entre los dos máximos, tal como se presenta en la figura 5.14 [27]

Espectroscopia UV-Vis de los sustratos de plata

En la Figuras siguientes se presentan los espectros de absorción de los sustratos depositados en vidrio con diferentes números de pulsos. Mostrando el pico de absorción de la resonancia del plasmón superficial (SPR). La posición exacta del pico SPR y su anchura dependen en cierta medida del tamaño y distribución de las partículas y de los métodos sintéticos específicos utilizados para su formación.

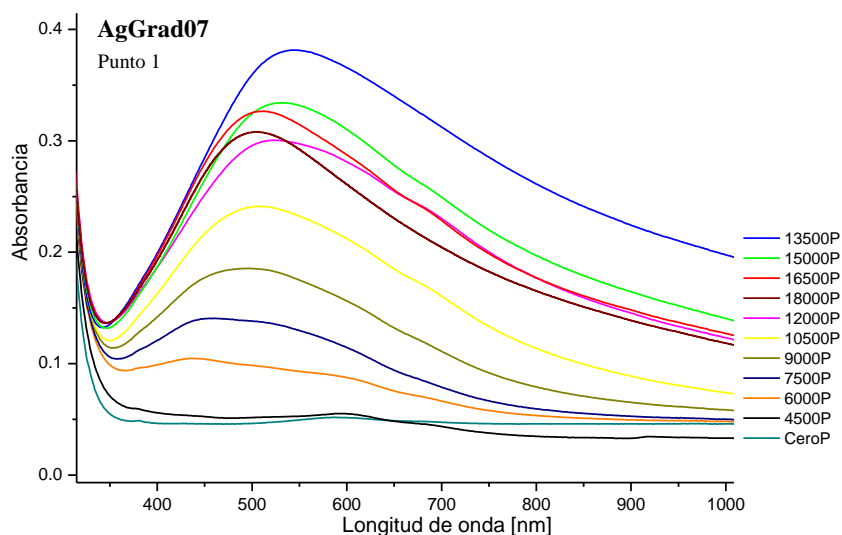


Figura 5.15

De los datos de la figura 5.15, obtuvimos una tabla y su grafica para observar el comportamiento del plasmón en función del número pulsos.

Tabla 5.1

Numero de pulsos	Pico de la Resonancia del plasmón superficial
18000	503
16500	511
15000	529
13500	542
12000	524
10500	508
9000	492
7500	457
6000	434
4500	-

Con los datos de la tabla 5.1 realizamos un gráfico para observar su comportamiento

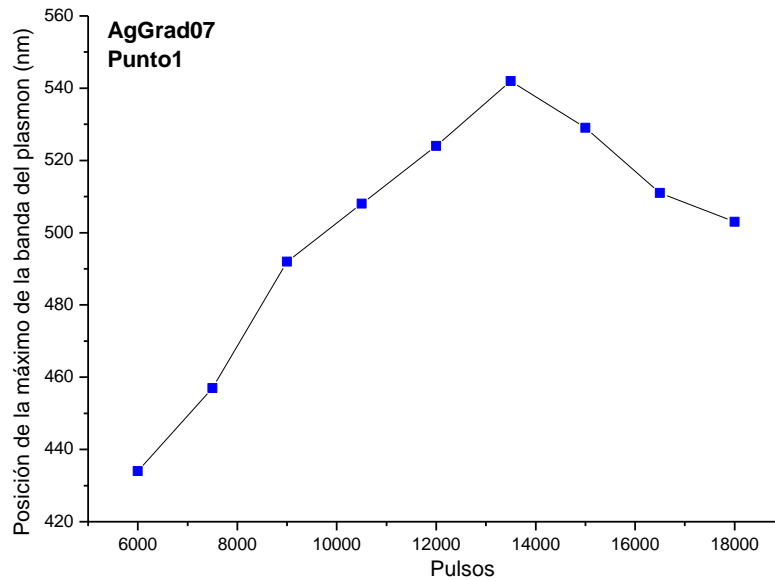


Figura 5.16

Adicionalmente hicimos otra medición en un punto diferente del mismo depósito metálico.

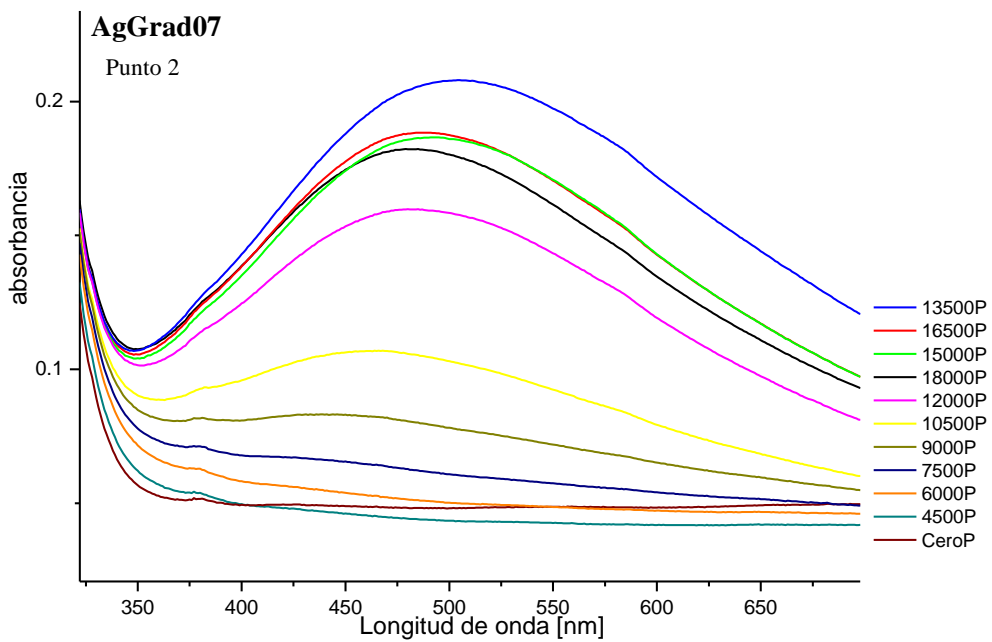


Figura 5.17

Tabla 5.1.2

Numero de pulsos	Pico de la Resonancia del plasmón superficial
18000	485
16500	491
15000	490
13500	504
12000	484
10500	466
9000	448
7500	377
6000	376
4500	377

Notamos que la posición del plasmón es menor que en el caso anterior, eso se debe a que las nanopartículas son de diferente tamaño en el mismo depósito metálico.

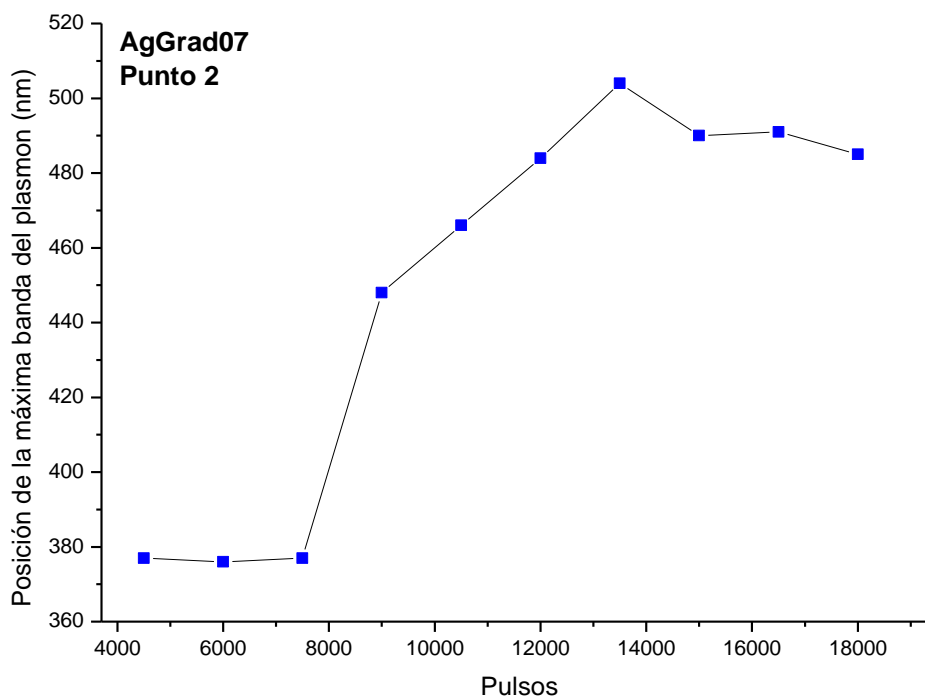


Figura 5.18

Observaciones importantes

Además del desplazamiento al rojo de la longitud de onda, cualitativamente se puede observar que la banda de resonancia se hace más amplia a medida que aumenta el número de pulsos. La correlación de la posición del pico, el desplazamiento en rojo y el ensanchamiento del SPR entre los pulsos 4500-1350 supone un aumento del diámetro medio de las nanopartículas y el ensanchamiento de la distribución del tamaño, está en buen acuerdo con el desplazamiento y la ampliación en rojo del pico SPR con el aumento del espesor de las películas de Ag nanoestructuradas preparado por PLD y/o pulverización catódica. [35]

Microscopía electrónica de transmisión aplicada a depósitos de plata

Las siguientes imágenes TEM fueron tomadas en el laboratorio de microscopía electrónica de la UAM Izt, a cargo de la M. en C. Patricia Castillo. En cada imagen se realizó un proceso de digitalización, mediante el programa ImagenJ, con el fin de medir el diámetro de Feret y realizar una estadística de conteo. El diámetro de Feret (d_F) es la distancia entre dos tangentes trazadas en lados opuestos de la partícula, paralelas alguna dirección fija. Todas las imágenes miden 80x80 nm.

En la figura 5.19 vemos que la distancia de separación entre las np's es mayor que el diámetro de cada una ellas, las np's poseen forma circular. Podemos notar que la figura 5.20 que la mayor cantidad de nanopartículas con diámetro de Feret es de 2.5 nm.

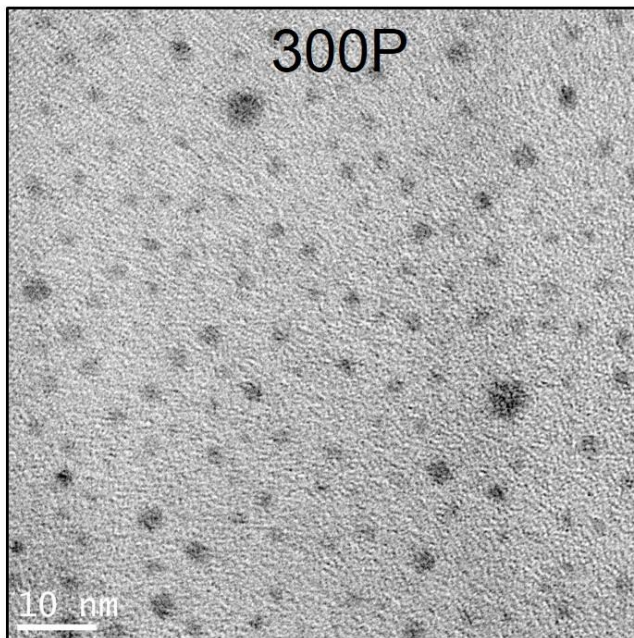


Figura 5.19

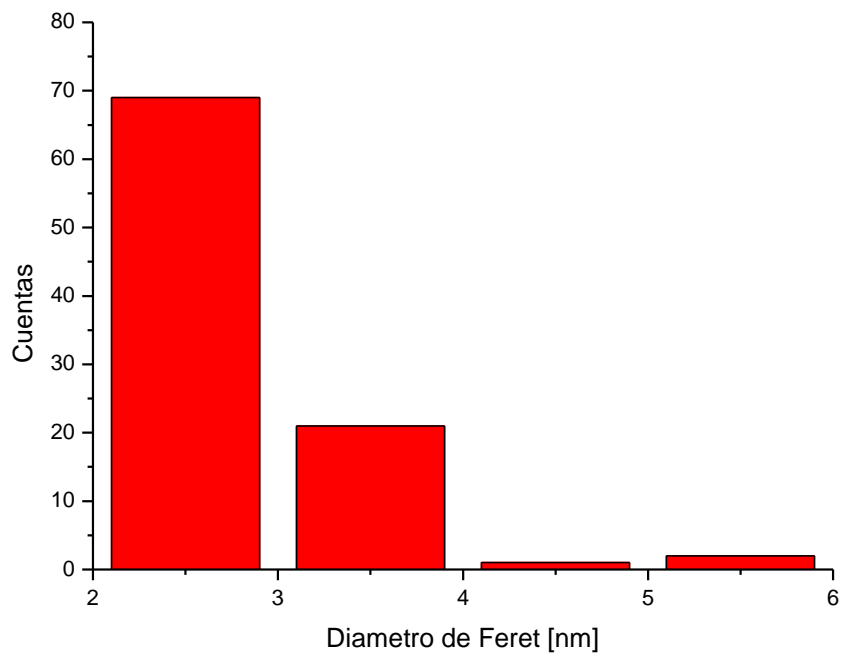


Figura 5.20

En la figura 5.21 vemos que la distancia de separación entre las np's ha disminuido debido a que las np's ha crecido su diámetro. Podemos notar que la figura 5.22 que la mayor cantidad de nanopartículas con el diámetro de Feret es de 5 nm.

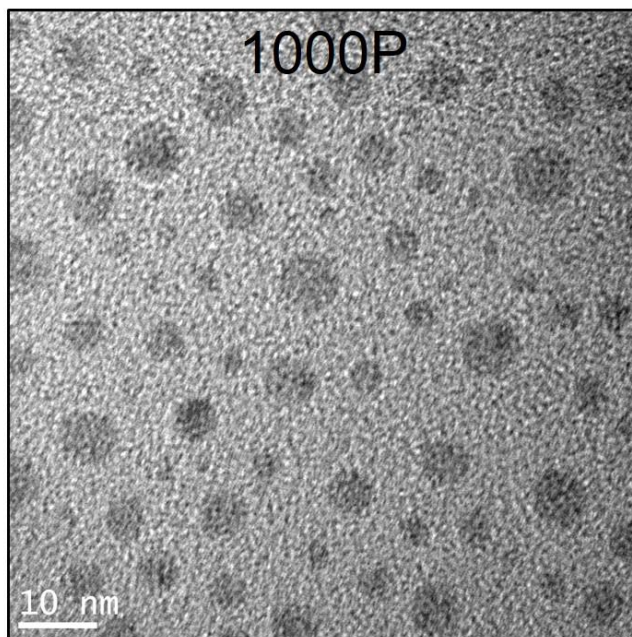


Figura 5.21

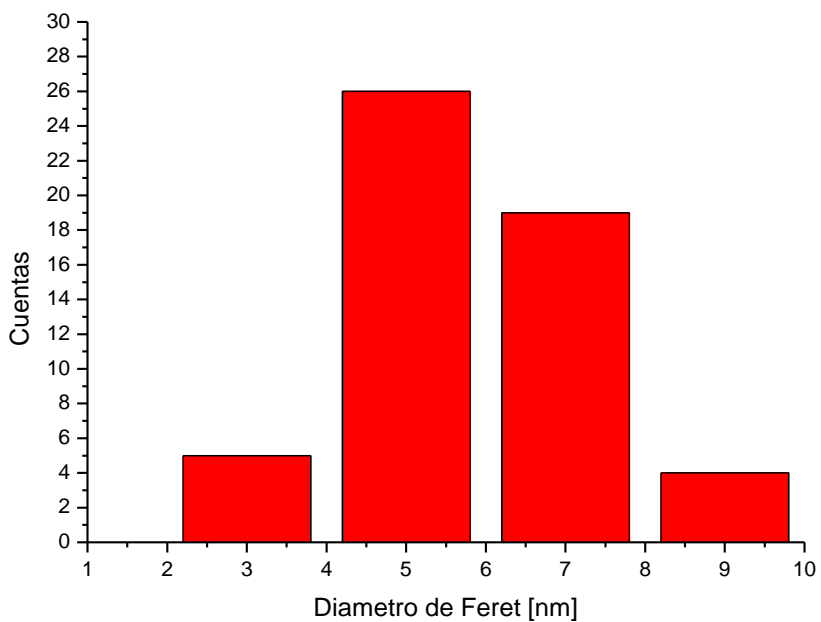


Figura 5.22

A partir de este depósito (4000 pulsos, figura 5.23) se empieza a medir señal SERS. Notar que las np's pierden su forma de circunferencia, pasando a una forma de "frijol". Aún existen partículas de 3 nm, pero empieza a formarse más np's de 10 nm. Tal como se muestra en la figura 5.24.

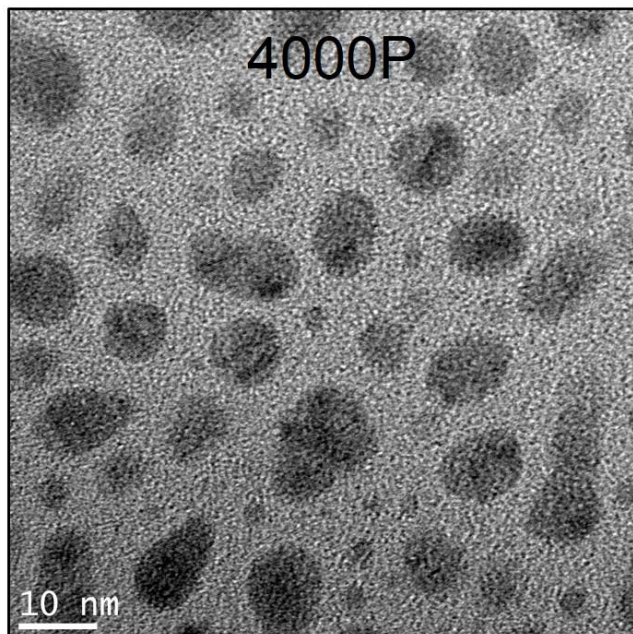


Figura 5.23

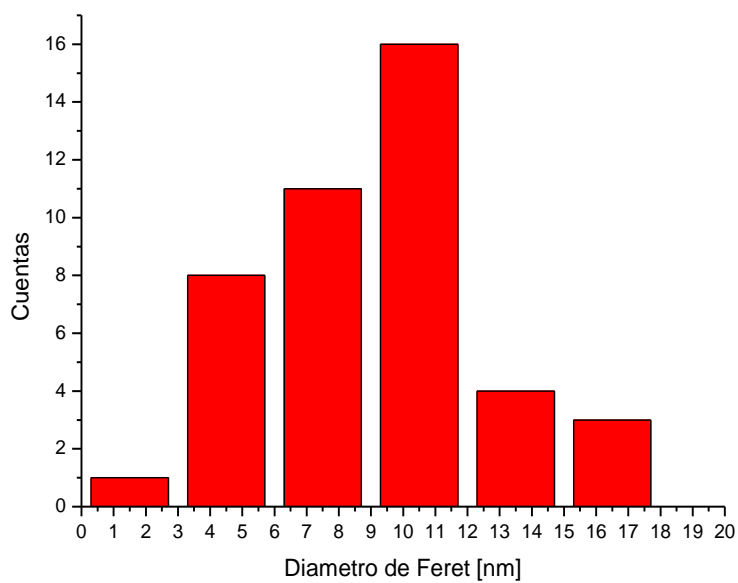


Figura 5.24

En la figura 5.25 vemos que las np's conservan su forma de "frijol" solo que ahora con un mayor tamaño, figura 5.26 la mayor cantidad de np's tienen un diámetro de Feret de 20 nm.

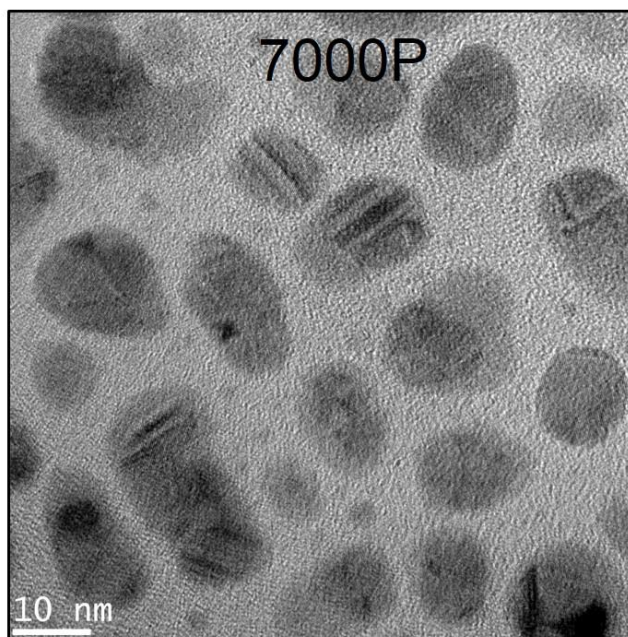


Figura 5.25

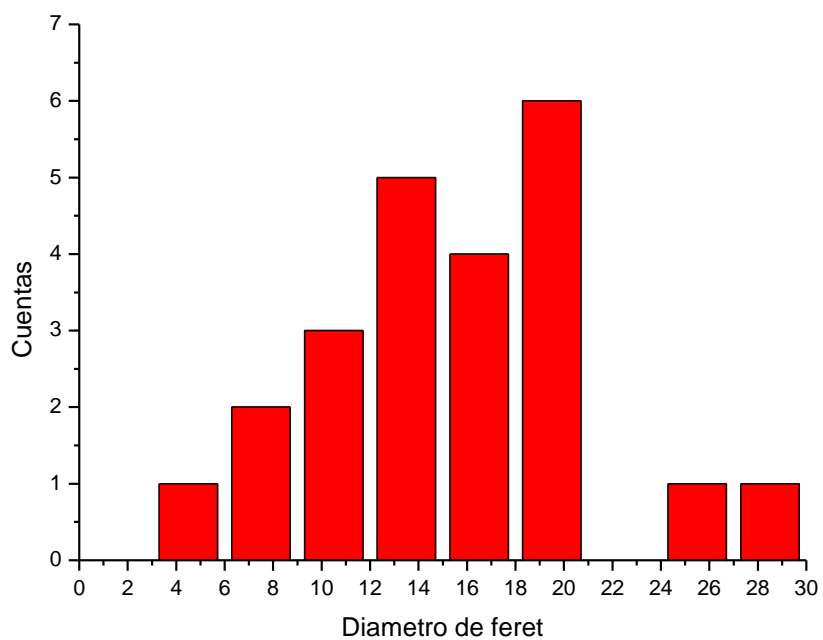


Figura 5.26

En los siguientes dos depósitos (figura 5.27, 5.29) se obtuvo el máximo de señal SERS.

En la figura 5.27 vemos que las NP's en forma de "frijol" tienen un diámetro de 14 nm promedio.

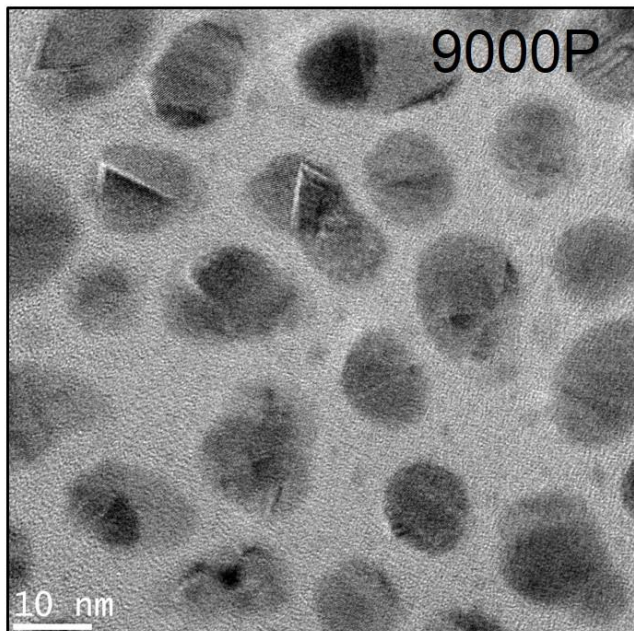


Figura 5.27

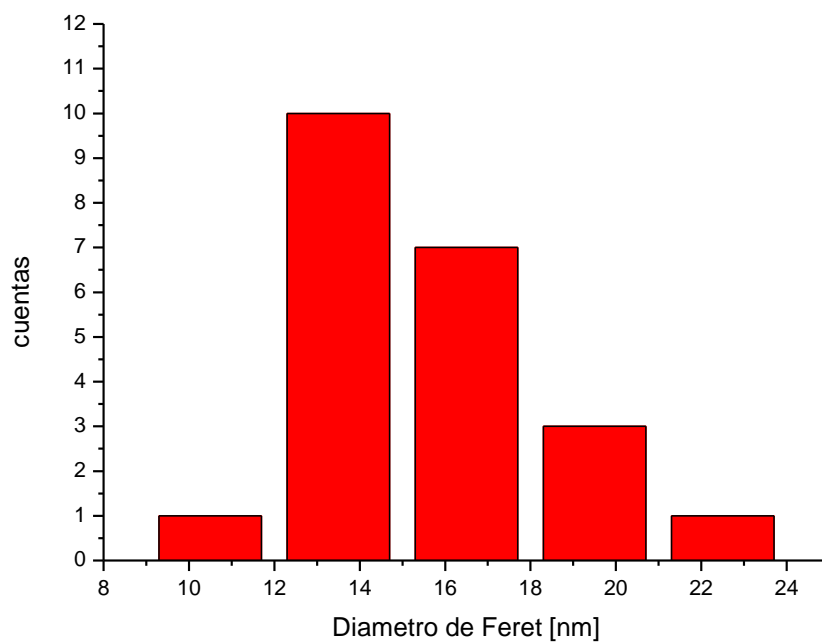


Figura 5.28

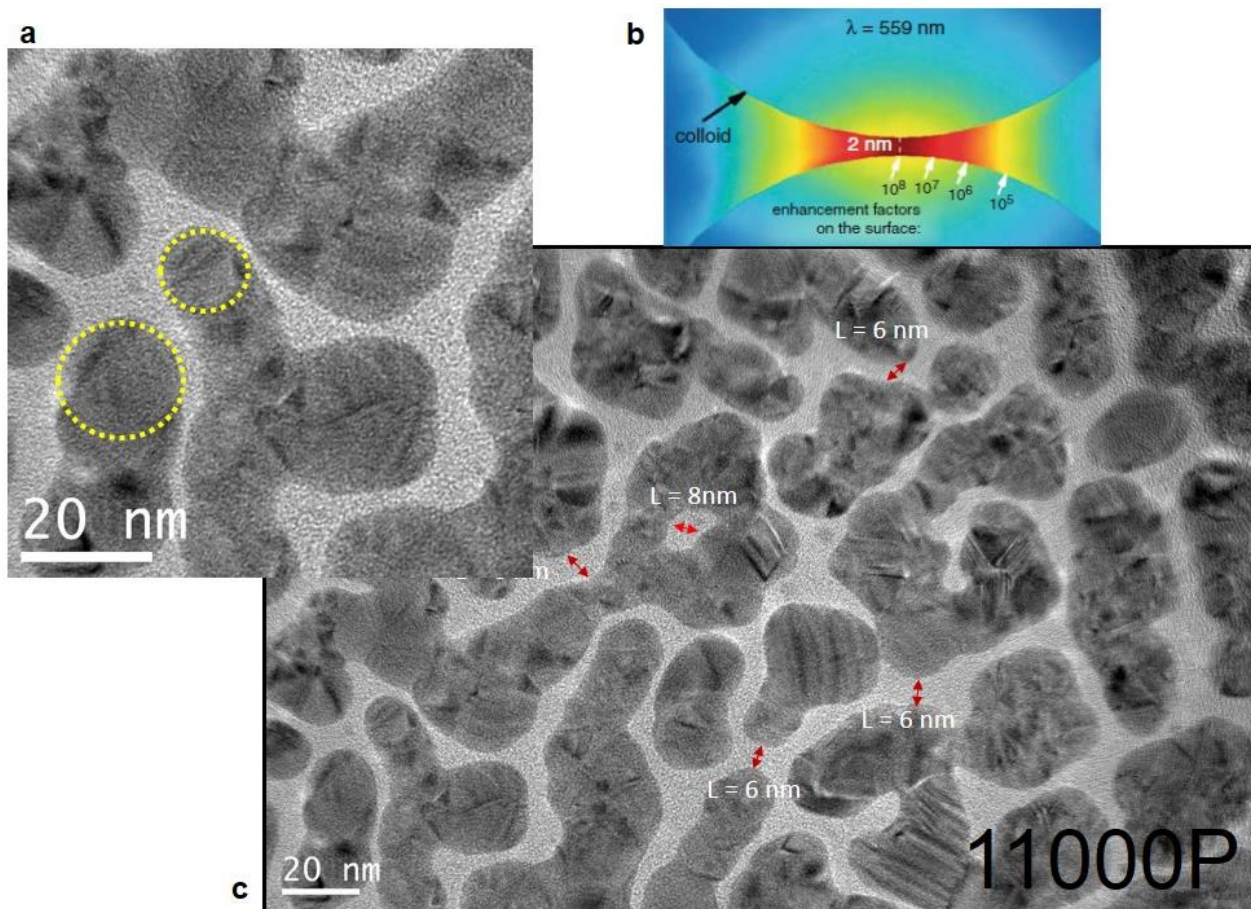


Figura 5.29

En la parte superior de la imagen (figura 5.29) vemos una simulación del comportamiento del plasmón para partículas coloidales, cabe decir que existe una gran diferencia entre partículas suspendidas y partículas en un depósito metálico, pero podemos ver que existe la optimización del plasmón en los depósitos, el cual coincide con la teoría para coloides. Esto es debido a que las estructuras obtenidas por PLD tienen una separación entre el rango de la simulación (2-6) nm. Esta estructura se conoce como cuasipercolada.

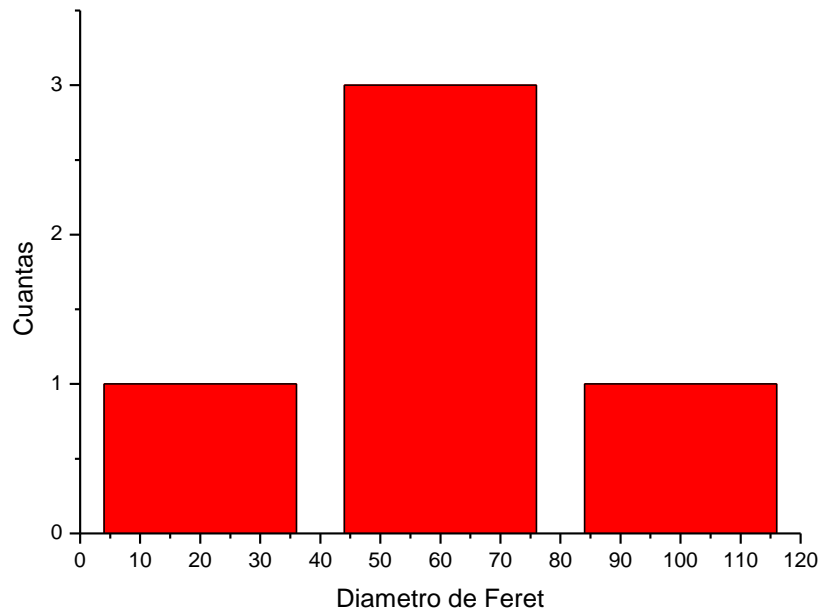


Figura 5.30

Para depósitos preparados con un numero de pulsos mayor a 11000 (Figura 5.31, 5.32), la señal SERS se pierde.

15000 pulsos

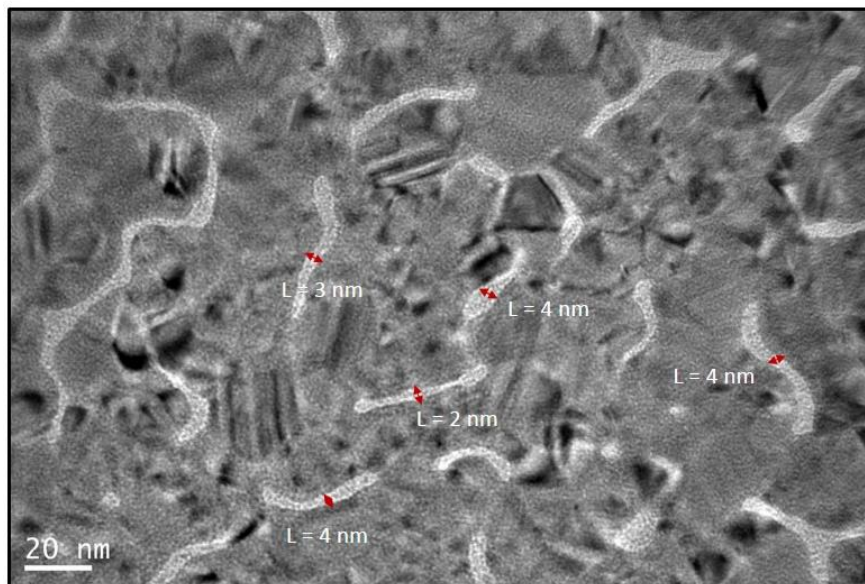


Figura 5.31

Para el depósito de 15000 pulsos no se realizó la medición del diámetro de Feret, debido a que ya no cuenta con nanopartículas definidas

17000 pulsos

19000 pulsos

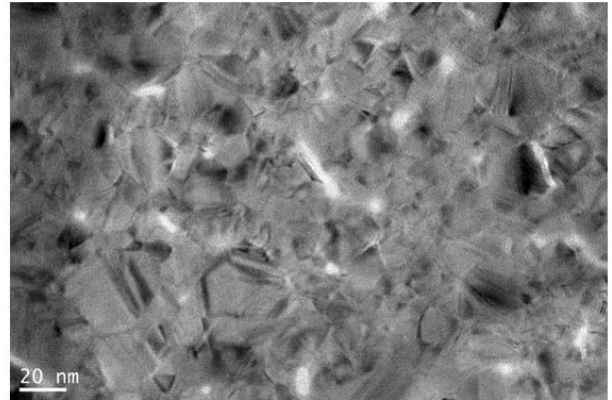
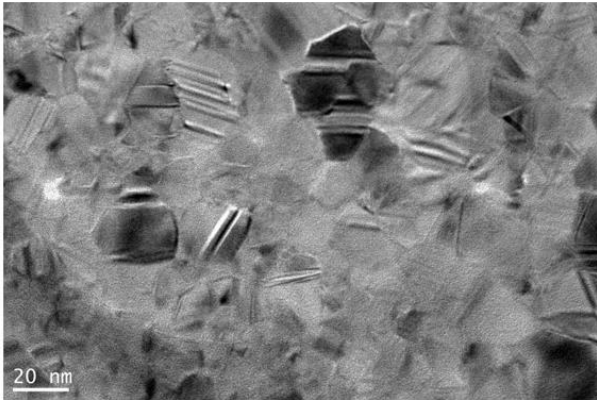


Figura 5.32

Al tener un número elevado de pulsos, las estructuras en forma de “gusanos” desaparecen, pasando de ser un sistema cuasipercolado a una película delgada metálica. Esto ocasiona la extinción del plasmón superficial y por lo tanto la pérdida total de la amplificación Raman o SERS.

Porcentaje del área total ocupada por las nanopartículas

El programa de ImageJ, nos puede proporcionar información acerca del porcentaje de área total que cubre de las nanopartículas en cada depósito. En la siguiente grafica podemos observar que para 300 pulsos, la fracción de área ocupada por las np's es menos 10 %, pero medida que aumenta el número pulsos, las nanopartículas aumentan de tamaños y las fracción de porcentaje aumenta, teniendo que para depósitos de 17000 y 19000 pulsos, ya no existen nanopartículas, se tiene una película delgada continua.

Figura 5.33

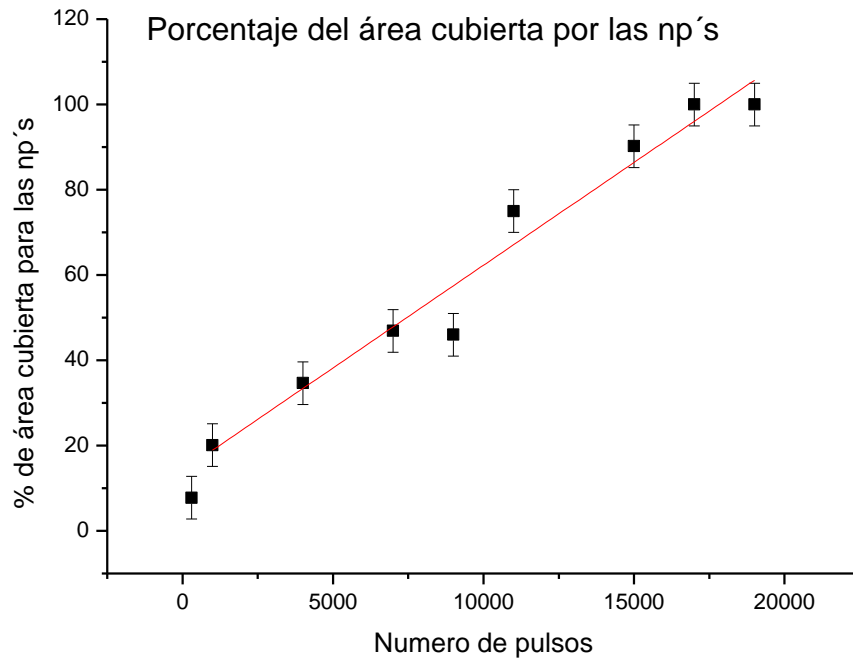


Tabla 5.3

Pulsos	Diámetro Feret promedio [nm]	Distancia entre NPs [nm]	Comentarios
300	2.5	5.3	Forma circulas de las NPs,
1000	5	8	Forma circulas de las NPs
4000	11.5	6.3	Forma de "frijoles"
7000	19.5	4	Forma de "frijoles"
9000	13.5	6	Forma de "frijoles"
11000	60	6.2	Forma de "gusanos"
13000	----	6	Forma de "gusanos"
15000	----	3.4	Casi una superficie continua
17000	----	---	Superficie continua
19000	---	---	Superficie continua

En la siguiente grafica observamos un claro aumento del diámetro de Feret en función del número de pulsos.

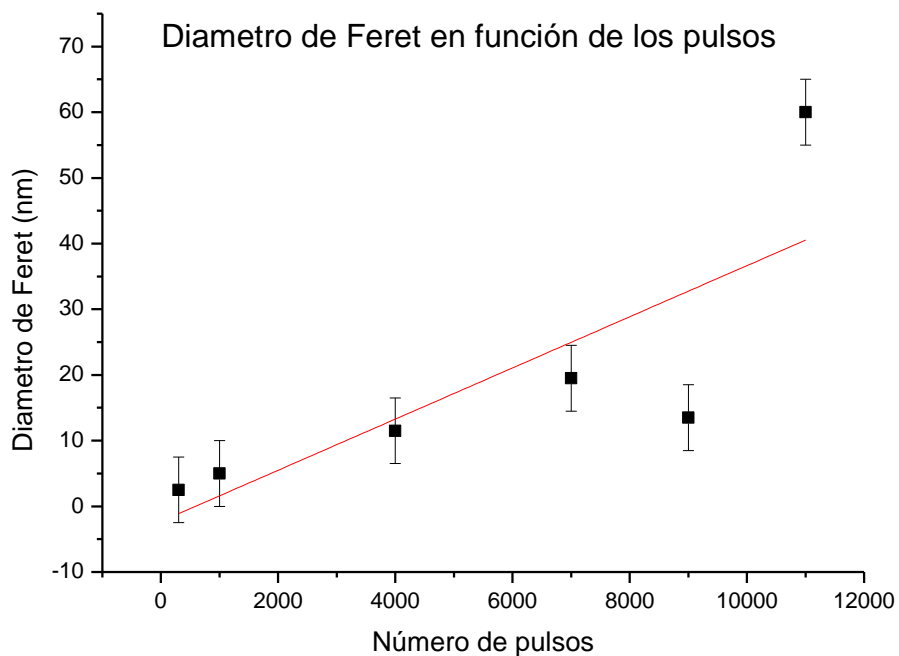


Figura 5.34

En el artículo “Un estudio microscópico del plasmón fuerte en Au y Ag en islas dentro de películas delgadas” [36] se muestra imágenes TEM, y simulación computacional de la intensidad del plasmón de superficie en estructuras similares a las obtenidas por PLD.

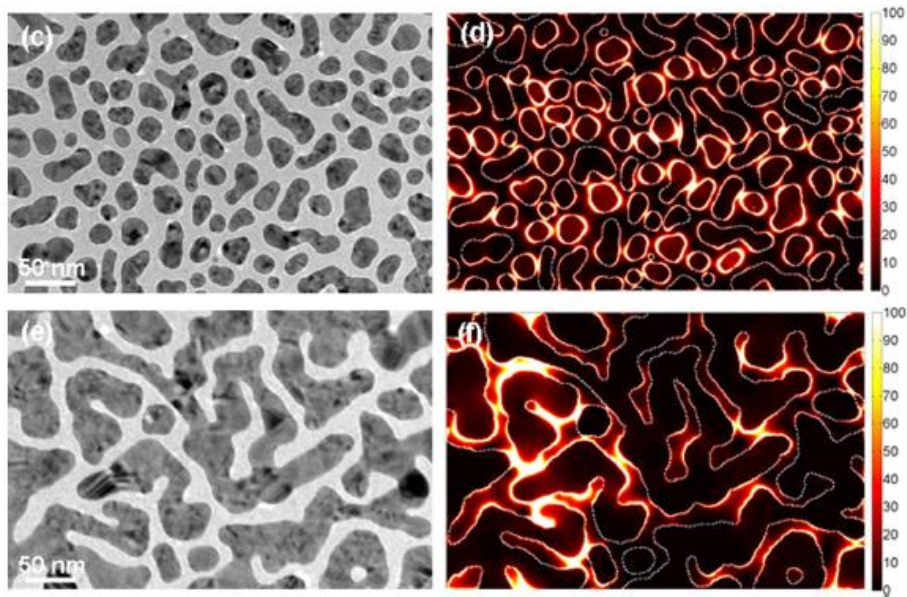


Figura 5.35

En la parte (c) y (e) se muestra estructuras muy parecidas a las obtenidas por PLD. Las imágenes (d) y (f) muestra la intensidad relativa amplificada del campo eléctrico ocasionada por el campo eléctrico incidente.

5.1.1 - Nanopartículas de Oro

Se presentan los datos obtenidos para las muestras de oro, dividiéndolos en las siguientes partes:

- Conjunto de espectros Raman del azul de metileno sobre depósitos de oro.
- Análisis de la intensidad del pico (1627 cm^{-1}) del azul de metileno sobre depósitos de oro.
- Análisis del área generada por el espectro Raman del azul de metileno sobre depósitos de oro.
- Espectroscopia UV-VIS de los depósitos de oro.

En las gráficas “conjunto de espectros Raman del azul de metileno en depósitos de oro” aparecen “CeroP”, esta representa la medición del azul de metileno sobre vidrio y “vidrio” es el espectro del porta objetos sin molécula de prueba.

Tabla 5.4

Muestra	Numero de depósitos	Max señal Raman (número de pulsos)	Fluencia [J/cm ²]
AuGrad03	10	1000	1.17
AuGrad07	8	900	1.17
AuGrad08	8	900	1.29
AuGrad09	10	1200	1.1

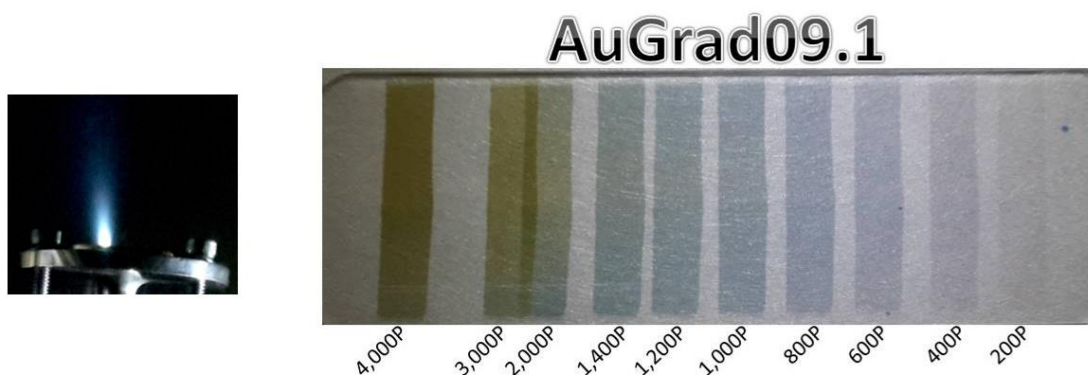


Figura 5.36

Se presenta los diferentes colores de cada depósito en la muestra de oro (figura 5.36), cada uno muestra la existencia de diferentes tamaños de las nanopartículas de oro.

Conjunto de espectros Raman del azul de metileno en depósitos de oro

La muestra AuGrad03 contiene 10 depósitos (250, 500, 750, 1000, 1250, 4000, 7000, 13000, 20000, 29000) pulsos, usando el láser del espectrómetro Raman a 20mW y un objetivo de 20X. Podemos observar la amplificación de la señal Raman a partir de 250 pulsos, teniendo un máximo en 1000 pulsos, posteriormente disminuye la señal Raman.

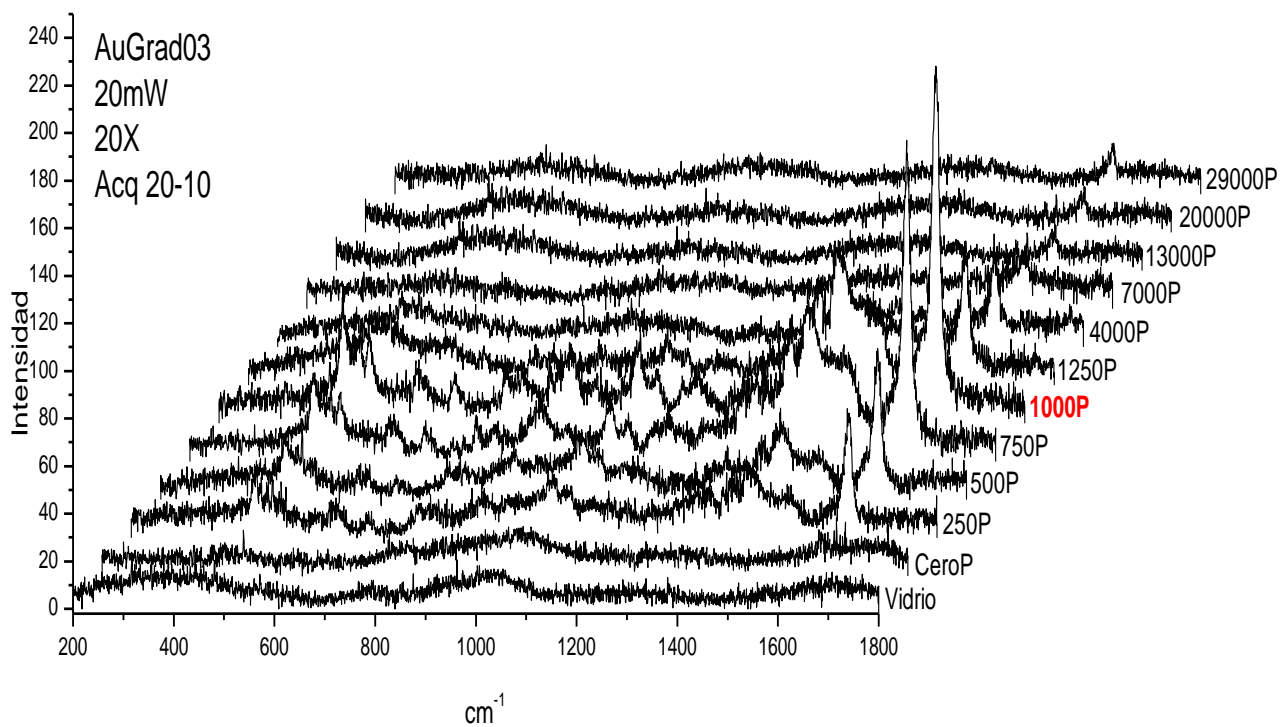


Figura 5.37

En este conjunto de espectros Raman (Figura 5.38) se aprecia el crecimiento de la señal y la pérdida al pasar por el depósito que origina mayor señal Raman o SERS.

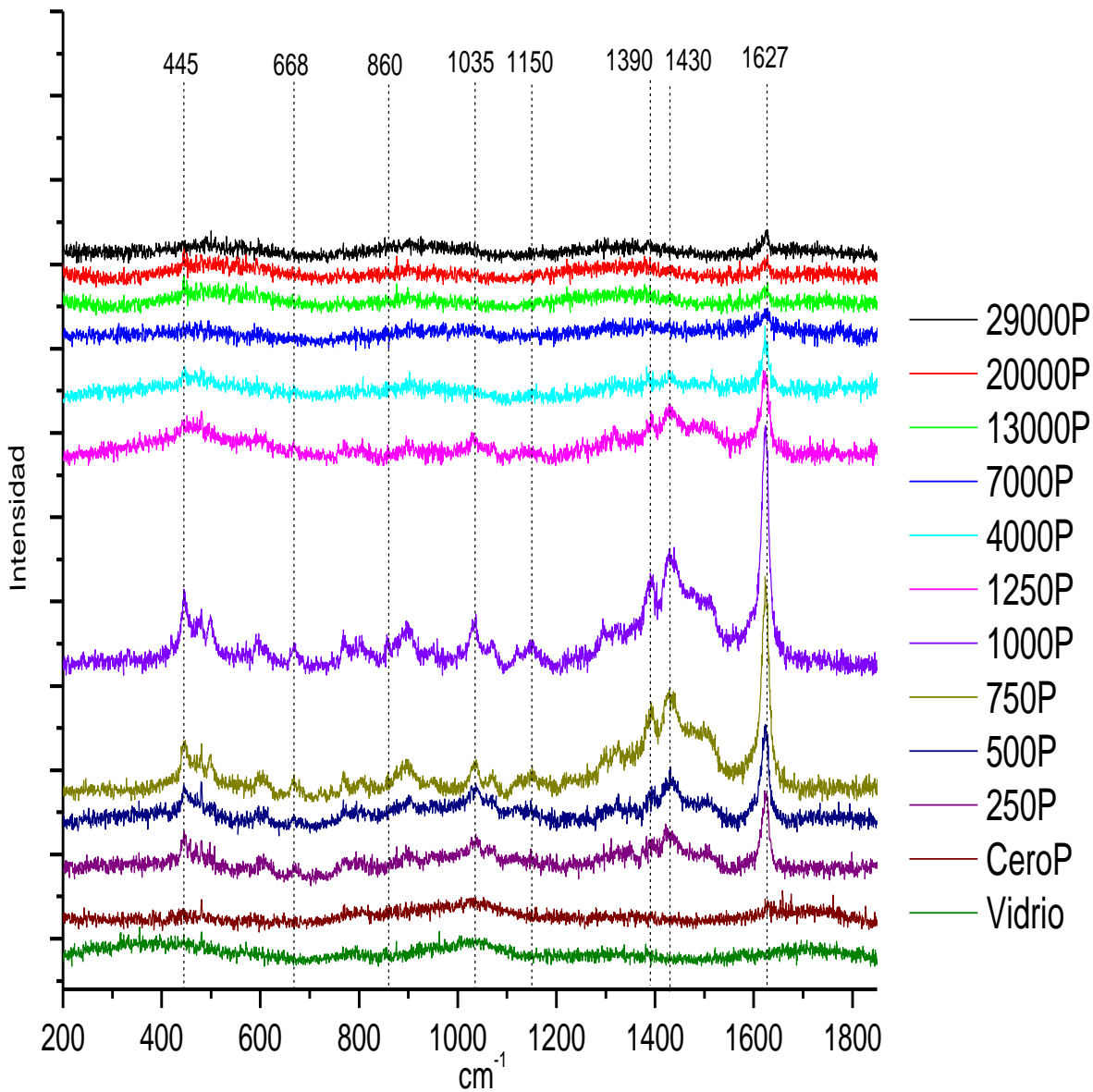


Figura 5.38

La muestra AuGrad07 contiene 8 depósitos (600, 700, 900, 1000, 1100, 1200, 1300, 2400) pulsos, usando el láser del espectrómetro Raman a 20 mW y un objetivo de 20x. Podemos observar una amplificación de la señal Raman a partir de 600 pulsos, teniendo un máximo en 900 pulsos, posteriormente disminuye la señal Raman, perdiendo casi todo el detalle de la señal.

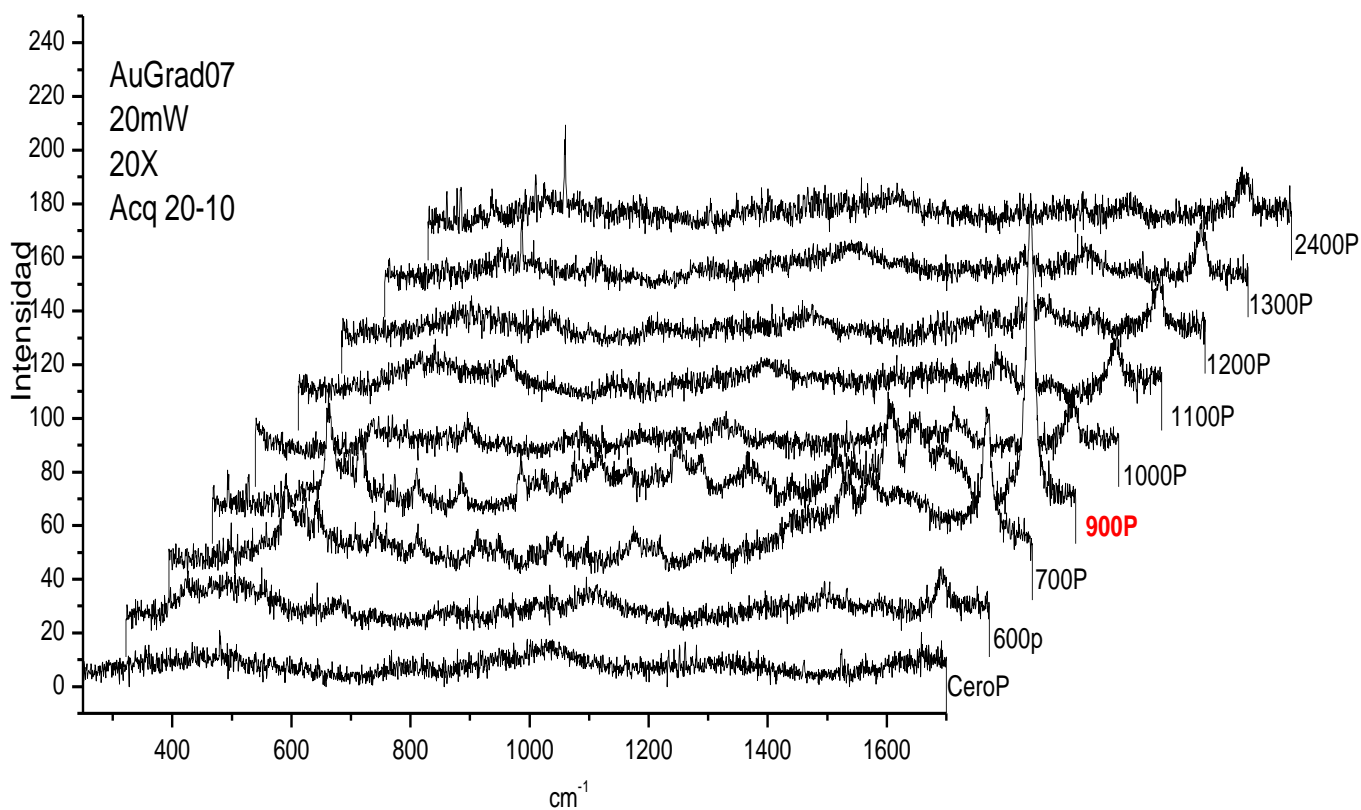


Figura 5.39

En el conjunto de espectros Raman de la (Figura 5.40) se aprecia el crecimiento de la señal y la disminución de esta al pasar por el depósito que origina mayor señal Raman o SERS.

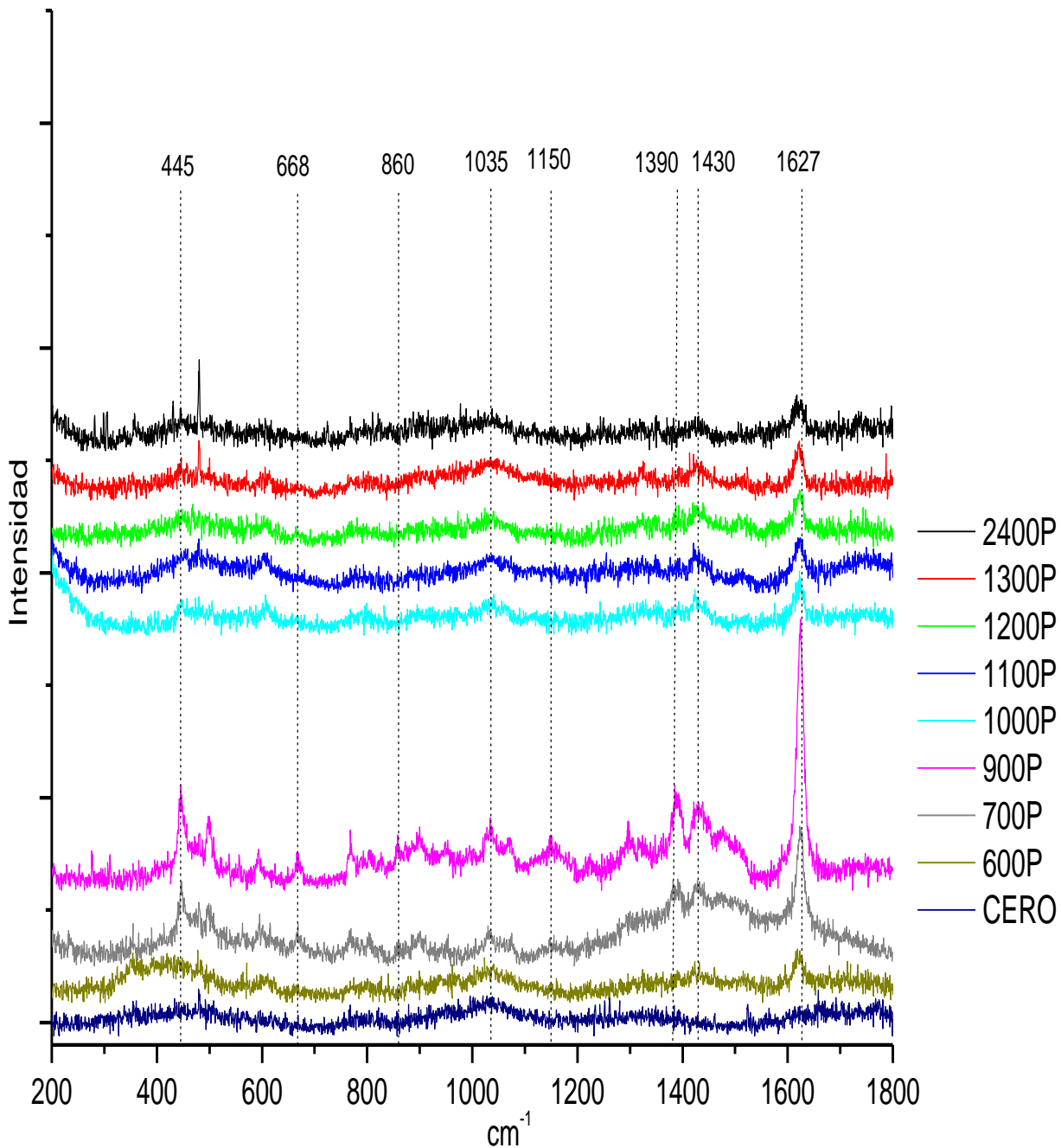


Figura 5.40

La muestra AuGrad08 contiene 8 depósitos (600, 700, 800, 900, 1000, 1100, 1200, 1400) pulsos, usando el láser del espectrómetro Raman a 20mW y un objetivo de 20x. Podemos observar una amplificación de la señal Raman a partir de 600 pulsos, teniendo un máximo en 900 pulsos, posteriormente reduciéndose de la señal Raman.

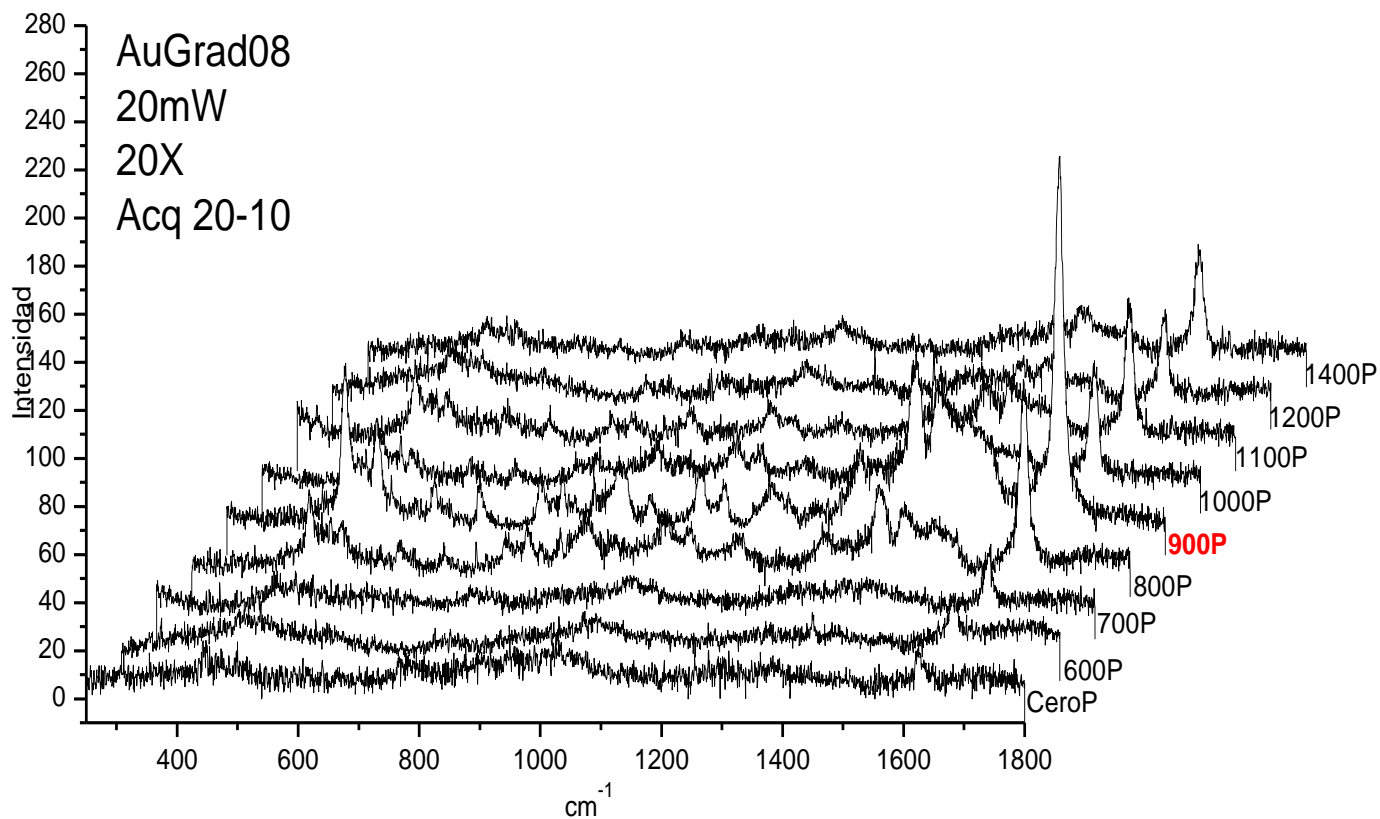


Figura 5.41

En la figura 5.42 se presenta el conjunto de espectros Raman, se aprecia el crecimiento de la señal y la pérdida al pasar por el depósito que origina mayor señal Raman o SERS

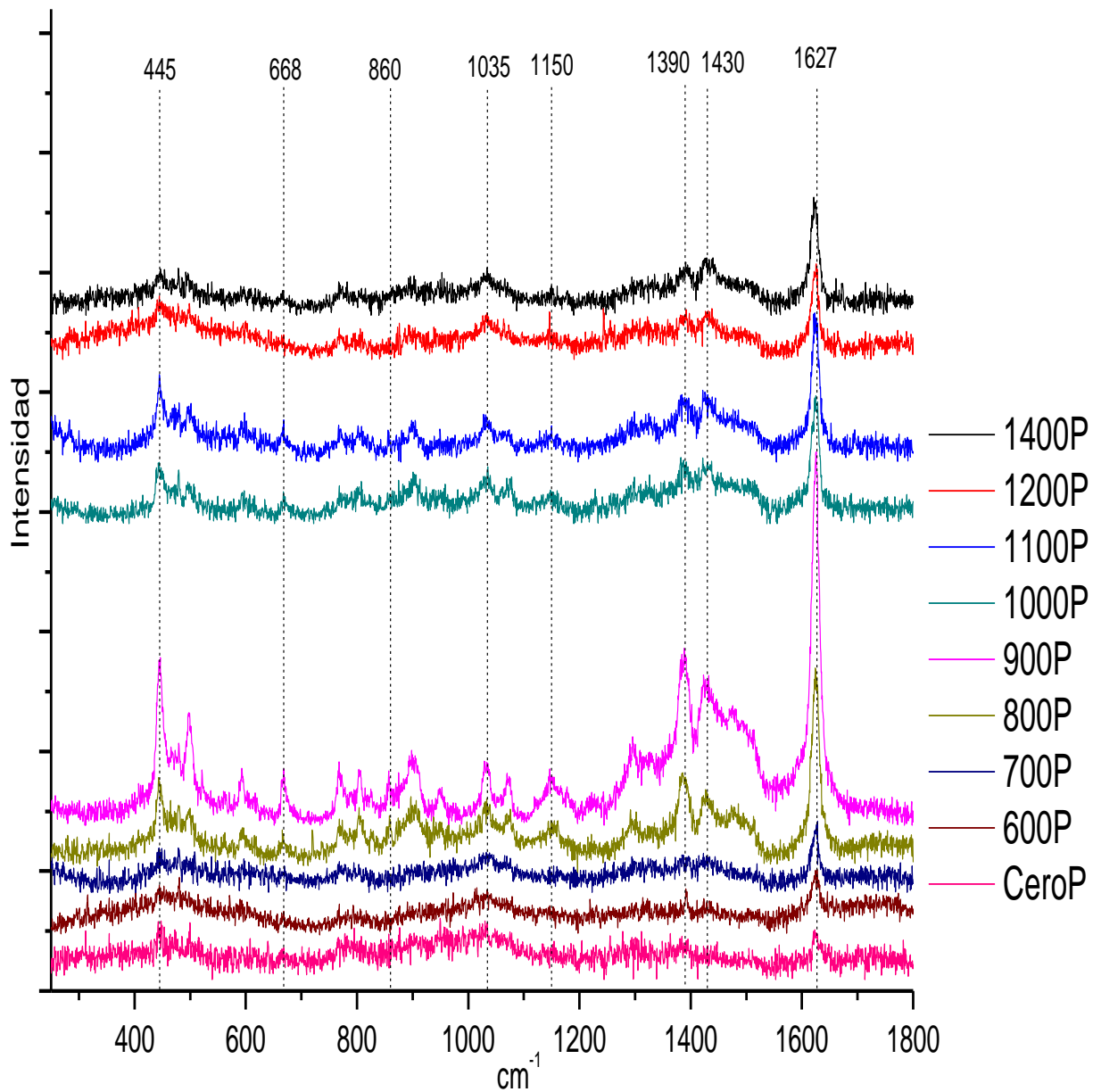


Figura 5.42

La muestra AuGrad09 contiene 10 depósitos (200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 1400, 2000, 3000, 4000) pulsos, usando el láser del espectrómetro Raman a 20mW y un objetivo de 20x. Podemos observar la amplificación de la señal Raman a partir de 200 pulsos, con un máximo de señal en 1200 pulsos, disminuye considerablemente la señal posteriormente hasta llegar a perderse la misma en 4000 pulsos

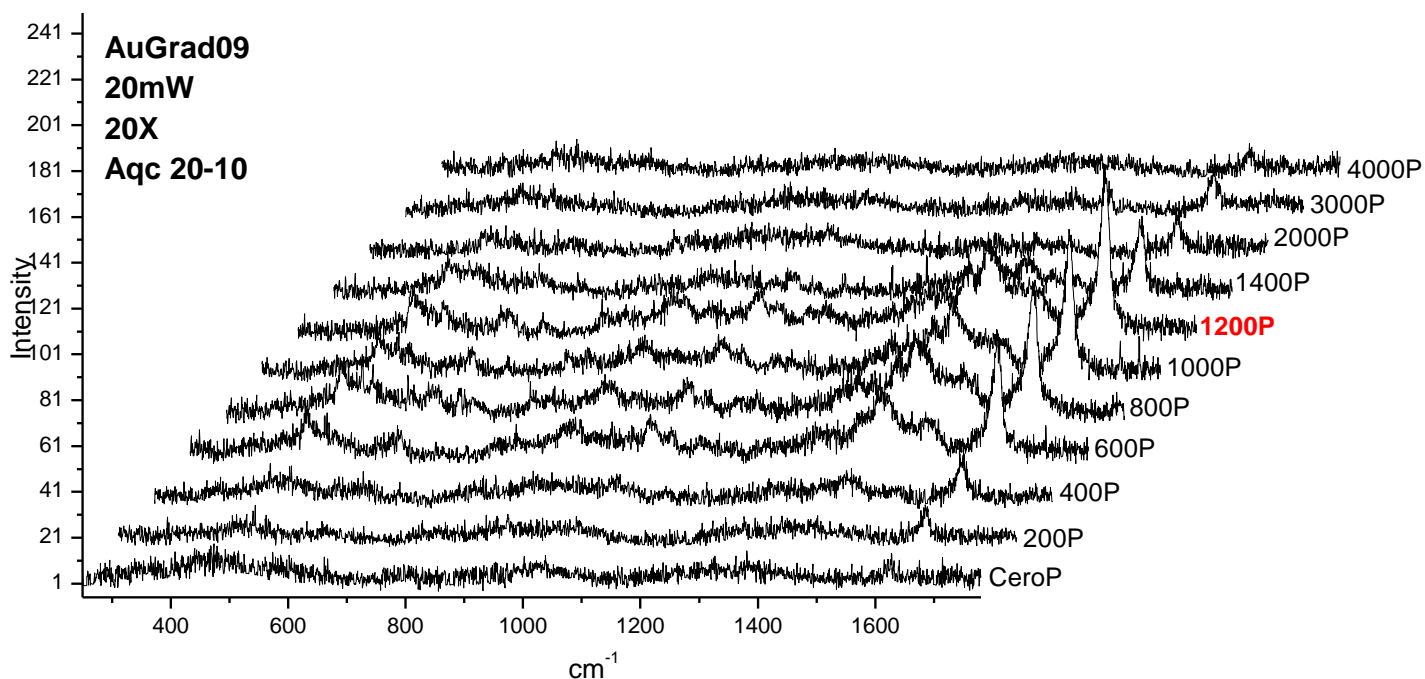


Figura 5.43

En la figura 5.44 se presenta el conjunto de espectros Raman, se aprecia el crecimiento de la señal y la pérdida al pasar por el depósito que origina mayor señal Raman o SERS

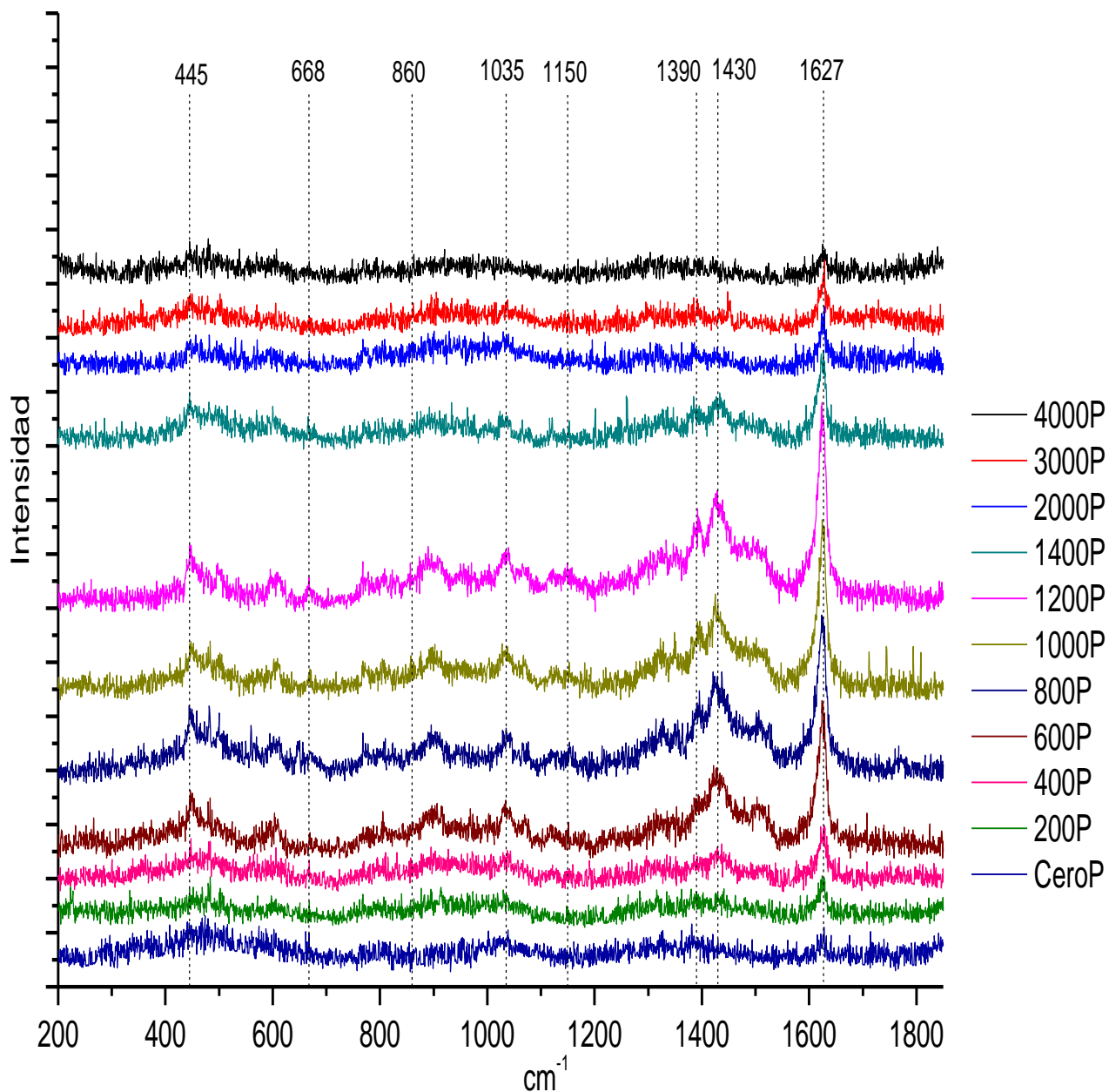


Figura 5.44

Observaciones importantes:

El azul de metileno no presenta señal Raman cuando se coloca sobre vidrio. Entre cada depósito se tiene pasos de 100 pulsos, esta es suficiente para notar el fenómeno SERS entre cada depósito de oro. El pico de la señal Raman en 1627 cm^{-1} del azul de metileno es el primero en aparecer desde el primer depósito y último en desaparecer en los depósitos con mayor número de pulsos. En todas las muestras se presenta una disminución de la intensidad considerable de señal Raman después de alcanzar el máximo.

Análisis de la intensidad del pico (1627 cm^{-1}) del azul de metileno sobre depósitos de oro.

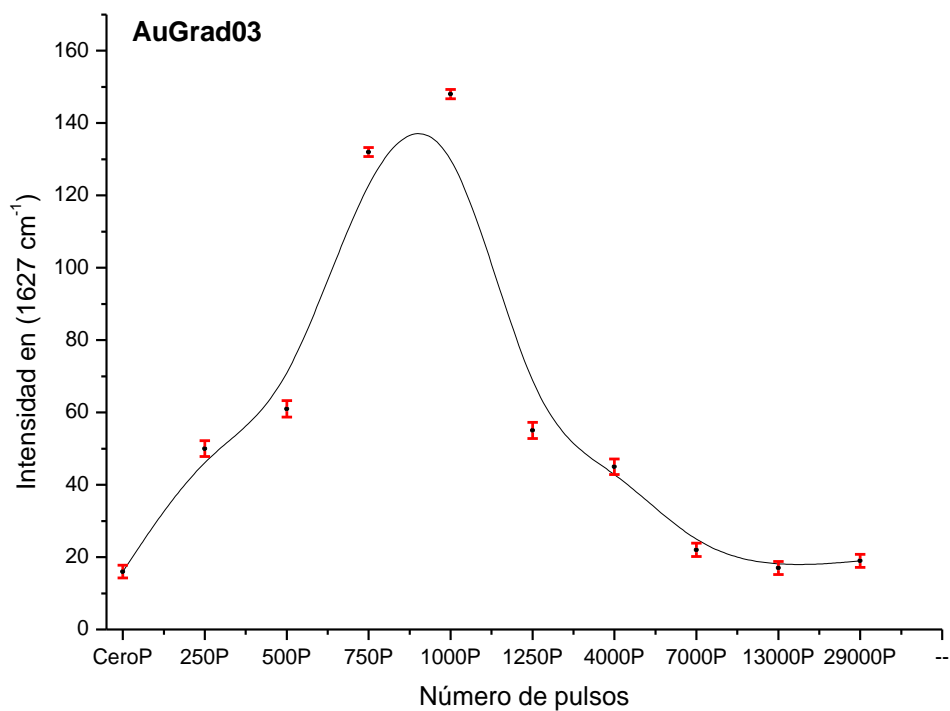


Figura 5.45

Figura 5.46

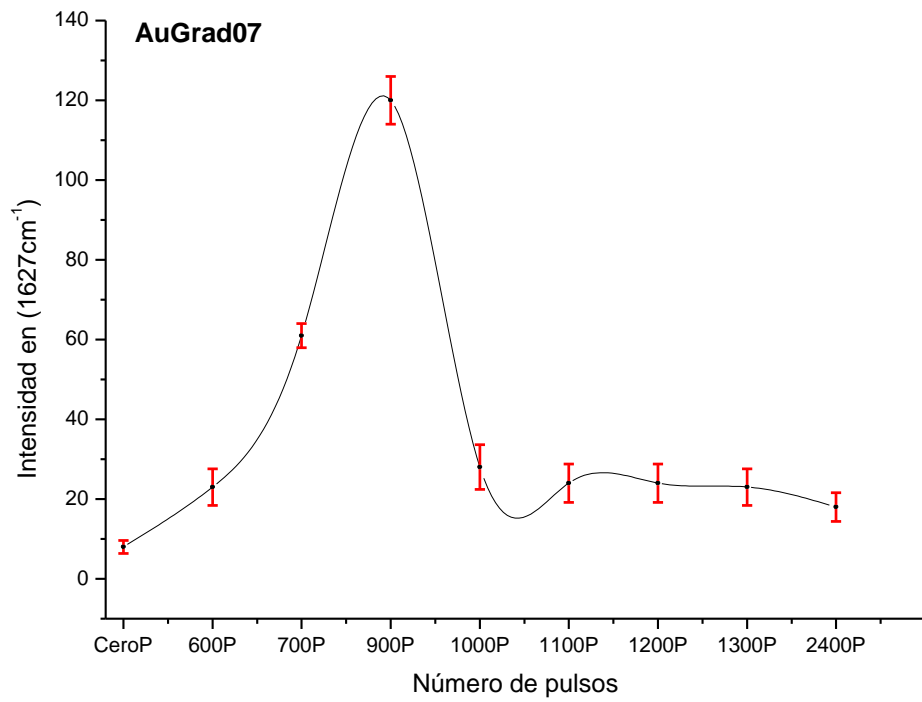


Figura 5.46

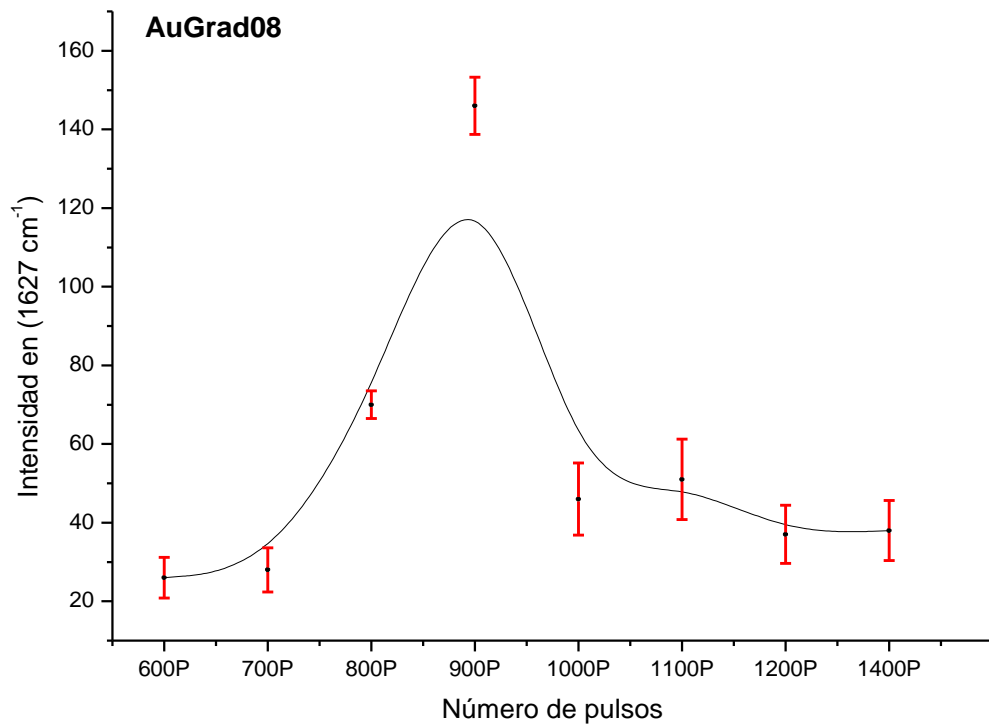


Figura 5.47

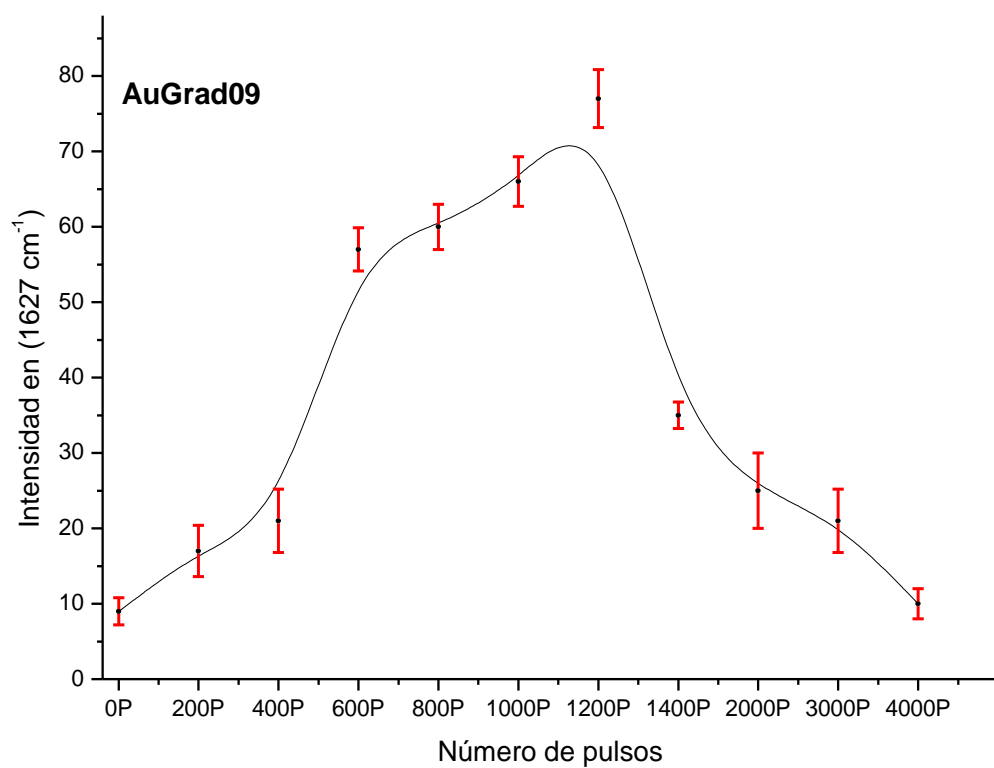


Figura 5.48

Observaciones importantes:

El máximo de señal Raman se encuentra entre un intervalo de 9000-1200 pulsos.

En todas las muestras se presenta un claro aumento gradual de la intensidad hasta llegar al máximo 1627 cm⁻¹, mientras que la disminución de la intensidad se realiza de manera abrupta, en menos depósitos en comparación al aumento de señal.

Análisis del área del espectro Raman del azul de metileno sobre depósitos de oro.

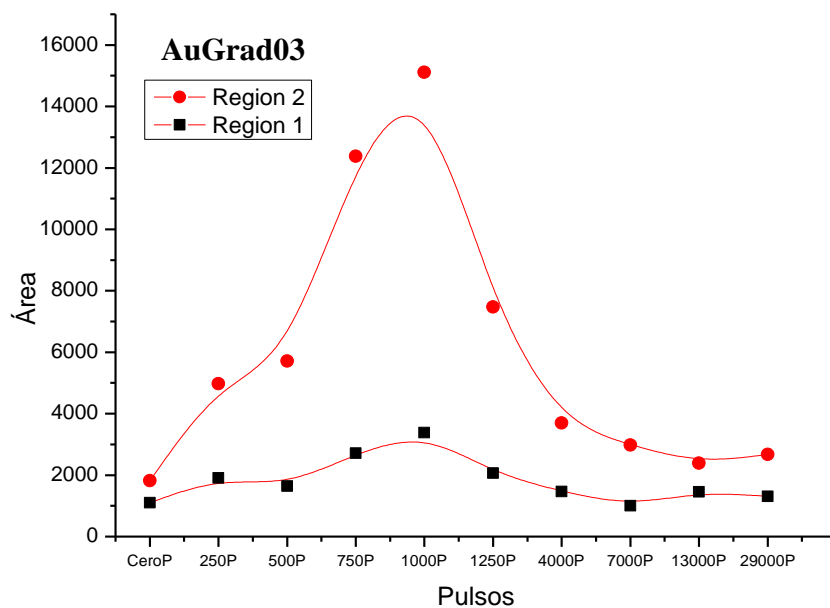


Figura 5.49

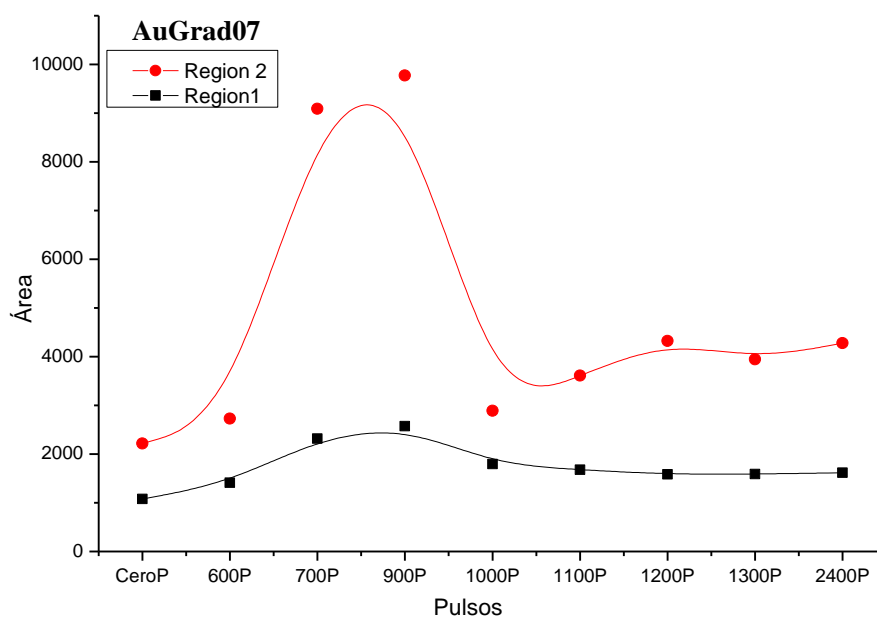


Figura 5.50

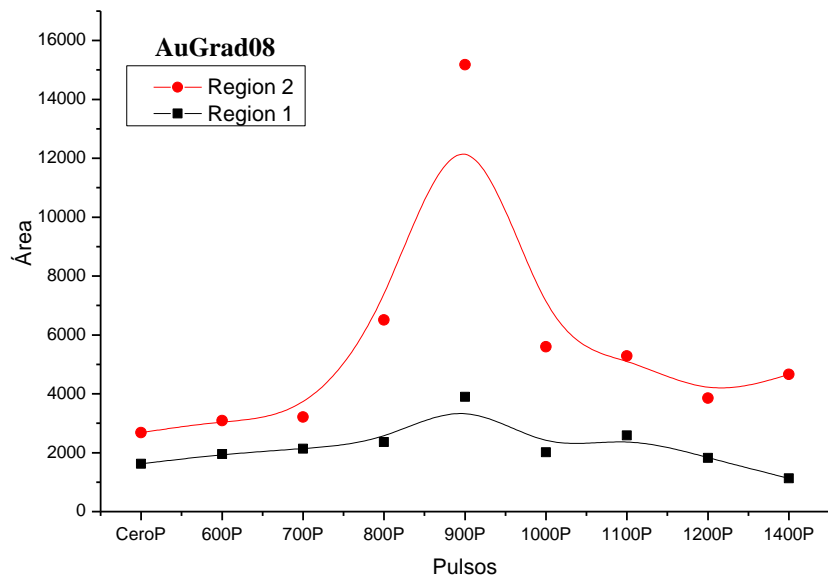


Figura 5.51

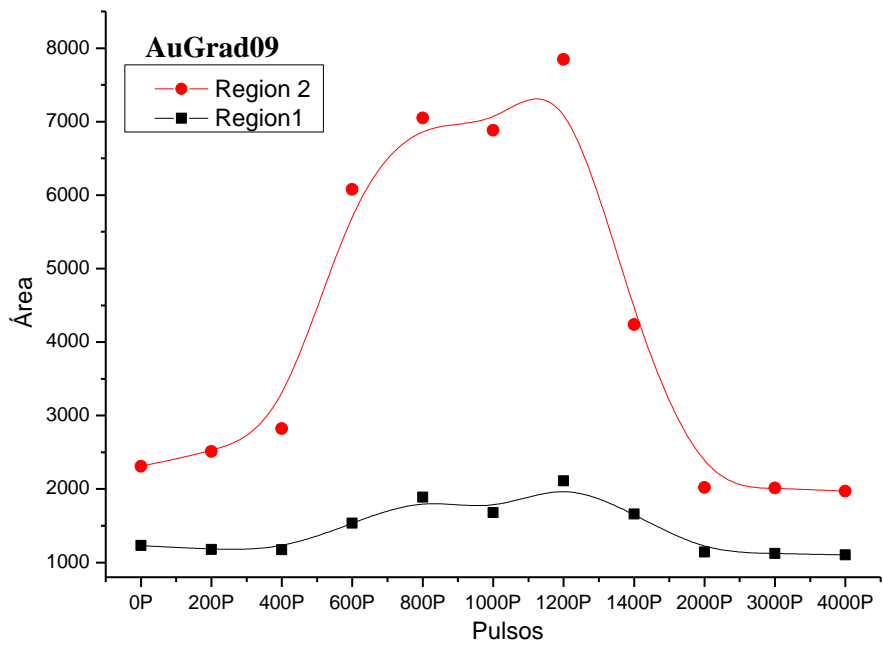


Figura 5.52

Observaciones importantes:

En todas las muestras anteriores es claro que la región 2: (1250-1700) cm^{-1} presenta un aumento significativo del área, en comparación a la región 1: (380-640) cm^{-1} . El depósito de oro presenta mejor fenómeno de SERS para la región 2. El las cuatro muestras se presentó la máxima área de ambas regiones en el mismo sustrato. Además todas las muestras de oro coinciden el depósito que obtuvo la máxima señal en 1627 cm^{-1} y el depósito que proporciona mayor área en la región 2.

Espectroscopia UV-VIS de los sustratos de oro

En las siguientes figuras se presentan los espectros de absorción de los depósitos de oro con diferentes números de pulsos. Se muestra el pico de absorción de la resonancia del plasmón superficial (SPR).

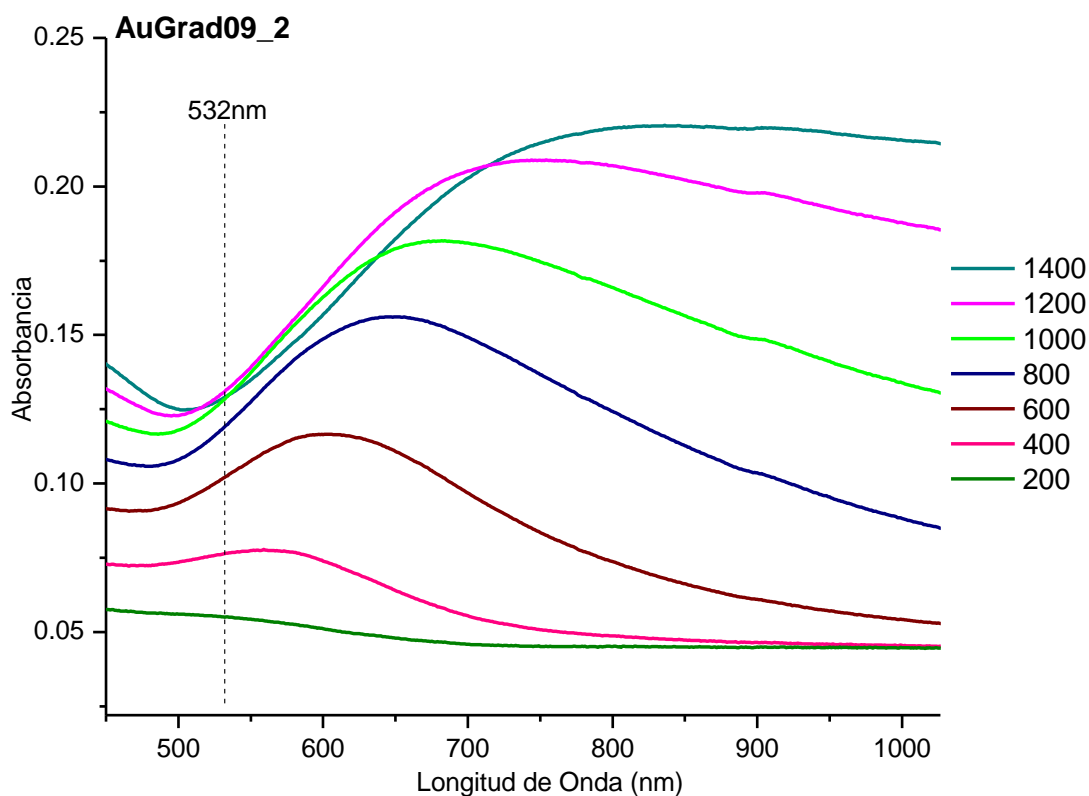


Figura 5.53

Tabla 5.4

No. pulsos	Pico de la Resonancia del plasmón superficial
1400	821
1200	747
1000	680
800	649
600	606
400	565
200	549

Se presenta un claro aumento en la posición de plasmón, el cual propone [referencia] el crecimiento de la nanopartículas.

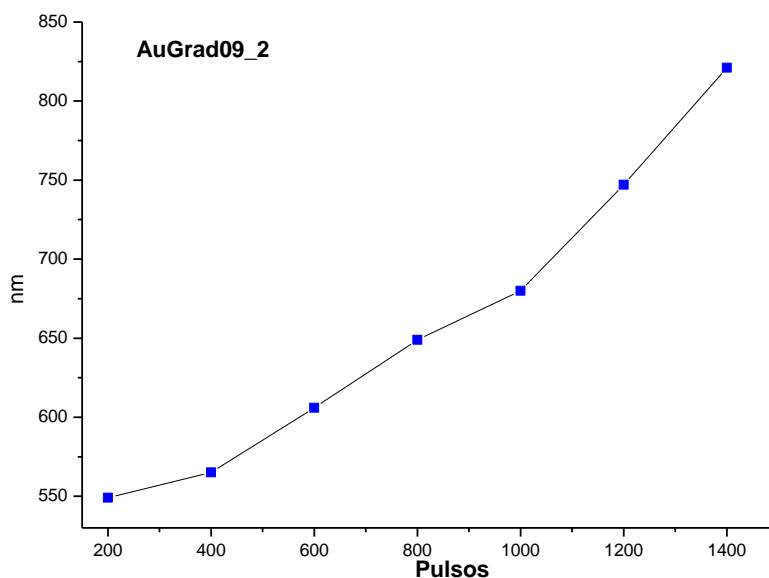


Figura 5.54

Observaciones importantes:

Se tiene reportado que para depósitos de nanopartículas de oro en vidrio usando PLD, el SPR es de 595nm [37] La condición para máxima amplificación SERS debe ocurrir cuando la banda de absorción de plasmón de superficie se encuentra entre las longitudes de onda correspondientes de la excitación láser y el fotón Raman disperso [31].

Microscopía electrónica de transmisión aplicada a depósitos de oro

Las estructuras (a), tomadas de la referencia [36], muestran una apariencia muy parecida a las obtenidas en esta tesis. La simulación confirma la existencia del plasmón, en estructuras cuasipercoladas.

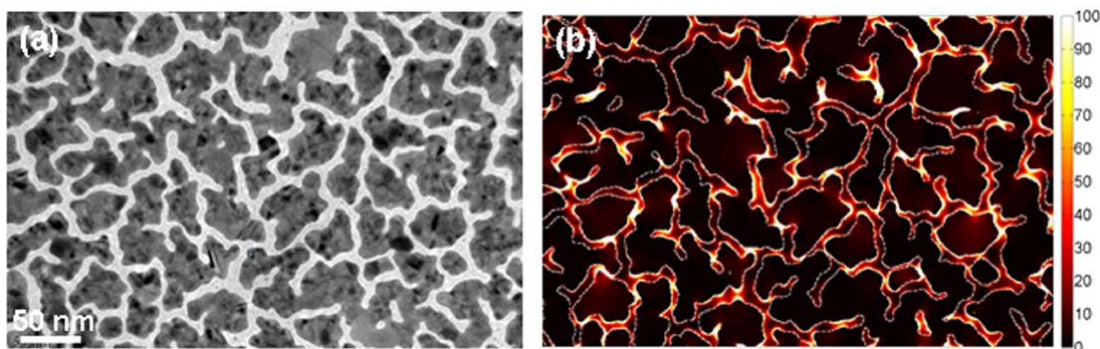


Figura 5.55

5.1.3 - Nanopartículas de Cobre

Con el fin de obtener los tres materiales más comunes para realizar SERS, ahora presentamos el estudio de nanopartículas de Cu preparadas por PLD. Las mediciones Raman y la cantidad de azul de metileno son iguales que las utilizadas en las muestras pasadas. A los datos obtenidos para las muestras de cobre, se les dio el siguiente tratamiento:

- Conjunto de espectros Raman del azul de metileno sobre depósitos del cobre.
- Análisis de la intensidad del pico (1627 cm^{-1}) del azul de metileno sobre depósitos de cobre.
- Análisis del área del espectro Raman del azul de metileno sobre depósitos de cobre.

Muestra	Numero de depósitos	Max señal Raman (número de pulsos)	Fluencia [J/cm^2]
CuGrad02	9	8000	3.18

CuGrad02

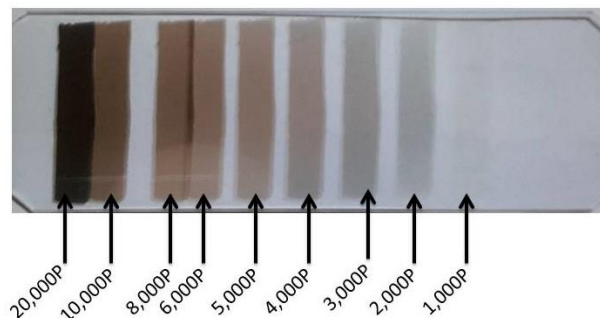


Figura 5.56

En cambio de color en los diferentes depósitos de Cu (figura 5.56) se debe al tamaño de las nanopartículas.

Conjunto de espectros Raman del azul de metileno en depósitos de Cobre.

La muestra CuGrad02 contiene 5 depósitos (1000, 3000, 5000, 8000, 10000) pulsos, usando la longitud de onda de excitación (532 nm) a 20mW y un objetivo de 20X. Podemos observar una débil amplificación de la señal Raman a partir de 1000 pulsos, teniendo un máximo en 8000 pulsos.

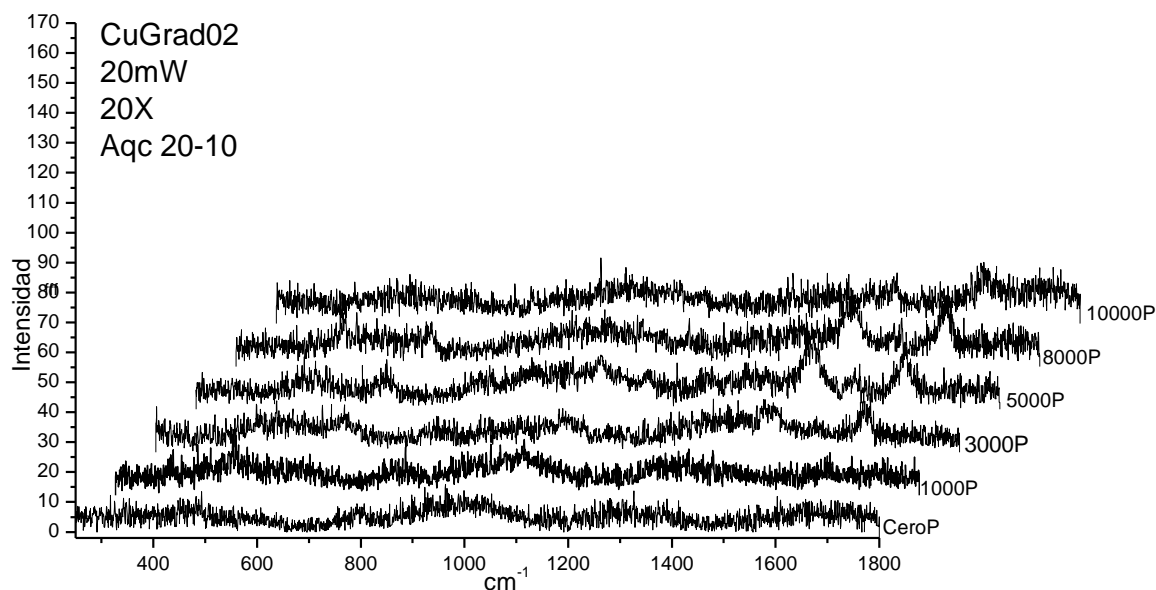


Figura 5.57

Observaciones importantes:

Es claro que este sustrato presenta mala señal SERS, en las conclusiones se discute el porqué.

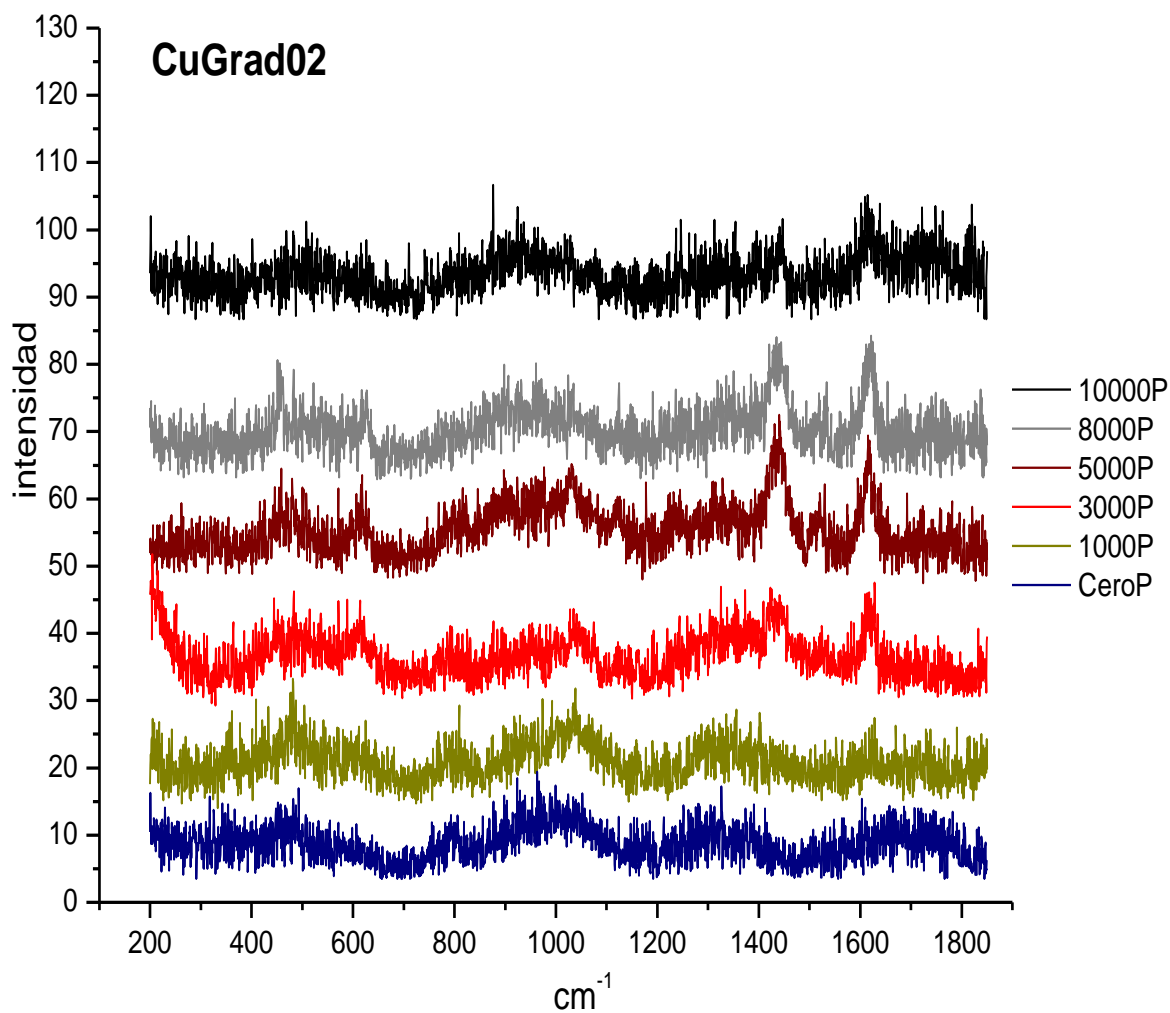


Figura 5.58

Observaciones importantes:

En esta muestra se logra amplificar mejor los picos 1627 y 1430 cm⁻¹ del azul de metileno.

Análisis de la intensidad del pico (1627 cm^{-1}) del azul de metileno sobre depósitos de Cobre.

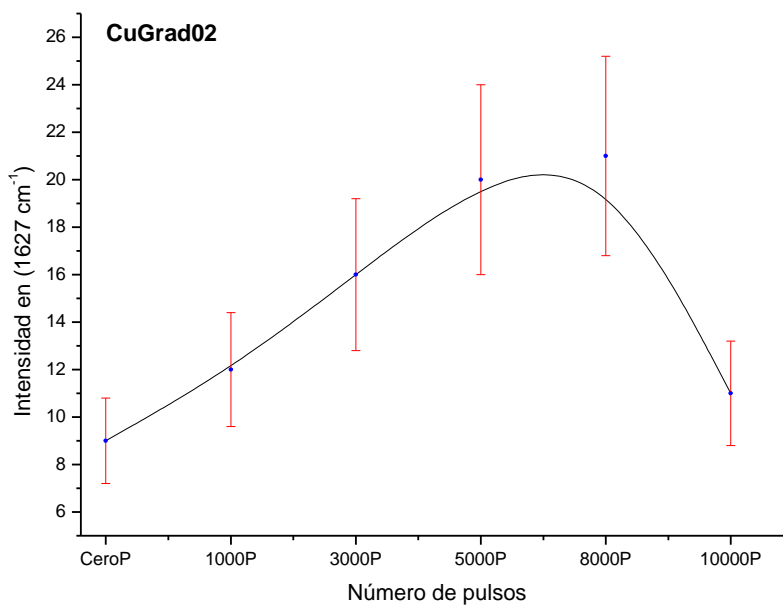


Figura 5.59

Observaciones importantes:

La amplificación que presenta la banda de 1627 cm^{-1} en cobre es muy débil, menos de 50 cuentas y presenta una disminución drástica de intensidad pasando el máximo. Debido a la débil señal SERS, no se realizaron mediciones UV-Vis o TEM en las muestras de Cu.

5.2 Discusión general

Se presentan los mejores espectros SERS, la muestra AuGrad08, esta presenta el mejor espectro amplificado en 900 Pulsos, y la muestra AgGrad04 en 9000P (figura 5.60), la muestra de cobre presento poca señal SERS.

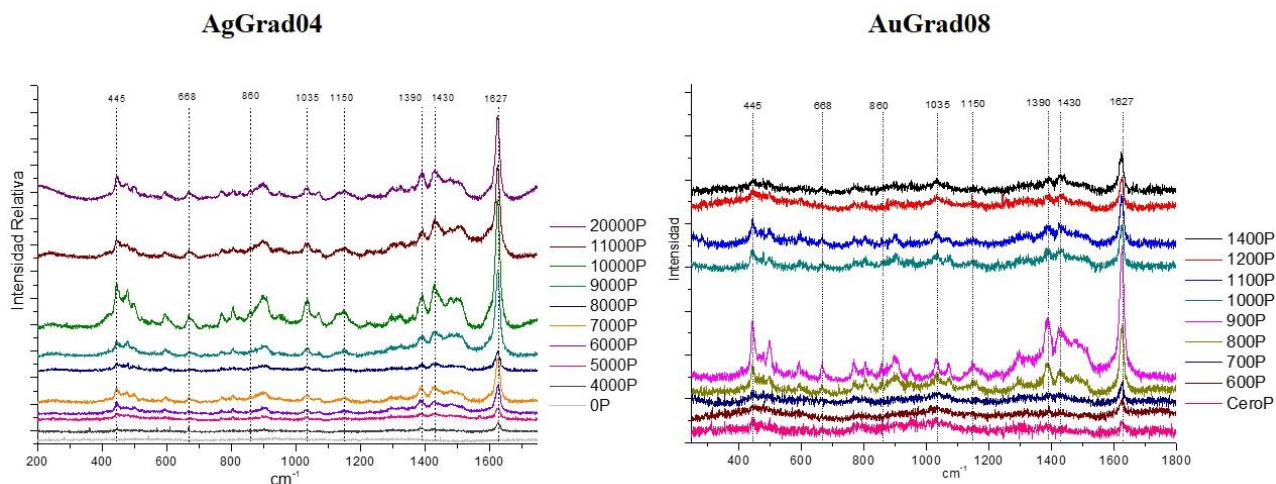


Figura 5.60

En los tres materiales, la señal de 1627 cm^{-1} es la que primera banda que aparece por medio de la amplificación. Para las muestras Ag y Au, se caracterizan 8 señales (bandas) reportados para el azul de metileno, tal como se muestra en la tabla en la sección “Estudio de la molécula azul de metileno”. En la muestra de CuGrad se presenta una amplificación muy baja en la región alrededor de 1600 cm^{-1} , y la otra región del espectro no presenta una amplificación.

Para sustratos de plata la mayor señal en 1627 cm^{-1} no coincide con la mayor área en la región 2, y la mayor área en región 1 y 2 no se encuentran en el mismo depósito. En cambio para los sustratos de oro la mayor señal en 1627 cm^{-1} coincide con la mayor área en la región 2; la mayor área en la región 1 y 2 coinciden con el depósito. La posible respuesta a estos fenómenos es que para el oro, la molécula de prueba se “pega” con una orientación preferencial y ese lado de la molécula se encuentra más cerca de la superficie, recordemos que el SERS también es un efecto de superficie, mientras que para la plata la molécula de prueba se “pega” en diferente orientación o más alejada a la superficie

Para las imágenes TEM de plata, podemos notar que para depósitos debajo de 4000 pulsos, el plasmón de superficie no es suficientemente excitado, debido al tamaño y a la distancia entre las np's. Es cuando llegan a 4000 pulsos, cuando el plasmón es excitado gracias al tamaño y la forma de las np's, aunado a que se tiene menor distancia entre las np's.

La referencia [36] presenta claramente cual es la morfología de las np's de Ag que logran la mayor excitación del plasmón.

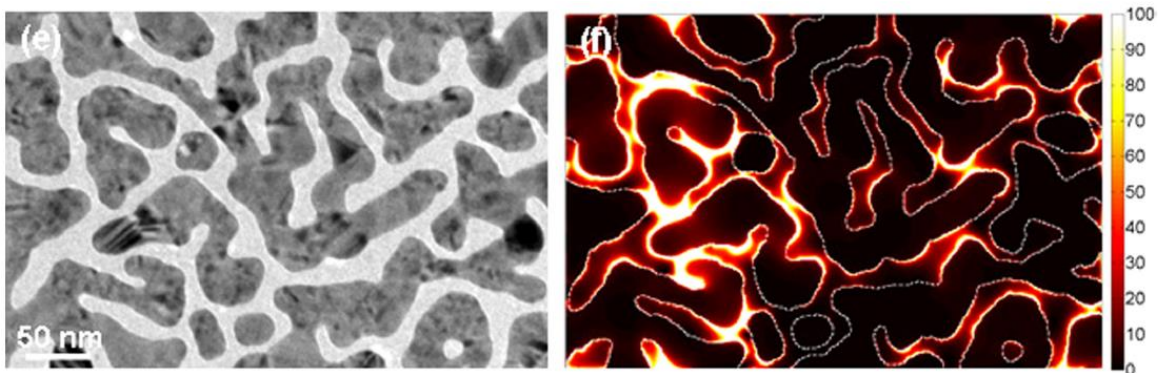


Figura 5.61

Estas formas son análogas a las obtenidas en esta tesis 11000 pulsos y 13000 pulsos. La pérdida de la máxima de señal del SPR, se presenta cuando el depósito pierde la forma de “gusanos”, terminando de llenar los espacios entre ellos, para formar una película delgada continua, este estado se llama límite de estado cuapercolado.

Procesos de elaboración de los depósitos: en las muestras de AgGrad04, entre cada depósito se tiene pasos de 1000 pulsos y en la muestra AuGrad08 se tiene pasos de 100 pulsos. La razón fundamental de esta diferencia en un orden de magnitud, es que las partículas de Oro necesitan menor cantidad de material para formarse en el sustrato, y su respuesta de crecimiento es sensible a depósitos de 100 pulsos, mientras que la plata, ocurre que necesita más material para su síntesis en el depósito, y a medida que crecen las partículas necesitan pasos de 1000 pulsos. Dicho desde el punto de vista de la ablación láser, la tasa de ablación del oro es más grande que la de plata.

El aumento de la intensidad de las bandas del azul de metileno en las muestra de plata es gradual, tanto en la parte de subida de la intensidad hasta llegar al máximo, como de bajada. En cambio para el oro, la subida es gradual, pero la bajada es abrupta, disminuye considerablemente la intensidad en solo un depósito. Esto se debe a que en el oro, el desacoplamiento del plasmón es más rápido a medida que crecen las nanopartículas.

El UV-Vis de la plata y el oro presenta información de la forma de la nanopartículas. En las muestras de plata, las cuales contamos con imágenes TEM, podemos observar cómo el plasmón de superficie responde a la forma de las np's. La razón por la cual la

amplificación es menos en oro que en plata, y casi inexistente amplificación en cobre, puede ser explicarla haciendo uso de los datos de la referencia [38] la cual muestra el factor de amplificación Raman (E_R) para varios materiales (figura 5.63), se agrega una línea (azul) en 532 nm, la longitud de onda de excitación.

Factores de amplificación SERS (E_R) en función de la longitud de onda de excitación.

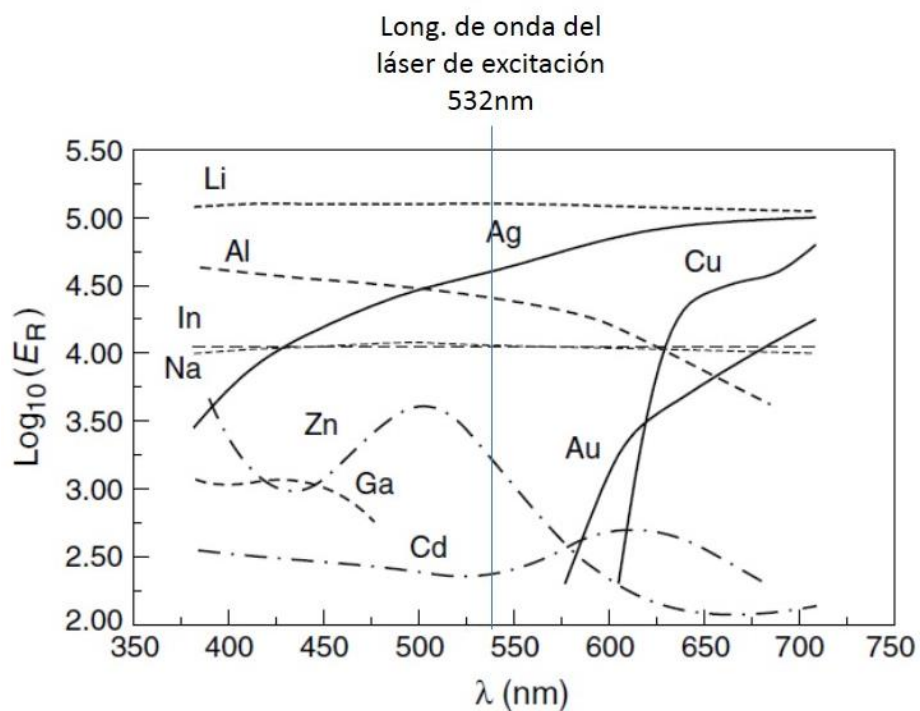


Figura 5.63

Notamos que la línea azul (532 nm) interseca perfectamente a la curva de la plata, mientras que para la curva del oro se encuentra próxima y la curva que se encuentra más lejana, es la del cobre, esta es la razón por que el cobre no proporciona buena señal SERS.

6.1 CONCLUSIONES

Conclusión 1: El depósito 1000 pulsos en la muestra AgGrad04 presenta el mejor SERS.

Conclusión 2: Se logró obtener una dependencia del plasmón de superficie en función del número de pulsos láser a través de ablación láser.

Conclusión 3: En las dos muestras plata y oro se presentan una clara amplificación de la señal Raman en 1627 cm^{-1} . Esto se debe al enlace anillo ν (C-C) el cual posiblemente responde mejor a la morfología de los depósitos (plasmón). Podemos suponer que ese enlace, se encuentra más cercano a la superficie, esta es otra posible razón por la cual su señal es más clara.

Conclusión 4: Una relación importante entre el plasmón y la longitud de onda de excitación, es que entre más cerca se encuentren, se presenta un mejor SERS [39]. En el caso para la plata, el UV-Vis presenta el plasmón en 542, y la longitud de onda de excitación de 532 nm. Para el oro, el plasmón se encuentra en 680 nm, siendo este más lejano a 532 nm. Esto explica por qué la intensidad de la señal Raman en plata es mejor en comparación de la oro.

Conclusión 5: La forma óptima para lograr la mejor excitación del plasmón de superficie es cuando se forman “gusanos”, junto con la poca distancia entre ellos ($\approx 6\text{ nm}$). Este se conoce en la literatura científica como límite del estado Cuasipercolado.

Apéndice

Tensor de polarizabilidad

Como hemos estudiado la teoría clásica del efecto Raman, cuando a un cristal se le hace incidir un haz láser o una onda electromagnética la molécula sujeta a este campo eléctrico E de la forma:

$$E = E_0 \sin 2\pi\nu t$$

Esto produce un momento dipolar μ proporcional al campo que lo induce, este fenómeno es llamado polarizabilidad, esto es:

$$\mu \propto E$$

Esto es:

$$\mu = \alpha E$$

Hay que notar que α no es meramente una constante de proporcionalidad. Si la molécula no es electrónicamente isotrópica la magnitud del el dipolo inducido será diferente a lo largo de la componente del campo eléctrico. Esto hace que α sea un tensor, desde el punto de vista matemático es una cantidad que puede cambiar dependiendo de la dirección de propagación.

Podemos escribir entonces:

$$\mu_x = \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z$$

$$\mu_y = \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z$$

$$\mu_z = \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z$$

Donde

$$E^2 = E_x^2 + E_y^2 + E_z^2$$

El significado físico de los elementos α_{ij} de la ecuación anterior es que el índice i denota la dirección del momento dipolar inducido por la componente j del campo eléctrico. La polarizabilidad es un tensor simétrico, esto es, $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$. En este caso es posible transformar el sistema de manera que el solo existan los elementos de la diagonal es decir cuando $i \neq j$ para todos los elementos del tensor.

$$\mu_{x'} = \alpha_{x'x'} E_{x'}$$

$$\mu_{y'} = \alpha_{y'y'} E_{y'}$$

$$\mu_{z'} = \alpha_{z'z'} E_{z'}$$

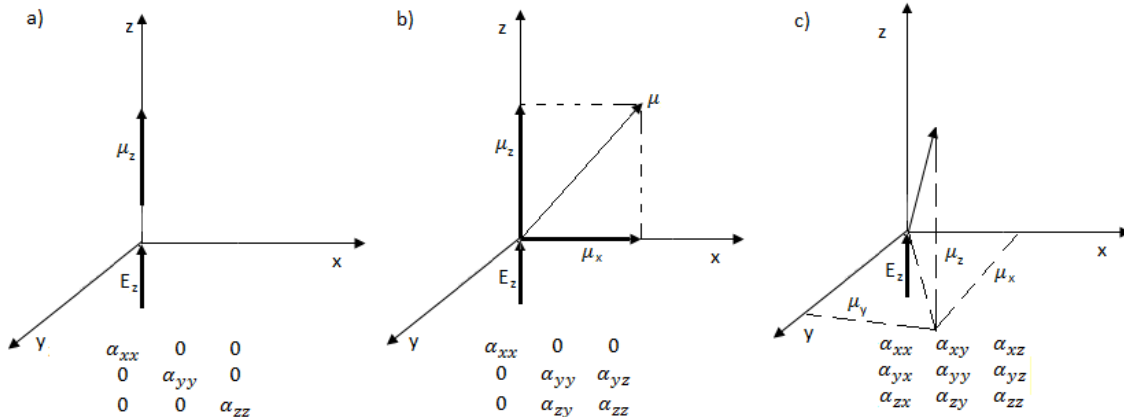
Donde las primas indican el nuevo sistema coordenado. Si dibujamos las líneas en cualquier dirección desde el origen con un tamaño proporcional a $1/\sqrt{\alpha}$, los puntos sucesivos forman una superficie conocida como el elipsoide de polarizabilidad cuyo principal ejes son x', y' y z' .

La ecuación del elipsoide está dada por:

$$\alpha_{x'x'} x'^2 + \alpha_{y'y'} y'^2 + \alpha_{z'z'} z'^2 = 1$$

Si $\alpha_{x'x'} x'^2 = \alpha_{y'y'} y'^2 = \alpha_{z'z'} z'^2$, se dice que la molécula es isotrópica. Podemos escribir al tensor de forma matricial de la forma:

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}$$



Donde en general cada componente de μ es determinada por las contribuciones de los tres componentes de E, y por lo tanto es posible producir las tres componentes de μ . en los diagramas siguientes se muestran algunas direcciones del dipolo inducido μ que es determinado por la forma del tensor de polarizabilidad sujeto a un campo magnético E a lo largo del eje z. solo si α_{xz} y α_{yz} son cero entonces μ_x y μ_y son cero; y luego si $\alpha_{zz} \neq 0$ la única componente que no sería cero del dipolo inducido sería μ_z . Que es consistente en

la dirección con el campo incidente μ_z . En otros casos, la dirección del dipolo inducido no coincide con la dirección del campo eléctrico. Es claro que este patrón de números enteros en el tensor es de gran importancia en la determinación de la relación direccional entre μ y E este patrón por sí mismo es determinado por las propiedades simétricas del sistema envuelto.

Referencias:

- [1] Howart M. Smith and A.F. Turner; Applied Optics Vol. 4, Issue 1, pages 44-56; (1965)
- [2] G. Hass and J. B Ramnsey Applied Optics Vol. 8, Issue 6, pages 1115-1118; (1969)
- [3] Ellen J. Zeman and George C. Schatz; J Phys. Chem 91; pages 634-643; (1987)
- [4] J.T. Cheung y J. Horwitz “Pulsed laser deposition history and Laser-Target interactions” Mat. Res. Bull. XVII no. 2; (1992)
- [5] M. N. R. Ashfold, F. Claeysens, Gareth M. Fuge and S. J. Henley; editorial CSR; Pulsed laser ablation and deposition of thin films; Tutorial Review August; (2003)
- [6] L.W. Martin, Y.H. Chu, R. Ramesh , Material Science and Engineerir R; (2010)
- [7] Applications of Laser Ablation: Thin Film Deposition, Nanomaterial Synthesis and Surface Modification Edited by Dongfang Yang, published by ExLi4Eva (2016)
- [8] C. W. Schneider and T. Lippert; Laser Ablation and Thin Film Deposition Chapter 5; pages 89-110 ; editorial Wiley; (2015)
- [9] Ian W. Boyd Ceramics internacional 22; pages 429-434; (1996)
- [10] Laser Chemistry H.H. Telle; Editorial Wiley; (2017)
- [11] Smekal, A. Naturwissenschaften, 11, pages 873–875; (1923)
- [12] Raman, C. V., Krishnan, K. S. 122;Nature; pages 169; (1928)
- [13] M. S. Amer; Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology; editorial RSC; (2010)
- [14] Practical Raman Spectroscopy; P. Vandenabeele; Editorial Wiley; (2013)
- [15] R. L. McCreery Raman spectroscopy for Chemical Analysis; Editorial Wiley; (2000)
- [16] Jiménez Sandoval, L. Escobar Alarcón, M.A. Camacho López; Aplicaciones de la espectroscopia Raman en la caracterización de materiales Editorial. SM; (2011)
- [17] Jeanmaire, D. L.; Van Duyne, R. P. J. Electroanal. Chem 84, pages 1–20; (1977)
- [18] Luca Guerrini Tesis Funcionalización de nanoparticulas metalicas para la detección de contaminantes organicos persistentes mediante espectroscopia Raman intensificada por superficie. UAM CSIC Madrid 2008
- [19] Hao, E.; Schatz, G. C. J. Chem. Phys. 120, pages 357–366; (2004)

- [20] Schatz, G. C. THEOCHEM 573; pages 73–80; (2001)
- [21] Jensen, T.; et al. J. Cluster Sci., 10, pages 295–317. (1999)
- [22] Eric C. Le Ru and Pablo G. Etchegoin Quantifying SERS enhancements. MRS Materials Research Society BULLETIN , VOLUME 38; (2013)
- [23] M. Fleischman, P.J. Hendra and A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett 26; page 163 (1974)
- [24] M.G. Albercht and J.A. Creighton, J. Am. Chem. Soc. 99, page 5215; (1977)
- [25] N.R. Agarwala, F. Neri, S. Trusso, A. Lucotti, P.M. Ossi; Applied Surface Science 258, pages 9148– 9152, (2012)
- [26] C.A. Smyth, I. Mirza, J.G. Lunney, E.M. McCabe; Applied Surface Science 264, page 31– 35, (2013)
- [27] E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and Related Plasmonic Effects; editorial Elsevier, Amsterdam; (2009)
- [28] Challa S. S. R. Kumar Editor, Raman Spectroscopy for Nanomaterials Characterization; Editorial Springer; (2012)
- [29] E. J.Zemen and G. C. Schatz: J Phys. Chem 987, 91; pages 634-643; (2016)
- [30] Van Duyne, R. P.; et al. J. Chem. Phys 99; pages 2101–2115; (1993)
- [31] A. Merlen, V. Gadenne, J. Romann, V. Chevellier, L. Patrone, J.C. and Valmelette Nanotechnology 20; (2009)
- [32] Gui-Na Xiao, Shi-Qing Man; Chemical Physics Letters 447; pages 305-309; (2007)
- [33] J.Z. Zhang Optical properties and spectroscopy of nanomaterials; editorial World Scientific; (2009)
- [34] Roberta R. Naujok, Robert V. Duevel, and Robert M. Corn Langmuir 9; pages 1771-1774; (1993)
- [35] J.C. Alonso, R. Diamant, P. Castillo, M.C. Acosta–García, N. Batina, E. Haro-Poniatowski Applied Surface Science 255; pages 4933–4937; (2009)
- [36] Prathamesh Pavaskar, I-Kai Hsu, Jesse Theiss, Wei Hsuan Hung, and Stephen B. Cronin; JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 113; (2013)
- [37] C. Domingo, V. Resta, S. Sanchez-Cortez, J. Phys Chem C, 111, pages 8149-8152; (2007)

[38] George C. Schatz and Richard P. Van Duyne; Handbook of vibrational Spectroscopy; editorial Wiley; (2002)

[39] Adam D. McFarland, Matthew A. Young, Jon A. Dieringer, and Richard P. Van Duyne; J. Phys. Chem. B 109; 112-132; (2005)

[40] Lengyel, Bela A; Lasers: Generation of Light by Simulated Emission; editorial John Wiley & Sons; pages 22–28; (1962)



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 0024

México, D.F. 2017

PREPARACIÓN DE SUSTRATOS METÁLICOS NANOSTRUCTURADOS POR DEPÓSITO LÁSER PULSADO PARA ESPECTROSCOPÍA RAMAN AMPLIFICADA POR SUPERFICIE.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 25 del mes de julio del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI
DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LOPEZ
DR. GERARDO MÓNTEZ HERNÁNDEZ



José Morales

JOSE GUADALUPE MORALES MENDEZ
ALUMNO

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuyo denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

DE: JOSE GUADALUPE MORALES MENDEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción III del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



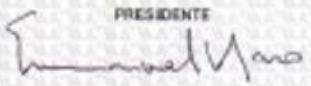
LIC. JULIO CÉSAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI



DR. JOSÉ GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE



DR. EMMANUEL HARO PONIATOWSKI

VOCAL



DR. MARCO ANTONIO CAMACHO LOPEZ

SECRETARIO



DR. GERARDO MÓNTEZ HERNÁNDEZ