

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas
Posgrado en Física Aplicada

Estudio experimental de estructuras plasmónicas de
nanopartículas de Au soportadas en ópalos de SiO₂

Tesis presentada como requisito parcial para
la obtención del grado de

Doctor en Ciencias

por

Luis Antonio Romero Cruz

Asesores

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Dr. Enrique Sánchez Mora

Puebla Pue.
Septiembre 2021

Benemérita Universidad Autónoma de Puebla

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Estudio experimental de estructuras plasmónicas de nanopartículas de Au soportadas en ópalos de SiO_2

Tesis presentada al

Colegio de Física

como requisito parcial para la obtención del grado de

Doctor en Ciencias

por

Luis Antonio Romero Cruz

Asesores

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando

Dr. Enrique Sánchez Mora

Puebla Pue.
Septiembre 2021



Título: Estudio experimental de estructuras plasmónicas de nanopartículas de Au soportadas en ópalos de SiO₂

Estudiante: LUIS ANTONIO ROMERO CRUZ

COMITÉ

Dr. Rosendo Lozada Morales
Presidente

Dra. Ana Lilia González Ronquillo
Vocal Externo

Dr. Benito Flores Desirena
Secretario

Dr. Orlando Hernández Cristobal
Suplente

Dra. Maribel Méndez Otero
Vocal

Dra. Martha Alicia Palomino Ovando
Asesor

Dr. Miller Toledo Solano
Vocal Externo

Dr. Enrique Sánchez Mora
Asesor

Índice general

Agradecimientos	VII
Dedicatoria	VIII
Resumen	IX
Introducción	X
Objetivo	XIII
1. Marco Teórico	1
1.1. Introducción a los cristales fotónicos	1
1.2. Estructura de bandas de un cristal fotónico:	5
1.3. Ópalos	8
1.4. Ópalos Artificiales	9
1.5. Nanopartículas	10
1.5.1. Nanopartículas de oro	11
1.6. Plasmones de superficie	11
1.7. Ecuaciones de Maxwell y modelo de Drude	13
1.8. Teoría de Mie	16
1.9. Eficiencias de absorción, dispersión y extinción	17
1.10. Aproximación estática	18
1.11. Técnicas de caracterización	20
1.11.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible	20
1.11.2. Microscopía electrónica de barrido	22
1.11.3. Espectroscopía Raman	23
1.11.4. Dispersión Raman aumentada por superficie	24
2. Parte experimental	27
2.1. Síntesis de microesferas de SiO_2	27
2.2. Síntesis de nanopartículas de Au	28
2.3. Deposito de las películas de $SiO_2 - Au$	29
2.4. Técnicas de caracterización	30
2.5. Preparación de sustratos para espectroscopía Raman por superficie mejorada	31
3. Resultados	32
3.1. Análisis estructural de las películas de SiO_2 M1, M2, M3 y Au	32
3.2. Análisis de espectros de reflectancia	35
3.3. Análisis de espectros de Absorción	37
3.4. Análisis Raman y de Espectroscopía Raman por superficie mejorada	39

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	III
4. Conclusiones	43
Anexo	44
Bibliografía	45

Índice de figuras

1.1. (a)Modelo atómico en un material ordenado (cristal). (b)Modelo atómico de un vidrio. Imágenes obtenidas de [103]	1
1.2. Diagrama esquemático que muestra los tres tipos de cristales fotónicos	3
1.3. Cristal fotónico unidimensional 1-D	4
1.4. Cristal fotónico bidimensional 2-D	4
1.5. Cristal fotónico tridimensional 3-D	5
1.6. La estructura de bandas fotónicas para la propagación en el eje, calculado para tres películas de múltiples capas diferentes. En los tres casos, cada capa tiene un ancho de 0.5 a. Izquierda: cada capa tiene la misma constante dieléctrica $\varepsilon = 13$. Centro: capas alternas entre ε , de 13 y 12. Derecha: capas alternas entre ε , de 13 y 16. (Imágenes obtenidas de [74])	7
1.7. Cristal fotónico de dos dimensiones de huecos de aire inmersas en un sustrato dieléctrico (Obtenido de [74]).	8
1.8. (A)Estructura interna de un ópalo natural obtenida por un microscopio electrónico de barrido (SEM) extraída de [76]. (B) Fotografía de un ópalo natural obtenida de [102] . .	8
1.9. Ópalos naturales y estructura microscópica de los ópalos.	10
1.10. Micrografías de nanopartículas de Au que relacionan el tamaño de nanopartícula con la coloración de la solución, obtenida de [98].	12
1.11. Plasmón de Superficie Localizado en una partícula metálica debido a la presencia de un campo eléctrico.	12
1.12. Esquema de una vista lateral del apilado FCC de esferas. La superficie externa del ópalo, de tipo (111), se extiende en la dirección perpendicular a la página. Las líneas rectas paralelas representan a los planos (111), cuya distancia interplanar es $d_{111} = \delta_{111} \cdot \phi$. .	20
1.13. Estructura del microscopio electrónico de Barrido (SEM)	22
1.14. Dispersión Raman	25
2.1. Arriba: Reacciones que intervienen en el método de Stöber. Abajo: esquema de la formación de las partículas esféricas a partir de pequeños agregados.	28
2.2. Esquema de formación de nanopartículas metálicas	29
2.3. Esquema de formación de las películas delgadas con la inclusión de las nanopartículas de Au en los espacios intersticiales de las microesferas de SiO_2	30
3.1. Imágenes de las muestras sintetizadas sobre sustratos de vidrio, compositos de a) SiO_2 , b) M1, c) M2, d) M3 y e) Au. A medida que se incrementa la cantidad de Nanopartículas de Au, el color cambia hacia el rojo.	32
3.2. Imágenes TEM de NPs de Au coloidales mostrando una forma cuasi-esférica y un diámetro promedio de 22 nm (a), y la mezcla de NPs de Au y esferas de SiO_2 con un diámetro de 275 nm (b). El recuadro muestra el espectro de absorción UV-Vis de las NPs de Au. . .	33

3.3. Micrografías SEM de películas hechas de esferas de SiO ₂ antes (a) y después de la infiltración ((b), (c), (d)) con baja, mediano y alto grado de carga de NPs de Au (M1, M2 y M3), respectivamente. Los recuadros muestran la distribución de distancias entre las esferas adyacentes de centro a centro.	34
3.4. Reflectancia especular a 20 para las películas de SiO ₂ (línea roja), M1 (línea morada), M2 (línea verde) y M3 (línea azul), respectivamente.	35
3.5. Longitudes de onda de los máximos de reflectancia como una función del ángulo de incidencia de la luz para las películas de SiO ₂ y SiO ₂ con NPs de Au. La posición del pico de difracción de Bragg obtenido experimentalmente se muestra por puntos para todas las muestras. Las líneas son la mejor aproximación calculada con la fórmula de Bragg.	36
3.6. Espectro de absorción de las películas M1, M2, M3 y de Nps. de Au en un sustrato de vidrio.	37
3.7. Espectro de absorción de película de Nps de Au (Verde), curva de convolución aproximada para la muestra M1 (Azul).	38
3.8. Espectro Raman de una solución de 2.2 μM de Azul de Metileno (línea azul) y espectro Raman de la película de SiO ₂ (línea roja).	39
3.9. Comparación de los espectros SERS de 2.2 μMM de la solución de Azul de Metileno sobre las películas M1 (línea morada), M2 (línea verde) y M3 (línea azul).	40
3.10. (a) Intensidad SERS detectada usando varias concentraciones de Azul de Metileno sobre la película M3 como sustrato. Líneas amarillo (0.5 μM), gris (1.0 μM), rojo (1.5 μM), negro (2.0 μM), morado (2.2 μM), verde (2.5 μM) y azul (3.0 μM), (b) Intensidad Raman I ₁₆₂₅ como función de la concentración de Azul de Metileno, que obedece a una polinomial de tercer orden.	41

Índice de tablas

3.1. Distancia de centro a centro entre dos esferas adyacentes.	34
3.2. Intensidades Relativas del espectro Raman de la Figura 3.7 e intensidades Relativas de la respuesta SERS de la figura 3.7 (Solamente para la muestra M3 con Azul de Metileno)	40

Agradecimientos

A la **Facultad de Ciencias Físico Matemáticas**, por todo lo brindado durante mi estancia como estudiante del programa doctoral.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la beca que me otorgó para estudiar el doctorado.

A la **Vicerrectoría de Estudios de Posgrado de la BUAP (VIEP)**, por el apoyo económico que me brindó para la asistencia a los congresos en los que participé.

Al laboratorio central del IFUAP, a la *Mtra. Laura Elvira Serrano de la Rosa* por su valiosa colaboración.

A la **Dra. Ana Lilia González** y al **Mtro. Arturo Santos Gómez**, por su colaboración en los cálculos de campo cercano con el modelo de DDA.

A mis asesores, **Dra. Martha Alicia Palomino Ovando** y **Dr. Enrique Sánchez Mora**, por su apoyo constante, enseñanzas y por la comprensión brindada en mis situaciones personales.

Al **Dr. Miller Toledo Solano**, porque sin su apoyo, esto no sería posible.

Dedicatoria

A Santiago Itzmin, por todo lo que representas.

Resumen

El presente escrito corresponde al estudio experimental de ópalos de SiO_2 con inclusiones de Nanopartículas metálicas de Au, su caracterización y su aplicación como sustratos para la Dispersión Raman Aumentada por Superficie (SERS, por sus siglas en inglés). Las microesferas de SiO_2 con tamaños de 275 nm, fueron sintetizadas bajo el método de Stöber, obteniendo así microesferas con tamaños homogéneos y dispersas en agua. Luego, se sintetizaron nanopartículas de Au con tamaños de 18 nm, mismas que fueron introducidas en los espacios intersticiales de las microesferas de SiO_2 bajo el método de co-ensamble. Una vez obtenidos los compositos, se procedió a realizar un estudio óptico y estructural de las muestras. El estudio estructural permite saber cómo las nanopartículas modificaron la estructura del cristal fotónico, y tener la certeza de que las nanopartículas se introducen en los espacios intersticiales de las microesferas de SiO_2 . El estudio óptico se realizó para analizar cómo se modifica el plasmón debido a las nanopartículas de Au, cuando interactúa con las microesferas de SiO_2 como medio circundante. Luego, una vez caracterizadas las muestras, se procedió a realizar análisis Raman, para estudiar la posibilidad de utilizar las muestras como sustratos SERS. Para ello se utilizó Azul de Metileno (AM) como molécula a sensar. De los resultados se observó que las muestras se pueden ocupar como sustratos SERS, ya que amplifican las bandas vibracionales características de la molécula de AM, con un buen factor de amplificación, del orden de 10^5 . Por último, se muestran los resultados de detección de concentración mínima de AM que se midieron con los sustratos SERS.

Introducción

La nanotecnología trata de la síntesis, manipulación, caracterización y aplicación de materiales nanométricos, ha tenido un creciente interés, debido a que tales materiales presentan propiedades fisicoquímicas, diferentes a las de sus contrapartes macroscópicas. En el caso de las nanopartículas metálicas (NPs), crece el interés al tener actualmente numerosas aplicaciones tecnológicas y sus posibles aplicaciones prometen ser de gran impacto.

Las novedosas e inusuales propiedades físicas y químicas de las NPs se deben a su gran proporción volumen-superficie en comparación con el sólido [1, 2, 3, 4, 5]. Esto les permite a sus electrones tener distribuciones de carga superficiales, llamados Plasmones Localizados de Superficie (PLS) que dependen del tamaño y la forma de las NPs. A través de la excitación de esos modos PLS es posible generar campos electromagnéticos locales intensos, de 10^4 - 10^6 ordenes de magnitud mayores a los incidentes en puntos específicos o cerca de la superficie (puntos calientes). Este fenómeno ha sido particularmente explotado para fabricar sensores biológicos y químicos. Un sensor ideal debe estar compuesto por un sustrato que pueda ser efectivo a muy bajas concentraciones de la sustancia a analizar (analito). Para aplicaciones médicas, es deseable detectar dentro del cuerpo humano bajas concentraciones de biomarcadores para hacer un diagnóstico de una enfermedad a una temprana etapa [6]; entonces los sensores compuestos por NPs de Au y Ag en una solución acuosa ofrecen una solución viable. Mientras que para el control de calidad de comida o para detectar contaminantes en agua [7,8], se requieren sensores basados en películas delgadas.

Cuando se tiene una concentración muy baja del analito, implica una baja intensidad de la señal Raman usualmente difícil de detectar. Para incrementar la señal, la técnica dispersión Raman mejorada por superficie (SERS), que utiliza sustratos de metal, se ha explotado con este fin. Debido a los puntos calientes (hot spots), las nanopartículas de Au y Ag son candidatos adecuados como sustratos SERS tanto como coloides o sobre un sustrato sólido. Las NPs se pueden colocar sobre un sustrato mediante una gran variedad de técnicas, una de ellas, es nano litografía, basado en ella, es factible tener matrices de nanopartículas individuales, dímeros y trímeros con un control preciso de la distancia de separación entre ellos. Desafortunadamente esta técnica es complicada y muy costosa.

Por otro lado, los cristales coloidales son actualmente uno de los ejemplos más impresionantes de cristales fotónicos, con respuesta óptica en la región visible [9, 10]. Además de sus propiedades ópticas, la síntesis de cristales coloidales en estructuras de multicapas, tienen propiedades estructurales interesantes tales como periodicidad en 2D y gran área superficial específica, lo cual los hace ideales para ser utilizados como materiales de plantillas. La incorporación de NPs metálicas dentro de las estructuras ordenadas ha sido ampliamente estudiada ya que tales materiales pueden mostrar aplicaciones interesantes en catálisis [11, 12]; interruptores ópticos [13], electrodos en celdas solares [14], sensores [15, 16] y sustratos SERS [17, 18].

Se han reportado muchos métodos para incorporar nanopartículas entre las esferas de cristales coloidales [13, 18, 19, 20]. Por ejemplo, la técnica de ensamble convectivo de una mezcla binaria, de esferas de látex y NPs metálicas, fue usado por Kuncicly y colegas [18] para fabricar ópalos inversos con NPs en sus huecos. Ellos demostraron que la superficie rugosa a nano escala del agregado de NPs es un factor clave para el gran funcionamiento SERS, la gran área superficial permite que una mayor cantidad de analitos sean adsorbidos. También, L. Lu y colaboradores reportaron la incorporación de NPS metálicas en cristales coloidales utilizando la técnica de auto ensamble y recubrimiento metálico sin electricidad, donde esas capas metálicas han mostrado ser sustratos eficientes para el incremento de

la señal SERS [19].

Son varios los parámetros los que influyen el efecto SERS, tales como el tipo de metal [21], tamaño [22, 23] y forma [22, 24] de la NP, la molécula a analizar [18], distancia entre las partículas y la longitud de onda de excitación. En general, el factor de incremento total SERS es el producto de los mecanismos de incremento electromagnético, debido a las interacciones del campo electromagnético incidente con la frecuencia de oscilación del material metálico, y químicas, ocasionado por las propiedades estructurales del material. Para NPs metálicas, la contribución dominante en el proceso SERS es el incremento electromagnético, siendo de 10^4 a 10^6 ordenes de magnitud más grandes que la señal Raman, y los incrementos químicos son de 10^1 a 10^2 ordenes de magnitud más grandes que la señal Raman [25, 26]. Algunos de los mayores requerimientos para un buen sustrato SERS son la reproducibilidad y estabilidad de las nanoestructuras SERS activas, uniformidad a gran escala y bajos costos de fabricación.

En este trabajo, se estudió el efecto de la concentración de NPs de Au ocluidas en ópalos sintéticos de SiO_2 como sustratos SERS, con la ventaja de tener una superficie rugosa provista de un arreglo periódico de esferas de SiO_2 y NPs de Au en los espacios intersticiales. La fabricación de los ópalos en forma de sustrato tiene su fundamento en el método de auto ensamble [27, 28, 29, 30], que previamente ha sido empleado para fabricar cristales coloidales con la mezcla de ópalos y Fe_3O_4 [31]. Tomando control del tamaño de la microesfera de SiO_2 , tamaño y concentración de las NPs de Au, y la temperatura de evaporación del solvente, se fabricaron ópalos sobre sustratos de vidrio, y para hacer evidencia de su funcionabilidad como sustrato SERS, se empleó azul de metileno (AM) como la molécula de prueba.

Un factor de incremento (FI) de 10^5 ordenes de magnitud mayor que el espectro Raman, se detectó para la muestra con una mayor concentración de NPs de Au, este FI nos permite comparar los resultados con los de otras investigación de sustratos SERS, donde el FI nos da un indicio de cuando es el incremento de la señal Raman de la muestra que se mide, en contraste con un espectro Raman sin uso de sustratos SERS. Para tener una visión acerca del efecto de la concentración de las NPs de Au en el FI SERS, se usó la aproximación de dipolo discreto para calcular la intensidad del campo eléctrico cercano del sistema de esferas de SiO_2 y NPs de Au.

Estos materiales se caracterizaron mediante Espectroscopia Electrónica de Trasmisión (TEM), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopia UV-Vis, con el fin de determinar la morfología, tamaño, estructura de las microesferas de SiO_2 y de las partículas metálicas, además de detectar la presencia de los plasmones asociados a las nanopartículas metálicas. Estudios recientes han mostrado que tales nanopartículas se distribuyen en el grueso del ópalo y no se quedan únicamente en la superficie[23].

El trabajo presentado en esta tesis pretende ser de importancia en el estudio de las propiedades de moléculas orgánicas, debido al arreglo, propiedades y fácil elaboración de las películas para su aplicación como sustratos SERS.

La tesis se divide en cuatro capítulos. En el primer capítulo, se realiza un análisis de las teorías y conceptos necesarios para entender el trabajo, se tratan los aspectos relevantes al plasmón de superficie que tiene lugar en las nanopartículas metálicas, y que es el responsable del incremento en la señal SERS. También se realiza el estudio de las propiedades de los cristales fotónicos, que fueron importantes para la elección de la estructura que servirá para la plantilla del sustrato SERS. En el segundo capítulo se realiza la descripción del método empleado para la síntesis de microesferas y nanopartículas, además de cómo se realizó la inclusión de estas en los espacios intersticiales del cristal fotónico. Luego, se realizó la descripción de cómo se preparó la molécula a sensar y las técnicas de caracterización utilizadas. En el tercer capítulo se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de las muestras por diferentes técnicas, desde el análisis estructural y propiedades ópticas del sustrato, hasta los resultados del análisis Raman de las moléculas. Por último, en el capítulo cuatro se presentan las conclusiones que dieron pie

a la publicación de este trabajo en una revista de investigación.

Objetivo

Sintetizar ópalos de SiO_2 con inclusiones de nanopartículas de Au a distintas concentraciones y caracterizarlos por medio de SEM, TEM, UV-Vis. Estudiar sus propiedades físicas y estructurales además del efecto de la concentración de Au en su respuesta óptica. Por último, utilizar las muestras como sustratos base para un análisis Raman de azul de Metileno (AM) y analizar esta respuesta para comprobar la viabilidad de las muestras como sustratos SERS.

Objetivos específicos

- Sintetizar microesferas de SiO_2 a través del método de Stöber modificado.
- Sintetizar nanopartículas de Au por el método de Turkevich.
- Crecer ópalos de SiO_2 por el método de coensamblaje, caracterizarlos por medio de SEM y obtener sus espectros de reflectancia.
- Utilizar el método de coensamblaje para crecer ópalos de SiO_2 con inclusiones de nanopartículas de Au en sus espacios intersticiales. Caracterizar por medio de SEM, TEM y Uv-Vis.
- Estudiar el cambio de las bandas de Bragg características de las muestras, obtenidas experimentalmente para un análisis teórico de la inclusión de nanopartículas de Au.
- Utilizar a las muestras como sustratos para el análisis Raman de azul de metileno para comprobar la viabilidad de ser utilizados como sustratos SERS.

Capítulo 1

Marco Teórico

1.1. Introducción a los cristales fotónicos

Nuestro estudio comienza con el análisis de estructuras periódicas, conocidas como cristales fotónicos, debido a que nuestro interés original, era conocer como se afectaba la presencia de Nanopartículas Metálicas a las propiedades ópticas del mismo. Un cristal es un material sólido compuesto por átomos o moléculas, los cuales se distribuyen de manera ordenada en alguna geometría específica, el rango de la constante de red cristalina en donde se ubican las moléculas es del orden de Angstroms, ($1\text{\AA} = 10^{-8}\text{cm}$), este arreglo en el espacio se denomina red cristalina ó estructura cristalina. Los cristales formados por la unión de partículas siguen un esquema determinado que se reproduce, en forma y orientación, en todo el cristal y crea una red tridimensional (estructura reticular), que pueden ser átomos unidos por diferentes formas de enlace como es el enlace covalente o iónico, por citar los más comunes. Un cristal se distingue de los sólidos amorfos por su estructura, ya que los sólidos amorfos, como el vidrio, poseen propiedades tales como una estructura no ordenada, anisotrópica o con falta de simetría de sus elementos, en la siguiente figura se muestran los dos casos, el ordenado (red cristalina) y el amorfo (red desordenada):

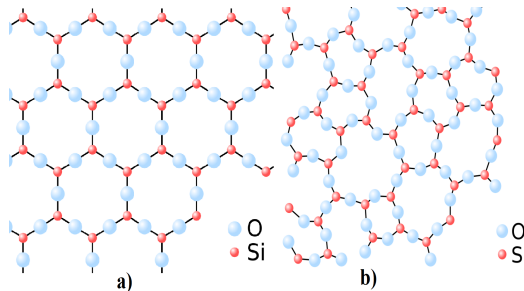


Figura 1.1: (a)Modelo atómico en un material ordenado (cristal). (b)Modelo atómico de un vidrio. Imágenes obtenidas de [103]

Las propiedades físicas de los cristales tales como las mecánicas, ópticas, eléctricas, etc., dependen de su estructura atómica y, en particular, de la naturaleza de los enlaces químicos y de la simetría. Un mismo elemento o compuesto puede cristalizar en diferentes estructuras dando lugar a diversas propiedades, por ejemplo el carbono puede cristalizar en forma de diamante que, tiene una simetría cúbica y enlaces covalentes fuertes; es el más duro de los cristales y es un aislante. Por otra parte el mismo carbono puede cristalizar en grafito que tiene una simetría hexagonal, construido por un apilamiento de planos unidos entre sí por enlaces de tipo Van der Waals, que son débiles. Cada plano está formado por una yuxtaposición bidimensional de hexágonos, cuyos vértices están ocupados por átomos de carbono. El grafito es el más blando de los cristales y es conductor en la dirección de los planos de apilamiento.

Los cristales presentan generalmente elementos de simetría que son ejes, planos o centros. Un cristal es invariante con relación a un eje de orden Q , y se ha mostrado que en los medios cristalinos sólo se

puede poseer ejes de orden 2, 3, 4 ó 6. Son muchos los métodos existentes para determinar la simetría y la estructura de un cristal, en particular el goniómetro óptico y el microscopio polarizante y sobre todo la difracción de las radiaciones.

Si se tienen en cuenta los elementos de simetría, se pueden distinguir siete sistemas cristalinos, que toman el nombre de una figura geométrica elemental. Son los sistemas:

- Cúbico (cubo).
- Tetragonal (prisma recto cuadrangular).
- Ortorrómbico (prisma recto de base rómbica).
- Monoclínico (prisma oblicuo de base rómbica).
- Triclínico (paralelepípedo cualquiera).
- Romboédrico (paralelepípedo cuyas caras son rombos).
- Hexagonal (prisma recto de base hexagonal).

Las diversas formas en un mismo cristal pueden proceder de dislocaciones, por los vértices o por las aristas, o por condiciones mecánicas de compresión. Estas modificaciones se pueden interpretar a partir del conocimiento de la estructura reticular de un cristal. El conjunto de caras externas que limita un cristal constituye una forma cristalina. Estas caras se deducen unas de otras por acción de las operaciones de simetría del cristal. La existencia de una red en la que se distribuyen los átomos o moléculas del cristal produce un potencial periódico determinante para la propagación de un electrón y lo que genera una estructura de bandas, las cuales consisten en regiones de energía para las cuales está permitida la propagación de electrones y otras regiones para las cuales dicha propagación está prohibida, estas últimas reciben el nombre de gaps electrónicos, así que los electrones no pueden acceder a ciertos niveles de energía en ciertas direcciones, si el potencial de la red es lo suficientemente fuerte, existe un gap en todas direcciones, dando como resultado las llamadas bandas de energía prohibida.

Análogamente a un cristal se tiene el cristal fotónico con banda prohibida, el cual, permite un control sobre la propagación de la luz. El primero en darse cuenta del potencial de los cristales fotónicos o cristales coloidales, fue el ruso Yablonovitch [70] en 1987, que se encontraba trabajando en la investigación de sistemas de comunicaciones, en los laboratorios Bell en Nueva Jersey. Años más tarde, en 1991 para ser exacto, Yablonovitch y sus compañeros de trabajo produjeron el primer cristal fotónico, mecánicamente perforado, los agujeros tenían un milímetro de diámetro en el bloque del material, y con un índice de refracción de 3.6. Este material fue conocido como "Yablonovite".

Un cristal fotónico es un material cuya estructura consiste en la repetición de una unidad fundamental, de dimensiones del orden de cientos de nanómetros, que en algunos casos cuentan con bandas prohibidas (esto es que prohíben la propagación de cierta gama de frecuencias de luz). Esta característica permite controlar la luz con una facilidad asombrosa y producir efectos que son imposibles con otros sistemas ópticos convencionales.

Se denomina cristal porque tiene una estructura periódica, dicha periodicidad tiene efectos sobre la luz que lo atraviesa, de ahí el nombre de fotónico. Cuando el periodo es del orden de la longitud de onda de la luz con la que es iluminado, da como resultado la cancelación de ondas reflejadas y refractadas formando una banda energética prohibida llamada banda de energía prohibida "band gap", la luz que se transmite no tiene pérdidas.

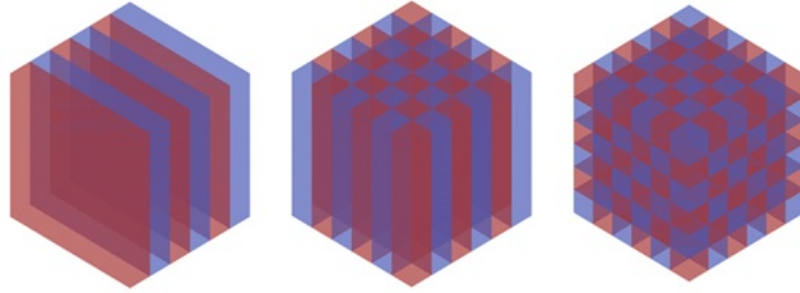


Figura 1.2: Diagrama esquemático que muestra los tres tipos de cristales fotónicos

Entre los cristales fotónicos podemos distinguir cristales fotónicos 1D, 2D y 3D, según se repita la unidad fundamental, una, dos o tres dimensiones.

Los parámetros que definen un cristal fotónico, y que determinarán sus propiedades, son la geometría o estructura cristalina, la topología, el contraste de índices de refracción y el factor de llenado:

- **Estructura cristalina:** es el modo en que modulamos el índice de refracción ya sea en una, dos o las tres dimensiones del espacio. Podemos tener, por ejemplo, estructuras triangulares, cuadradas, etc. (en dos dimensiones) o con simetría FCC, BCC o diamante (en tres dimensiones).
- **Topología:** una vez diseñada la estructura es muy importante cómo se realice la modulación periódica teniendo en cuenta la disposición de los centros dispersores (zonas de alto índice de refracción). Así, podemos tener los centros dispersores aislados entre ellos rodeados del medio de bajo índice, en lo que se denomina topología tipo Cermet. Al contrario, invirtiendo el papel de los centros dispersores, éstos pueden estar unidos entre sí formando una red, en lo que se conoce como topología tipo Network. Como es de suponer, la distribución de campo en una y otra forma será muy diferente condicionando así las propiedades fotónicas de la estructura.
- **Contraste de índices:** es la razón entre el índice de refracción mayor y el menor. Cuanto mayor sea dicho contraste más acusadas serán las propiedades fotónicas, pudiéndose calcular un valor límite inferior por debajo del cual no se abrirá ningún gap completo y que dependerá del tipo de estructura.
- Factor de llenado, que está relacionado con la topología y que se define como el cociente entre el volumen del material de alto índice y el volumen total. Las propiedades fotónicas variarán con el factor de llenado para la misma estructura y la misma topología.

Cristal fotónico unidimensional (mMulticapas) 1-D:

La posibilidad más simple de cristales fotónicos es mostrada en la figura 1.3. Consiste en alternar placas de material de diferentes constantes dieléctricas, este arreglo no es una idea muy nueva, ya que fue tomado de la construcción de multicapas delgadas comúnmente usadas en la óptica convencional, incluso para estudio de propiedades eléctricas ya se habían trabajado sistemas de multicapas [31]. Podemos ver que este tipo de cristales fotónicos pueden actuar como un perfecto espejo para la luz a frecuencias determinadas dependiendo su banda prohibida [71,72].

Después de observar la figura 1.3, podemos darnos cuenta de que el material es periódico en la dirección z y es homogéneo en los planos x - y . Se refiere a unidimensional cuando es periódico en una dirección y consiste básicamente en alternar películas de materiales, de diferentes constantes dieléctricas, lo que

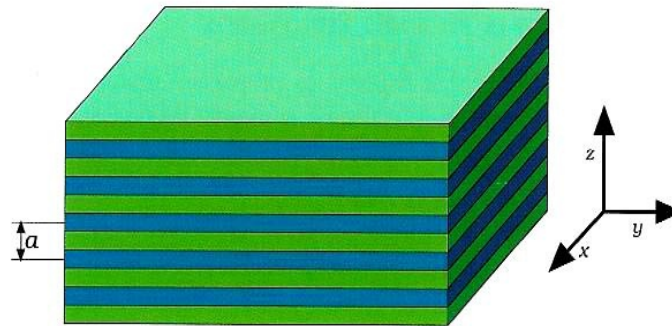


Figura 1.3: Cristal fotónico unidimensional 1-D

nos da como resultado que la señal propagada en esta dirección experimente el efecto del cristal fotónico.

Cristal fotónico bidimensional 2-D:

Un cristal fotónico bidimensional es periódico a lo largo de dos ejes y homogéneo en el tercero. El típico ejemplo consiste en un arreglo de columnas dieléctricas que se muestra en la figura 1.4. Debido a la periodicidad en la que se disponen las columnas, el cristal puede tener bandas prohibidas fotónicas en los planos x-y. Dando por resultado que la luz para ciertas frecuencias es reflejada. Al igual que los cristales unidimensionales los cristales bidimensionales también presentan bandas de energía prohibida [71,72]. Un ejemplo de este tipo de cristales bidimensionales son las fibras ópticas huecas.

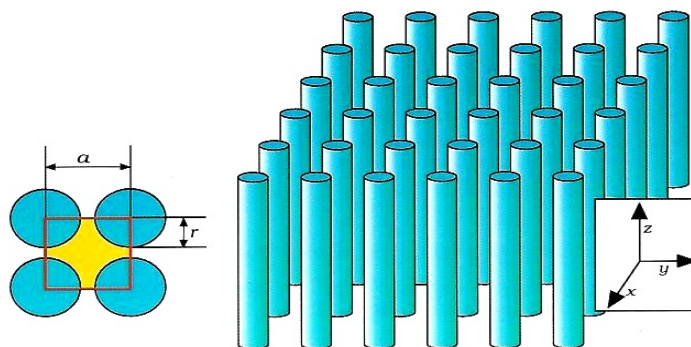


Figura 1.4: Cristal fotónico bidimensional 2-D

De la figura 1.4, se puede ver que el material es homogéneo en la dirección z (imaginemos que las columnas son muy altas), y es periódico en las direcciones x-y con constante de periodicidad dada por la distancia constante a . Las columnas son todas iguales teniendo un radio r constante y una constante dieléctrica ϵ para todas.

Cristal fotónico tridimensional 3-D:

En este caso tenemos un número infinito de posibilidades geométricas para un cristal fotónico tridimensional. Lo cual proporciona que la existencia de las bandas prohibidas no dependa solamente del

arreglo geométrico, ya que un cristal fotónico tridimensional es una estructura que presenta modulación del índice de refracción en todo el espacio o en las tres direcciones espaciales. Podemos hacer cristales fotónicos con nanoesferas. La dificultad de su fabricación es muy grande, en comparación con los dos tipos de cristales fotónicos anteriores (1D y 2D), ya que el arreglo geométrico tiene que ser en los tres ejes, aunado a esto, podemos mencionar la distancia tridimensional entre las esferas, la constante dieléctrica de las esferas y el radio de las mismas, hacen que la fabricación de este tipo de cristales fotónicos sea todo un reto [71,72].

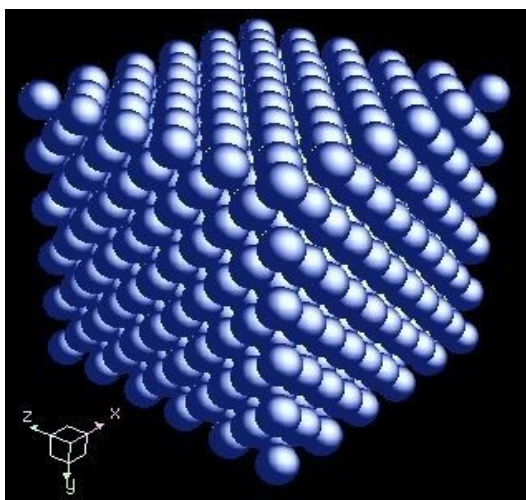


Figura 1.5: Cristal fotónico tridimensional 3-D

En la figura 1.5 podemos observar un cristal fotónico tridimensional hecho por esferas dieléctricas, las cuales tienen un arreglo hexagonal o de diamante. Al mismo tiempo esta periodicidad estructural hace que estos materiales presenten una estructura de bandas de energía para los fotones similar a la que tienen los metales para los electrones [73].

1.2. Estructura de bandas de un cristal fotónico:

Como se había indicado anteriormente un cristal es un arreglo periódico de átomos o moléculas, esto es, tenemos una red cristalina, que a su vez está formada por una unidad fundamental muy pequeña de átomos o moléculas que se repite en el espacio. Por lo que, un cristal presenta un potencial dieléctrico periódico hacia un electrón que se propaga a través del material, ahí entra la forma geométrica del cristal, ya que ésta determina muchas de las propiedades conductoras. En casos particulares, se puede diseñar la red de tal forma que se introduzcan brechas de energía prohibidas (gaps), debido a eso, los electrones no tienen permitido propagarse con ciertas energías en ciertas direcciones.

Si el potencial es lo suficientemente fuerte, el gap puede extenderse a todas las direcciones posibles, dando como resultado una banda prohibida completa. Por ejemplo, un semiconductor tiene una banda prohibida completa entre las bandas de valencia y de conducción. El análogo óptico es el cristal fotónico en el cual el potencial periódico tiene su origen en un medio dieléctrico macroscópico en lugar de átomos, que es una de las principales diferencias con un cristal normal. Si las constantes dieléctricas de los materiales en el cristal fotónico son lo suficientemente diferentes, y la absorción de luz del material es mínima, entonces la dispersión de las interfaces pueden producir una estructura de bandas como

ocurre con el potencial atómico, generando frecuencias para las cuales hay reflexión o transmisión.

Un cristal fotónico es una solución al problema del control y manipulación óptica de la luz. En particular se pueden diseñar y construir cristales fotónicos con bandas prohibidas, previendo que la luz se propague en ciertas direcciones con energías específicas [71,72].

Desde la creación del cristal fotónico en 1987, se pudo comprobar que con una periodicidad en los materiales dieléctricos, se podría detener la propagación de ondas electromagnéticas con ciertas frecuencias que inciden en el material. La periodicidad de la constante dieléctrica induce la eliminación de las degeneraciones de los estados del fotón incidente en los planos de Bragg y provoca una gama de energías prohibidas para los fotones [73]. A esto es a lo que se le conoce como el concepto de banda prohibida (Photonic Band Gap) que se acopla a la analogía entre los electrones en semiconductores y los fotones en cristales fotónicos [71,72].

El origen físico de la banda prohibida en un cristal fotónico la podemos representar si pensamos en un material que es periódico en la dirección-z y homogéneo en los planos x-y (1-D) como se describió anteriormente. Considerando el índice de refracción n junto con los modos \mathbf{K}_{\parallel} que es el vector de onda en el plano, y \mathbf{k}_z que es el vector de onda en la dirección-z. Los vectores de onda especifican como se transforman los modos bajo operadores de traslación y como el índice de refracción se incrementa con la frecuencia. Podemos escribir los modos en la forma de Bloch:

$$H_{n,k_z K_{\parallel}}(r) = e^{iK_{\parallel} \cdot \rho} e^{ik_z z} u_{n,k_z K_{\parallel}}(z) \quad (1.1)$$

donde $u(z)$ es una función periódica en la dirección-z, la cuál se puede definir como $u(z) = u(z + R)$, con R entero, que es múltiplo del periodo espacial \mathbf{a} (ver la figura 1.3) y que representa el espaciamiento de las capas; ρ denota un vector que está confinado en el plano x-y. En un cristal que es continuo en la simetría traslacional en los planos x-y el vector de onda K_{\parallel} puede tomar cualquier valor y k_z es restringido a un intervalo finito dado por la zona de Brillouin $-\pi/a < k_z < \pi/a$. Si consideramos que sucede cuando la luz se propaga en la dirección-z atravesando las placas dieléctricas a incidencia normal, esto es que $\mathbf{K}_{\parallel} = 0$, solo nos queda la componente k_z del vector de onda.

En la figura 1.6 se muestra la relación de dispersión $\omega_n(k_z)$ para tres casos de estructuras periódica 1D. La gráfica de la izquierda es para un sistema en el que todas las capas tienen la misma constante dieléctrica, siendo uniforme en las tres direcciones. La gráfica central es una estructura alternando constantes dieléctricas de 13 y 12, y la gráfica de la derecha es para una estructura con un contraste dieléctrico muy superior de 13 a 1.

La primera gráfica corresponde a un medio dieléctrico homogéneo al que se le ha asignado arbitrariamente una periodicidad a . Pero es conocido que la velocidad de la luz se reduce por el índice de refracción. Los modos se encuentran a lo largo de la línea roja, dada por:

$$\omega(k) = \frac{ck}{\sqrt{\varepsilon}} \quad (1.2)$$

donde k es el vector de onda, c es la constante de la velocidad de la luz, ε la constante dieléctrica. Debido a que k se repite fuera de la zona de Brillouin, la línea roja (línea de luz) se repliega en la zona cuando se llega a un borde. Se puede considerar esto como una forma excéntrica de etiquetar las soluciones, en el que $k + 2\pi/a$ se sustituye por k . La gráfica central, que es para un medio casi homogéneo, difiere del caso homogéneo ya que hay una brecha en frecuencia entre las ramas superior e inferior de las líneas rojas. Lo que no permite modos en el cristal que tengan una frecuencia dentro de esta brecha. Llamamos a esta brecha una banda fotónica prohibida.

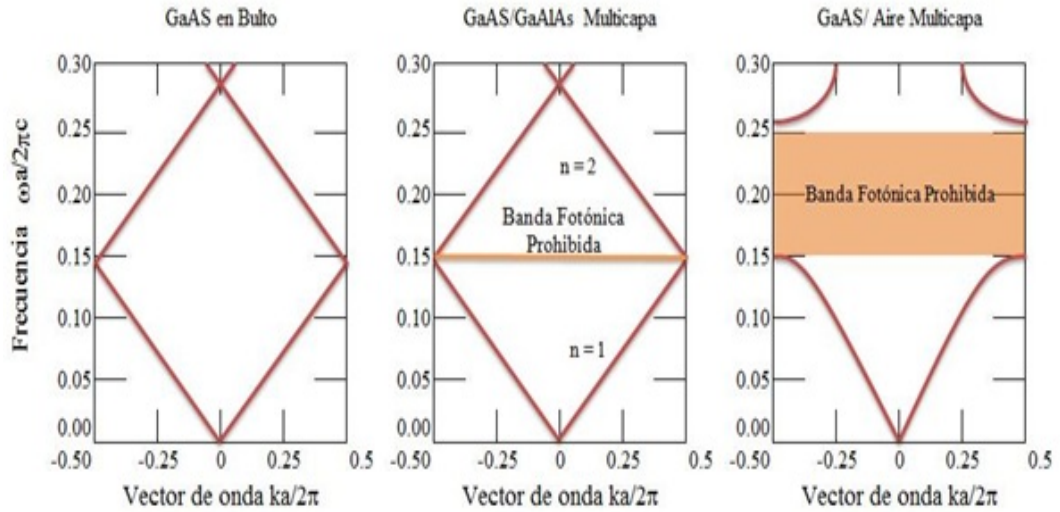


Figura 1.6: La estructura de bandas fotónicas para la propagación en el eje, calculado para tres películas de múltiples capas diferentes. En los tres casos, cada capa tiene un ancho de $0.5 a$. Izquierda: cada capa tiene la misma constante dieléctrica $\epsilon = 13$. Centro: capas alternas entre ϵ , de 13 y 12. Derecha: capas alternas entre ϵ , de 13 y 16. (Imágenes obtenidas de [74])

Por último la gráfica de la derecha muestra que la brecha se amplía considerablemente como consecuencia de la diferencia entre las constantes dieléctricas es mayor.

Los cristales fotónicos han recibido un gran interés por la existencia de la banda prohibida completa, ya que es la que controla la manera de propagación de una señal y controla la emisión espontánea de fuentes ópticas. Para poder explicar este fenómeno podemos retomar la ecuación (1.1), en la cual, si $k_z = 0$, la luz se propaga solo en los planos x-y, debido a esto, el sistema es invariante a las reflexiones de los planos x-y. Esto permite hacer una separación interna de dos distintas polarizaciones que son: Transversal Eléctrico (TE) y Transversal Magnético (TM). De la misma forma un cristal fotónico puede tener bandas prohibidas en las dos polarizaciones. Ajustando a las dimensiones de la geometría del cristal fotónico podemos arreglar la banda prohibida para que pueda superponerse teniendo como resultado una banda prohibida completa para todas las polarizaciones.

Experimentalmente es sabido que la banda prohibida de TM es favorecida en una estructura con regiones aisladas que tienen una alta constante dieléctrica y las bandas prohibidas TE son favorecidos en una geometría conectada. Por lo que parece imposible arreglar cristales fotónicos con ambos efectos, esto es lugares aislados y regiones conectadas del material dieléctrico. La respuesta a este problema está en un arreglo que cumpla lo anteriormente descrito, por lo que podemos imaginarnos cristales fotónicos con regiones con alta constante dieléctrica que son aislados y son ligados por paredes estrechas. Un ejemplo de tal sistema son los huecos de aire con geometría triangular, mostradas en la figura 1.7 obtenida de [74].

Los huecos tienen un radio r y una constante dieléctrica $\epsilon = 1$. En la parte izquierda se observa la estructura vista desde la parte superior y donde se muestra la geometría triangular entre los centros de los huecos de radio r , en la que se identifica una distribución hexagonal que se puede separar en 6 triángulos isósceles, junto con la separación de los centros descritos por a . La idea es poner un enrejado triangular de huecos con una constante dieléctrica baja dentro de un medio que contenga una constante dieléctrica alta. Si el radio de los huecos es lo suficientemente grande, los lugares entre los huecos adquiere una apariencia de regiones localizadas con una alta constante dieléctrica, que

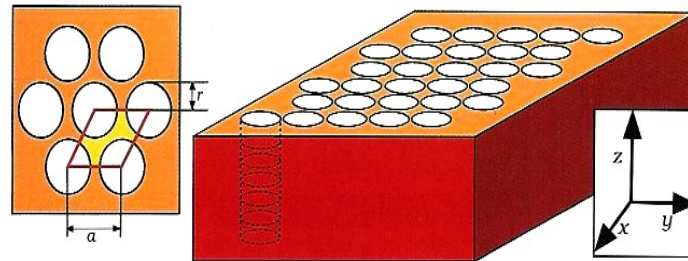


Figura 1.7: Cristal fotónico de dos dimensiones de huecos de aire inmersas en un sustrato dieléctrico (Obtenido de [74]).

al mismo tiempo están conectados (por una pared muy estrecha entre los huecos) a los lugares adyacentes.

1.3. Ópalos

En la naturaleza se pueden encontrar una gran variedad de partículas coloidales que pueden formar diversos tipos de cristales. Un ejemplo claro de ellos fue el reportado por Williams en 1957 [74], cuando encontró un virus de insecto cristalizado, el cuál mostraba el fenómeno de iridiscencia. El virus Típula Iridiscent presentaba un arreglo compacto de las partículas coloidales, con tamaños de alrededor de 130 nm. En 1964, Sanders [75] analizó la estructura de los ópalos naturales y descubrió que estaban formados por microesferas de *dióxido de Silicio* (SiO_2), que mostraban una tendencia a ordenarse en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) (Figura 1.8).

El nombre de ópalo proviene de la palabra en latín *Opalus* que quiere decir "Ver un cambio de colores". Esta gama de colores, llamada opalescencia, consta de colores iridiscentes que destellan al cambiar el ángulo de incidencia.

El ópalo es un mineral compuesto de dióxido de silicio, constituido por lepisferas formadas por capas sucesivas de cristobalita y tridimita (ambos pertenecientes a la clase de los silicatos). Las partículas microscópicas de este mineral se encuentran como una estructura empaquetada en un enrejado tridimensional, en donde cada partícula tiene un diámetro aproximado de 0.1 μm ($10^{-4}m$).

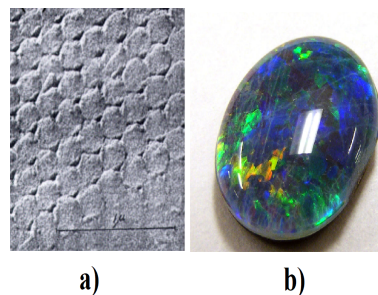


Figura 1.8: (A) Estructura interna de un ópalo natural obtenida por un microscopio electrónico de barrido (SEM) extraída de [76]. (B) Fotografía de un ópalo natural obtenida de [102]

Debido a esta estructura de enrejamiento, el ópalo es la única gema conocida capaz de refractar la luz o los rayos solares y transformarlos en colores como los de los arcoíris, este efecto refractor no se debe a la impureza de éste, sino a la penetración de la luz y se divide a través de los espacios llamados "vacíos o voids", que se encuentran entre las esferas. Los diámetros de estas esferas que forman los espacios vacíos varían de un ópalo a otro en un intervalo de 1500 y 3000 amstrongs (Å). Los ópalos de esferas con diámetro menor tienden a mostrar colores violetas y azules, mientras que las esferas con diámetros más grandes tienden a mostrar un color rojo lo cual hace que su longitud de onda sea más grande.

Este juego de colores se produce debido a las placas aleatorias submicroscópicas de esferas de tridimita o cristobalita, que se observan como una gama, que actúan como redes de difracción de la luz. Cuando la luz pasa a través del ópalo e incide sobre los planos de huecos entre las esferas, se difractan ciertas longitudes de onda que producen destellos de colores espectrales casi puros. Este fenómeno se ha descrito como análogo a la difracción de rayos X por los cristales. En la difracción de rayos X los espacios interplanarios atómicos (d) son del mismo orden de magnitud que las longitudes de onda de los rayos X.

La calidad de los ópalos se distingue en la pureza del cristal y en la capacidad de iridiscencia. Hay dos variedades del ópalo:

- *Ópalo común*: Este no presenta un juego de colores. Color blanco lechoso, amarillo, verde, rojo, etc. Sin reflexiones internas.
- *Ópalo noble*: Presenta juego de colores. Ya que los paquetes de lepisferas actúan como rejillas de difracción, de acuerdo a la orientación, el ángulo de incidencia de la luz y tamaño de las esferas, hacen que aparezcan los colores como: violeta, rojo, verde o azul. Los espacios, determinados por el diámetro de las esferas, son mucho más grandes que las longitudes de onda de la luz visible (4,000-7,000 Å). Las distintas longitudes de onda que satisfacen la ecuación de Bragg están difractadas con un cambio en el ángulo de la luz incidente (θ). Como la luz se refracta al atravesar el ópalo, la ecuación debe incluir el índice de refracción, ($\mu = 1.45$) tomando la forma $n\lambda = \mu d \sin\theta$ donde n es un número pequeño (1, 2 o 3) y se conoce como el orden de difracción, λ es la longitud de onda de un color específico, μ es el índice de refracción del ópalo, d es la longitud de separación entre las esferas del ópalo y θ es el ángulo de incidencia y reflexión. La longitud de onda del color espectral difractada es determinado por el valor de d y varía con el ángulo.

Los ópalos son particularmente atractivos para aplicaciones como interruptores, filtros ópticos o materiales con un gap fotónico, estos materiales exhiben una estructura tridimensional muy ordenada, sin embargo una deficiencia de utilizar los ópalos naturales es su alto costo, baja disponibilidad y defectos de la estructura interior.

1.4. Ópalos Artificiales

Stöber [57] fue el primero en investigar sobre la síntesis de los ópalos artificiales a partir de estructura cúbica centrada en las caras que ofrecen los ópalos naturales. Los ópalos artificiales se preparan normalmente a partir de suspensiones de sílice o de poliestireno que contienen nano/micro esferas con un alto grado de monodispersidad. Sin embargo, fue hasta 1989 que Philipse [76] fabricó los primeros empaquetamientos sólidos de esferas de SiO_2 coloidales, elaborándose con ello los primeros ópalos artificiales. El crecimiento de estas estructuras sigue una dirección preferencial en la mayoría de los casos

(Figura 1.9), siendo la dirección $[111]$ la que se observa en la mayor cantidad de resultados, aunque no siendo la única posible.

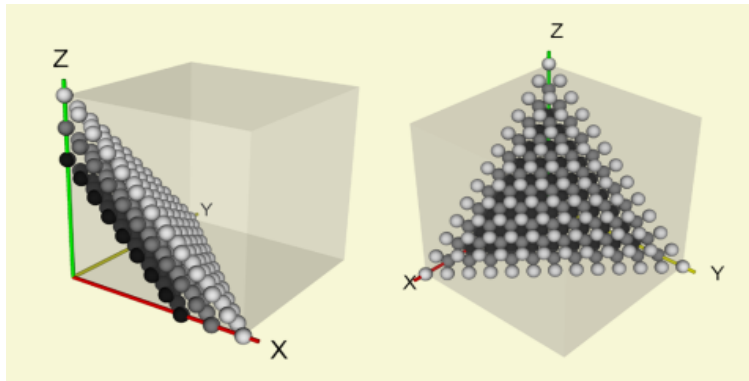


Figura 1.9: Ópalos naturales y estructura microscópica de los ópalos.

A partir del trabajo de Philipse, Astratov [77] publicó en 1995 un trabajo experimental en el cual los ópalos hechos de esferas de dióxido de silicio fueron visualizados como modelos o patrones válidos para ser usados como moldes en los que infiltran otros materiales para obtener los ópalos inversos donde el ópalo de partida es eliminado por diversos métodos.

1.5. Nanopartículas

La formación de nanopartículas ha sido estudiada por las posibles aplicaciones tecnológicas que estos materiales podrían tener en el futuro. Hoy la fabricación y caracterización de estas nanopartículas pertenece a un campo muy activo de investigación, debido a que poseen propiedades ópticas, catalíticas y electromagnéticas interesantes, esas propiedades son producto, en gran medida, de la gran área superficial que poseen. Metales como el oro, plata, paladio y cobre, han sido empleados para la fabricación de nanopartículas de diversas formas y tamaños.

Las nanopartículas son agrupaciones de átomos o moléculas en partículas que son medidas fácilmente en la escala nanométrica. Las propiedades físicas y químicas de las sustancias a esta escala dependen del tamaño. Se han desarrollado una gran variedad de métodos para sintetizar nanopartículas metálicas de distintas morfologías. De manera general, estos procedimientos se pueden clasificar en tres grupos:

- **Métodos químicos:** Son probablemente los métodos de síntesis de nanopartículas más utilizados debido a su potencial para ser escalados. Dentro de las características más importantes de estos métodos, son la alta homogeneidad de las partículas, variedad de formas y tamaños, posibilidad de funcionalizarlas para adherirse o ser adheridas a otras partículas.
- **Métodos físicos:** Se encuentran los métodos electroquímicos, ablación laser, termólisis, irradiación con microondas y síntesis sonoquímica.
- **Métodos biológicos:** La síntesis biológica ha surgido como una nueva opción para la obtención de materiales a escala nanométrica, debido principalmente a la creciente necesidad por utilizar métodos de síntesis más amigables con el medio ambiente. Por ejemplo, en [97] Castillo sintetizó

nanopartículas de Au utilizando extracto de papa, logrando diferentes morfologías y tamaños de nanopartículas.

1.5.1. Nanopartículas de oro

En el caso de nanopartículas metálicas su principal característica es que contienen un número determinado de electrones libres confinados en un espacio muy pequeño. Esto les da propiedades como la resonancia plasmónica, que es la propiedad de interactuar específicamente con la luz, la cual se puede ver claramente en el caso del oro, donde soluciones de distintos tamaños de nanopartículas presentan colores que van desde el púrpura hasta el marrón. Este cambio de color es resultado de la oscilación colectiva de los electrones al interactuar con la luz.

En general, las nanopartículas de oro son producidas por los "Métodos químicos de fluidos" por la reducción de ($HAuCl_4$), aunque existen otros métodos, algunos de ellos el método Brust, Martin y Turkevich [65,78, 79].

El método de Turkevich es uno de los más utilizados, debido a su fácil reproducibilidad y rapidez de síntesis. La síntesis de las nanopartículas de oro mediante el método de Turkevich [65], consta de una fase homogénea con presencia de adsorbatos como el citrato de sodio o con tioles que detienen el crecimiento de los núcleos limitando con ello el tamaño de las partículas. El método Turkevich se basa en la reducción de los iones Au^{+3} donde los iones del citrato actúan como un agente reductor.

Después de que el $HAuCl_4$ es disuelto en el solvente, la solución se agita rápidamente y se añade un agente reductor, esto hace que los iones de Au^{+3} sean reducidos en los átomos neutros de oro. Cuando más de estos átomos de oro se forman, la solución se sobresatura, y el oro empieza a precipitarse en forma de partículas. El resto de los átomos de oro que se forman se adhieren a las partículas existentes y, si la disolución se agita energícamente y suficientemente, las partículas serán bastante uniformes en el tamaño.

La formación de nanopartículas de oro con este método se puede observar por un cambio de color en la solución, siendo de un rojo para nanopartículas de tamaño de 25 nm. La presencia de esta suspensión se puede detectar por la reflexión de un rayo láser en las partículas. La capa de aniones absorbentes del citrato en la superficie de la solución mantiene a las nanopartículas separadas. Al utilizar a un anión más pequeño como agente reductor permite que las partículas se acerquen más y se logran observar cambios en la coloración de la solución (Figura 1.10).

1.6. Plasmones de superficie

Los plasmones de Superficie Localizados son excitaciones no propagantes de los electrones de conducción de nanoestructuras metálicas, acopladas al campo electromagnético. Esos modos se incrementan debido a la dispersión de pequeñas nanopartículas conductoras de sub-longitud de onda en un campo electromagnético oscilante. La superficie de las partículas ejerce una fuerza restauradora efectiva sobre los electrones impulsados, tal que la resonancia puede incrementarse, conduciendo a una amplificación del campo tanto en el interior como en la zona de campo cercano fuera de la partícula. Esta resonancia es llamada resonancia del Plasmón de Superficie Localizado o más corto, resonancia del Plasmón Localizado. Una propiedad importante de las nanopartículas es que su resonancia plasmónica puede ser excitada directamente mediante una fuente luminosa, en contraste a los Plasmones Polaritones de Superficie, donde se tienen que emplear técnicas de acoplamiento de fase.

Para describir el procedimiento de excitación del plasmón localizado, tomemos una nanoesfera metálica homogénea, por ejemplo, como se ilustra en la Figura 1.11, los electrones en la superficie

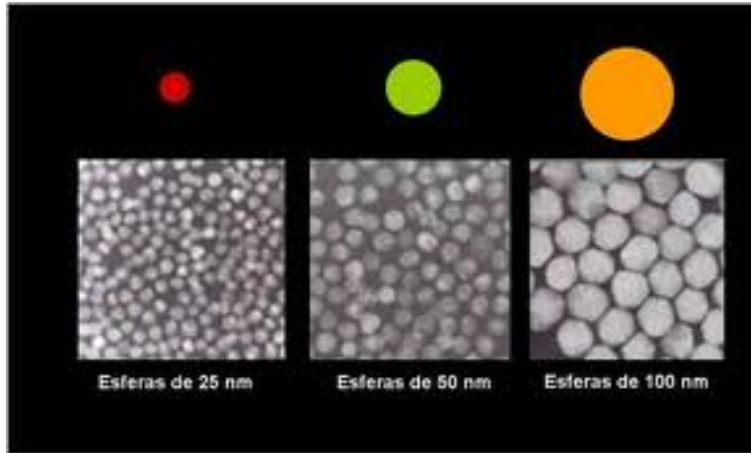


Figura 1.10: Micrografías de nanopartículas de Au que relacionan el tamaño de nanopartícula con la coloración de la solución, obtenida de [98].

metálica pueden oscilar cuando son excitados por la onda electromagnética incidente con frecuencia ω y amplitud $|\vec{E}|$. La oscilación periódica conduce a una separación transitoria de carga en la partícula metálica, dando lugar a un dipolo inducido superpuesto sobre ella (\vec{p}). Este fenómeno sólo se presenta a ciertas frecuencias. A la frecuencia a la cual el Plasmón de Superficie logra ser excitado se le conoce como resonancia del plasmón de superficie.

En el caso de Nanopartículas metálicas de forma redondeada, y de tamaños pequeños (<20 nm), se presenta una respuesta únicamente dipolar, sin embargo, para otras morfologías de nanopartículas metálicas, o mayores tamaños, se presentan contribuciones de orden multipolar.

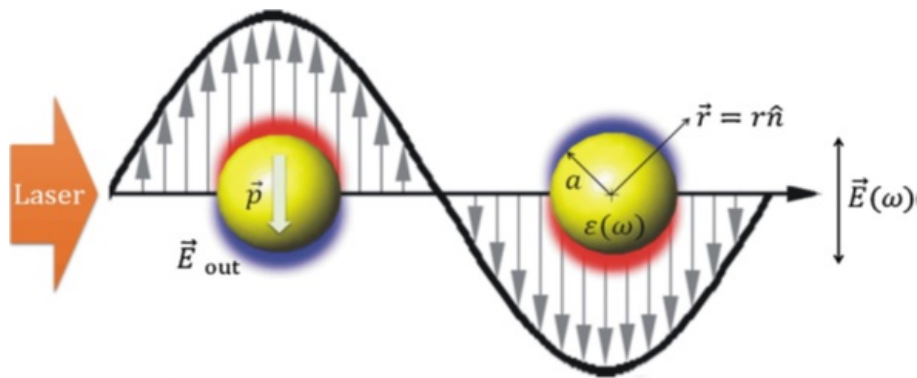


Figura 1.11: Plasmón de Superficie Localizado en una partícula metálica debido a la presencia de un campo eléctrico.

1.7. Ecuaciones de Maxwell y modelo de Drude

Para comprender el fenómeno del Plasmon de Superficie, comenzaremos analizando un campo electromagnético en cualquier punto de una partícula y del medio de la rodea. Por simplicidad, supondremos que la luz incidente es una onda plana armónica, lo cual podemos tomar como verdadero ya que cualquier campo electromagnético complejo, se puede describir como una superposición lineal de ondas planas.

Los campos eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} de una onda electromagnética con frecuencia ω , deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell, las cuales se pueden escribir en el Sistema CGS, como:

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (1.3)$$

$$\nabla \cdot \vec{H} = 0 \quad (1.4)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.5)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.6)$$

donde \vec{J} es la densidad de corriente.

Los campos eléctrico \vec{E} y magnético \vec{H} satisfacen la ecuación de onda vectorial:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \left(1 + \frac{i4\pi\sigma}{\omega}\right) \vec{E} = 0, \quad (1.7)$$

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0, \quad (1.8)$$

donde $k^2 = \omega^2 \mu \varepsilon$, k es la magnitud del vector de propagación de la onda electromagnética \vec{k} , ε es la permitividad eléctrica del material y μ es la permeabilidad magnética.

Para los materiales con el que se trabaja en el presente trabajo, $\mu = 1$, debido a que son materiales no magnéticos. Además, es necesario mencionar que para modelar la función dieléctrica es necesario tener en cuenta las contribuciones intrabanda de los electrones libres y las contribuciones interbanda de los electrones ligados. Para el modelado de la contribución interbanda tenemos que conocer primero la expresión intrabanda. Para ello utilizaremos el modelo de Drude, el cual surge para describir la conductividad eléctrica y térmica en un metal, y fue propuesto en 1900 por Paul Drude [98].

En este se modela a los electrones de conducción en un metal como una nube de electrones, donde cada electrón se mueve libremente en el material hasta sufrir una colisión elástica. El tiempo que tarda en colisionar un electrón se le conoce como tiempo de relajación y es expresado por la letra τ . Por otro lado, el camino libre medio se define en el modelo, como la distancia que recorre el electrón entre una colisión y otra.

Con el modelo de Drude, es posible escribir la ecuación de onda para el campo eléctrico, como:

$$\nabla^2 \vec{E} + \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(\omega) \vec{E} = 0, \quad (1.9)$$

donde

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i4\pi\sigma}{\omega} \quad (1.10)$$

aquí $\varepsilon(\omega)$ es la función dieléctrica que depende de la frecuencia y de la conductividad del material. Cuando la conductividad eléctrica se produce bajo la presencia de un campo externo \vec{E}_{ext} , que de acuerdo a la ecuación de onda podemos escribir sólo como \vec{E} , la conductividad se define como:

$$\sigma_{AC} = \frac{\eta e^2 \tau}{m(1 - i\omega\tau)} \quad (1.11)$$

donde η es la densidad de electrones libres, m y e son la masa y la carga del electrón respectivamente, ω es la frecuencia del campo \vec{E} . El valor de τ se expresa de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{m}{\rho\eta e^2} \quad (1.12)$$

donde ρ es la resistividad del material.

El tiempo de relajación a una temperatura de 273 K para el oro (Au), es de 3.0×10^{-14} s. Con esta información, la ecuación 1.10 se puede expresar de la siguiente forma:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i4\pi}{\omega} \left(\frac{\eta e^2 \tau}{m} \right) \quad (1.13)$$

donde podemos tomar el siguiente valor:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi\eta e^2}{m} \quad (1.14)$$

con ω_p definido como la frecuencia de plasma, que se entiende como la frecuencia de oscilación de la nube de electrones de conducción. Este valor es constante para los valores de Au, y se sabe que la relación $\hbar\omega$ para esta frecuencia es de $8.55eV$. Con este valor, se tiene:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i\tau\omega_p^2}{\omega(1 - i\omega\tau)} \quad (1.15)$$

que se puede reescribir como:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} \quad (1.16)$$

La ecuación 1.16 es la función dieléctrica para la contribución intrabanda que modeló Drude. Esta ecuación no toma en cuenta los efectos del tamaño. Cuando tenemos una Nanopartícula (Np) pequeña, los electrones pueden sufrir otro tipo de colisiones que no solo se asocian a iones, como fue el caso de las ecuaciones anteriores, sino también con las mismas paredes del material. Kreibig estudió la contribución intrabanda de una Nanopartícula metálica con corrección, considerando el tamaño de la Np [99]. En su trabajo, se considera que un electrón libre se mueve entre el fondo positivo de iones sufriendo colisiones con estos en un tiempo τ como en el modelo de Drude, pero esos electrones de igual manera tardan poco tiempo en recorrer el material, colisionando además con las paredes de éste. Esta segunda colisión también es una constante de amortiguamiento que está relacionada con un tiempo de relajación. La ecuación que plateó para modelar la contribución intrabanda se expresa de la siguiente manera:

$$\varepsilon(\omega, a)_{intra} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau} + i\frac{v_f}{a})} \quad (1.17)$$

donde a es el radio de la Np y v_f es la velocidad de Fermi, que para el caso de Au, equivale a $1.41 \times 10^6 m/s$.

Por otro lado, Kreibig también demostró que la función dieléctrica interbanda es independiente del tamaño debido a que los electrones ligados al núcleo no se mueven libremente sobre el material y por lo tanto no sufren colisiones. Dada la consideración anterior, se puede modelar la contribución interbanda a partir de los datos de la función dieléctrica del material en bulto, $\varepsilon(\omega)_{bulto}$, y de la función dieléctrica interbanda del modelo de Drude como:

$$\varepsilon(\omega)_{inter} = \varepsilon(\omega)_{bulto} - \varepsilon(\omega)_{intra} \quad (1.18)$$

o bien:

$$\varepsilon(\omega)_{inter} = \varepsilon(\omega)_{bulto} - \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})}\right) \quad (1.19)$$

que es la ecuación interbanda de la función dieléctrica.

Con estas funciones dieléctricas interbanda e intrabanda, es posible modelar la función dieléctrica total para una N_p de la siguiente forma:

$$\varepsilon(\omega, a)_{N_p} = \varepsilon(\omega)_{inter} + \varepsilon(\omega, a)_{intra} \quad (1.20)$$

o bien:

$$\varepsilon(\omega, a)_{N_p} = \varepsilon(\omega)_{bulto} - \varepsilon(\omega)_{intra} + \varepsilon(\omega, a)_{intra} \quad (1.21)$$

que se puede expresar con las ecuaciones anteriores como:

$$\varepsilon(\omega, a)_{N_p} = \varepsilon(\omega)_{bulto} - 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} + 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau} + i\frac{v_f}{a})} \quad (1.22)$$

o bien:

$$\varepsilon(\omega, a)_{N_p} = \varepsilon(\omega)_{bulto} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau})} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + \frac{i}{\tau} + i\frac{v_f}{a})} \quad (1.23)$$

donde esta última expresión es la función dieléctrica que describe las propiedades electrónicas de una partícula de dimensiones de nanómetros tomando en cuenta contribuciones interbanda e intrabanda.

En caso de no haber efectos disipativos, las constantes de amortiguamiento de la contribución intrabanda se hacen tender a cero. Para entender esto, se debe recordar que los tiempos de relajación para la expresión 1.17 de la contribución intrabanda, están definidos por tiempos de colisión de los electrones. Dichas colisiones hacen que los electrones pierdan energía, agregando efectos disipativos al sistema.

Considerando que no hay efectos disipativos, podemos reescribir la ecuación de la función dieléctrica como:

$$\varepsilon(\omega, a)_{N_p} = \varepsilon(\omega)_{bulto} + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{bulto})} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i(\gamma))} \quad (1.24)$$

donde $\gamma_{bulto} = 1/\tau$ es la constante de amortiguamiento del bulto y $\gamma = \gamma_{bulto} + \frac{v_f}{a}$ describe los efectos disipativos de los electrones intrabanda.

1.8. Teoría de Mie

En 1908 Gustav Mie desarrolló una teoría con el fin de entender la absorción y dispersión que presentaba una solución coloidal de partículas de oro [100], donde desarrolló las soluciones a las ecuaciones de Maxwell considerando partículas esféricas, isotrópicas y homogéneas, considerando los campos eléctricos y magnéticos dentro y fuera del objeto. El campo EM dentro de la partícula está caracterizado simplemente por el par (\vec{E}_p, \vec{H}_p) , mientras que el campo EM en el medio que lo rodea, (\vec{E}_m, \vec{H}_m) , es la superposición del campo incidente y el campo dispersado. Los campos incidentes tienen la forma de una onda plana:

$$\vec{E}_{inc} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.25)$$

$$\vec{H}_{inc} = \vec{H}_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1.26)$$

donde estos campos deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell y las ecuaciones de onda escritas anteriormente. Además, estos campos deben ser continuos en la frontera del medio y la Np, por tanto deben satisfacer las siguientes condiciones de frontera:

$$[\vec{E}_m(\vec{r}) - \vec{E}_p(\vec{r})] \times \hat{n} = 0 \quad (1.27)$$

$$[\vec{H}_m(\vec{r}) - \vec{H}_p(\vec{r})] \times \hat{n} = 0 \quad (1.28)$$

donde \hat{n} es el vector normal que apunta hacia afuera de la superficie de la Np. Estas condiciones de frontera son los requerimientos para que las componentes tangenciales de E y H sean continuas entre los medios distintos.

Con ello, el problema se reduce a conocer dichos campos dentro y fuera de la Np para después calcular la energía electromagnética que es transferida o que atraviesa a todos los puntos de la Np. Para conocer dicha energía es necesario calcular el vector de Poyting, cuyo módulo representa la intensidad instantánea de energía electromagnética que fluye a través de una unidad de área perpendicular a la dirección de propagación de la onda electromagnética. El vector de Poyting para campos complejos y armónicos se define como:

$$\vec{S} = Re(\vec{E}) \times Re(\vec{H}) \quad (1.29)$$

y determina la magnitud y dirección de la cantidad de energía electromagnética transferida en todos los puntos del espacio. Supongamos una superficie plana de forma arbitraria y área A , su orientación está determinada por un vector unitario \hat{n} normal a ella. La cantidad de energía electromagnética que atraviesa la superficie es igual a $\vec{S} \cdot \hat{n} A$, siempre y cuando \vec{S} sea constante a través de la superficie. Cuando \vec{S} es función de la posición y si la superficie tiene una forma arbitraria, la potencia está dada por:

$$P = \int \vec{S} \cdot \hat{n} dA, \quad (1.30)$$

pero si ahora se supone una superficie cerrada que encierra un volumen V , la potencia correspondiente a la energía electromagnética que atraviesa tal superficie es:

$$P = - \int_A \vec{S} \cdot \hat{n} dA \quad (1.31)$$

el signo menos se debe a que se elige el vector normal \hat{n} hacia afuera de la superficie cerrada A . Si \hat{n} y \vec{S} están dirigidos en sentido opuesto, es decir, $\vec{S} \cdot \hat{n} < 0$, el signo menos asegura que la contribución a P sea positiva. En consecuencia P es positiva si hay transferencia neta de energía electromagnética

dentro del volumen. Una P positiva implica que la energía electromagnética es absorbida por la NP.

Finalmente es importante tener en cuenta que el vector de Poyting nos da una intensidad instantánea que variará rápidamente debido a las altas frecuencias en las que se trabaja en esta tesis (375-750 THz). A longitudes de onda cortas, como la radiación ultravioleta, visible o infrarroja, los detectores no son capaces de seguir las altas frecuencias de radiación y dan un promedio temporal de la respuesta. Por lo tanto, se debe considerar el vector de Poyting promediado y sustituirlo en la expresión (1.31). El vector de Poyting promediado en el tiempo se expresa como:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} \text{Re}(\vec{E} \times \vec{H}) \quad (1.32)$$

y la correspondiente potencia:

$$P = - \int_A \langle \vec{S} \rangle \cdot \hat{n} dA \quad (1.33)$$

A la magnitud de $\langle \vec{S} \rangle$ se le conoce como *irradiancia* o *intensidad*, y se denota con el símbolo I y sus unidades son energía por área y tiempo.

1.9. Eficiencias de absorción, dispersión y extinción

Cuando una onda electromagnética incide sobre un conjunto de partículas de forma y tamaño arbitrario, se pueden presentar los siguientes fenómenos: absorción, transmisión, dispersión y reflexión de la onda electromagnética. En nuestro caso, analizaremos una sola partícula rodeada por un medio no absorbente, en los cuales se hace incidir una onda plana. La potencia de la radiación incidente sobre la partícula es $P_{inc} = AI_{inc}$, donde I_{inc} es la intensidad del campo electromagnético incidente y A es el área de la sección transversal de la partícula que atraviesa la onda electromagnética. Para nuestro estudio, se trata de una partícula esférica de radio a , el área de la sección transversal es πa^2 . Es claro que podemos establecer a la potencia dispersada por esta partícula, como una proporción de la radiación incidente I_{inc} :

$$P_{dis} = C_{dis} I_{inc} \quad (1.34)$$

donde la constante de proporcionalidad se conoce como la *sección transversal de dispersión* y tiene unidades de área. Además, una parte de la radiación incidente es absorbida por la partícula, entonces podemos escribir la potencia absorbida como:

$$P_{abs} = C_{abs} I_{inc} \quad (1.35)$$

donde C_{abs} denota la *sección transversal de absorción*.

Los fenómenos de absorción y dispersión le restan potencia a la onda electromagnética que incide en la partícula, al efecto combinado de ambos fenómenos se le conoce como extinción. Tenemos entonces:

$$P_{ext} = P_{abs} + P_{dis} \quad (1.36)$$

y por consiguiente:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{dis}. \quad (1.37)$$

Gustav Mie calculó C_{dis} y C_{ext} , los cuales expresó de la siguiente manera:

$$C_{dis} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (1.38)$$

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)Re\{a_n + b_n\} \quad (1.39)$$

con \vec{k} como vector de onda electromagnética: $k = 2\pi N_{med}/\lambda$, N_{med} el índice de refracción del medio y los coeficientes a_n y b_n expresados como:

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (1.40)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (1.41)$$

donde ψ_n , ξ_n son las funciones de Riccati-Bessel, el apóstrofo (') indica derivada de la función respecto del argumento entre paréntesis. x es el parámetro de tamaño y m la razón entre los índices de refracción de la Np y del medio: $x \equiv ka = \frac{2\pi a N_{med}}{\lambda}$, $m = \frac{N_{Np}}{N_{med}}$ con a el radio de la Np.

Con las eficiencias de extinción y dispersión, se obtiene la eficiencia de absorción con la siguiente expresión: $Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{dis}$.

1.10. Aproximación estática

La teoría de Mie permite calcular todos los términos de la eficiencia de extinción al evaluar la sumatoria con n de 1 a infinito que aparece en la ecuación 1.39. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, se sabe que para Np de tamaños pequeños, ($< 20nm$), basta con evaluar la sumatoria únicamente para el valor $n = 1$, esto es porque una Np muy pequeña comparada con la longitud de onda incidente, no sufre variaciones del campo, en otras palabras, "siente un campo electromagnético estático, por lo que sólo se excitará el modo dipolar.

Al evaluar la ecuación 1.39 en los primeros términos de la serie y al dividirla por $A = \pi a^2$, se obtiene una expresión para la Q_{ext} de la siguiente forma:

$$Q_{ext} = 4xIm \left\{ \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \left[1 + \frac{x^2}{15} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \frac{m^4 + 27m^2 + 38}{2m^2 + 3} \right] \right\} + \frac{8}{3} x^4 Re \left\{ \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \right\} \quad (1.42)$$

Además, hay una expresión para Q_{dis} , por lo que de $Q_{ext} - Q_{dis}$, se obtiene Q_{abs} , la cual bajo la consideración de que es una Np muy pequeña en comparación con la longitud de onda incidente, es:

$$Q_{abs} = 4xIm \left\{ \frac{\varepsilon_{esf} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{esf} + 2\varepsilon_{med}} \right\} \quad (1.43)$$

Compararemos ahora la ecuación anterior con las soluciones a los problemas del potencial fuera de una esfera inmersa en un medio bajo la influencia de un campo eléctrico uniforme y estático y el potencial producido por un dipolo puntual. Al resolver ambos problemas e igualar ambos potenciales, se puede obtener una expresión para el momento dipolar, el cual es de la forma:

$$\vec{p} = \varepsilon_{med} \alpha \vec{E}_0 \quad (1.44)$$

donde la polarizabilidad α de la esfera está expresada como:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_{esf} - \varepsilon_{med}}{\varepsilon_{esf} + 2\varepsilon_{med}} \quad (1.45)$$

entonces Q_{ext} se puede escribir como:

$$Q_{ext} = \frac{4x}{A} Im\alpha \quad (1.46)$$

De 1.46 se puede ver que Q_{ext} tenderá a infinito cuando en la polarizabilidad $\varepsilon_{esf} \approx -2\varepsilon_{med}$, situación que también se observa en 1.43. Cuando esto suceda se tendrá una resonancia, la llamada resonancia dipolar de la partícula esférica, o resonancia del plasmón de superficie.

Físicamente, esto ocurre cuando se logra excitar a la nube de electrones de conducción de una Np metálica, originando una mayor acumulación de cargas en los bordes formando un dipolo eléctrico.

Un aspecto importante e interesante de los Plasmones de superficie es el incremento de la intensidad del campo local sobre la superficie metálica. El factor de incremento de la intensidad de campo local (LFIEF por sus siglas en inglés), mide el cambio en la intensidad del campo electromagnético con respecto a la intensidad en ese lugar sin el metal, lo cual nos da una descripción cuantitativa para su evaluación. Donde la intensidad de campo local en un punto en particular es proporcional al cuadrado de la amplitud del campo eléctrico en ese punto, $|E(r, \omega)|^2$, el LFIEF puede entonces expresarse como [101]:

$$LFIEF(r, \omega) = \left| \frac{E(r, \omega)}{E_0(r, \omega)} \right|^2 \quad (1.47)$$

donde $E_0(r, \omega)$ representa el campo incidente, que depende de la posición (r) y de la frecuencia (ω). Además de la dependencia de la ubicación y la frecuencia de la luz como queda indicado en la ecuación (1.9), el tamaño, la forma y la composición química de las partículas de metal también ejercen influencia sobre el LFIEF.

Ley de Bragg

La longitud de onda del máximo de difracción debido a los planos cristalinos de un estructura FCC, como la estructura de los ópalos, puede ser conocida a partir de la ley de Bragg y la ley de Snell. La figura 1.12 considera la refracción del haz incidente al penetrar en la estructura, pasando del ángulo de propagación θ a θ' . Los haces de luz dispersados estarán completamente en fase cuando su diferencia de camino óptico conduzca a

$$\lambda_{c(hkl)} = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \theta}, \quad (1.48)$$

en donde $\lambda_{c(hkl)}$ es la longitud de onda del máximo de difracción proveniente de los planos cristalinos cuyos índices de Miller son (hkl) , d_{hkl} es la distancia entre esos planos en una estructura cúbica, θ el ángulo externo de incidencia con respecto a los planos identificados por (hkl) y $\langle \epsilon \rangle$ la constante dieléctrica promedio misma que se aproxima por

$$\langle \epsilon \rangle = \sum_i f_i \cdot \epsilon_i. \quad (1.49)$$

Este valor promedio toma en cuenta el valor de la constante dieléctrica de cada componente i del sistema con su correspondiente factor de llenado f_i , que se define como el cociente entre el volumen ocupado por la componente i y el volumen total de la estructura $\sum_i f_i = 1$. Se define la distancia entre planos

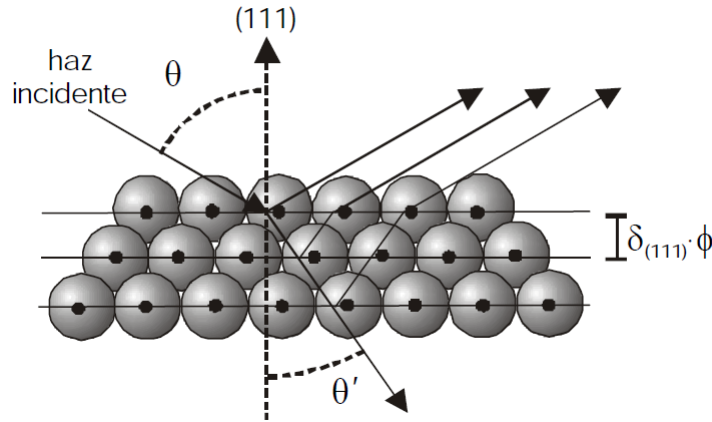


Figura 1.12: Esquema de una vista lateral del apilado FCC de esferas. La superficie externa del ópalo, de tipo (111), se extiende en la dirección perpendicular a la página. Las líneas rectas paralelas representan a los planos (111), cuya distancia interplanar es $d_{111} = \delta_{111} \cdot \phi$

cristalinos d_{hkl} en función del diámetro de esfera ϕ introduciendo una constante de proporcionalidad $\delta_{(hkl)}$

$$d_{hkl} = \delta_{(hkl)} \cdot \phi. \tag{1.50}$$

Sustituyendo 1.50 en 1.48, se obtiene :

$$\lambda_{c(hkl)} = 2 \cdot \delta_{(hkl)} \cdot \phi \sqrt{\langle \epsilon \rangle - \sin^2 \theta} \tag{1.51}$$

Al utilizar la aproximación 1.51 se supone que la difracción observada es el resultado de la dispersión coherente provocada por centros puntuales situados en las posiciones de red de las esferas. El ópalo se representa, por tanto, como un medio homogéneo de constante dieléctrica promedio $\langle \epsilon \rangle$ el cual se impone la existencia de difracción similar a la que tiene lugar para rayos X en redes atómicas.

1.11. Técnicas de caracterización

Actualmente existen una gran variedad de técnicas físicas y químicas que permiten caracterizar a los materiales. Sin embargo, para las técnicas empleadas en mediciones, se busca que éstas no sean invasivas o permiten utilizar el material por un periodo de tiempo largo, además, de que la técnica utilizada no cambie las propiedades del material.

Existe una gran variedad de técnicas no destructivas entre las cuales podemos mencionar: la microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos-X, la espectroscopía de energía dispersada, la fotoluminiscencia, entre otras. Para la caracterización morfológica, estructural y óptica en este trabajo se utilizaron técnicas como: microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de absorción y reflectancia especular en el rango del ultravioleta y visible (UV-Vis), espectroscopía micro-Raman; mismas que se describen a continuación.

1.11.1. Espectroscopía Ultravioleta-Visible

La espectroscopía o espectrofotometría Ultravioleta-Visible (UV-Vis) es una espectroscopía de emisión de fotones. Utiliza radiación electromagnética de la región visible y ultravioleta cercana del

espectro electromagnético. La radiación ultravioleta es la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida aproximadamente entre los 400 nm y los 15 nm. Se divide funcionalmente e instrumentalmente en ultravioleta cercano (NUV), lejano (FUV) y el extremo (EUV). La zona del ultravioleta cercano, es la región del espectro electromagnético comprendido entre los 200 y los 400 nm. Por otro lado, el espectro visible corresponde a la región del espectro electromagnético que el ojo humano es capaz de percibir, y está comprendida por longitudes de onda desde los 400 a 800 nm aproximadamente.

El principio físico de la espectroscopía UV-Vis involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la excitación de un electrón de un estado base a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. Por lo que se considera una técnica de excitación que produce saltos electrónicos entre niveles cuánticos, ya que se irradia con luz de energía conocida suficiente como para provocar transiciones electrónicas, es decir promover un electrón desde un orbital de baja energía a uno vacante de alta energía.

La absorción de un cuanto apropiado de energía puede producir el movimiento de un electrón de un orbital de valencia a otro o más adecuadamente puede alterar el estado electrónico del sistema. Las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones electrónicas de muy baja energía. Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango ultravioleta-visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía. Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ión y de los posibles tránsitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

Espectrofotómetro ultravioleta-visible

El espectrofotómetro es un instrumento que permite comparar la radiación absorbida, reflejada o transmitida por una muestra. Esta utiliza radiaciones del campo UV de 200 a 400 nm y de luz visible de 400 a 800 nm. Los cuatro componentes principales de un espectrofotómetro Ultravioleta-Visible son:

- **Fuente de radiación:** Su función es generar radiación policromática intensa. Se utilizan 2 fuentes de radiación para cubrir toda la región. Para la zona ultravioleta-cercana se utiliza un tubo de descarga de hidrógeno o deuterio (H). Para la región entre 400 y 1100 nm se utiliza una lámpara incandescente de tungsteno (W), generalmente del tipo halógeno.
- **Monocromador:** Separa las bandas de longitud de onda deseada del resto del espectro y la dispersa al compartimiento de la muestra. Como elementos dispersivos pueden utilizarse prismas o redes de difracción.
- **Compartimiento para la muestra:** Los espectros pueden obtenerse en fase gaseosa, líquida o sólida, así que dependiendo de la naturaleza de la muestra se elige el comportamiento adecuado.
- **Fotodetector:** Encargado de medir cuantitativamente la radiación que pasa por la muestra.

Cuando la radiación electromagnética incide sobre la materia, la interacción entre ésta y la materia puede producirse por Absorción, Transmisión, Reflexión, Refracción y Dispersión. Para la realización de este trabajo se utiliza la radiación reflejada y absorbida.

1.11.2. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electronic Microscope) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y análisis de las características microestructurales de materiales. Proporciona información relacionada con las características topográficas, morfológicas, de distribución de fases, de homogeneidad en composición, orientación del cristal, etc. La ventaja o utilidad principal del SEM es la alta resolución que puede obtenerse cuando se examinan los materiales; generalmente se citan valores del orden de nm para instrumentos comerciales. Otra característica importante del SEM es la apariencia tridimensional de la imagen de la muestra, que es un resultado directo de la gran profundidad de campo.

La formación de imágenes en el SEM depende de la señal de adquisición producida por el haz de electrones, que es una sonda enfocada de electrones acelerados a energía moderadamente altas (desde cientos de eV a 50 KeV), que rastrea o barre la superficie de la muestra mediante campos electromagnéticos. La columna óptica se utiliza para garantizar que los electrones entrantes tengan energía y trayectoria similar (Figura 1.12). Estos electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra, generando una variedad de efectos cuando inciden en un punto de la superficie de la muestra. Las interacciones de los electrones en SEM con materiales se puede dividir en dos categorías principales: interacciones elásticas e inelásticas.

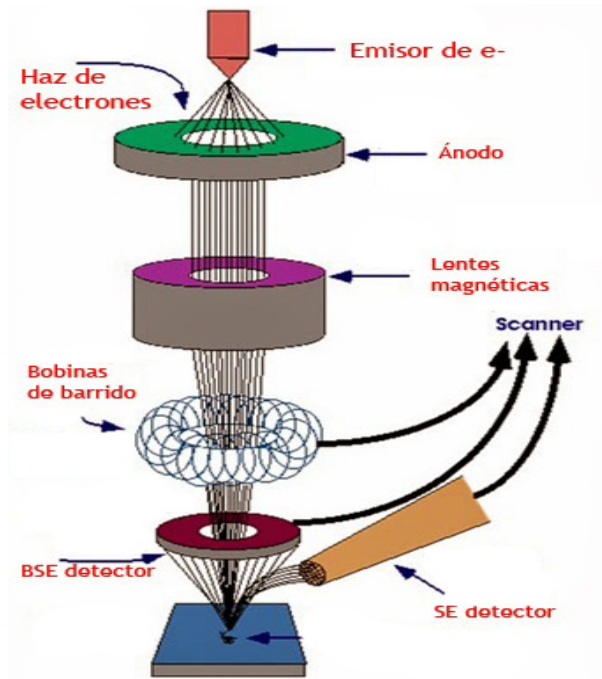


Figura 1.13: Estructura del microscopio electrónico de Barrido (SEM)

La dispersión elástica es el resultado de la desviación de un haz incidente de electrones por el núcleo atómico del material o por los electrones externos con energía similar. Los electrones incidentes dispersados elásticamente a un ángulo mayor de 90 se denominan electrones retrodispersados (BSE, por sus siglas en inglés, back scattered electrons) y se utilizan para obtener las imágenes de la muestra. La dispersión inelástica ocurre a través de una variedad de interacciones entre los electrones incidentes y los electrones o átomos de la muestra, como resultado el haz primario de electrones transfiere energía

a este átomo. La cantidad de energía perdida depende si los electrones de la muestra son excitados uno a uno o colectivamente, y de la energía de enlace entre los electrones y el átomo. Como resultado, los electrones de la muestra durante la ionización de sus átomos permiten generar electrones secundarios (SE, por sus siglas en inglés, secondary electrons), definidos como aquellos que poseen energías menores de 50 eV y se usan para formar imágenes o analizar la muestra. Además de estas señales utilizadas para la formación de imágenes por SEM, existen otro tipo de señales producidas cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, como son la emisión de rayos-X característicos, electrones Auger y catodoluminiscencia.

El límite teórico de resolución de un SEM está determinado por las longitudes de onda del haz de electrones y la apertura numérica del sistema. El poder de resolución, R , de un instrumento se define como:

$$R = \frac{\lambda}{2NA} \quad (1.52)$$

donde λ es la longitud de onda de los electrones usados y NA es la apertura numérica indicada sobre el objetivo.

1.11.3. Espectroscopía Raman

Las principales técnicas espectroscópicas empleadas para detectar las vibraciones de las moléculas se basan en procesos de absorción infrarroja y dispersión Raman. Estas técnicas se usan ampliamente para recabar información de los grupos funcionales que forman un compuesto y para identificar sustancias, y poseen además la ventaja de que las muestras se pueden examinar en forma líquida, sólida o gaseosa. El fenómeno de dispersión inelástica de la luz fue postulado por primera vez por Smekal en 1923 y observado experimentalmente en 1928 por Raman y Krishnan. Este fenómeno ha sido referido como espectroscopía Raman. Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones pueden ser absorbidos, dispersados, o no interactuar con el material y pasar directamente a través de éste (transmitidos). Si la energía de un fotón incidente corresponde a la brecha de energía entre el estado base de una molécula y su estado excitado, el fotón puede ser absorbido y la molécula promovida a un estado de energía mayor (estado excitado). Este cambio se monitorea en espectroscopía de absorción por la detección de la energía perdida de la radiación de la luz.

La radiación electromagnética tiene una longitud de onda (λ) característica de acuerdo a la región espectral de que se trate. Sin embargo, en espectroscopía Raman e infrarrojo se estudia la interacción de la radiación con los estados energéticos vibracionales de las moléculas y es más común usar frecuencia (ν) o número de onda (k), que están relacionadas con la energía por las ecuaciones:

$$\lambda = c/\nu \quad (1.53)$$

$$\nu = \Delta E/h \quad (1.54)$$

$$k = \nu/c = 1/\lambda \quad (1.55)$$

donde h es la constante de Planck con un valor de $6.62608 \times 10^{-34} Js$.

De las ecuaciones 1.53 a 1.55 se constata que la energía es proporcional al recíproco de la longitud de onda. La manera en la cual se usa la radiación en las espectroscopías Raman e infrarrojo es diferente. En la espectroscopía infrarroja, la energía que abarca un rango de frecuencias se dirige a la muestra. La absorción ocurre cuando la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia natural de vibración de una molécula, por lo que ésta es promovida a un estado excitado. Se detecta la pérdida de

la frecuencia de la radiación del haz después de pasar por la muestra. Por otro lado, en la espectroscopía Raman, se elige una sola frecuencia de radiación para irradiar las moléculas; esta radiación dispersada por las moléculas tendrá valores diferentes de energía con respecto del haz incidente y esto es lo que se detecta.

Dispersión Raman

En la dispersión Raman, la luz interactúa con la molécula y polariza la nube de electrones alrededor del núcleo para formar un estado temporal llamado estado virtual. Este estado no es estable y el fotón es rápidamente reirradiado. Si el proceso de dispersión de luz por las moléculas es elástico, esta dispersión se denomina dispersión Raleigh. Sin embargo, si se induce el movimiento de los núcleos atómicos durante el proceso de dispersión, la energía se transferirá de los fotones incidentes a la molécula, en este caso el proceso de dispersión es inelástico y la energía del fotón dispersado es diferente a la del incidente. Este proceso se denomina dispersión Raman.

La figura 1.14 muestra los procesos básicos que se producen por una vibración. A temperatura ambiente, la mayoría de las moléculas están en su estado de mínima energía vibracional. Los estados virtuales no son estados reales de la molécula, sino que se crean cuando la fuente de radiación electromagnética (láser) interactúa con los electrones y causa la polarización. La energía de este estado está determinada por la frecuencia de la fuente de luz utilizada. El proceso Raleigh es el más intenso, ya que la mayoría de los fotones son dispersados de esta manera, y no involucra ningún cambio de energía, por lo que la luz retorna al mismo estado energético. Si la luz es dispersada inelásticamente, tendremos el fenómeno de dispersión Raman, que incluye dos tipos: en uno de ellos la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, y se llama dispersión Raman anti-Stokes; en el otro la luz dispersada tiene menor energía que la incidente (la que tiene menor frecuencia) y el efecto se llama dispersión Stokes [50]. Debido a que la mayor parte de las moléculas están en su estado base a temperatura ambiente, sólo se toman en cuenta las líneas Stokes, y por lo tanto éstas son las que conforman el espectro Raman de una muestra.

La dispersión Raman debe expresarse como el cambio en la energía de radiación con la cual excitamos la muestra y es referida como Δcm^{-1} , pero se expresa simplemente como desplazamiento Raman en cm^{-1} .

1.11.4. Dispersión Raman aumentada por superficie

Dos años después del reporte de “un nuevo tipo de radiación secundaria” en la dispersión de haces enfocados de luz solar en benceno líquido, Sir C. V. Raman recibió el premio Nobel en Física “por su trabajo en la dispersión de luz y por el descubrimiento de los efectos que llevan su nombre” en 1930. El efecto Raman describe los procesos de dispersión inelástica entre un fotón y una molécula, mediados por una vibración fundamental o modo rotacional de la molécula. Debido a los intercambios de energía entre el fotón y la molécula, el fotón incidente, de energía $h\nu_0$, es modificado por la energía característica de vibración, $h\nu_{mn}$. El cambio puede ocurrir en ambas direcciones, lo cual corresponde a la llamada dispersión Raman de Stokes ($\nu_0 - \nu_{mn}$) y anti-Stokes ($\nu_0 + \nu_{mn}$) respectivamente.

La espectroscopía Raman puede proveer una gran ventana espectral ($5-4000\text{ cm}^{-1}$) y una huella dactilar espectral rica, con resoluciones de energía fácilmente arriba de 1 cm^{-1} . Sin embargo, la dispersión Raman es un proceso de dos fotones que ocurren en una escala de tiempo de alrededor 10^{-12}s , y la sección transversal de una molécula para tal proceso es de alrededor 10^6 y 10^{14} veces menor que los procesos en IR y fluorescencia, respectivamente. Además, la espectroscopía Raman tiene intrínsecamente una sensibilidad de detección baja.

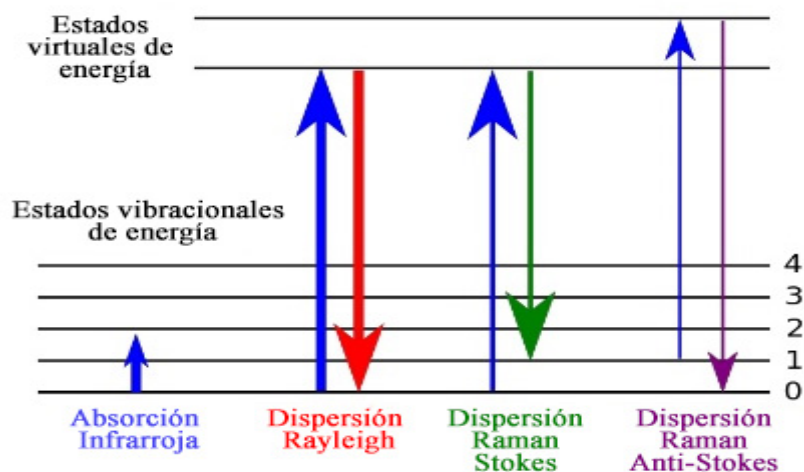


Figura 1.14: Dispersión Raman

El parteaguas de la espectroscopia Raman radica en el descubrimiento del efecto SERS. En 1974, Fleischmann y colaboradores reportaron la primera medición espectroscópica Raman in situ de piridina adsorbida en un electrodo de plata electroquímicamente rugoso. El espectro Raman demostró ser de muy alta calidad y, evidentemente, se debió a una posible dependencia de la superficie en la que fue colocada la muestra. En retrospectiva, ésta fue, de hecho, la primera medición de SERS, aunque no fue reconocida como tal en ese momento.

Actualmente la sensibilidad intrínsecamente baja ya no es una desventaja fatal para la espectroscopia Raman. Con la creación del efecto del plasmón de superficie localizado, la intensidad Raman de las moléculas adsorbidas se puede mejorar enormemente de 10^3 a 10^5 ordendes de magnitud para esferas o polígonos individuales, o a 10^6 - 10^{11} ordendes de magnitud para conjuntos de partículas acopladas [84]. El efecto SERS hace posible utilizar Raman como una técnica de diagnóstico in situ para la determinación de la estructura molecular detallada y la orientación de las especies superficiales. Ahora las mediciones de SERS se han aplicado ampliamente en química analítica, biología y biotecnología, ciencia forense y en el estudio de objetos artísticos, proporcionando una gran penetración en una variedad de superficies e interfaces químicas, físicas y biológicas a nivel molecular.

Desde el comienzo del desarrollo SERS, la exploración del mecanismo intrínseco detrás del efecto SERS ha sido una gran preocupación para los investigadores. Ahora es bien aceptado que la mejora del campo electromagnético (EM) local, especialmente la excitación del LSPR, contribuye de manera predominante a la mejora enorme de la sensibilidad de detección.

Imagine que una molécula aislada, en la que se producen procesos Raman, se coloca en el punto crítico de una nanoestructura metálica donde el campo local se ve reforzado por un factor de incremento de intensidad de campo local (LFIEF por sus siglas en inglés). Evidentemente, se pueden observar más fotones dispersados a una frecuencia ω_s (frecuencia de los fotones dispersados) por el fotón incidente con frecuencia ω . Esta radiación desplazada en frecuencia (ω_s) también puede excitar un LSPR de la nanoestructura ya que la diferencia de frecuencia $\omega - \omega_s$ en general es mucho más pequeña que el ancho de banda de un modo de superficie de la luz localizada. Por lo tanto, el proceso Raman se beneficia tanto de la emisión como de la mejora de la excitación. Por lo tanto, un factor de mejora (EF por sus siglas

en inglés) para SERS se puede expresar en Eq. (1.14). Teniendo en cuenta que el LFIEF en un punto específico está dado por Eq. (1.47), el EF SERS en r es, por tanto, proporcional a la cuarta potencia del campo eléctrico. Esta es la llamada “aproximación $|E|^4$ ” para la mejora SERS, como se muestra en Eq. (1.57).

$$EF = LFIEF(\omega) \times LFIEF(\omega_s) \approx LFIEF(\omega)^2 \quad (1.56)$$

$$EF \sim \left| \frac{E(r, \omega)}{E_0(r, \omega)} \right|^4 \quad (1.57)$$

Como heredado del LFIEF, el EF tiene la misma tendencia de amplificación y distribución pero más intensificado y localizado. Un aumento de LFIEF en 10^2 veces, por ejemplo, da como resultado un aumento general de la intensidad de SERS en un factor de 10^8 . Por lo tanto, aumentos moderados del campo local pueden conducir a enormes mejoras en SERS. Además, se espera teóricamente y se puede demostrar experimentalmente que la localización del EF sea proporcional a $(r)^{-12}$, ya que el campo local del LSPR varía con $E \sim (r)^{-3}$. En otras palabras, los resultados de SERS son altamente dependientes de la superficie: solo las moléculas adsorbidas en los sustratos SERS o muy cerca de ellos pueden mejorar intensamente la señal SERS.

Factores geométricos, como el tamaño y la forma de las nanoestructuras, distancia del gap y los ensambles, combinados con las constantes dieléctricas del medio circundante también ejercen influencia en el EF SERS. Es de destacar que la distribución de probabilidad de los puntos críticos determina que solo una muy pequeña fracción de moléculas contribuye a la intensidad general de la señal SERS.

Capítulo 2

Parte experimental

2.1. Síntesis de microsferas de SiO_2

La obtención de ópalos artificiales consta de dos procesos bien diferenciados. En primer lugar, se sintetizan partículas esféricas de SiO_2 con una estrecha distribución de tamaños. En segundo, se deben ordenar en una estructura periódica tridimensional. La calidad del ópalo dependerá tanto de la esfericidad y de la uniformidad de tamaños de las partículas que la formen como de la adecuada ubicación de éstas en la estructura cristalina.

Actualmente, existen gran cantidad de métodos de síntesis de partículas coloidales de distintos materiales (óxidos, metales, semiconductores, polímeros, etc.) [57]. Se mostrará aquí cómo obtener esferas coloidales de SiO_2 de diámetro controlado mediante el método de Stöber-Fink-Bohn (SFB) [58]. Este método, publicado en 1968, fue el primero que permitió sintetizar esferas submicrométricas de SiO_2 en un amplio rango de tamaños (desde $0.05 \mu\text{m}$ hasta $2 \mu\text{m}$). A partir de él, se han realizado numerosos estudios acerca de la influencia de los parámetros de reacción y de los mecanismos de formación de las partículas [57,59-60]. Han surgido, además, numerosas variantes que han permitido estrechar la distribución de tamaños [61] y modificar las propiedades de las partículas sintetizadas [62].

El método SFB consiste, en la hidrólisis, catalizada en un medio básico y en un medio alcohólico, de un alcóxido de silicio $Si(OR)_4$, en donde el radical OR es de la forma general OC_mH_{2m+1} . La hidrólisis se produce mediante un ataque nucleofílico del oxígeno del agua sobre el átomo de silicio del alcóxido. Esto da lugar a moléculas $(RO)_nSi(OH)_{4-n}$, que reaccionan con otras moléculas del mismo tipo, formándose enlaces siloxano $\equiv Si-O-Si \equiv$ y condensándose alcohol o agua en la disolución.

Iler propuso el siguiente mecanismo de formación de las partículas esféricas SFB [60]. La polimerización y el crecimiento de cadenas de sílice, como resultado de las reacciones de condensación, provocarían la aparición de pequeños núcleos ($<5 \text{ nm}$), que se irán agregando hasta formar las partículas esféricas. Cuanto más externa sea la capa de agregados que van formando la esfera, menor es el tamaño de los mismos. Por tanto, la porosidad disminuye al alejarnos del centro de la esfera. Este modelo ha sido posteriormente corroborado mediante diversas técnicas [61-63]. En la figura 2.1 se esquematizan los procesos de nucleación, agregación y formación de la partícula esférica.

La síntesis de microsferas de SiO_2 se realizó utilizando el método reportado por Stöber y colaboradores [58] y Santamaría Razo y colaboradores [61] en el que modifican el método de Stöber para obtener diferentes tamaños de esfera variando la concentración de TEOS, mismo que a continuación se describe.

Se prepararon dos soluciones: la primera con 0.41 mol de hidróxido de amonio (NH_4OH , concentración al 29.6% , marca J.T. Baker) y 2.20 mol de agua desionizada, y la segunda con 0.035 mol de tetraetilortosilicato (TEOS, concentración al 98% , marca Aldrich) y 2.15 mol de etanol (concentración al 99.95% , marca J.T. Baker). Estas dos soluciones se mezclaron y se agitaron durante dos horas a una temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C}$.

detienen el crecimiento de los núcleos limitando con ello el tamaño de las partículas. El método Turkevich se basa en la reducción de los iones Au^{+3} donde los iones del citrato actúan como un agente reductor, como se muestra a continuación:

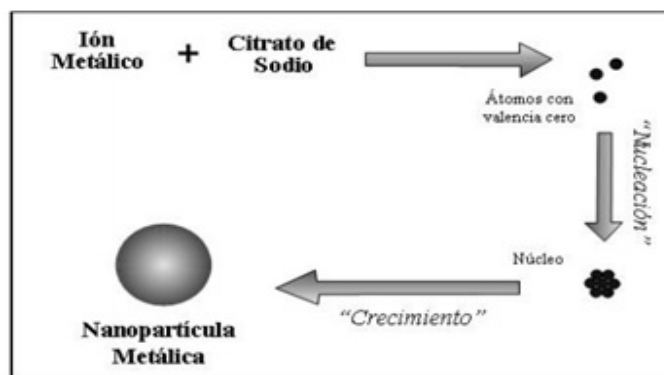
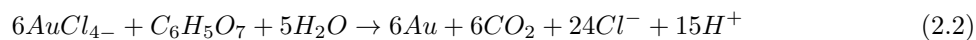


Figura 2.2: Esquema de formación de nanopartículas metálicas

Después de que el $HAuCl_4$ (es disuelto en el solvente, la solución se agitó rápidamente y se añadió un agente reductor. Esto hace que los iones Au^{+3} sean reducidos en los átomos neutrales del oro. Cuando más de estos átomos de oro se forman, la solución se sobresatura, y el oro empieza a precipitarse en forma de partículas. El resto de los átomos de oro que se forman después, se pegan a las partículas existentes y, si la disolución se agita enérgicamente y por un tiempo suficiente (10 minutos), las partículas se agrupan y en promedio, esas agrupaciones forman nanopartículas de un tamaño similar.

Para la síntesis se siguió el siguiente procedimiento. Primero se disolvieron 0.1 g de $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (99.99 % , Aldrich) en 250 ml de agua desionizada para hacer una solución de 1.0 mM. Por otro lado, se disolvieron 0,5 g $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ (99.2, J.T.Baker) en 50 ml de agua desionizada para obtener una solución acuosa al 1% de citrato de sodio. Posteriormente se tomaron 20 ml de solución de $HAuCl_4$ y se calentó a 90C con agitación constante. A la solución hirviendo, se le añadieron rápidamente 2 ml de la solución de citrato de sodio. Por último, se retiró la solución de la mantilla después de transcurrido 10 minutos y se observó que la solución presentó una coloración roja. La reacción final es la siguiente:



La presencia de esta solución se puede detectar por la reflexión de un de rayo láser en las partículas. La capa de aniones absorbentes del citrato en la superficie de la solución mantiene a las nanopartículas separadas.

2.3. Deposito de las películas de $SiO_2 - Au$

Una vez obtenidas las soluciones coloidales de microesferas de SiO_2 y de las nanopartículas de Au se procedió a realizar la inclusión de nanopartículas metálicas en una matriz de microesferas de SiO_2 en forma de película delgada sobre sustratos de vidrio, siguiendo el procedimiento reportado por Cong en [36].

El composito de SiO_2 se preparó de la siguiente manera: en un vaso de precipitado de 20 ml se colocaron 5 ml de solución de microesferas de SiO_2 . Luego, se colocó un sustrato (previamente lavado), en forma vertical. El solvente se evaporó a 70 C por 24 horas en una mufla (Teralab MA12D).

La película M3 se preparó como sigue: en un vaso de precipitado de 50 ml se colocaron 25 ml de la solución de Np de Au y se añadieron 5 ml de la solución de microesferas de SiO_2 . Subsecuentemente, la suspensión se agitó por 15 min. para lograr la dispersión de las microesferas y Np de Au. Después de eso, un sustrato de vidrio previamente lavado, se introdujo verticalmente, evitando que tocara el fondo del vaso con ayuda de unas pinzas. Para asegurar la reacción de las películas, la razón de crecimiento y razón de evaporación del solvente, deben ser iguales. Bajo estas condiciones, el depósito se realizó evaporando 30 ml de solución por 20 h a una razón de 1.5 ml/h. Por último, se dejó secar el sustrato por otras 4 hrs a 70 C para asegurar que el sustrato estuviera completamente seco. La preparación de las películas M1 y M2 se llevó a cabo de manera análoga a la muestra M3, pero usando volúmenes de 1.0 ml y 5.0 ml de la solución de Np de Au, respectivamente.

Un diagrama de como se realiza el procedimiento del acomodo de las microesferas, se aprecia en la Figura 2.3. Aquí se puede observar como las microesferas se adhieren al sustrato, mientras que las Np de Au se incluyen en la matriz de acuerdo a fuerzas capilares debido a los espacios intersticiales de las microesferas. Es importante señalar que, de acuerdo al acomodo de nuestro sustrato, de los dos lados de éste se formaron películas.

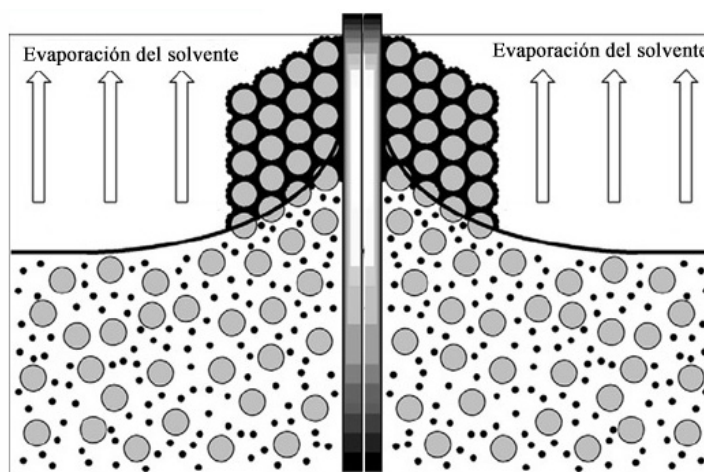


Figura 2.3: Esquema de formación de las películas delgadas con la inclusión de las nanopartículas de Au en los espacios intersticiales de las microesferas de SiO_2 .

2.4. Técnicas de caracterización

El tamaño y la forma de las NPs de Au ya preparadas fueron determinados por Microscopía electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés) usando un microscopio JEM 2100FEG con un voltaje de aceleración de 200 kV. La superficie de las películas de esferas de SiO_2 vacías, las muestras M1, M2 y M3 depositadas sobre sustratos de vidrio fueron analizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) empleando un microscopio JSM IT300. Los espectros de reflexión especular fueron obtenidos con un espectrofotómetro Cary 5000 UV-Vis-NIR.

2.5. Preparación de sustratos para espectroscopía Raman por superficie mejorada

El funcionamiento de las películas como sustratos SERS fue probada utilizando Azul de Metileno como molécula de prueba. 50 μL de solución de Azul de Metileno con varias concentraciones molares de Azul de Metileno (3.0, 2.5, 2.2, 2.0 1.5, 1.0 y 0.5 μM) fueron depositadas en las películas en forma de gotas. Una vez que se secaron completamente, se detectó la señal SERS a temperatura ambiente usando un espectrómetro micro-Raman Horiba Jobin Yvon LabRAM HR con un microscopio Olympus BX41 y un láser He-Ne (con longitud de onda de 632.8 nm). Un objetivo de 50X y filtros D1, D2 y D3 fueron utilizados para tener factores de 1/10, 1/100 y 1/1000, respectivamente. Entonces, los espectros SERS fueron obtenidos considerando esos filtros. El diámetro del spot del rayo láser fue de alrededor de 2 mm, y el tiempo de acumulación de señal fue de 10 s (La señal fue promediada sobre 10 mediciones). Estas condiciones se mantuvieron para todas las mediciones SERS.

Capítulo 3

Resultados

3.1. Análisis estructural de las películas de SiO_2 M1, M2, M3 y Au

En la figura 3.1 se muestran fotografías editadas de los compositos sintetizados, obtenidas a partir de una cámara Nikon D5600, con un lente 18 - 140 mm. En la imagen, de izquierda a derecha, se distinguen el composito de SiO_2 , las muestras M1 (Baja cantidad de Np de Au), M2 (Mediana cantidad de Np de Au), M3 (Alta cantidad de Np de Au) y el sustrato con Np de Au. Se observa que, con la inclusión de las nanopartículas de Au, el color de los compositos es más oscuro. Además, a medida que se incrementa la concentración de Np de Au, el color de las muestras va tendiendo al rojo, mismo que se comprueba con los resultados de reflectancia especular. Estos resultados, además de las imágenes de SEM, nos permiten deducir que tenemos un cristal fotónico infiltrado por las nanopartículas de Au.

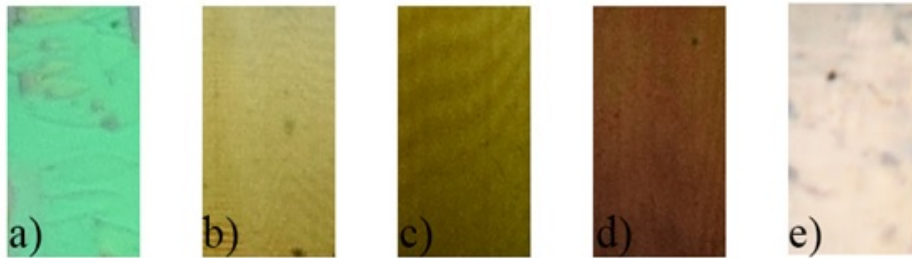


Figura 3.1: Imágenes de las muestras sintetizadas sobre sustratos de vidrio, compositos de a) SiO_2 , b) M1, c) M2, d) M3 y e) Au. A medida que se incrementa la cantidad de Nanopartículas de Au, el color cambia hacia el rojo.

La figura 3.2 (a) muestra la imagen TEM de las NPs de Au sintetizadas en solución, revelando una morfología cuasi-esférica y un promedio de tamaños de 22 ± 4.4 nm. El recuadro muestra su espectro de absorción con una banda plasmónica localizada en 522 nm, la cual es un indicativo de la forma y tamaño de la partícula [43, 44]. La figura de la derecha 3.2 (b) muestra una imagen TEM de la mezcla de NPs de Au y esferas de SiO_2 de la solución coloidal, estas últimas tienen un diámetro principal de 275 ± 22 nm. Es notable la buena afinidad entre las NPs y las esferas porque están juntas, a pesar de estar en solución coloidal.

La figura 3.3 (a) muestra la superficie de la película de SiO_2 donde se pueden apreciar otro plano interno; a pesar de algunas presencias de vacancias, se reconoce una matriz Cubics Centrada en las Caras (FCC por sus siglas en inglés), logrando identificar en varias zonas acomodos de 6 microsferas en un arreglo hexagonal, propio de una matriz FCC. Las figuras 3.3 (b), 3.3 (c) y 3.3 (d) muestran la superficie de las películas M1, M2 y M3 con las NPs de Au en los espacios intersticiales. La figura 3.3

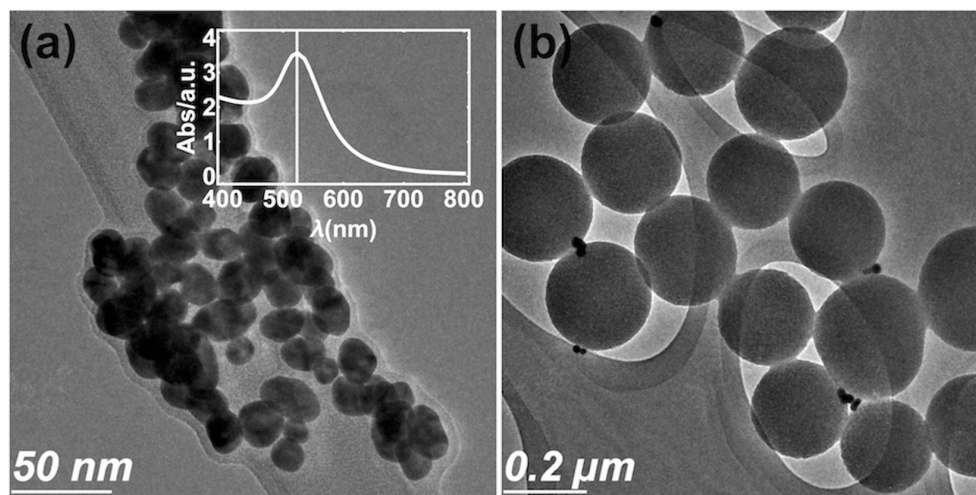


Figura 3.2: Imágenes TEM de NPs de Au coloidales mostrando una forma cuasi-esférica y un diámetro promedio de 22 nm (a), y la mezcla de NPs de Au y esferas de SiO_2 con un diámetro de 275 nm (b). El recuadro muestra el espectro de absorción UV-Vis de las NPs de Au.

(c) exhibe la superficie cerca del borde de la película, donde se acumula una gran cantidad de NPs de Au.

De las micrografías SEM es posible apreciar un gradiente en la cantidad de NPs de Au a lo largo de la película, con una gran cantidad cerca del borde inicial y casi nula en el borde final. Un comportamiento similar fue observado por Morandi y sus colegas con esferas de Poliestireno y NPs de Au [45]. Como se mencionó en la sección del desarrollo experimental, las muestras se secaron en una muffa a 70 °C para, asegurando con ello una temperatura homogénea y con ello mantener condiciones estables para las muestras. Es importante mencionar que también secamos las muestras a una temperatura de 50 °C durante 5 horas, observando matrices desordenadas de las esferas de SiO_2 , incluso observando ausencia de NPs de Au en las muestras, debido posiblemente a que la temperatura no era suficiente para evaporar la solución a la misma velocidad en la que se lograba la deposición en el sustrato tanto de las microesferas de SiO_2 y NPs de Au. Con esto, determinamos que la temperatura de secado y las concentraciones de nanopartículas son determinantes para el ordenamiento de las esferas de SiO_2 y la acumulación de las nanopartículas en el borde. De igual manera, en la figura 3.2, se encuentra una esfera de SiO_2 rodeada por NPs de Au, lo que indica notablemente la afinidad entre ambas, y fenómeno que se mantiene después del depósito, a una temperatura de 70 °C. Para el estudio posterior de las muestras, se utilizaron los compositos secados a 70 °C, por mostrar el arreglo esperado. En todas las compositos M1, M2 y M3, se identifican agregados, o clústeres de NPs de Au en los espacios intersticiales de la matriz de esferas. Se identificaron además vacancias o dislocaciones en regiones aisladas, sin embargo, todas las compositos tienen una buena uniformidad como se muestra en las micrografías SEM.

Para verificar si la cantidad de NPs de Au incorporadas afecta la matriz de esferas de SiO_2 , se estimaron los promedios de distancias entre los centros de esferas adyacentes y su desviación estándar (recuadros en la figura 3.3). Se presentan los valores en la Tabla 1. Así, para las concentraciones utilizadas de NPs de Au la distancia centro a centro de las películas de SiO_2 -Au es casi la misma que para la película de esferas de SiO_2 vacía. Pero, como la concentración de NPs de Au se incrementa, hay una mayor cantidad de NPs que cubren las esferas de SiO_2 , y el efecto visual consecuente es que se perciben esferas de SiO_2 con un diámetro más pequeño. (como se puede apreciar en la figura 3.3 (d)).

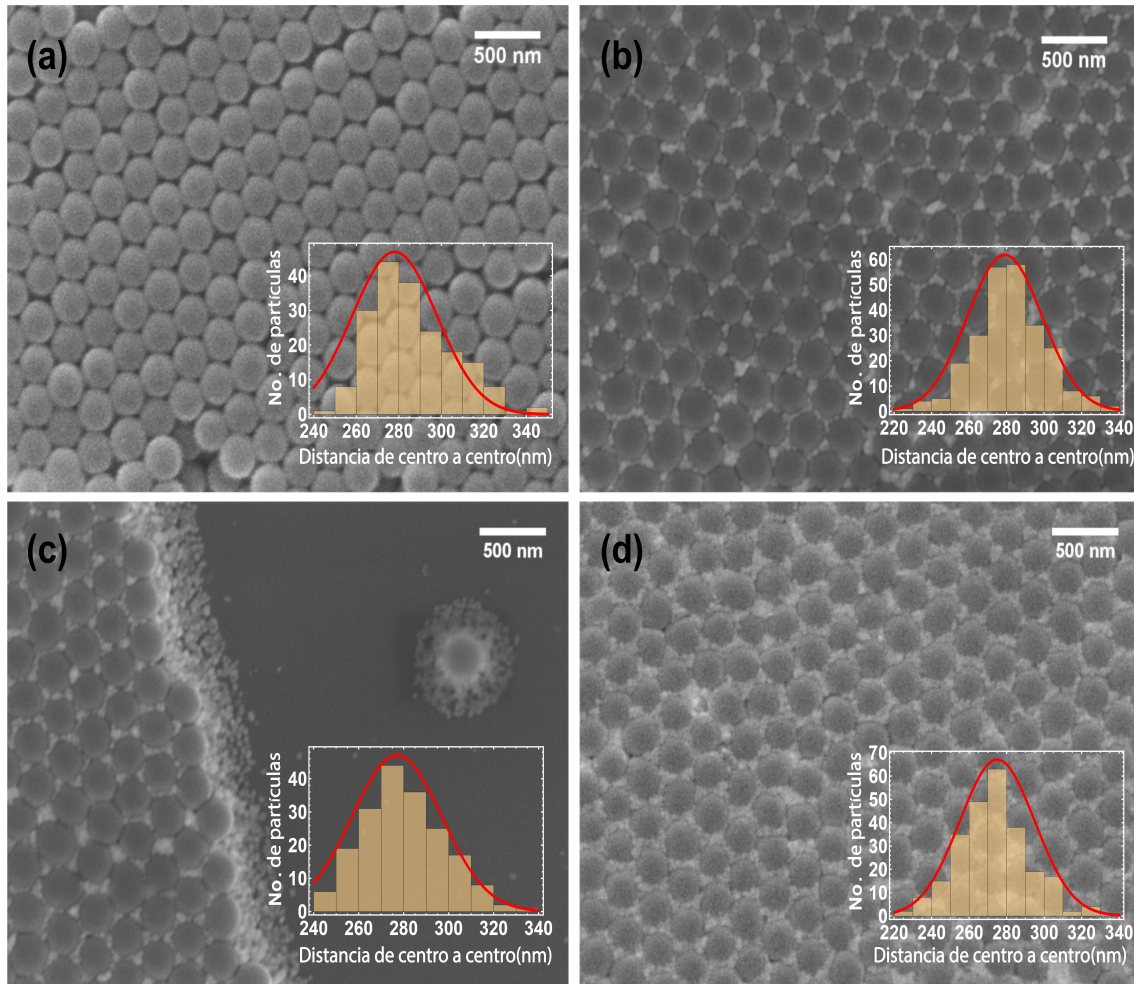


Figura 3.3: Micrografías SEM de películas hechas de esferas de SiO_2 antes (a) y después de la infiltración ((b), (c), (d)) con baja, mediano y alto grado de carga de NPs de Au (M1, M2 y M3), respectivamente. Los recuadros muestran la distribución de distancias entre las esferas adyacentes de centro a centro.

Tabla 3.1: Distancia de centro a centro entre dos esferas adyacentes.

Película	Distancia
SiO_2	278 ± 20 nm
M1 (Baja cantidad de NPs de Au)	279 ± 20 nm
M2 (Mediana cantidad de NPs de Au)	277 ± 20 nm
M3 (Alta cantidad de NPs de Au)	275 ± 20 nm

3.2. Análisis de espectros de reflectancia

Variando la concentración de NPs de Au desde nula (composito vacío de SiO₂) a 25 ml (Composito de SiO₂ con NPs de Au) es posible modificar las propiedades ópticas de la película, como puede verse en la figura 3.4, donde se muestra el espectro de reflectancia especular normalizada a 20, correspondiente a las muestras M0, M1, M2 y M3. La posición de las bandas de reflexión cambia hacia longitudes de onda mayores conforme la cantidad de NPs de Au se incrementa. El mismo comportamiento ha sido reportado por Morandi y colaboradores [13, 45], debido a que el medio efectivo se ve modificado por la presencia de las nanopartículas metálicas. Esta banda es causada por la difracción de Bragg de los planos (111) de la red FCC del SiO₂.

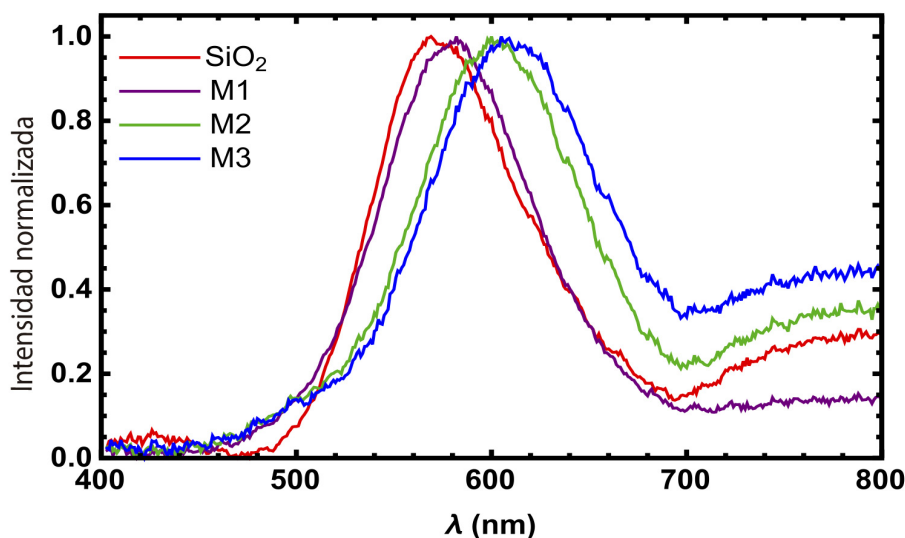


Figura 3.4: Reflectancia especular a 20 para las películas de SiO₂ (línea roja), M1 (línea morada), M2 (línea verde) y M3 (línea azul), respectivamente.

También se ha medido la reflectancia en un intervalo entre 20 y 40, con pasos cada 5 entre cada medición; la dependencia angular de la posición del pico de Bragg se muestra en la figura 3.5. Los datos experimentales coinciden de buena manera con las predicciones de la fórmula de Bragg [46] (ver Apéndice), ecuación 3.1, asumiendo funciones dieléctricas efectivas $\epsilon_{eff} = 1.72, 1.78, 1.92$ y 1.97 para las películas de SiO₂, M1, M2 y M3 respectivamente.

$$\lambda_{111} = 2d_{111}\sqrt{\epsilon_{eff} - \sin^2\theta}, \quad (3.1)$$

donde λ_{111} es la posición de difracción de Bragg, $d_{111} = \sqrt{2/3}D$ es la distancia interplanar, D es el diámetro de las esferas y θ el ángulo de incidencia de la luz.

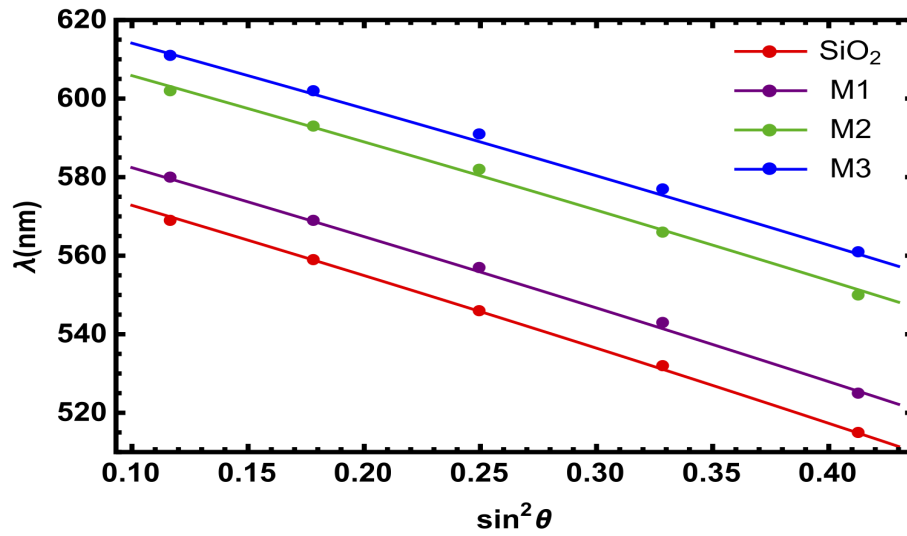


Figura 3.5: Longitudes de onda de los máximos de reflectancia como una función del ángulo de incidencia de la luz para las películas de SiO₂ y SiO₂ con NPs de Au. La posición del pico de difracción de Bragg obtenido experimentalmente se muestra por puntos para todas las muestras. Las líneas son la mejor aproximación calculada con la fórmula de Bragg.

3.3. Análisis de espectros de Absorción

En el análisis de las propiedades ópticas de las muestras, se obtuvieron los espectros de absorción en un rango de la luz visible (Figura 3.6). Esto con el objetivo de obtener la respuesta del plasmón de superficie localizado, ya que es un fenómeno que tiene que ver con la frecuencia de oscilación de los electrones de las nanopartículas, que surge de la absorción de la luz incidente, como se revisó en la sección de antecedentes teóricos. En la figura se observa un corrimiento y ensanchamiento de la banda de absorción en cada muestra. Esto es debido a la modificación de la frecuencia de plasma debido al medio circundante a las Nps de Au, y de la cantidad de Nps de Au. Desafortunadamente en estos espectros no se pudo obtener información explícita del plasmón de superficie localizado. Sin embargo, de acuerdo a un análisis de los espectros, pensamos la respuesta en absorción de las nanopartículas se ve ocluida por la contribución del medio.

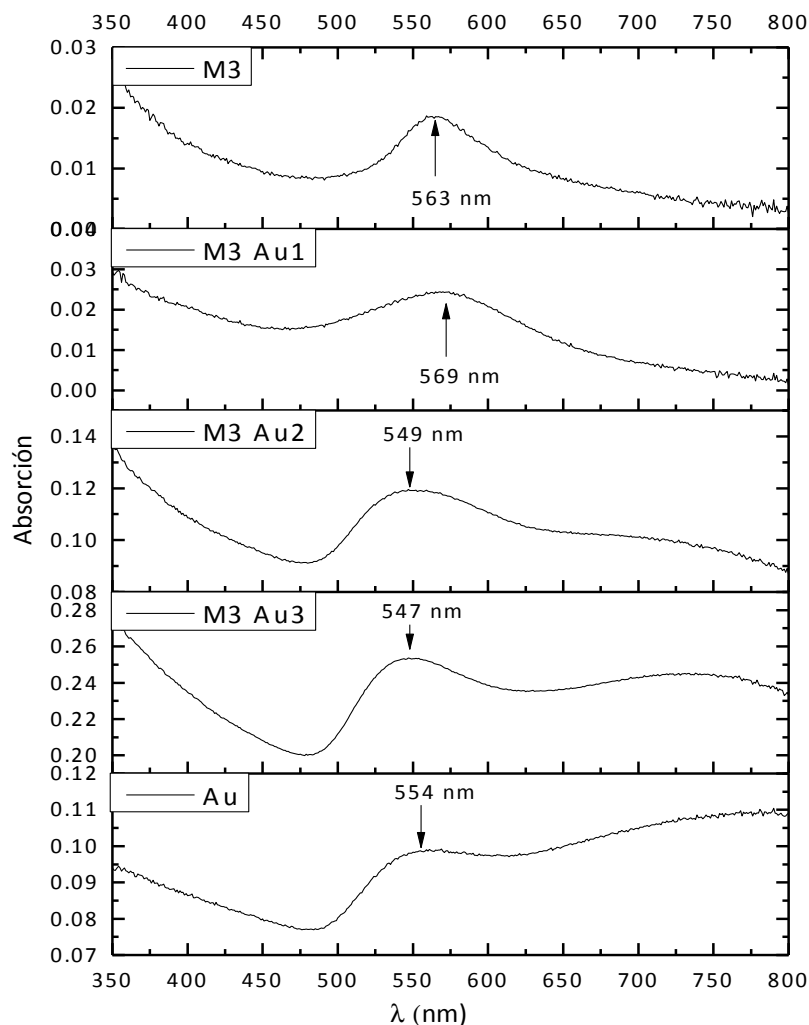


Figura 3.6: Espectro de absorción de las películas M1, M2, M3 y de Nps. de Au en un sustrato de vidrio.

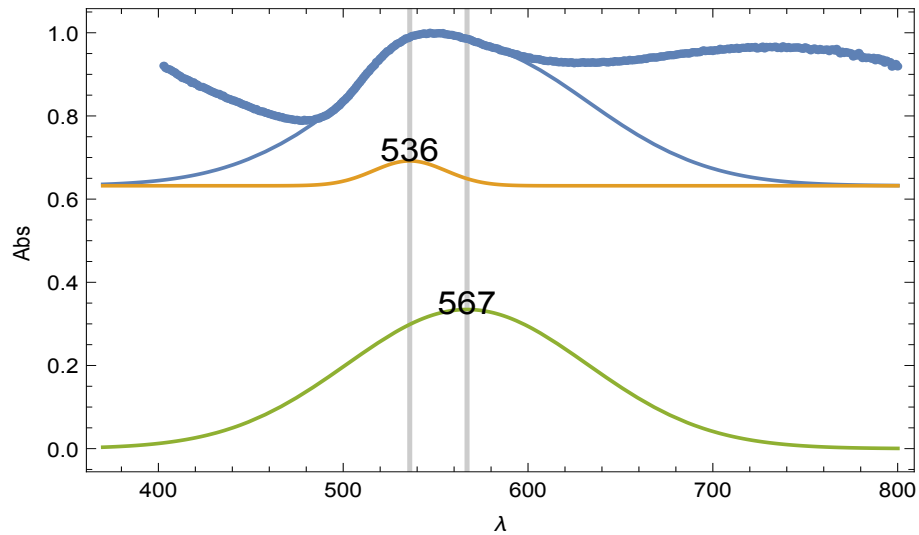


Figura 3.7: Espectro de absorción de película de Nps de Au (Verde), curva de convolución aproximada para la muestra M1 (Azul).

En la figura 3.7 se observa una curva de convolución, misma que se ajusto para predecir la modificación del plasmón de superficie debido a la concentración y al medio circundante. Este análisis se dejo de lado, ya que no correspondía a lo reportado por otros autores. Es necesario por tanto, tener una superficie que permita observar la presencia sólo de las Np de Au, con el fin de poder explicar como es el cambio de la frecuencia de plasma a medida que se incrementa la cantidad de Np de Au.

3.4. Análisis Raman y de Espectroscopía Raman por superficie mejorada

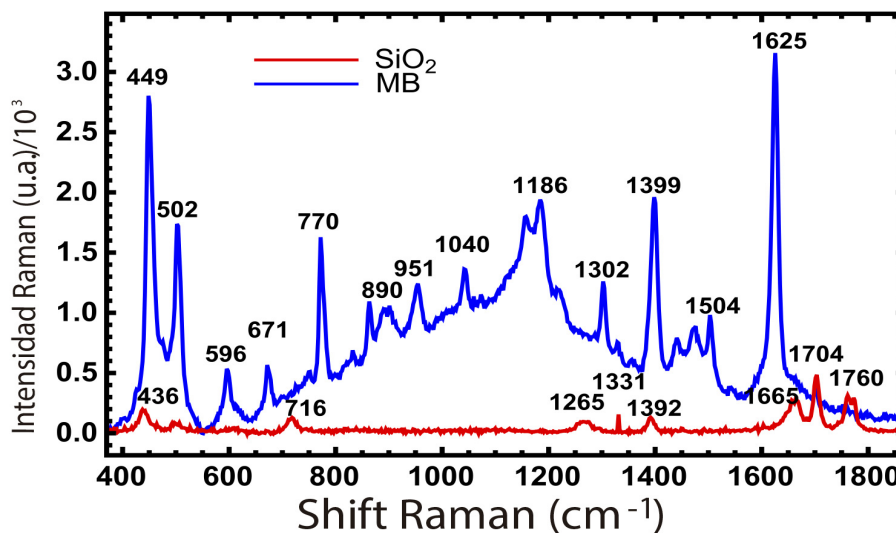


Figura 3.8: Espectro Raman de una solución de $2.2 \mu\text{M}$ de Azul de Metileno (línea azul) y espectro Raman de la película de SiO_2 (línea roja).

Para probar la sensibilidad de las películas como sustratos SERS, se evaluó su desempeño usando el colorante Azul de Metileno como una prueba Raman. La figura 3.8 muestra el espectro normal Raman de la solución de Azul de Metileno donde se distinguen más de 13 modos vibracionales, pero los más intensos y definidos son en 449 , 502 , 770 , 1399 , y 1625 cm^{-1} . Los picos en 499 y 502 cm^{-1} corresponden a la deformación esquelética de enlaces C-N-C, mientras que el pico en 596 cm^{-1} a la deformación esquelética de enlaces C-S-C [47, 48, 49]. Las bandas en 671 cm^{-1} y 770 cm^{-1} están asignadas para flexiones fuera del plano de los enlaces C-H [48, 49] y extensiones N-CH₃, [49] respectivamente. Mientras que la banda aparecida en $1,040 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a flexiones C-H en el plano [47, 48, 49] y el pico en $1,186 \text{ cm}^{-1}$ puede aparecer debido a estiramientos asimétricos de enlaces C-N [49]. Por otro lado, el pico en $1,302 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a deformación en el anillo plano de enlaces C-H [48] y en $1,399 \text{ cm}^{-1}$ es asignado a estiramientos asimétricos C-N [50]. Los picos en $1,504 \text{ cm}^{-1}$ y $1,625 \text{ cm}^{-1}$ son asociados a estiramientos asimétricos del anillo C-C [50] y estiramientos simétricos del mismo anillo [48, 50], respectivamente.

El espectro Raman de la película de SiO_2 también se presenta en la figura 3.8 (línea roja), donde se puede observar que los modos vibracionales no se traslapan con aquellos del Azul de Metileno. Las bandas más notables están en 436 , 716 , 1265 , 1331 , 1392 , 1665 , 1704 y 1760 cm^{-1} . Las mismas bandas han sido reportadas previamente en el trabajo de Carmona [31]. El pico centrado en 436 cm^{-1} corresponde a un modo E_{TO} de torsión simétrica de los enlaces $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ [91], los picos centrados en 1265 y 1760 cm^{-1} se atribuye a la estructura amorfa del SiO_2 , la cual corresponde a un modo activo A_1 correspondientes al enlace $\text{Si} - \text{O}$ [92][93][94]. El pico ubicado alrededor de 1331 y de 1392 cm^{-1} están reportados en la literatura como un rastro de vibraciones en los anillos de 3, 4 miembros de tensiones débiles en los enlaces $\text{Si} - \text{O}$ [95]. Finalmente, los picos ubicados en 716 y 1704 cm^{-1} son atribuidos a vibraciones del silicato, estas son debidas a modos E_{TO+LO} de denominados por estiramientos de los enlaces $\text{Si} - \text{O}$ [91][96].

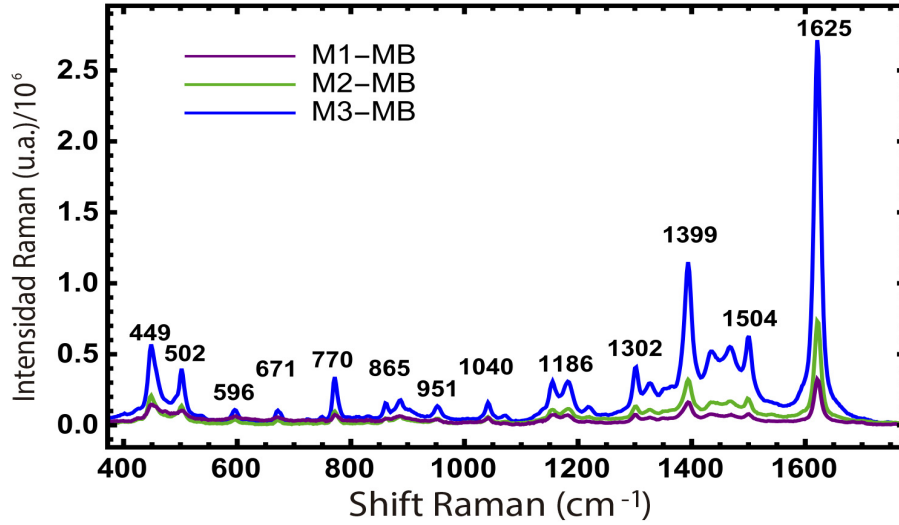


Figura 3.9: Comparación de los espectros SERS de 2.2 μM de la solución de Azul de Metileno sobre las películas M1 (línea morada), M2 (línea verde) y M3 (línea azul).

La figura 3.9 muestra el espectro Raman de 2.2 μM de Azul de Metileno adsorbido en las películas M1, M2 y M3. Como era de esperarse, las bandas características del Azul de Metileno están localizadas en las mismas posiciones y el incremento en las intensidades indican la exitosa adsorción del Azul de Metileno sobre la superficie de cada película. También, hay modificaciones remarquables en las intensidades relativas de las bandas en el espectro SERS comparado con las intensidades correspondientes del espectro Raman. Esos cambios son debido a la interacción de las moléculas de Azul de Metileno con la superficie del sustrato promovida por la orientación, sitios de adsorción, y los modos vibracionales de la molécula [51, 52].

Las intensidades relativas para las bandas más perceptibles están tabuladas en la Tabla 3.2. λ_i y $I_{\text{Raman},i}$ son el corrimiento Raman y la intensidad Raman del pico i , la Intensidad Raman Relativa (tercera columna) es la razón entre $I_{\text{Raman},i}$ y la intensidad de los picos más intensos (localizados en 1,625 cm^{-1}), donde tales valores fueron obtenidos de la Figura 3.6. Se realizó un análisis similar para las intensidades apropiadas del sustrato SERS M3 (cuarta y quinta columnas) de la Figura 3.9. Concluimos que los modos vibracionales no son igualmente afectados por la presencia de las NPs de Au, siendo el modo en 1,625 cm^{-1} el más sensible.

Tabla 3.2: Intensidades Relativas del espectro Raman de la Figura 3.7 e intensidades Relativas de la respuesta SERS de la figura 3.7 (Solamente para la muestra M3 con Azul de Metileno)

Corrimiento Raman (cm^{-1})	I_{Raman} (10^3)	Intensidad Relativa Raman I	I_{SERS} (10^6)	Intensidad Relativa SERS
$\lambda_1 = 1,625$	$I_1 = 3.16$	$I_1/I_1 = 1.0$	$I_1 = 2.71$	$I_1/I_1 = 1.0$
$\lambda_2 = 1,399$	$I_2 = 1.96$	$I_2/I_1 = 0.62$	$I_2 = 1.14$	$I_2/I_1 = 0.42$
$\lambda_3 = 1,186$	$I_3 = 1.94$	$I_3/I_1 = 0.61$	$I_3 = 0.31$	$I_3/I_1 = 0.11$
$\lambda_4 = 770$	$I_4 = 1.62$	$I_4/I_1 = 0.51$	$I_4 = 0.34$	$I_4/I_1 = 0.12$
$\lambda_5 = 502$	$I_5 = 1.74$	$I_5/I_1 = 0.55$	$I_5 = 0.40$	$I_5/I_1 = 0.14$
$\lambda_6 = 449$	$I_6 = 2.80$	$I_6/I_1 = 0.88$	$I_6 = 0.57$	$I_6/I_1 = 0.20$

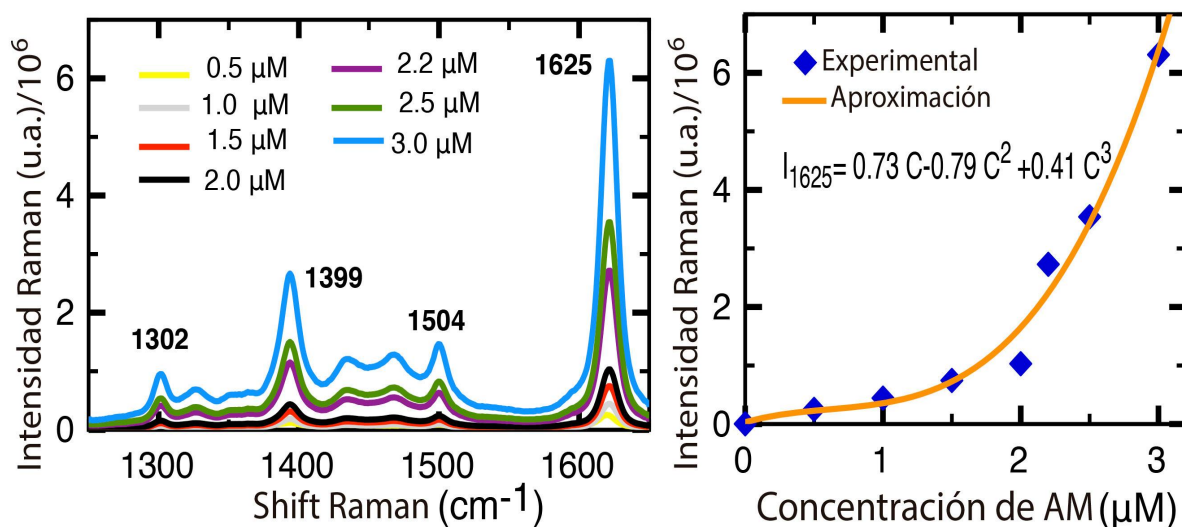


Figura 3.10: (a) Intensidad SERS detectada usando varias concentraciones de Azul de Metileno sobre la película M3 como sustrato. Líneas amarillo (0.5 μM), gris (1.0 μM), rojo (1.5 μM), negro (2.0 μM), morado (2.2 μM), verde (2.5 μM) y azul (3.0 μM), (b) Intensidad Raman I_{1625} como función de la concentración de Azul de Metileno, que obedece a una polinomial de tercer orden.

Basados en el pico más intenso localizado en $\lambda_1 = 1,625 \text{ cm}^{-1}$ y usando la ecuación (3.2) [53, 54]; se estimó el Factor de Amplificación SERS (EF por sus siglas en ingles) de la película M3.

$$\text{EF}(\lambda_1) = \frac{I_{\text{SERS}}(\lambda_1)/N_{\text{SERS}}}{I_{\text{Raman}}(\lambda_1)/N_{\text{Raman}}}, \quad (3.2)$$

$I_{\text{SERS}}(\lambda_1)$ y $I_{\text{Raman}}(\lambda_1)$ denotan las intensidades SERS y Raman del colorante en (λ_1), respectivamente; N_{SERS} y N_{Raman} son los correspondientes números de moléculas excitadas en el sustrato SERS y sin este, que han sido estimadas como sigue. N_{Raman} fue calculada considerando que el número de moléculas de Azul de Metileno en 50 μL a una concentración de 2.2 μM es alrededor de 6.6×10^{13} y el área superficial promedio ocupada por la gota de colorante que se extendió sobre el sustrato fue de alrededor $10^6 \mu\text{m}^2$. Conociendo que el área del spot del láser que interactúa con el sustrato es $314.15 \mu\text{m}^2$, entonces 2.08×10^{10} moléculas cubrieron esta área, por lo tanto $N_{\text{Raman}} = 6.6 \times 10^7$ moléculas en $1 \mu\text{m}^2$. Por otra parte, debido a que solo las moléculas de Azul de Metileno sobre la superficie de las NPs de Au son responsables de la intensidad SERS, primero, se realizó un análisis detallado de la imagen SEM (figura 3.3 (d)) utilizando el software ImageJ64, y se encontró que en un área de $1 \mu\text{m}^2$ alrededor del 25% de el área es ocupada por las NPs de Au. Entonces, asumiendo que las moléculas son adsorbidas predominantemente con el eje de simetría perpendicular a la superficie [55], su área es $5.61 \times 10^{-7} \mu\text{m}^2$, por lo tanto $N_{\text{SERS}} = 4.4 \times 10^5$ en 1 mm^2 de moléculas de Azul de Metileno que contribuyen a la intensidad SERS. Finalmente, usando la ecuación 3.2 y, acorde a la Tabla 3.2, los valores $I_{\text{Raman}}(1,625 \text{ cm}^{-1})$ y $I_{\text{SERS}}(1,625 \text{ cm}^{-1})$ dan un Factor de Amplificación de 1.27×10^5 para la muestra M3.

Además, se ha investigado la dependencia de la intensidad SERS en $1,625 \text{ cm}^{-1}$ como una función de la concentración de Azul de Metileno sobre el sustrato M3. En la Figura 3.10 (a), esta banda aun se identifica en concentraciones bajas como 0.5 μM , por otro lado, a grandes concentraciones se observa un incremento abrupto en la banda. La figura 3.10 (b) muestra la mejor aproximación polinomial del pico de intensidad contra la concentración, siendo una polinomial de tercer orden. Este comportamiento es debido a la adsorción de una gran cantidad de moléculas del colorante, predominantemente con el

eje de simetría perpendicular a la superficie [55, 56].

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo, se ha utilizado el método de co-ensamble para elaborar sustratos SERS basados en películas de ópalo de SiO_2 infiltradas con tres concentraciones distintas de NPs de Au, baja, media y alta. De la técnica de caracterización SEM se observa que, con el proceso de infiltración, las NPs se colocan en los espacios intersticiales de el arreglo FCC de las microesferas de SiO_2 . Con el incremento de las NPs de Au, se forman clústers de NPs, en los sitios intersticiales sin modificar significativamente la distancia entre los centros de las esferas de SiO_2 , sin embargo, el gap fotónico se corre hacia el rojo.

Las películas M1, M2 y M3 fueron probadas como sustratos SERS usando Azul de Metileno como molécula de prueba. Del análisis de los espectros Raman del Azul de Metileno y de la respuesta SERS del Azul de Metileno detectada en todas las películas, se deduce que las intensidades de los modos vibracionales no son igualmente afectados, siendo la intensidad que más se incrementa, la de la banda localizada en $1,626\text{ cm}^{-1}$. A una concentración particular de $2.2\ \mu\text{M}$ la mayor intensidad SERS fue detectada con el sustrato M3 alcanzando un factor de amplificación de alrededor 10^5 . La sensibilidad de la película M3 evidenciada usando varias concentraciones de Azul de Metileno, resultando efectivo incluso a valores bajos de concentración ($0.5\ \mu\text{M}$). Las intensidades SERS de los picos en $1,626\text{ cm}^{-1}$ se incrementan con el incremento de la concentración de Azul de Metileno, satisfaciendo una polinomial de tercer grado.

Finalmente, la intensidad de campo cercano se calculó utilizando una aproximación dipolar discreta para matrices de esferas de SiO_2 y NPs de Au (6, 9 y 17) en los espacios intersticiales. Conforme el número de NPs de Au se incrementa, el promedio de la intensidad del campo se incrementa significativamente, pero una mayor área de los espacios intersticiales alcanza este valor, dando cuenta de que más moléculas de Azul de Metileno pueden ser excitadas debido a los efectos plasmónicos. Con 17 NPs casi toda el área de los sitios intersticiales está cubierta, esto es muy similar a lo que se observa en las imágenes SEM. Sin embargo, el promedio de intensidades calculado de las matrices da un Factor de Amplificaciones del orden de 10^4 un valor menor comparado con los resultados experimentales, por lo que probablemente se necesitan considerar una mucho mayor cantidad de NPs de Au en los espacios intersticiales.

Anexo

Publicaciones

L.A. Romero-Cruz, A. Santos-Gómez, M.A. Palomino-Ovando, O. Hernández-Cristobal, E. Sánchez-Mora, A.L. González, M. Toledo Solano, *Surface enhanced Raman scattering due to interstitial gold nanoparticles into SiO₂ spheres array*, Superlattices and Microstructures (2018), doi: 10.1016/j.spmi.2018.02.022.

Participación en congresos

Localized Surface Plasmon in opals, LVI Congreso Nacional de Física, San Luis Potosí, Octubre 2013

Gold And Silver Nanoparticles Inclusion In SiO₂ Opals And Its Theoretical Model, 21 Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXI, Villa de Leyva, Colombia, Noviembre 2013

Localized Surface Plasmon in opals, VII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, Ensenada, Baja California, 2014

Optical properties of silica opals doped with gold nanoparticles, XXIV International Materials Research Congress, Cancún, Quintana Roo, Agosto 2015

Bibliografía

- [1] A. P. Alivisatos, Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots, (1996) Science, vol. 271, 933-937.
- [2] S. Kundu and H. Liang, Microwave Synthesis of Electrically Conductive Gold Nanowires on DNA Scaffolds, (2008), Langmuir, 24, 9668-9674, 17.
- [3] M. Valden and X. Lai and D. W. Goodman, Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties, (1998), Science, 281, 1647-1650, 5383.
- [4] C. J. Murphy, Nanocubes and Nanoboxes, (2002), Science, 298, 2139-2141, 5601.
- [5] M. Mandal and S. Kundu and T. K. Sau and S. M. Yusuf and T. Pal, Synthesis and Characterization of Superparamagnetic Ni-Pt Nanoalloy, (2003), Chem. Mater., 15, 3710-3715, 19.
- [6] Beddoes, C. M. and Case, C. P. and Briscoe, W. H., Understanding nanoparticle cellular entry: a physicochemical perspective, (2015), Advances in colloid and interface science, 218, 48-68.
- [7] Schmidt, H. and Ha, N. B. and Pfannkuche, J. and Amann, H and, Kronfeldt, H. D. and Kowalewska, G., Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced Raman scattering (SERS), (2004), Marine pollution bulletin, 49, 229-234, 3.
- [8] Ye, Y. and Chen, J. and Ding, Q. and Lin, D. and Dong, R. and Yang, L. and Liu, J., Sea-urchin-like Fe₃O₄@C@Ag particles: an efficient SERS substrate for detection of organic pollutants, (2013), Nanoscale, 5, 5887-5895, 13.
- [9] C. López, Materials aspects of photonic crystals. advanced Materials, (2003), Adv. Mater., 15, 1679-1704, 20.
- [10] P. D. García and R. Sapienza and C. López, Photonic glasses: a step beyond white paint, (2010), Adv. Mater., 12-19, 1.
- [11] Wakayama, H. and Setoyama, N. and Fukushima, Y., Size-controlled Synthesis and Catalytic Performance of Pt Nanoparticles in Micro- and Mesoporous Silica Prepared Using Supercritical Solvents, (2003), Adv. Mater., 15, 742-745, 9.
- [12] Li, H. and Wang, R. and Hong, Q. and Chen, L. and Zhong, Z. and Kolytyn, Y. and Calderon-Moreno, J. and Gedanken, A., Ultrasound-assisted polyol method for the preparation of SBA-15-supported ruthenium nanoparticles and the study of their catalytic activity on the partial oxidation of methane, (2004), Langmuir, 20, 8352-8356, 19.
- [13] V. Morandi and F. Marabelli and V. Amendola and M. Meneghetti and D. Comoretto, Colloidal photonic crystals doped with gold nanoparticles: spectroscopy and optical switching properties, (2007), Adv. Funct. Mater., 17, 2779-2786, 15.

- [14] Bachan, N. and Asha, A. and Jeyarani, W. J. and Kumar, D. A. and Shyla, J. M., Comparative Investigation on the Structural, Optical and Electrical Properties of SiO₂-Fe₃O₄ Core-Shell Nanostructures with Their Single Components, (2015), *Acta Metallurgica Sinica*, 28, 1317-1325, 11.
- [15] J. H. Holtz and S. A. Asher, Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials, (1997), *Nature*, 389, 829-832, 6653.
- [16] Y. J. Lee and S. A. Pruzinsky and P. V. Braun, Glucose-sensitive inverse opal hydrogels: analysis of optical diffraction response, (2004), *Langmuir*, 20, 3096-3106, 8.
- [17] Kubo, S. and Gu, Z. Z. and Tryk, D. A. and Ohko, Y. and Sato, O., and Fujishima, A., Metal-coated colloidal crystal film as surface-enhanced Raman scattering substrate, (2002), *Langmuir*, 18, 5043-5046, 13.
- [18] Kuncicky, D. M. and Prevo, B. G. and Velev, O. D., Controlled assembly of SERS substrates templated by colloidal crystal films, (2006), *J. Mater. Chem.*, 16, 1207-1211, 13.
- [19] Lu, L. and Randjelovic, I. and Capek, R. and Gaponik, N. and Yang, J. and Zhang, H. and Eychmüller, A., Controlled fabrication of gold-coated 3D ordered colloidal crystal films and their application in surface-enhanced Raman spectroscopy, (2005), *Chem. Mater.*, 17, 5731-5736, 23.
- [20] Tsvetkov, M. Y. and Khlebtsov, B. N. and Khanadeev, V. A. and Bagratashvili, V. N. and Timashev, P. S. and Samoylovich, M. I. and Khlebtsov, N. G., SERS substrates formed by gold nanorods deposited on colloidal silica films, (2013), *Nanoscale Res. Lett.*, 8, 250, 1.
- [21] Jiao, Y. and Koktysh, D. S. and Phambu, N. and Weiss, S. M., Dual-mode sensing platform based on colloidal gold functionalized porous silicon, (2010), *Appl. Phys. Lett.*, 97, 153125, 15.
- [22] David, C. and Guillot, N. and Shen, H. and Toury, T. and de La Chapelle, M. L., SERS detection of biomolecules using lithographed nanoparticles towards a reproducible SERS biosensor, (2010), *Nanotechnology*, 21, 475501, 47.
- [23] Krug, J. T. and Wang, G. D. and Emory, S. R. and Nie, S., Efficient Raman enhancement and intermittent light emission observed in single gold nanocrystals, (1999), *J. Am. Chem. Soc.*, 121, 9208-9214, 39.
- [24] Deng, C. and Ma, W. and Sun, J. L., Fabrication of highly rough Ag nanobud substrates and surface-enhanced Raman scattering of λ -DNA molecules, (2012), *Journal of Nanomaterials*, 2012, 5.
- [25] J. Jiang and K. Bosnick and M. Maillard and L. Brus, Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals, (2003), *J. Phys. Chem. B*, 107, 9964-9972, 37.
- [26] Morton, S. M. and Jensen, L., Understanding the molecule-surface chemical coupling in SERS, (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4090-4098, 11.
- [27] Fujikawa, R. and Baryshev, A. V. and Nishimura, K. and Uchida, H. and Inoue, M., Optical study on opaline thin films grown by vertical deposition, (2006), *J. Porous Mater.*, 13, 287-290, 3.
- [28] Dimitrov, A. S. and Nagayama, K., Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces, (1996), *Langmuir*, 12, 1303-1311, 5.
- [29] Jiang, P. and Bertone, J. F. and Hwang, K. S. and Colvin, V. L., Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness, (1999), *Chemistry of Materials*, 11, 2132-2140, 8.
- [30] Zhou, Z. and Zhao, X. S., Flow-controlled vertical deposition method for the fabrication of photonic crystals, (2004), *Langmuir*, 20, 1524-1526, 4.

- [31] Carmona-Carmona, A. J. and Palomino-Ovando, M. A. and Hernández-Cristobal, O. and Sánchez-Mora, E. and Toledo-Solano, M., Synthesis and characterization of magnetic opal/Fe₃O₄ colloidal crystal, (2017), *J. Cryst. Growth*, 462, 6-11.
- [32] W. Stöber and A. Fink and E. Bohn., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, (1968), *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62-69, 1.
- [33] Razo, D. A. S. and Pallavidino, L. and Garrone, E. and Geobaldo, F. and Descrovi, E. and Chiodoni, A. and Giorgis, F., A version of Stöber synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals, (2008), *J. Nanopart. Res.*, 10, 1225-1229, 7.
- [34] J. Turkevich and P. C. Stevenson and J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, (1951), *Discuss. Faraday. Soc.*, 11, 55-75.
- [35] J. Kimling and M. Maier and B. Okenve and V. Kotaidis and H. Ballot and A. Plech, Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited, (2006), *J. Phys. Chem. B*, 110, 15700-15707, 32.
- [36] Cong, H. and Yu, B., Fabrication of superparamagnetic macroporous Fe₃O₄ and its derivatives using colloidal crystals as templates, (2011), *J. Colloid Interface Sci.*, 353, 131-136, 1.
- [37] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains, (1973), *Astrophys. J.*, 186, 705-714.
- [38] B.T. Draine, The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains, (1988), *Astrophys. J.*, 333, 848-872.
- [39] B.T. Draine and J. Goodman, Beyond Clausius-Mossotti-Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation, (1993), *Astrophys. J.*, 405, 685-697.
- [40] C. Noguez and C. J. Villagomez and A. L. González, Plasmonics of multifaceted metallic nanoparticles, field enhancement, and TERS, (2015), *Physica Status Solidi B*, 252, 56-71, 1.
- [41] J.M. Romo-Herrera and A. L. González and L. Guerrini and F. R. Castiello and G. Alonso-Nuñez and O. E. Contreras and R. A. Alvarez-Puebla, A study of the depth and size of concave cube Au nanoparticles as highly sensitive SERS probes, (2016), *Nanoscale*, 8, 7326-7333, 13.
- [42] Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Elsevier, (2009), E.C. Le Ru and P.G. Etche-
goin, Oxford, United Kingdom, First edition.
- [43] Haiss, W. and Thanh, N. T. and Aveyard, J. and Fernig, D. G., Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra, (2007), *Anal. Chem.*, 79, 4215-4221, 11.
- [44] A. L. González and C. Noguez and G. P. Ortiz and G. Rodríguez Gattorno, Optical Absorbance of Colloidal Suspensions of Silver Polyhedral Nanoparticles, (2005), *J. Phys. Chem. B*, 109, 17512-17517.
- [45] Morandi, V. and Marabelli, F. and Amendola, V. and Meneghetti, M. and Comoretto, D., Light localization effect on the optical properties of opals doped with gold nanoparticles, (2008), *Phys. Chem. C*, 112, 6293-6298, 16.
- [46] Gajiev, G. M. and Golubev, V. G. and Kurdyukov, D. A. and Medvedev, A. V. and Pevtsov, A. B. and Sel'kin, A. V. and Travnikov, V. V., Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals, (2005), *Phys. Rev. B*, 72, 205115, 20.
- [47] Ruan, C. and Eres, G. and Wang, W. and Zhang, Z. and Gu, B., Controlled fabrication of nanopillar arrays as active substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy, (2007), *Langmuir*, 23, 5757-5760, 10.

- [48] Xiao, G. N. and Man, S. Q., Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles, (2007), *Chem. Phys. Lett.*, 447, 305-309, 4.
- [49] Zhong, L. and Hu, Y. and Xing D., Adsorption orientation of methylene blue (MB+) on the silver colloid: SERS and DFT studies. Optical Society of America, (2009), In Conference on Lasers and Electro-Optics/Pacific Rim, TUP14.1.
- [50] Xu, W. and Aydin, M. and Zakia, S. and Akins, D. L., Aggregation of thionine within AIMCM-48, (2004), *J. Phys. Chem. B*, 108, 5588-5593, 18.
- [51] Sajan, D. and Joe, I. H. and Jayakumar, V. S., NIR-FT Raman, FT-IR and surface-enhanced Raman scattering spectra of organic nonlinear optic material: p-hydroxy acetophenone, (2006), *Journal of Raman Spectroscopy*, 37, 508-519, 4.
- [52] Smith, W. E., Practical understanding and use of surface enhanced Raman scattering/surface enhanced resonance Raman scattering in chemical and biological analysis, (2008), *Chemical Society Reviews*, 37, 955-964, 5.
- [53] Biggs, K. B. and Camden, J. P. and Anker, J. N. and Van Duyne, R. P., Surface-enhanced Raman spectroscopy of benzenethiol adsorbed from the gas phase onto silver film over nanosphere surfaces: determination of the sticking probability and detection limit time, (2009), *J. Phys. Chem. A*, 113, 4581-4586, 16.
- [54] Stiles, P. L. and Dieringer, J. A. and Shah, N. C. and Van Duyne, R. P., Surface-enhanced Raman spectroscopy, (2008), *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 1, 601-626.
- [55] Šubr, M. and Petr, M. and Kylián, O. and Štěpánek, J. and Veis, M. and Procházka, M., Anisotropic Optical Response of Silver Nanorod Arrays: Surface Enhanced Raman Scattering Polarization and Angular Dependences Confronted with Ellipsometric Parameters, (2017), *Scientific Reports*, 7, 1.
- [56] Dutta Roy, S. and Ghosh, M., and Chowdhury, J., Adsorptive parameters and influence of hot geometries on the SER(R) S spectra of methylene blue molecules adsorbed on gold nanocolloidal particles, (2015), *Journal of Raman Spectroscopy*, 46, 451-461, 5.
- [57] C.G. Tan, B.D. Bowen, and N. Epstein. Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(1):290293, jul 1987.
- [58] W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, 26, 62, (1968)
- [59] A Van Blaaderen and A Vrij. Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres. *Langmuir*, 8(12):29212931, 1992.
- [60] Ralph K. Iler. *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica*. Wiley-Interscience, 1979.
- [61] D. A. Santamaría, L. Pallavidino, E. Garrone; .^A version of Stöber synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals." *J Nanopart Res* (2008) 10:12251229
- [62] Ragesh Kumar. Opal photonic crystal fabrication and optical characterization.
- [63] C.G. Tan, B.D. Bowen, and N. Epstein. Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 118(1):290293, jul 1987.
- [64] W. O. Roberts H. E. Bergna. *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications: 131 (Surfactant Science)*. CRC Press, 2005.

- [65] A Van Blaaderen and A Vrij. Synthesis and characterization of colloidal dispersions of fluorescent, monodisperse silica spheres. *Langmuir*, 8(12):2921-2931, 1992.
- [66] Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech *The Journal of Physical Chemistry B* 2006 110 (32), 15700-15707
- [67] M. Ivanda, R. Clasen, M. Hornfeck, and W. Kiefer. Raman spectroscopy on SiO₂ glasses sintered from nanosized particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 322(1-3):4652, 2003.
- [68] Paul F. McMillan. *Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy*. *American Mineralogist*, 69:622-644, 1984.
- [69] Vicki L. Colvin. From opals to optics: Colloidal photonic crystals. *MRS Bulletin*, 26(8):637-641, 2001.
- [70] Fuping Li and Richard N Zare. Molecular orientation study of methylene blue at an air/fused silica interface using evanescent-wave cavity ring-down spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(8):3330-3333, 2005.
- [71] Yablonovitch E, Gmitter TJ, Meade RD, Rappe AM, Brommer KD, Joannopoulos JD (1991) *Phys Rev Lett* 67:3380.
- [72] Lin SY, Fleming JG, Hetherington DL, Smith BK, Biswas R, Ho K-M, Sigalas MM, Zubrzycki W, Kurtz SR, Bru J (1998) *Nature* 394:251.
- [73] Blanco A, Chomski E, Grabtchak S, Ibisate M, John S, Leonard SW, Lopez C, Mesenguer F, Miguez H, Mondla JP, Ozin Ga, Toader O, van Driel HM (2000) *Nature* 405:427.
- [74] Joannopoulos JD, Meade RD, Winn JN (1995) *Photonic crystals: Molding the flow of light*. Princeton University Press, p 3.
- [75] Procedure by Williams Schreiter, Richard Amankwah and Karen Nordell, Chemistry Department, Lawrence University.
- [76] J. V. Sanders. *Nature* 204, 1151 (1964)
- [77] A.P Philipse A. Vrij, *Journal of Colloid and Interface Science*, Volume 128, Issue 1, 1 March 1989, Pages 121-136.
- [78] Astratov, V. N., Bogomolov, V. N., Kaplyanskii, A. A., Prokofiev, A. V., Samoilovich, L. A., Samoilovich, S. M., Vlasov, Y. A. (1995). Optical spectroscopy of opal matrices with CdS embedded in its pores: Quantum confinement and photonic band gap effects. *Il Nuovo Cimento D*, 17(11-12), 1349-1354. <https://doi.org/10.1007/BF02457208>
- [79] Brust M., D. Bethell, C.J. Kiely D.J. Schiffrin, 1998. Selfassembled gold nanoparticle thin films with nonmetallic optical and electronic properties. *Langmuir* 14, 5425-5429.
- [80] Martin C.R. D.T. Mitchell, 1998. Nanomaterials on analytical chemistry. *Anal. Chem.* 9, 322A-327A.
- [81] Bansal, A., Sekhon, J.S. Verma, S.S. *Plasmonics* (2014) 9: 143. <https://doi.org/10.1007/s11468-013-9607-x>
- [82] Yongbin Lin, Yang Zou, and Robert G. Lindquist, "A reflection-based localized surface plasmon resonance fiber-optic probe for biochemical sensing," *Biomed. Opt. Express* 2, 478-484 (2011)
- [83] Borja Sepúlveda, Paula C. Angelom, Laura M. Lechuga, Luis M. Liz-Marzán, *LSPR-based nanobiosensors, nanotoday*, Volume 4, Issue 3, June 2009, Pages 244-251

- [84] Photocurrent Enhancement by Surface Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles in Highly Porous Dye-Sensitized Solar Cells, Nak Cheon Jeong, Chaiya Prasittichai, and Joseph T. Hupp, *Langmuir* 2011 27 (23), 14609-14614
- [85] Ortega-Mendoza, J.G.; Padilla-Vivanco, A.; Toxqui-Quitl, C.; Zaca-Morán, P.; Villegas-Hernández, D.; Chávez, F. Optical Fiber Sensor Based on Localized Surface Plasmon Resonance Using Silver Nanoparticles Photodeposited on the Optical Fiber End. *Sensors* 2014, 14, 18701-18710.
- [86] Purcell EM, Pennypacker CR. Scattering and adsorption of light by nonspherical dielectric grains. *Astrophys J* 1973;186:705-714.
- [87] N.K. Balla, P.T.C. Soand C.J.R. Sheppard. Second harmonic scattering from small particles using Discrete Dipole Approximation. *Optics Express*, 18,21603-21611,2010.
- [88] A.L. González. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas, Dirigida por Cecilia Noguez Garrido. Tesis de doctorado en Ciencias Físicas, Instituto de Física, UNAM, México, 2007.
- [89] A.L.González and C. Noguez. Optical properties of silver nanoparticles. *Phys. Stat. Sol.C*, 4, 4118-4126, 2007.
- [90] A.L. González, C.Noguez, G.P. Ortizand G.Rodríguez-Gattorno. Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles. *J. Phys.Chem.B*, 109, 17512-17517, 2005.
- [91] K. J. Kingma and R. J. Hemley. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica, 1994.
- [92] Francisco Javier and Topics Covered. Structural and Chemical Composition of Si-Al OxyNitride Coatings Produced by Reactive DC Magnetron Sputtering Ramón Álvaro Vargas-Ortiz and Francisco Javier. pages 17, 2005.
- [93] Y Kanzawa, S Hayashi, and K Yamamoto. Raman spectroscopy of Si-rich
lms: possibility of Si cluster formation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(26):48234835, 1999.
- [94] Francisco Márquez, Gloria M Herrera, Teresa Campo, María Cotto, José Ducongé, José M Sanz, Eduardo Elizalde, Oscar Perales, and Carmen Morant. Preparation of hollow magnetite microspheres and their applications as drugs carriers. *Nanoscale Research Letters*, 7(1):210, 2012.
- [95] M. Ivanda, R. Clasen, M. Hornfeck, and W. Kiefer. Raman spectroscopy on SiO₂ glasses sintered from nanosized particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 322(1-3):4652, 2003.
- [96] Paul F. McMillan. Structural Studies of Silicate Glasses and Melts-Applications and Limitations of Raman Spectroscopy. *American Mineralogist*, 69:622644, 1984.
- [97] Castillo-López, D.N. Pal, U. *J Nanopart Res* (2014) 16: 2571.
- [98] Estudio sobre la contribución de la divulgación de la ciencia al desarrollo del pensamiento cítico en la educación química preuniversitaria - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Figura-3-Coloracion-de-las-nanoparticulas-de-oro-de-diferente-tamano_fig17328272431 [accessed 3Feb, 2020]
- [99] Neil W. Ashcroft, N.David Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, 1976.
- [100] U. Kreibig, *J. Phys. F: Met. Phys.* 1974, 4, 999.
- [101] C. F. Bohren y D. R. Human., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; J.W. Sons, Inc.: N.Y, 1983.
- [102] Extraída, con permiso de: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:OpalDoublet.jpg>
- [103] Extraída, con permiso de: <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=4104930>



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Superlattices and Microstructures

journal homepage: www.elsevier.com/locate/superlatticesSurface enhanced Raman scattering due to interstitial gold nanoparticles into SiO₂ spheres array

L.A. Romero-Cruz ^a, A. Santos-Gómez ^c, M.A. Palomino-Ovando ^a,
Orlando Hernández-Cristobal ^b, E. Sánchez-Mora ^c, A.L. González ^{c,*},
M. Toledo-Solano ^{d,**}

^a Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Postgrado en Física Aplicada, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. C. P. 72570, Mexico

^b Escuela Nacional de Estudios Superiores, Universidad Nacional Autónoma de México, Antigua Carretera a Pátzcuaro 8701, Colonia San José de la Huerta, Morelia, Michoacán 58089, Mexico

^c Instituto de Física, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Apdo. Post. J-48, Puebla, Pue., 72570, Mexico

^d CONACYT-Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas, Av. San Claudio y Av. 18 Sur, Col. San Manuel Ciudad Universitaria, Puebla, Pue. C. P. 72570, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 November 2017

Received in revised form 13 February 2018

Accepted 14 February 2018

Available online 19 February 2018

Keywords:

Silica films

Gold nanoparticles

SERS

Methylene blue

ABSTRACT

Films of SiO₂ spheres in a periodic array infiltrated with Au nanoparticles (NPs), were obtained by the co-assembly method. Samples with low (M1), medium (M2) and high (M3) concentrations of Au NPs were characterized by SEM, TEM and UV-Vis and Raman Spectroscopies. The images from the microscope show that the average size is 275 nm and 22 nm for SiO₂ sphere and Au NP, respectively. Also, with the infiltration procedure the NPs form clusters and reside in the interstitial sites of the FCC array without modifying significantly the distance between the centers of the SiO₂ spheres. However, the photonic band gap is shifted to larger wavelengths compared to the bare SiO₂ Film. These samples are proposed as SERS substrates, and to evidence their sensitivity, Methylene Blue was used as the molecular probe at different concentrations. An Enhancement Factor, EF, of $\sim 10^5$ is reached when the M3 film is used as SERS substrate. To have an insight about the Au NPs concentration effect in the SERS EF, discrete dipole approximation was employed to calculate the near electric field intensity of a system of SiO₂ spheres and Au NPs, observing that the near field is more intense in the region between the SiO₂ sphere surface and the Au NPs close to it.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The novel and unusual physical and chemical properties of metal nanoparticles (NPs) are due to their high surface to volume ratio compared to their bulk solid [1–5]. This allows their electrons to have surface charge distribution modes named Localized Surface Plasmons (LSP) that depend on the size and shape of the NP. Through the excitation of these LSP modes is possible to generate local electromagnetic field intensities of the order of $10^4 - 10^6$ at specific spots on or near the surface

* Corresponding author.

** Corresponding author.

E-mail addresses: anagr@ifuap.buap.mx (A.L. González), mtoledoso@conacyt.mx (M. Toledo-Solano).

(hot spots). This phenomenon has been particularly exploited for biological and chemical sensors. An ideal sensor must be composed by a substrate that can be effective at very low concentrations of the analyte. For medical applications, it is desirable to detect inside the human body low concentrations of biomarkers to do a diagnosis of the disease at an early stage [6]; then sensors composed by Au or Ag NPs in an aqueous solution offer a viable solution. While, for quality control of food or to detect contaminants in water [7,8], film-based sensors are required.

A very low concentration of the analyte entails a low intensity of the Raman signal usually tough to detect. To increase the signal, Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) phenomenon using metal substrates has been widely exploited for this purpose. Due to their hot spots, metal NPs of Au or Ag are suitable candidates as SERS substrates either as colloids or on a solid substrate. NPs on a substrate are deposited using several techniques, one of them is nano lithography, based on it, it is feasible to have arrays of single nanoparticles, dimers and trimers with a precise control of the separation distance among them. Unfortunately this technique is complicated and very expensive.

On the other hand, colloidal crystals are presently one of the most impressive examples of photonic crystals (PC) with optical response in the visible range [9,10]. In addition to their optical properties, colloidal crystal films have interesting structural properties such as 2D periodicity and large surface area which make them desirable as template materials. The incorporation of metal NPs into ordered structures has extensively been investigated since such materials may find exciting applications in catalysis [11,12]; optical switching devices [13], electrodes in solar cell [14], sensors [15,16] and SERS substrates [17,18].

Many methods have been reported to incorporate metal nanoparticles between the spheres of colloidal crystals [13,18–20]. For example, the convective assembly technique of a binary mixture, of latex spheres and metallic NPs, was used by Kuncicky and colleagues [18] to produce inverse opals with NPs in their voids. They demonstrated that nanoscale surface roughness stemming from the discrete aggregated of Au NPs is a key factor for high SERS performance, the large surface area allows more analytes to be adsorbed. Also, L. Lu and coworkers reported the incorporation of metal NPs in colloidal crystals using self-assembling and electroless plating, these periodic arrays have shown to be efficient substrates for SERS signal enhancement [19].

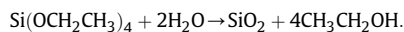
Various parameters influence the SERS effect, such as the metal type [21], size [22,23] and shape [22,24] of the NP, the target molecule [18], inter-particles distance and the excitation wavelength. In general, the total SERS enhancement factor is the product of the electromagnetic and chemical enhancement mechanisms. For metal NPs, the dominant contribution to SERS process is the electromagnetic enhancement being of the order of $10^4 - 10^6$ whereas the chemical enhancement is of the order of $10^1 - 10^2$ [25,26]. Some of the major requirements for a good SERS substrate are the reproducibility and stability of the SERS active nanostructures, large-scale uniformity and low manufacturing costs.

In this work, we report SERS substrates films with the advantage of a rough surface provided by a periodic array of SiO₂ spheres and Au NPs at the interstitial sites. The fabrication of the films has its foundation in the method of self-assembly [27–30], that previously has been employed by some of us to prepare the opal/Fe₃O₄ colloidal crystal [31]. Taking control of the SiO₂ microsphere size, size and concentration of the Au NPs, and the evaporation temperature of the solvent; opal-like films were fabricated. The films were deposited on a glass substrate, and to make evidence of their functionality as SERS substrates, methylene blue (MB) was employed as the molecular probe. An enhancement factor (EF) of the order of 10^5 was detected for the film with high amount of Au NPs. To have an insight about the Au NPs concentration effect in the detected SERS EF, discrete dipole approximation was used to calculate the near electric field intensity of a system of SiO₂ spheres and Au NPs.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of SiO₂ spheres film

Synthesis of SiO₂ spheres was performed following the methods of Stöber [32] and Razo et al. [33]. First, a solution with 20 ml of ammonium hydroxide (NH₄OH 28%, J.T. Baker), 38.4 ml ethanol (J.T. Baker, 99.9%) and 41.60 ml of deionized water was made. Separately, another solution consisting of 6.60 ml of tetraethyl orthosilicate (TEOS, 98%, Aldrich) and 93.40 ml of ethanol (J.T. Baker) was prepared. Each solution was stirred for 5 min and then they were mixed and kept stirring for 1 h at room temperature. The formation of the SiO₂ spheres is noticed by naked eye once the solution becomes white. Then, the SiO₂ spheres were centrifuged at 3600 rpm during 15 min and washed 3 times with deionized water in order to remove the excess of ammonium hydroxide. Finally, they were redispersed in 50 ml of ethanol to get a concentration of 2 mM of SiO₂ spheres. The chemical reaction is as follows:

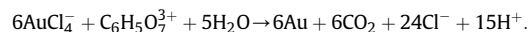


Next, a clean glass substrate was introduced vertically into 5 ml of the SiO₂ spheres suspension. To assure the creation of the film, the solvent was evaporated at 70°C for 24 h in a muffle (Teralab MA12D). After that, the substrate with the deposited film was extracted and showed iridescence.

2.2. Synthesis of Au nanoparticles

Au NPs colloid was prepared adopting the method introduced by Turkevich [34,35]: 0.1 g of $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Aldrich) was dissolved into 250 ml of deionized water to get a molar concentration of 1.0 mM. Another solution consisting of 0.5 g sodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.2%, J.T.Baker) into 50 ml of deionized water was prepared. Then, 20 ml of HAuCl_4 solution was heated at 90°C in constant agitation. Once the boiling point was reached, while stirring vigorously for 10 min, 2 ml of $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ solution were added slowly. The solution changed from transparent hue to red hue indicating the formation of Au NPs.

The ionic chemical reaction can be expressed as follows:



Then, Au NPs were centrifuged at 12,000 rpm and washed 3 times with deionized water to remove Na^+ , Cl^- and H^+ ions. Finally the Au NPs were redispersed into 50 ml of deionized water and a solution of 4.8 mM was obtained.

2.3. Deposit of the SiO_2 -Au films

The as-synthesized SiO_2 spheres and Au NPs were used to obtain Films of SiO_2 -Au with low, medium and high volume concentrations of Au NPs (M1, M2 and M3, respectively), accordingly to the procedure reported by Cong et al. [36].

The M3 film was prepared as follows: in a beaker of 50 ml; 25.0 ml and 5.0 ml of the Au NPs and SiO_2 spheres colloidal solutions were added, respectively. Subsequently, the suspension was stirred for 15 min. After that, a clean glass substrate was introduced vertically. To assure the creation of the films, the array growth rate and the solvent evaporation rate are required to be equal. Under this condition, the deposit was done evaporating 30 ml of solution for 20 h at a rate of 1.5 ml/h. Besides, we let the substrate dry for another 4 h at 70 °C to ensure a complete drying. After that, it was removed and the film presented at naked eye iridescence. The preparation of M1 and M2 films was carried out analogously to the M3 sample, but using volumes of 1.0 ml and 5.0 ml of Au NPs solution, respectively.

2.4. Characterization techniques

Size and shape of the as-prepared Au NPs were determined by Transmission Electron Microscopy (TEM) using a JEM 2100FEG microscope with an acceleration voltage of 200 kV. Surface of the bare SiO_2 spheres film, M1, M2 and M3 films deposited on glass substrates was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) employing a JSM IT300 microscope. Specular reflection spectra were obtained with a spectrophotometer Cary 5000 UV-Vis-NIR.

2.5. SERS substrates preparation

The performance of the films as SERS substrate was tested using MB as probe molecule. 50 μL of MB solution with various molar concentration of MB (3.0, 2.5, 2.2, 2.0, 1.5, 1.0 and 0.5 μM) was deposited on the films. Once they were completely dried, the SERS signal was detected at room temperature using a Horiba Jobin Yvon LabRAM HR micro-Raman spectrometer with a microscope Olympus BX41 and an He-Ne laser (wavelengths of 632.8 nm). An objective of 50 \times and D1, D2 and D3 filters were used to have factors of 1/10, 1/100 and 1/1000, respectively. Then, the SERS spectra were obtained considering these filters. The laser beam spot diameter was around of 20 μm , and the signal accumulation time came to 10 s (the signal was averaged over 10 measurements). These conditions were maintained for all SERS measurements.

2.6. Local electric field calculations

To have an insight into the origin and the order of magnitude of the SERS EF produced by the M1, M2 and M3 films, the discrete dipole approximation (DDA) was employed to calculate the local electric field intensity (E_{Loc}) of an array of SiO_2 spheres with Au NPs at the interstitial sites. DDA fundamentals are based on the representation of the target of interest as a finite array of punctual dipoles arranged in a cubic lattice. A thorough explanation of DDA theory can be found elsewhere [37]. However it is important to highlight that a number of dipoles of the order of 10^5 or larger is highly advisable, therefore the use of numerical tools is necessary. DDSCAT code introduced, developed and improved mainly by Draine and Flatau [38,39] is one of the most famous numerical implementations of DDA. Moreover, DDSCAT code has been recently employed to determine the near field intensities of Au NPs to evaluate their sensitivity as SERS substrates [40,41]. Herein, we have used the version 7.3 that includes the indications for near field calculations once the dipole moments are obtained. The relation between E_{Loc} and SERS enhancement factor (EF) of a single molecule is given by the next expression [42]:

$$EF \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_{exc})|^2}{|E_{inc}|^2} \frac{|E_{Loc}(\omega_{Raman})|^2}{|E_{inc}|^2} \approx \frac{|E_{Loc}(\omega_{exc})|^4}{|E_{inc}|^4}, \quad (1)$$

the middle part of the above expression indicates that the local field must be calculated at the excitation, ω_{exc} , and Raman frequencies, ω_{Raman} . However, when the Raman shift is very small then the approximation $\omega_{Raman} \approx \omega_{exc}$ can be done (giving the last expression of the equation) and is called the $|E|^4$ -approximation.

3. Results and discussion

Fig. 1(a) shows a TEM image of the synthesized Au NPs revealing a quasi-spherical morphology and an average size of 22 ± 4.4 nm. The inset shows its absorption spectrum with a plasmonic band located at 522 nm, which is an indicative of the shape and particle size [43,44]. The figure on the right, 1(b), shows a TEM image of the mixture of Au NPs and spheres of SiO₂ from the colloidal solution, the last have a mean diameter of 275 ± 22 nm. It is noticeable the well affinity between the NPs and the spheres because they are attached together.

The films prepared with SiO₂ spheres and null, low, medium and high volume concentration of Au NPs (details in sections 2.1 and 2.3) are named SiO₂, M1, M2 and M3, respectively. Fig. 2(a) shows the surface of the SiO₂ film where some internal planes can be appreciated; despite of the presence of some vacancies, a Face-Centered Cubic (FCC) array is recognized. Panels 2(b), 2(c) and 2(d) show the surface of the M1, M2 and M3 films with the Au NPs at the interstitial sites. Panel 2(c) exhibits the surface near the edge of the film where a large amount of Au NPs is accumulated. From other SEM images (not shown here) it was possible to appreciate a gradient of the amount of Au NPs along the film, with a larger amount close to the initial edge and almost null at the end edge. A similar behaviour was observed by Morandi and colleagues with Polystyrene spheres and Au NPs [45]. It is important to mention that we also dried samples (not reported here) at lower temperature (40°C and 50°C) observing disordered arrays of SiO₂ spheres, even without the presence of Au NPs. Therefore, the drying temperature and the concentration of nanoparticles are determinant for the ordering of the SiO₂ spheres and the accumulation of the nanoparticles at the edge. Also in the same panel, a sphere of SiO₂ surrounded by Au NPs is noticeable indicating that the affinity between both of them is kept after the deposit. In all the films, M1, M2 and M3, aggregates or clusters of Au NPs at the interstitial sites of the spheres array are identified. Defects like sphere vacancies and dislocations were observed, however, all the films (Fig. 2(b), (c), and (d)) have a good uniformity.

To verify whether the amount of incorporated Au NPs affects bare SiO₂ array, the average distance between the centers of adjacent spheres and their standard deviation (insets in Fig. 2) was estimated. The corresponding values are presented in Table 1. Thus, for the used concentrations of Au NPs the center-to-center distance of the SiO₂-Au NPs Films is almost the same as that of the bare SiO₂ Film. But, as the concentration of Au NPs increases more NPs cover the SiO₂ spheres and the consequent visual effect is SiO₂ spheres of smaller diameter (as it is well noticed in Panel 2(d)).

Varying the volume concentration of Au NPs from null (bare SiO₂ film) to 25 ml (SiO₂-Au NPs Film) it is possible to modify the optical properties of the film, as can be seen in Fig. 3. There, is shown the normalized specular reflectance at 20° for all films. The position of the reflexion band shifts towards higher wavelengths as the amount of Au NPs increases. The same behaviour has been reported previously by Morandi and col [13,45]. This band is caused by Bragg diffraction from the (111) planes of the FCC SiO₂ lattice. We also have measured the reflectance at an interval between 20° and 40° and the angular dependence of the Bragg peak position is shown in Fig. 4. The experimental data matches nicely with the predictions of the Bragg's formula [46], Eq. (2), assuming effective dielectric functions of $\epsilon_{eff} = 1.72, 1.78, 1.92$ and 1.97 for the SiO₂, M1, M2 and M3 films, respectively.

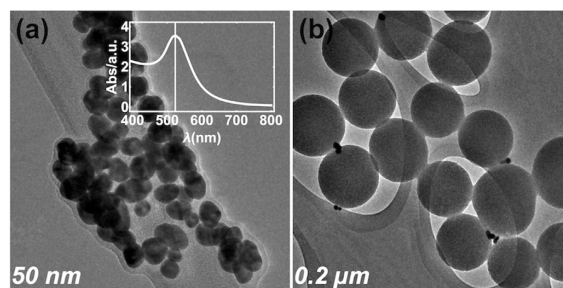


Fig. 1. Images by TEM of colloidal Au NPs showing quasi-spherical shape and mean diameter of 22 nm (a), and of a mixture of Au NPs and SiO₂ spheres with a diameter of 275 nm (b). Inset shows the UV-Vis absorption spectrum of the Au NPs.

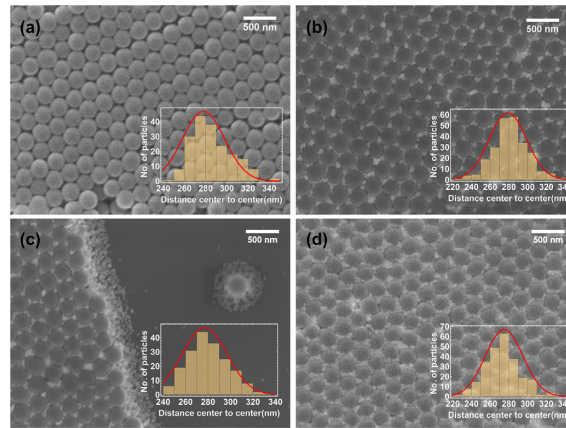


Fig. 2. Micrographs by SEM of films made of SiO₂ spheres before (a) and after infiltration ((b), (c), (d)) with low, medium and high degree of Au NPs loading (M1, M2 and M3), respectively. The insets show the center to center distance distribution histograms between adjacent spheres.

$$\lambda_{111} = 2d_{111} \sqrt{\epsilon_{eff} - \sin^2 \theta}, \quad (2)$$

where λ_{111} is the position of the Bragg diffraction peak, $d_{111} = \sqrt{2/3} D$ is the interplanar distance, D the diameter of the spheres and θ the angle of the incident light.

To test the sensitivity of the films as SERS substrates their performance was evaluated using MB dye as a Raman probe. Fig. 5 shows the Normal Raman spectrum of MB solution where more than 13 vibrational modes are distinguished but the most intense and well defined are at 449, 502, 770, 1399 and 1625 cm⁻¹. The peaks at 449 and 502 cm⁻¹ correspond to skeletal deformation of C-N-C bonds, while the peak at 596 cm⁻¹ to skeletal deformation of C-S-C bonds [47–49]. The bands at 671 cm⁻¹ and 770 cm⁻¹ are assigned for out-of-plane bending of C-H bonds [48,49] and N-CH₃ stretching, (49) respectively. While the band appearing at 1040 cm⁻¹ corresponds to C-H in-plane bending [47–49] and the peak at 1186 cm⁻¹ may appear due to the asymmetric stretching of C-N bonds [49]. On the other hand, the peak at 1302 cm⁻¹ is attributed to in plane ring

Table 1
Distance from center to center between two adjacent spheres.

Film	Distance
SiO ₂	278 ± 20 nm
M1 (low Au NPs)	279 ± 20 nm
M2 (medium Au NPs)	277 ± 20 nm
M3 (high Au NPs)	275 ± 20 nm

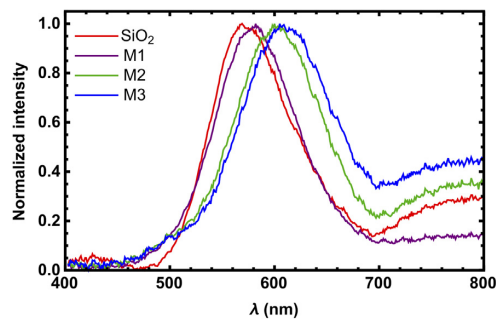


Fig. 3. Specular reflectance at 20° for the SiO₂ (red line), M1 (purple line), M2 (green line) and M3 (blue line) films, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

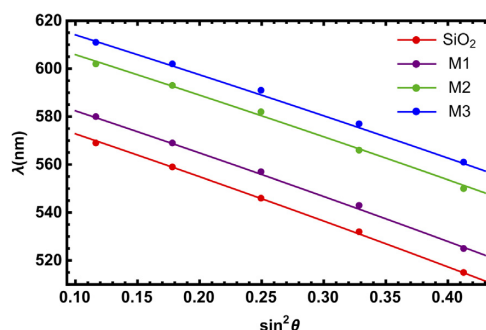


Fig. 4. Wavelength of maximum reflectance as a function of the angle of incident light for the SiO_2 and SiO_2 -Au NPs Films. The Bragg diffraction peak position obtained experimentally is shown by points for the whole samples. The lines are the best fitting, matching with the Bragg's formula.

deformation of C-H bonds [48] and at 1399 cm^{-1} is allocated to asymmetric C-N stretching [50]. The peaks at 1505 cm^{-1} and 1626 cm^{-1} are associated to the asymmetric stretching of C-C ring [50] and stretching of the C-C ring [48,50], respectively.

The Raman spectrum of the SiO_2 Film is also presented in Fig. 5 (red line), it is observed that its vibrational modes are not overlapped with those of the MB. The most noticeable bands are at 436, 500, 716, 1265, 1331, 1392, 1665, 1704 and 1760 cm^{-1} . The same bands have been reported in previous work by Carmona [31] and the references discussed there.

Fig. 6 exhibits the Raman spectrum of $2.2\text{ }\mu\text{M}$ of MB adsorbed onto the M1, M2 and M3 Films. As expected, the characteristic bands of MB are located at the same positions and the increase in their intensities indicate the successful adsorption of MB on the surface of each film. Also, there are remarkable modifications in the relative intensities of the bands in the SERS spectra compared to the relative intensities of the Raman spectrum. These changes are due to interaction of MB molecules with substrate surface promoted by the orientation, adsorption sites, and the vibrational modes of the molecule [51,52]. The relative intensities for the most noticeable bands are tabulated in Table 2. λ_i and $I_{\text{Raman},i}$ are the Raman Shift and Raman intensity of the peak i , Relative Raman Intensity (3rd column) is the ratio between $I_{\text{Raman},i}$ and the intensity of the most intense peak (located at 1625 cm^{-1}), those values were obtained from Fig. 5. A similar analysis was done for the appropriate M3 SERS intensities (4th and 5th columns) from Fig. 6. We conclude that the vibrational modes are not equally affected by the Au NPs presence, being the mode at 1625 cm^{-1} the most sensitive.

Based on the highest intense peak located at $\lambda_1 = 1625\text{ cm}^{-1}$ and using Eq. (3) [53,54]; the SERS EF for the M3 film was estimated.

$$\text{EF}(\lambda_1) = \frac{I_{\text{SERS}}(\lambda_1)/N_{\text{SERS}}}{I_{\text{Raman}}(\lambda_1)/N_{\text{Raman}}}, \quad (3)$$

$I_{\text{SERS}}(\lambda_1)$ and $I_{\text{Raman}}(\lambda_1)$ denote the SERS and Raman dye intensities at (λ_1), respectively; N_{SERS} and N_{Raman} are the corresponding number of molecules excited that have been estimated as follows. N_{Raman} was calculated considering that the number of MB molecules in $50\text{ }\mu\text{L}$ at $2.2\text{ }\mu\text{M}$ is about 6.6×10^{13} and the average surface area occupied by the dye droplet spread on the substrate was around $10^6\text{ }\mu\text{m}^2$. Knowing that the laser spot area is $314.15\text{ }\mu\text{m}^2$, then 2.08×10^{10} molecules cover

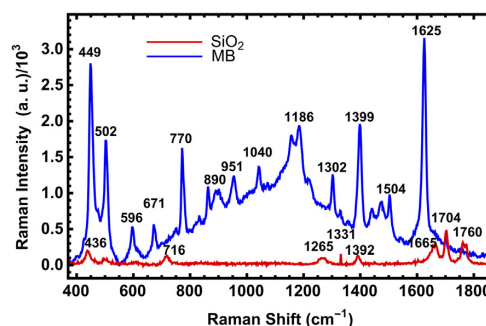


Fig. 5. Raman spectra of $2.2\text{ }\mu\text{M}$ MB solution (blue line) and Raman spectra of SiO_2 Film (red line). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

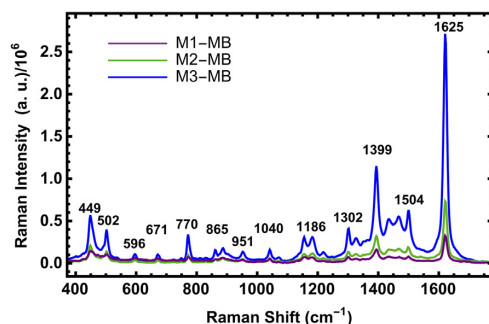


Fig. 6. Comparison of SERS spectra of 2.2 μM MB solution adsorbed onto the M1 (purple line), M2 (green line) and M3 (blue line) films. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

Table 2

Relative intensities of Raman from Fig. 5 and relative intensities of SERS from Fig. 6 (only for sample M3-MB).

Raman Shift (cm^{-1})	I_{Raman} (10^3)	Relative Raman I	I_{SERS} (10^6)	Relative SERS I
$\lambda_1 = 1,625$	$I_1 = 3.16$	$I_1/I_1 = 1.0$	$I_1 = 2.71$	$I_1/I_1 = 1.0$
$\lambda_2 = 1,399$	$I_2 = 1.96$	$I_2/I_1 = 0.62$	$I_2 = 1.14$	$I_2/I_1 = 0.42$
$\lambda_3 = 1,186$	$I_3 = 1.94$	$I_3/I_1 = 0.61$	$I_3 = 0.31$	$I_3/I_1 = 0.11$
$\lambda_4 = 770$	$I_4 = 1.62$	$I_4/I_1 = 0.51$	$I_4 = 0.34$	$I_4/I_1 = 0.12$
$\lambda_5 = 502$	$I_5 = 1.74$	$I_5/I_1 = 0.55$	$I_5 = 0.40$	$I_5/I_1 = 0.14$
$\lambda_6 = 449$	$I_6 = 2.80$	$I_6/I_1 = 0.88$	$I_6 = 0.57$	$I_6/I_1 = 0.20$

this area, i.e., $N_{\text{Raman}} = 6.6 \times 10^7$ molecules/ μm^2 . On the other hand, regarding that only the MB molecules on the surface of the Au NPs are responsible of the SERS intensity, first, we made a close analysis to the SEM image (Fig. 2(d)) using ImageJ64 software, and found that in an area of $1 \mu\text{m}^2$ about 25% of the area is occupied by Au NPs. Then, assuming that the molecules are adsorbed predominantly with the symmetry axis perpendicular to the surface [55], its area is $5.61 \times 10^{-7} \mu\text{m}^2$, therefore $N_{\text{SERS}} = 4.4 \times 10^5/\mu\text{m}^2$ of MB molecules contribute to the SERS intensity. Finally, using Eq. (3) and, according to Table 2, the values $I_{\text{Raman}}(1,625 \text{ cm}^{-1})$ and $I_{\text{SERS}}(1,625 \text{ cm}^{-1})$ give an EF value of 1.27×10^5 for the M3 sample.

Besides, we investigated the dependence of SERS intensity at 1625 cm^{-1} as a function of the concentration of MB onto the substrate M3. In Fig. 7 (a), this band is still identified at concentrations as low as $0.5 \mu\text{M}$, on the other hand, at high concentrations an abrupt increase is observed. Fig. 7 (b) shows the best polynomial fitting to the intensity of the peak vs MB concentration, being a third order polynomial. This behaviour is due to the adsorption of a very large amount of dye molecules predominantly with the symmetry axis perpendicular to the surface [55,56].

Also, we have calculated the local field considering various amount of Au NPs at the interstitial site among the SiO_2 spheres. A scheme of the array considered in the calculations is exhibited in Fig. 8. According to the SEM images the Au NPs fill

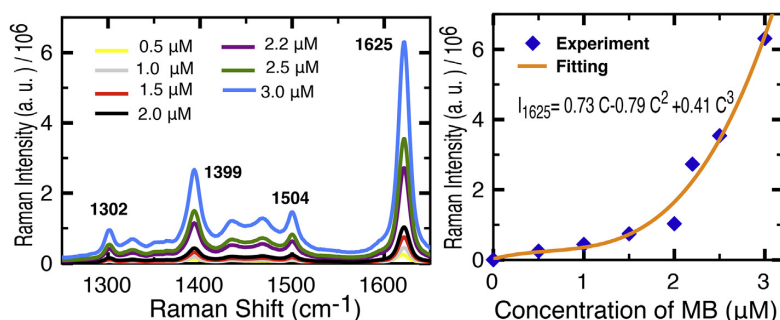


Fig. 7. (a) SERS intensity detected by using various concentrations of MB on M3 film as substrate. Yellow ($0.5 \mu\text{M}$), grey ($1.0 \mu\text{M}$), red ($1.5 \mu\text{M}$), black ($2.0 \mu\text{M}$), purple ($2.2 \mu\text{M}$), darkgreen ($2.5 \mu\text{M}$) and blue ($3.0 \mu\text{M}$) lines, (b) Raman intensity I_{1625} as a function of the MB concentration (C) obeys a polynomial of third degree. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

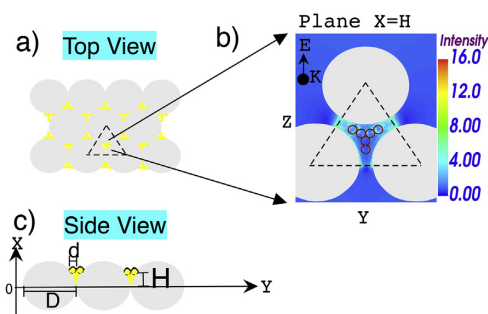


Fig. 8. a) Scheme of the superior layer of the film: SiO₂ (grey spheres) and Au NPs (yellow spheres). b) Inset of the triangular zone in a) showing the field intensity at the interstitial site among the SiO₂ spheres. c) Side view of the layer with D the diameter of the SiO₂ spheres and d the diameter of Au NPs located at a height H, measured from the center of the SiO₂ spheres. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

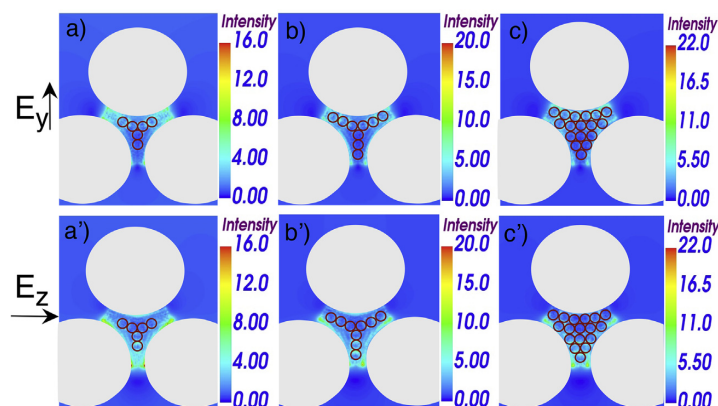


Fig. 9. Electric Field intensity distribution as the amount of Au NPs increases (6, 9 and 17 Au NPs). In Upper panels (a), b) and c)) the polarization state of the incident field is along y axis, and in bottom panels (a'), b') and c')) along z axis.

the whole space among the SiO₂ spheres, to take this into account somehow in the numerical study we filled with gold the space under the NPs until a height $H = D/4$, as is shown in Fig. 8(c). $D = 275$ nm is the SiO₂ sphere diameter and the diameter of a Au NP is $d = 22$ nm, because of the large size of the array only the triangular area was defined as the target in the DDA calculations. The wavelength of the incident field is the same as the excitation wavelength used in the experiments, 632.8 nm.

In Fig. 9 the electric field intensities of arrays of 6, 9 and 17 Au NPs are presented. In all panels, the YZ plane is located at $X = D/4$, crossing the center of the Au NPs ($D/4$ above the center of the SiO₂ spheres). The E applied has a wave vector along x axis, and in upper panels (Fig. 8 a), b) and c)) a polarization state along y axis. Because the SERS signal detector captures an average response it is necessary to have an idea of the field intensities at least at another polarization state. So, lower panels (Fig. 8 a'), b') and c')) show the electric field intensities when the incident field has a polarization state along z axis. As we see, as the number of Au NPs increases, the average intensity of the field increases slightly but a larger area of the interstitial space reaches this value. The near field is more intense in the region between the SiO₂ sphere surface and the Au NPs close to it.

4. Conclusions

In this work, we have used the co-assembly method to elaborate SERS substrates based on opal-like films of SiO₂ infiltrated with low (M1), medium (M2) and high (M3) Au NPs concentrations. From the SEM characterization technique is observed that with the infiltration procedure the NPs reside in the interstitial sites of the FCC array of SiO₂. As the Au NP content increases clusters of NPs are formed in the interstitial sites without modifying significantly the distance between the centers of the SiO₂ spheres, however, the photonic band gap is red shifted.

M1, M2 and M3 films were tested as SERS substrates using Methylene Blue as the molecular probe. From the analysis of the MB Raman spectrum and MB SERS response detected on all the films, is deduced that the vibrational modes intensity is not equally affected, being the intensity of the band located at 1625 cm^{-1} the most enhanced. At a particular concentration of $2.2\text{ }\mu\text{M}$ the highest SERS intensity was detected with the M3 substrate reaching an EF of about 10^5 . The sensitivity of the M3 film was evidenced using various MB concentrations, resulting effective even at low values ($0.5\text{ }\mu\text{M}$). The SERS intensity of the peak at 1625 cm^{-1} increases as the concentration of MB increases satisfying a polynomial of third degree.

Finally, the near field intensity was calculated using discrete dipole approximation for arrays of SiO_2 spheres and Au NPs (6, 9 and 17) at the interstitial site. As the number of Au NPs increases the average intensity of the field increases slightly but a larger area of the interstitial space reaches this value, giving account that more MB molecules can be excited due to the plasmonic effects. With 17 NPs almost all the area of the interstitial site is covered, this is very similar to that it is observed in SEM images. However, the average intensity calculated of the array gives an EF of the order of 10^4 a lower value compared to the experiments, probably many more Au NPs at the interstitial sites needs to be considered.

Acknowledgments

The authors thankfully acknowledge the computer resources, technical expertise and support provided by the Laboratorio Nacional de Supercomputo del Sureste de México, CONACYT network of national laboratories. This work was supported by the CONACYT-Cátedras project 3208 and VIEP-BUAP projects number SAME-EXC17-I, GORA-EXC17-G, PAOM-EXC17-G and TOSM-EXC17-I.

References

- [1] A.P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots, *Science* 271 (1996) 933–937.
- [2] S. Kundu, H. Liang, Microwave synthesis of electrically conductive gold nanowires on DNA scaffolds, *Langmuir* 24 (17) (2008) 9668–9674.
- [3] M. Valdén, X. Lai, D.W. Goodman, Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties, *Science* 281 (5383) (1998) 1647–1650.
- [4] C.J. Murphy, Nanocubes and nanoboxes, *Science* 298 (5601) (2002) 2139–2141.
- [5] M. Mandal, S. Kundu, T.K. Sau, S.M. Yusuf, T. Pal, Synthesis and characterization of superparamagnetic Ni-Pt nanoalloy, *Chem. Mater.* 15 (19) (2003) 3710–3715.
- [6] C.M. Beddoes, C.P. Case, W.H. Briscoe, Understanding nanoparticle cellular entry: a physicochemical perspective, *Adv. Colloid Interface Sci.* 218 (2015) 48–68.
- [7] H. Schmidt, N.B. Ha, J. Pfannkuche, K.H.D. Amann, H. G. Kowalewska, Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced Raman scattering (SERS), *Mar. Pollut. Bull.* 49 (3) (2004) 229–234.
- [8] Y. Ye, J. Chen, Q. Ding, D. Lin, R. Dong, L. Yang, J. Liu, Sea-urchin-like Fe_3O_4 @C@Ag particles: an efficient SERS substrate for detection of organic pollutants, *Nanoscale* 5 (13) (2013) 5887–5895.
- [9] C. López, Materials aspects of photonic crystals, *advanced materials*, *Adv. Mater.* 15 (20) (2003) 1679–1704.
- [10] P.D. García, R. Sapienza, C. López, Photonic glasses: a step beyond white paint, *Adv. Mater.* 22 (1) (2010) 12–19.
- [11] H. Wakayama, N. Setoyama, Y. Fukushima, Size-controlled synthesis and catalytic performance of Pt nanoparticles in micro- and mesoporous silica prepared using supercritical solvents, *Adv. Mater.* 15 (9) (2003) 742–745.
- [12] H. Li, R. Wang, Q. Hong, L. Chen, Z. Zhong, Y. Koltypin, J. Calderon-Moreno, A. Gedanken, Ultrasound-assisted polyol method for the preparation of SBA-15-supported ruthenium nanoparticles and the study of their catalytic activity on the partial oxidation of methane, *Langmuir* 20 (19) (2004) 8352–8356.
- [13] V. Morandi, F. Marabelli, V. Amendola, M. Meneghetti, D. Comoretto, Colloidal photonic crystals doped with gold nanoparticles: spectroscopy and optical switching properties, *Adv. Funct. Mater.* 17 (15) (2007) 2779–2786.
- [14] N. Bachan, A. Asha, W.J. Jeyarani, D.A. Kumar, J.M. Shyla, A comparative investigation on the structural, optical and electrical properties of SiO_2 - Fe_3O_4 core-shell nanostructures with their single components, *Acta Metall. Sin.* 28 (11) (2015) 1317–1325.
- [15] J.H. Holtz, S.A. Asher, Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials, *Nature* 389 (6653) (1997) 829–832.
- [16] Y.J. Lee, S.A. Pruzinsky, P.V. Braun, Glucose-sensitive inverse opal hydrogels: analysis of optical diffraction response, *Langmuir* 20 (8) (2004) 3096–3106.
- [17] S. Kubo, Z.Z. Gu, D.A. Tryk, Y. Ohko, O. Sato, A. Fujishima, Metal-coated colloidal crystal film as surface-enhanced Raman scattering substrate, *Langmuir* 18 (13) (2002) 5043–5046.
- [18] D.M. Kuncicky, B.G. Prevo, O.D. Velez, Controlled assembly of SERS substrates templated by colloidal crystal films, *J. Mater. Chem.* 16 (13) (2006) 1207–1211.
- [19] L. Lu, I. Randjelovic, N. Capek, R. Gaponik, J. Yang, H. Zhang, A. Eychmüller, Controlled fabrication of gold-coated 3D ordered colloidal crystal films and their application in surface-enhanced Raman spectroscopy, *Chem. Mater.* 17 (23) (2005) 5731–5736.
- [20] M.Y. Tsvetkov, B.N. Khlebtsov, V.A. Khanadeev, V.N. Bagratashvili, P.S. Timashev, M.I. Samoylovich, N.G. Khlebtsov, SERS substrates formed by gold nanorods deposited on colloidal silica films, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (1) (2013) 250.
- [21] Y. Jiao, D.S. Koktysh, N. Phambu, S.M. Weiss, Dual-mode sensing platform based on colloidal gold functionalized porous silicon, *Appl. Phys. Lett.* 97 (15) (2010) 153125.
- [22] C. David, N. Guillot, H. Shen, T. Toury, M.L. de La Chapelle, SERS detection of biomolecules using lithographed nanoparticles towards a reproducible SERS biosensor, *Nanotechnology* 21 (47) (2010) 475501.
- [23] J.T. Krug, G.D. Wang, S.R. Emory, S. Nie, Efficient Raman enhancement and intermittent light emission observed in single gold nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (39) (1999) 9208–9214.
- [24] C. Deng, W. Ma, J.L. Sun, Fabrication of highly rough Ag nanobud substrates and surface-enhanced Raman scattering of λ -DNA molecules, *J. Nanomater.* 2012 (2012) 5.
- [25] J. Jiang, K. Bosnick, M. Maillard, L. Brus, Single molecule Raman spectroscopy at the junctions of large Ag nanocrystals, *J. Phys. Chem. B* 107 (37) (2003) 9964–9972.
- [26] S.M. Morton, L. Jensen, Understanding the molecule-surface chemical coupling in SERS, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (11) (2009) 4090–4098.
- [27] R. Fujikawa, A.V. Baryshev, K. Nishimura, H. Uchida, M. Inoue, Optical study on opaline thin films grown by vertical deposition, *J. Porous Mater.* 13 (3) (2006) 287–290.
- [28] A.S. Dimitrov, K. Nagayama, Continuous convective assembling of fine particles into two-dimensional arrays on solid surfaces, *Langmuir* 12 (5) (1996) 1303–1311.
- [29] P. Jiang, J.F. Bertone, K.S. Hwang, V.L. Colvin, Single-crystal colloidal multilayers of controlled thickness, *Chem. Mater.* 11 (8) (1999) 2132–2140.

- [30] Z. Zhou, X.S. Zhao, Flow-controlled vertical deposition method for the fabrication of photonic crystals, *Langmuir* 20 (4) (2004) 1524–1526.
- [31] A.J. Carmona-Carmona, M.A. Palomino-Ovando, O. Hernández-Cristobal, E. Sánchez-Mora, M. Toledo-Solano, Synthesis and characterization of magnetic opal/Fe₃O₄ colloidal crystal, *J. Cryst. Growth* 462 (2017) 6–11.
- [32] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *J. Colloid Interface Sci.* 26 (1) (1968) 62–69.
- [33] D.A.S. Razo, L. Pallavidino, E. Garrone, F. Geobaldo, E. Descrovi, A. Chiodoni, F. Giorgis, A version of Stöber synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals, *J. Nanoparticle Res.* 10 (7) (2008) 1225–1229.
- [34] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold, *Discuss. Faraday Soc.* 11 (1951) 55–75.
- [35] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, A. Plech, Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited, *J. Phys. Chem. B* 110 (32) (2006) 15 700–15 707.
- [36] H. Cong, B. Yu, Fabrication of superparamagnetic macroporous Fe₃O₄ and its derivatives using colloidal crystals as templates, *J. Colloid Interface Sci.* 353 (1) (2011) 131–136.
- [37] E.M. Purcell, C.R. Pennypacker, Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains, *Astrophys. J.* 186 (1973) 705–714.
- [38] B. Draine, The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains, *Astrophys. J.* 333 (1988) 848–872.
- [39] B. Draine, J. Goodman, Beyond Clausius-Mossotti-Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation, *Astrophys. J.* 405 (1993) 685–697.
- [40] C. Noguez, C.J. Villagomez, A.L. González, Plasmonics of multifaceted metallic nanoparticles, field enhancement, and TERS, *Phys. Status Solidi B* 252 (1) (2015) 56–71.
- [41] J. Romo-Herrera, A.L. González, L. Guerrini, F.R. Castiello, G. Alonso-Núñez, O.E. Contreras, R.A. Alvarez-Puebla, A study of the depth and size of concave cube Au nanoparticles as highly sensitive SERS probes, *Nanoscale* 8 (13) (2016) 7326–7333.
- [42] E.L. Ru, P. Etchegoin, Principles of Surface-enhanced Raman Spectroscopy, first ed., Elsevier, Oxford, United Kingdom, 2009.
- [43] W. Haiss, N.T. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV-Vis spectra, *Anal. Chem.* 79 (11) (2007) 4215–4221.
- [44] A.L. González, C. Noguez, G.P. Ortiz, G.R. Gattorno, Optical absorbance of colloidal suspensions of silver polyhedral nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17 512–17 517.
- [45] V. Morandi, F. Marabelli, V. Amendola, M. Meneghetti, D. Comoretto, Light localization effect on the optical properties of opals doped with gold nanoparticles, *Phys. Chem. C* 112 (16) (2008) 6293–6298.
- [46] G.M. Gajiev, V.G. Golubev, D.A. Kurdyukov, A.V. Medvedev, A.B. Pevtsov, A.V. Sel'kin, V.V. Travnikov, Bragg reflection spectroscopy of opal-like photonic crystals, *Phys. Rev. B* 72 (20) (2005) 205115.
- [47] C. Ruan, G. Eres, W. Wang, Z. Zhang, B. Gu, Controlled fabrication of nanopillar arrays as active substrates for surface-enhanced Raman spectroscopy, *Langmuir* 23 (10) (2007) 5757–5760.
- [48] G.N. Xiao, S.Q. Man, Surface-enhanced Raman scattering of methylene blue adsorbed on cap-shaped silver nanoparticles, *Chem. Phys. Lett.* 447 (4) (2007) 305–309.
- [49] L. Zhong, Y. Hu, X.D. Adsorption orientation of methylene blue (MB+) on the silver colloid: SERS and DFT studies, in: Conference on Lasers and Electro-optics/Pacific Rim, Optical Society of America, 2009 p. TUP14.1.
- [50] W. Xu, M. Aydin, S. Zakia, D.L. Akins, Aggregation of thionine within AIMCM-48, *J. Phys. Chem. B* 108 (18) (2004) 5588–5593.
- [51] D. Sajan, I.H. Joe, V.S. Jayakumar, NIR-FT Raman, FT-IR and surface-enhanced Raman scattering spectra of organic nonlinear optic material: p-hydroxy acetophenone, *J. Raman Spectrosc.* 37 (4) (2006) 508–519.
- [52] W.E. Smith, Practical understanding and use of surface enhanced Raman scattering/surface enhanced resonance Raman scattering in chemical and biological analysis, *Chem. Soc. Rev.* 37 (5) (2008) 955–964.
- [53] K.B. Biggs, J.P. Camden, J.N. Anker, R.P. Van Duyne, Surface-enhanced Raman spectroscopy of benzenethiol adsorbed from the gas phase onto silver film over nanosphere surfaces: determination of the sticking probability and detection limit time, *J. Phys. Chem.* 113 (16) (2009) 4581–4586.
- [54] P.L. Stiles, J.A. Dieringer, N.C. Shah, R.P. Van Duyne, Surface-enhanced Raman spectroscopy, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 1 (2008) 601–626.
- [55] M. Subr, M. Petr, O. Kylián, J. Štěpánek, M. Veis, M. Procházka, Anisotropic optical response of silver nanorod arrays: surface enhanced Raman scattering polarization and angular dependences confronted with ellipsometric parameters, *Sci. Rep.* 7 (1) (2017).
- [56] S. Dutta Roy, M. Ghosh, J. Chowdhury, Adsorptive parameters and influence of hot geometries on the SER(R) S spectra of methylene blue molecules adsorbed on gold nanocolloidal particles, *J. Raman Spectrosc.* 46 (5) (2015) 451–461.