

Tesis Doctoral

Imagen y espectroscopía de alta resolución utilizando sondas plasmónicas

Scarpettini, Alberto F.

2011

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Scarpettini, Alberto F.. (2011). Imagen y espectroscopía de alta resolución utilizando sondas plasmónicas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Scarpettini, Alberto F.. "Imagen y espectroscopía de alta resolución utilizando sondas plasmónicas". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2011.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Imagen y espectroscopía de alta resolución utilizando sondas plasmónicas

Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Alberto F. Scarpettini

Director de Tesis: Dra. Andrea V. Bragas
Lugar de trabajo: Laboratorio de Electrónica Cuántica

Febrero de 2011

Índice general

1. Introducción	5
1.1. Microscopías ópticas de barrido de campo cercano	7
1.2. Sondas plasmónicas	9
1.3. Propiedades ópticas de nanoestructuras	13
1.3.1. Nanopartículas metálicas aisladas	17
1.3.2. Nanoestructuras metálicas	20
1.3.3. Nanopartícula metálica cerca de una superficie plana	22
1.4. Espectroscopía Raman	24
1.5. Organización de la tesis	28
2. Intensificación del campo eléctrico de la luz	29
2.1. Microscopio óptico de barrido por intensificación de campo	29
2.2. Detección de la dispersión elástica en la unión sonda-muestra	33
2.3. Modelo dipolar cuasi-electrostático	39
2.4. Factores de intensificación mínimos del campo cercano	46
2.5. Nano-Raman	57
2.6. Resumen del capítulo	58
3. Sondas basadas en nanopartículas metálicas	60
3.1. Cubrimiento y agregación de nanopartículas de oro en sustratos planos silanizados	61
3.1.1. Preparación de sustratos planos silanizados recubiertos de nanopartículas de oro	61
3.1.2. Espectros de extinción y conteo de nanopartículas	63
3.1.3. Dinámica de recubrimiento	66
3.1.4. Dinámica de agregación	71
3.2. Esferas decoradas con nanopartículas metálicas	77
3.2.1. Nanopartículas de plata silanizadas	77
3.2.1.1. Respuesta en campo lejano	79
3.2.1.2. Respuesta en campo cercano	85
3.2.2. Esferas de silica silanizadas	87
3.2.2.1. Recubrimientos y corrimiento del plasmón	90
3.3. Preparación de sondas plasmónicas	94
3.3.1. Puntas metálicas recubiertas de microesferas decoradas	95
3.3.2. Pesca de microesferas decoradas	96
3.4. Resumen del capítulo	98

4. Imágenes ópticas de alta resolución	100
4.1. Curvas de aproximación	100
4.2. Imágenes con lazo de realimentación túnel	103
4.2.1. HOPG: resolución vertical subnanométrica	105
4.2.2. Oro: dependencia con la polarización	106
4.2.3. Dispositivo de germanio y silicio	107
4.2.4. Muestra plana de platino y oro: contraste puramente óptico .	109
4.3. Imágenes a altura constante en muestras no conductoras	111
4.4. Lazo totalmente óptico	112
4.4.1. Imágenes de grafito	112
4.4.2. Imágenes de nanopartículas de oro sobre vidrio	114
4.5. Imágenes de Nano-Raman	116
4.6. Resumen del capítulo	118
5. Conclusiones	120
Agradecimientos	121
Bibliografía	123

Resumen

Se fabricaron sondas plasmónicas basadas en microesferas de silica decoradas con nanopartículas metálicas, que confinan e intensifican el campo eléctrico en su interacción con la muestra. Se las utilizó en un microscopio óptico por intensificación de campo (FESOM), obteniendo contraste óptico de altísima resolución en una gran variedad de muestras. Se modeló la respuesta óptica de las sondas plasmónicas en campo lejano y en campo cercano, y se establecieron las intensificaciones mínimas a alcanzar para obtener contraste óptico sobre diversas muestras. Se estudiaron el recubrimiento y la agregación de nanopartículas sobre sustratos planos y sobre microesferas, para tener control sobre estos procesos. Estas sondas presentan resonancias corridas al rojo, dominadas por la formación de pequeños agregados de nanopartículas. Se logró contraste óptico en muestras planas compuestas por materiales de distinta constante dieléctrica, y se tomaron imágenes usando un lazo de realimentación óptico. Se obtuvo contraste Raman en una muestra semiconductor mixta de Si-Ge.

Palabras clave: microscopía óptica de campo cercano, intensificación de campo, plasmones, nanopartículas metálicas, espectroscopía Raman, dispersión, extinción, sondas plasmónicas, microesferas decoradas, organosilanos, curvas de aproximación, contraste óptico, lazo óptico, nano-Raman.

High resolution imaging and spectroscopy using plasmonic probes

New plasmonic probes, based on silica microspheres decorated with metal nanoparticles, are built and used to confine and enhance the electric field in their interaction with the sample, giving ultra-high optical resolution in a wide variety of samples. The far field and near field optical response of these probes was modeled, and the minimum enhancement factors needed were estimated to obtain optical contrast over several samples. The coverage and aggregation processes of nanoparticles on plane and spheric substrates were systematically studied. These probes presents red shifted resonances, dominated by the formation of small nanoparticle clusters. Optical contrast was achieved in flat samples composed by materials of different dielectric constants, and images were obtained using optical feedback. Raman contrast was obtained in a Si-Ge sample.

Key words: scanning near field optical microscopy, field enhancement, plasmons, metal nanoparticles, Raman spectroscopy, scattering, extinction, plasmonic probes, decorated microspheres, organosilanes, approach curves, optical contrast, optical feedback, nano-Raman.

Capítulo 1

Introducción

Existen numerosos ejemplos en la historia de la ciencia de cómo ciertos desarrollos le han dado un impulso espectacular a ciertas áreas del conocimiento. El microscopio óptico, inventado a fines del siglo XVI usando un par de lentes, permitió acceder a regiones diminutas y ver objetos pequeños antes invisibles al ojo desnudo. Facilitó el descubrimiento de las células, los microorganismos biológicos y el movimiento browniano, entre otros muchos logros. La formulación completa de la teoría electromagnética clásica a finales del siglo XIX y la naturaleza ondulatoria de la luz impusieron un límite a la microscopía óptica convencional. Una onda cuya longitud de onda sea λ puede confinarse a través de lentes o localizarse en el orden de $\lambda/2$.

Con el nacimiento de la mecánica cuántica y el concepto de ondas de materia introducido por los trabajos de Louis de Broglie, sobrevino el desarrollo de la microscopía electrónica usando electrones en lugar de la luz. En los años treinta Ernst Ruska desarrolló el primer microscopio electrónico de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscope*). Poco tiempo después, Max Knoll desarrolló el microscopio electrónico de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) que hasta el día de hoy siguen siendo técnicas muy utilizadas brindando resolución espacial por debajo del nanómetro.

En las últimas tres décadas se han hecho espectaculares progresos en la detección y manipulación de objetos en la escala nanométrica. El microscopio de efecto túnel (STM, *Scanning Tunneling Microscope*) fue desarrollado por Binnig y Rohrer en el año 1982 [Binnig 1982], por el cual recibieron el premio Nobel en 1986. Este descubrimiento desencadenó toda una serie de microscopías de barrido de sonda local (SPM, *Scanning Probe Microscopy*), entre los que se cuentan el microscopio de fuerza atómica (AFM, *Atomic Force Microscope*) [Binnig 1986], el microscopio de fuerza magnética (MFM, *Magnetic Force Microscope*), el micros-

copio óptico de campo cercano (SNOM, *Scanning Near Field Optical Microscope*) [Girard 2000, Sandoghdar 2001, Keilmann 2004, Novotny 2006] y muchos otros. Este último es precisamente el tema en el que se enmarca esta tesis. Estas microscopías se basan en la utilización de sondas que se ubican a distancias de la muestra menores que la longitud característica de la interacción que se sensa para formar la imagen, es decir que se trabaja en lo que se denomina campo cercano. La imagen de la superficie de la muestra se obtiene barriendo la sonda sobre ella con la ayuda de actuadores piezoeléctricos, manteniendo constante la altura de la sonda o manteniendo constante la señal que se adquiere, usándola dentro de un lazo de realimentación electrónico que mueve la sonda en la dirección perpendicular a la muestra. Actualmente estos instrumentos son herramientas fundamentales para el estudio y caracterización de los materiales y sus propiedades en la escala nanométrica.

En años recientes se han desarrollado microscopías de super resolución basándose en técnicas de campo lejano, que permiten capturar imágenes con mejor resolución que el impuesto por el límite de difracción. La microscopía 4Pi se basa en la interferencia entre dos o más fuentes de luz que producen un patrón periódico sobre la muestra, mejorando la resolución axial. El esquema habitual consiste en dos objetivos, uno de cada lado de la muestra, que duplican la apertura numérica [Hell 1994]. La microscopía STED (*Stimulated Emission Depletion Microscopy*) se basa en la excitación y luego desexcitación por emisión estimulada de marcadores fluorescentes usando dos pulsos de luz, sabiendo que la rapidez de estos procesos depende no linealmente de las intensidades de los haces incidentes. El pulso que desexcita pasa por un modulador de fase que se enfoca en forma de dona, haciendo que solo un pequeño centro siga fluoresciendo [Hell 1994b, Klar 1999]. Existen variantes donde se sintoniza el decaimiento de los fluoróforos a su estado triplete en lugar del estado fundamental, para usar láseres menos intensos y evitar dañar la muestra [Hell 1995]. Estas técnicas que se basan en llevar temporalmente las moléculas a un estado donde no fluorescen al ser iluminadas se denominan RESOLFT (*Reversible Saturable Optical Fluorescence Transitions*). Las técnicas PALM (*Photo-Activated Localization Microscopy*) y STORM (*Stochastic Optical Reconstruction Microscopy*) se basan en la localización de fluoróforos que son activados secuencialmente en forma estocástica por un láser, de tal forma que la separación promedio entre dos fluoróforos activos sea mayor que el límite de difracción [Betzig 2006, Bates 2007]. La microscopía de iluminación espacialmente estructurada (SSIM, *Spatially Structured Illumination microscopy*) se basa en medir las franjas de Moiré que se producen en la interferencia entre la luz incidente estructurada y la muestra [Gustafsson 2000]. Todas estas microscopías de campo lejano no capturan la información contenida en ondas evanescentes, sino que utilizan técnicas experimentales para reconstruir la imagen con alta resolución, encendiendo y apagando fluoróforos. La microscopía de campo cercano

no requiere de la fluorescencia y utiliza diversos mecanismos de contraste basados en la luz.

Experimentos realizados utilizando las microscopías electrónicas, el STM y el AFM han demostrado la habilidad de estas técnicas de detectar, obtener imágenes y manipular nanomateriales que van desde el átomo, moléculas individuales hasta proteínas. Sin embargo, sin un conocimiento previo del material en estudio, es una tarea ardua identificar sus partes constituyentes. Esto es así porque estas microscopías nos brindan imágenes topográficas de muy alta resolución, pero nula o muy pobre información química de la muestra. Esta información está relacionada con la estructura atómica y molecular de la muestra, y puede ser obtenida solamente sensando las energías de ligadura. La espectroscopía óptica se ocupa justamente de esto, brindando información sobre la estructura de los materiales y sus propiedades dinámicas. Esto es posible gracias a que la energía de un cuanto de luz, o fotón, cae en el rango de energía de las transiciones electrónicas y vibracionales de los materiales. Es de gran interés la combinación de la espectroscopía óptica con la microscopía para poder resolver espacialmente, no solo la topografía, sino también la estructura y composición de la muestra. La microscopía óptica de campo cercano aborda de lleno esta intersección, rompiendo el límite de difracción de la luz utilizando técnicas que describiremos a continuación, buscando información química con una alta resolución espacial.

1.1. Microscopías ópticas de barrido de campo cercano

La microscopía óptica tradicional de campo lejano está limitada por difracción. Una fuente puntual genera en el plano imagen de un microscopio una cierta distribución del campo electromagnético, cuya intensidad toma la forma característica de un disco de Airy. Este patrón de intensidad describe la respuesta del sistema en el espacio real. El concepto de resolución espacial se basa en considerar la imagen formada por dos fuentes puntuales, que consiste en dos discos de Airy cuya superposición dependerá de la separación entre las dos fuentes. La resolución se define como la mínima separación tal que los objetos se distingan entre sí. El criterio de Abbe propone que dos puntos se resuelven si el primer mínimo de un disco de Airy coincide con el máximo central del otro disco. La separación Δr entre los objetos se expresa en la forma

$$\Delta r = \frac{0,61\lambda}{n \sin \alpha}, \quad (1.1)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz colectada, n es el índice de refracción del medio y α es el ángulo que subtende el objetivo. El denominador de la ecuación (1.1)

se conoce como apertura numérica (NA) del sistema óptico. Es posible forzar un poco la resolución aumentando la apertura numérica, es decir, utilizando un medio de índice de refracción mayor o mejorando el ángulo con objetivos de mayor aumento. Este criterio no es absoluto, por el contrario es bastante arbitrario. De hecho, muchos otros criterios han sido propuestos a lo largo de la historia, lo esencial es que establecen una medida cuantitativa del rendimiento de un sistema óptico en forma general.

Durante más de un siglo se pensó que este límite era infranqueable, hasta que un trabajo teórico de Synge en el año 1925 propuso una forma de sobrepasarlo [Synge 1928]. La idea original de Synge consistía en una pequeña abertura en una placa metálica altamente reflectante. Al irradiarla con luz, el campo es confinado espacialmente al tamaño de la abertura, y un objeto situado detrás de ella interactuará con este campo. En aquellos tiempos no existían técnicas de nanofabricación para construir aberturas tan pequeñas, y menos aún técnicas para mantener una sonda a pocos nanómetros de distancia de la muestra. Pero en el año 1984 dos grupos demostraron experimentalmente por separado, usando radiación en el rango visible, que era posible romper el límite de difracción, trabajando en campo cercano [Pohl 1984, Lewis 1984].

En las microscopías ópticas de campo cercano la resolución ya no depende de la longitud de onda, sino de una longitud característica de la sonda utilizada. La idea base es que el campo electromagnético de la luz es confinado a esta longitud característica. Este flujo muy confinado de fotones entre la sonda y la muestra permite, mientras se realiza un barrido sobre la muestra, obtener una imagen de alta resolución espacial. Por lo tanto, ya no existen límites teóricos sino límites técnicos a la resolución alcanzable en este tipo de microscopías.

En esencia, en la microscopía óptica de campo cercano se accede con una sonda a las ondas evanescentes (no propagantes) sobre una muestra, para obtener información, a través de la dispersión, de las componentes de alta frecuencia del campo. Cuantas más altas sean las frecuencias espaciales, más rápido decaen las señales asociadas a ellas. Es decir, cuantos más pequeños son los detalles que queremos explorar en la muestra, más cerca deberemos posicionarnos sobre su superficie. Para obtener una imagen se realiza un barrido de la sonda, y existen básicamente tres configuraciones posibles (ver figura 1.1): 1) una nanosonda ilumina la muestra con ondas evanescentes, 2) se ilumina la muestra desde el campo lejano y una nanosonda dispersa o detecta las ondas evanescentes, y 3) una combinación de ambas.

Para realizar un estudio cuantitativo del proceso de obtención de imágenes mediante SNOM, se utilizan las ecuaciones de Maxwell planteadas sobre superficies

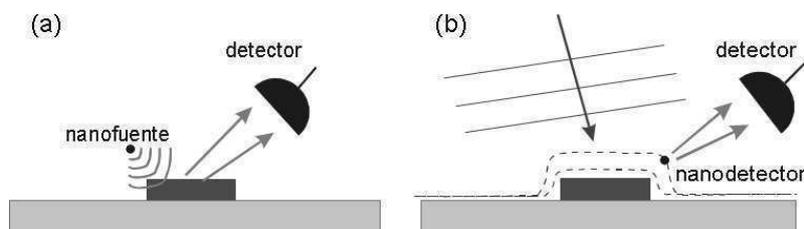


Figura 1.1: Esquemas básicos de SNOM: (a) una nanosonda ilumina la muestra localmente y los ondas evanescentes son dispersadas y detectadas en el campo lejano, y (b) la muestra es iluminada desde el campo lejano y una nanosonda dispersa o detecta las ondas evanescentes creadas en la superficie.

rugosas, que llevan a soluciones aproximadas y cálculos numéricos muy pesados. Un análisis riguroso y una descripción exhaustiva de los métodos numéricos pueden encontrarse en los *reviews* [Greffet 1997, Girard 1996].

En el esquema más comúnmente utilizado, la luz es enviada a través de una fibra óptica recubierta con aluminio, en cuyo extremo se deja una pequeña abertura. Este tipo de sondas se denominan con apertura. Debido a las frecuencias de corte de los modos de propagación, en la fibra solo una pequeña fracción de la luz acoplada logra emitirse por la abertura. La propagación de luz se vuelve evanescente cuando el diámetro de la abertura está por debajo de un cierto valor crítico ($0,6\lambda/n$) [Novotny 2007]. Por lo tanto, la resolución con este tipo de sondas con apertura está definida por la caída abrupta de la emisión de luz con el tamaño de la abertura, y también por la penetración de la radiación en el espesor del recubrimiento metálico. Existen complicaciones adicionales como la poca reproducibilidad en la fabricación de las sondas y el calor generado por la absorción de luz en el recubrimiento metálico. Las mejores resoluciones alcanzadas llegan a los 50 nm aproximadamente [Hecht 2000]. Una de las ventajas de este tipo de sondas es que, al iluminar la muestra muy localmente, no hay casi dispersión de fondo en la detección.

1.2. Sondas plasmónicas

Las puntas irradiadas con luz fueron propuestas para salvar las limitaciones de las sondas con apertura y para mejorar la resolución [Wessel 1985, Fischer 1989, Specht 1992, Inouye 1994, Zenhausern 1994, Bragas 2000]. En este caso, una punta metálica o una partícula pequeña actúa como elemento dispersor de ondas evanescentes o como intensificador de campo. En este último caso, que es el que nos interesa, un haz de luz laser incide sobre la unión punta-muestra excitando plasmones superficiales, intensificando fuertemente el campo eléctrico y confinándolo en una región del tamaño de la longitud característica de la sonda. Ésta actúa como una fuente intensa

de luz, excitando localmente y provocando una respuesta espectroscópica de la muestra. La dispersión de luz proveniente del campo cercano, que contiene información sobre las propiedades ópticas locales de la muestra, es detectada en campo lejano junto a un fondo proveniente de los centros de dispersión en la punta y la muestra. El rendimiento depende fuertemente de la polarización de la luz, del material, forma, tamaño y estructura de la sonda, y del material de la muestra. El factor de intensificación de campo es una medida de la resolución y sensibilidad de la sonda, y está determinado principalmente por el radio de curvatura del ápice de la punta. Este tipo de técnica es conocida como microscopía óptica de barrido por intensificación de campo (FESOM, *Field Enhanced Scanning Optical Microscopy*).

Campos tan intensos y confinados alrededor de la sonda dan lugar también a la espectroscopía Raman intensificada por punta (TERS, *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*) [Stöckle 2000, Hayazawa 2002, Hartschuh 2004, Bailo 2008, Pettinger 2009, Tarun 2009, Li 2010], que es utilizada para obtener sensibilidad química con alta resolución, y le prestaremos atención más adelante.

Un plasmón es la cuantización de la oscilación de un plasma. En el caso de metales, los plasmones son oscilaciones colectivas del gas de electrones libres, que en muchos casos sucede a frecuencias ópticas. En la descripción clásica, un plasmón es la oscilación de la densidad de electrones libres alrededor de los iones positivos fijos en un metal. Un campo eléctrico externo mueve los electrones alejándose de los iones hasta cancelar el campo dentro del metal. Si se apaga el campo externo, los electrones comienzan a oscilar a la frecuencia de plasma hasta que la energía se pierde por disipación. En el modelo de Drude-Sommerfeld de electrones libres se puede estimar la frecuencia ω_p del plasmón como

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad (1.2)$$

donde n_e es la densidad de electrones, e es la carga elemental o carga del electrón, m_e es la masa del electrón y ϵ_0 es la permitividad del vacío. La luz que incide sobre un metal cuya frecuencia esté por debajo de la frecuencia del plasmón se reflejará, pues los electrones apantallarán el campo eléctrico. La luz cuya frecuencia esté por encima se transmitirá, pues los electrones no pueden responder tan rápidamente para apantallar el campo. La mayoría de los metales tienen la frecuencia del plasmón en el ultravioleta y son altamente reflectantes en el visible. Lo mismo sucede con los semiconductores. En algunos metales, como el oro, esta frecuencia cae en el rango visible. Esta propiedad, más el hecho de tener transiciones electrónicas interbanda también en el visible, les dan su color característico. Los plasmones superficiales son también plasmones, pero confinados en superficies. Son oscilaciones coherentes del

gas de electrones ubicadas en la interfase entre dos medios en los que la parte real de la función dieléctrica cambia de signo en la interfase (por ejemplo, una interfase metal-aire o metal-dieléctrico).

Dependiendo del tipo de metal y su geometría, la respuesta colectiva de los electrones puede intensificar enormemente el campo eléctrico de la radiación incidente. En el contexto de las microscopías ópticas de campo cercano, las puntas metálicas son utilizadas para confinar e intensificar la radiación óptica. Cumplen el rol de una lente común, pero a diferencia de ellas no son elementos lineales y no están limitadas por difracción. Son antenas electromagnéticas en el rango óptico, en el sentido que convierten radiación propagante en ondas estacionarias en la unión punta-muestra. El acople que se alcance entre las impedancias del campo cercano y del campo lejano marca la eficiencia de estas antenas. Esto se logra sintonizando las resonancias electromagnéticas de los plasmones superficiales, y cuya eficiencia dependerá de la composición material y de la geometría de la nanoestructura.

El primer trabajo que demostró con éxito el uso de sondas plasmónicas fue realizado por el grupo de Dieter W. Pohl en 1989 acercando nanopartículas de oro a una muestra [Fischer 1989]. Los siguientes intentos experimentales se basaron en puntas dieléctricas (sondas de AFM de silicio). Mediante una detección lock-in, modulando la distancia punta-muestra, se alcanzó resolución espacial en el orden del nanómetro [Zenhausern 1995, Labardi 2000, Gerton 2004]. También se utilizaron puntas metálicas para mejorar el acople de la luz lográndose resoluciones nanométricas [Aigouy 2000, Specht 1992, Hayazawa 2002, Inouye 1994, Martin 1997, Novotny 1998, Sánchez 1999, Bouhelier 2003, Cui 2007, Salomo 2010]. Con esta misma técnica pero utilizando un haz laser en el infrarrojo medio también se han alcanzado resoluciones dos órdenes por debajo del límite de difracción [Lahrech 1996, Knoll 1999, Akhremitchev 2001]. En nuestro laboratorio, usando un STM como instrumento de base, se han obtenido imágenes en modo de altura constante con resolución óptica lateral de hasta 10 nm usando puntas metálicas iluminadas con un haz laser polarizado- p [Bragas 1999, Bragas 2000]. Se ha logrado medir la amplitud y fase de la señal de campo cercano utilizando detección interferométrica, para poder mapear contraste de fase [Bridger 1999, Hillenbrand 2000, Hillenbrand 2001b]. Se utilizaron versiones tipo Michelson para la detección homodina [Azoulay 2000, Hillenbrand 2002, Taubner 2003], tipo Mach-Zehnder para la detección heterodina [Hillenbrand 2001, Hillenbrand 2003], y una versión pseudo-heterodina modulando en fase un brazo del interferómetro de Michelson [Ocelic 2006]. Este esfuerzo por mejorar la relación señal-ruido se comprende si tenemos en cuenta que la intensidad de luz dispersada por una estructura es cuadráticamente dependiente de su volumen. Esto significa que un objeto 10 veces mayor que otro dispersará un millón de veces

más luz (en esta aproximación no tenemos en cuenta la constante dieléctrica ni la morfología del objeto). Por lo tanto, se necesitan altas intensificaciones de campo y buenas técnicas de amplificación y filtrado de la señal de campo cercano frente al fondo de dispersión del conjunto sonda y muestra.

Se han realizado esfuerzos por construir sondas basadas en nanopartículas (NPs) metálicas. La ventaja es la reproducibilidad del rendimiento de la sonda debido al alto control que se tiene sobre las formas y tamaños de las NPs sintetizadas en el laboratorio. Esto implica una respuesta espectral estable y repetible. En la figura 1.2 se observan imágenes SEM de sondas consistentes en una única NP de oro pegada cuidadosamente en el extremo de una fibra óptica afilada, realizadas por el grupo de Vahid Sandoghdar en Zurich (Suiza) [Kalkbrenner 2001, Eghlidi 2009] y por el grupo de Lukas Novotny en Rochester (Estados Unidos) [Anger 2006, Höppener 2008], y pegada en una sonda de silicio para AFM por el grupo de Ko Higashitani en Kyoto (Japón) [Vakarelski 2006]. Estas sondas son interesantes por su sencillez y por ser muy predecible su respuesta. Sin embargo, si queremos mayor resolución necesitaremos usar NPs cada vez más pequeñas, haciéndose cada vez más difícil capturarlas y pegarlas en el extremo de una punta macroscópica.

El diseño de nanoestructuras que provean un fuerte confinamiento y una alta intensificación del campo es una cuestión central en la nano-óptica. El desafío es la retroalimentación entre el experimento y el modelado [Encina 2007, Perassi 2009, Perassi 2010], para obtener nano-objetos que simultáneamente minimicen el tiempo y el costo de fabricación y maximice la aplicabilidad para un determinado propósito. Tanto en FESOM como en TERS se depende de la fabricación de sondas que provean suficiente intensificación del campo cercano a la sonda, sobrepasando la luz dispersada por el fondo y brindando contraste óptico y químico en la escala nanométrica.

En esta tesis presentamos novedosas sondas para FESOM basadas en arreglos de NPs metálicas. Mostraremos que estas sondas son fáciles de fabricar, confiables,

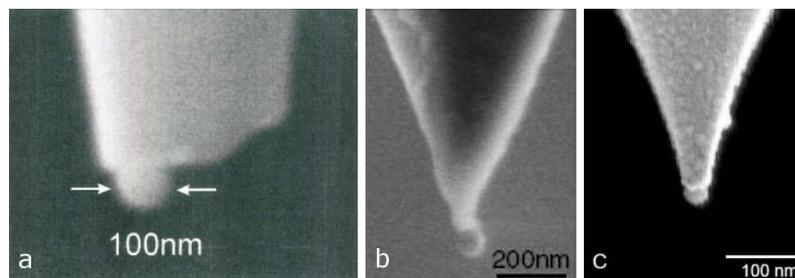


Figura 1.2: Sondas fabricadas con una única NP de oro pegada en el extremo (a) de una fibra óptica (Zurich, Suiza) [Kalkbrenner 2001], (b) (Rochester, Estados Unidos) [Anger 2006] y (c) en una punta de silicio (Kyoto, Japón) [Vakarelski 2006].

y que alcanzan resoluciones verticales por debajo del nanómetro [Scarpettini 2009]. Para lograr esto, es esencial comprender las propiedades ópticas de las NPs metálicas y de las nanoestructuras en general, comenzando por modelos sencillos de pocas NPs interactuando entre sí y con una superficie [Scarpettini 2010, Perassi 2011]. Además, se requiere dominar las técnicas químicas para manipularlas y entender las características y complejidades de la señal óptica detectada en el FESOM [Scarpettini 2011].

1.3. Propiedades ópticas de nanoestructuras

Actualmente las NPs metálicas son herramientas muy poderosas con gran impacto en muchas áreas de las nanociencias y la biología. Podemos mencionar ejemplos de aplicación de NPs en nanosensores químicos y biológicos [Cao 2002, Nath 2002, Riboh 2003, Anker 2008, Stewart 2008, Kneipp 2010, Haran 2010], sustratos intensificadores para espectroscopía Raman [Chumanov 1995, Freeman 1995, Kneipp 1997, Tognalli 2005, Stiles 2008, Cortés 2009], sondas de hiperlocalización [Grecco 2006], dispositivos plasmónicos que trabajan en la escala nanométrica [Ditlbacher 2002, Li 2003, Maier 2003, Zou 2006], y las ya mencionadas sondas para microscopía óptica de campo cercano descritas en la sección anterior [Eghlidi 2009, Höppener 2008, Vakarelski 2006]. Su amplio rango de aplicaciones se debe básicamente a dos efectos muy relacionados: resonancias de plasmones localizadas en el visible, y una fuerte y confinada intensificación del campo electromagnético. El rango espacial de confinamiento del campo está estrechamente relacionado con el tamaño de las NPs, y por consiguiente, con la resolución esperada del FESOM.

Cuando se excitan plasmones localizados en nanoestructuras metálicas, se observa que la frecuencia de resonancia depende fuertemente de su tamaño y su forma, de su composición, y de su entorno químico. Lo mismo sucede con muchas otras propiedades físicas y químicas cuando se las estudia en la nanoescala. Las propiedades ópticas de estas nanoestructuras pueden ser de campo lejano y de campo cercano. La sección eficaz de dispersión es un ejemplo de propiedad óptica de campo lejano, el confinamiento e intensificación del campo eléctrico en los alrededores de la nanoestructura son ejemplos de propiedades ópticas de campo cercano. El estudio de los fenómenos ópticos asociados a la respuesta electromagnética de metales corresponden a una nueva área de la ciencia denominada *plasmónica*.

Prestaremos atención a la interacción entre la radiación electromagnética comprendida en el rango ultravioleta, visible e infrarrojo cercano y una NP metálica o pequeños agregados de NPs, rodeadas de un medio homogéneo y enfrentadas a una superficie. En la teoría electromagnética clásica, la materia está formada por

protones, neutrones y electrones. Al interactuar con una onda electromagnética, las partículas cargadas experimentan un movimiento oscilatorio inducido por el campo eléctrico de la onda incidente. Las cargas eléctricas aceleradas irradian energía electromagnética en todas direcciones, este proceso se llama dispersión. Además de la radiación dispersada, las partículas cargadas pueden transformar parte de la energía incidente en otras formas de energía, por ejemplo térmica, este proceso se llama absorción. La sección eficaz de dispersión C_{sca} y la sección eficaz de absorción C_{abs} miden la cantidad de energía dispersada y absorbida, respectivamente, por la nanoestructura y tienen unidades de área. La sección eficaz de extinción C_{ext} es la suma de C_{sca} y C_{abs} . Formalmente, la sección eficaz de extinción es el cociente entre la suma de la energía absorbida y la energía dispersada, y la irradiancia incidente. Para ello, se calcula el flujo de energía electromagnética a través de una superficie esférica que rodea la nanoestructura integrando el vector de Poynting asociado con la onda incidente y la onda dispersada.

Las propiedades ópticas de metales pueden ser descritas por una función dieléctrica compleja que depende de la frecuencia de la luz, y están determinadas principalmente por la gran movilidad que tienen los electrones de conducción dentro del material y por las transiciones interbanda que tienen lugar cuando la energía de los fotones superan el *gap* de energía del metal. Un campo eléctrico produce un desplazamiento \mathbf{r} de un electrón, generando un momento dipolar $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$. La suma de todos los momentos dipolares individuales de todos los electrones libres origina una polarización macroscópica por unidad de volumen $\mathbf{P} = n_e\mathbf{p}$, donde n_e es la densidad de electrones, que puede expresarse como

$$\mathbf{P}(\omega) = \varepsilon_0\chi_e(\omega)\mathbf{E}(\omega), \quad (1.3)$$

donde χ_e es la susceptibilidad eléctrica, que surge de las relaciones constitutivas y depende de la frecuencia y del medio, el cual se supone lineal, homogéneo e isótropo.

Usando las ecuaciones de Maxwell se obtiene que

$$\mathbf{D}(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega) = \varepsilon_0\mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}(\omega), \quad (1.4)$$

de donde surge la siguiente expresión de la función dieléctrica del metal, dependiente de la frecuencia

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_e(\omega). \quad (1.5)$$

Si consideramos el modelo de Drude-Sommerfeld para un gas de electrones libres y resolvemos la ecuación de movimiento del oscilador armónico forzado por un campo

externo de amplitud \mathbf{E}_0 y frecuencia ω , se obtiene

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega}, \quad (1.6)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma en volumen dada por la ecuación (1.2) y el coeficiente de amortiguación $\Gamma = v_F/l$, donde v_F es la velocidad de Fermi y l es el camino libre medio del electrón entre colisiones. La expresión compleja (1.6) puede separarse en partes real e imaginaria

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i \frac{\Gamma\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)}. \quad (1.7)$$

La parte real y la parte imaginaria de la función dieléctrica ε no son independientes entre sí, sino que están conectadas por las relaciones integrales de Kramers-Kronig. Esta condición impone una restricción a los valores que pueden tomar, más aún, si se conoce una de ellas en un rango de frecuencias puede conocerse la otra por integración. Un valor no nulo de la parte imaginaria de ε se manifiesta por la absorción de energía electromagnética por parte del medio, y los valores de la parte real están relacionados con la velocidad de propagación de la onda en el medio.

El modelo de Drude-Sommerfeld da resultados bastante precisos en el rango infrarrojo, pero en el rango visible necesita ser refinado tomando en cuenta la respuesta a la luz de los electrones ligados. Esto se debe a que los fotones de mayor energía pueden excitar electrones de alguna capa interna a la banda de conducción. Con esta corrección se obtienen expresiones más complejas de la función dieléctrica, mostrando un claro comportamiento resonante en la parte imaginaria y un comportamiento dispersivo en la parte real. Se obtiene entonces una mejor correspondencia con las mediciones experimentales en el rango visible, pero vuelve a fallar en el rango ultravioleta.

En la figura 1.3 se muestran curvas experimentales de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica correspondiente al oro y la plata, extraídos del artículo de Johnson y Christy [Johnson 1972]. Estas curvas fueron utilizadas en los cálculos y simulaciones realizados en los próximos capítulos de esta tesis. Se observa que en ambos casos la parte real es negativa. Como el índice de refracción es $n = \sqrt{\varepsilon}$, una constante dieléctrica negativa implica un índice de refracción con una componente imaginaria dominante, cuya consecuencia es que la luz solo podrá penetrar el metal una distancia muy pequeña. La parte imaginaria describe la disipación de energía asociada con el movimiento de los electrones en el metal.

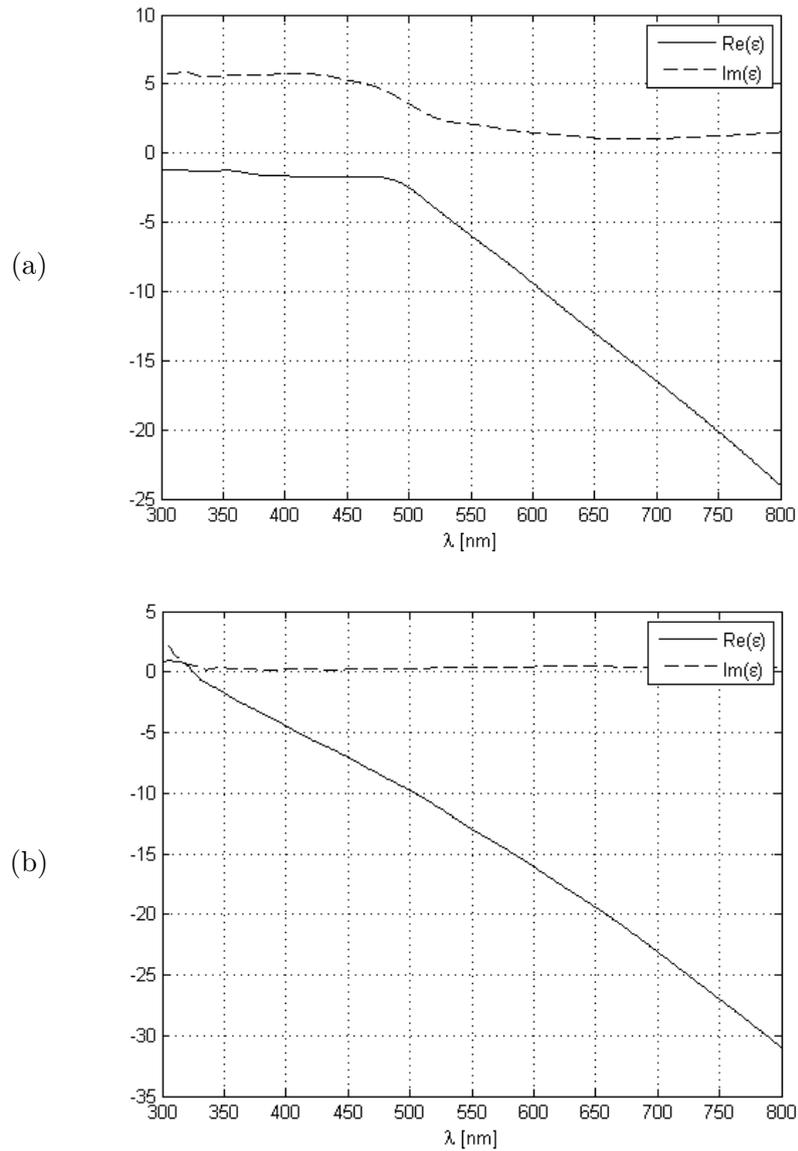


Figura 1.3: Componente real e imaginaria de la función dieléctrica (a) del oro y (b) de la plata, en el rango UV-visible, según el artículo de Johnson y Christy de 1972.

1.3.1. Nanopartículas metálicas aisladas

En esta sección queremos analizar los modos electromagnéticos asociados con partículas metálicas pequeñas. Para simplificar el análisis, nos limitaremos a la aproximación cuasi-estática despreciando los efectos de retardo. Esto significa que todos los puntos de un objeto responden simultáneamente al campo incidente, lo cual solo es posible si el tamaño característico del objeto es mucho menor que la longitud de onda de la luz.

El campo eléctrico de un dipolo oscilante puede ser aproximado en la zona de campo cercano por

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{3(\mathbf{p} \cdot \mathbf{r})\mathbf{r} - \mathbf{p}}{r^3} \right] e^{i\omega t}, \quad (1.8)$$

donde \mathbf{p} es el momento dipolar. En el límite cuasi-estático, el campo eléctrico puede representarse por un potencial tal que $\mathbf{E} = -\nabla\Phi$, que satisface la ecuación de Laplace y las condiciones de borde entre los materiales adyacentes. En el caso de una partícula esférica pequeña de radio a , las soluciones son de la forma

$$\Phi(r, \theta, \varphi) = \sum_{l,m} b_{l,m} \Phi_{l,m}(r, \theta, \varphi). \quad (1.9)$$

Los coeficientes $b_{l,m}$ surgen de las condiciones de borde y los $\Phi_{l,m}$ son de la forma

$$\Phi_{l,m} = \begin{Bmatrix} r^l \\ r^{-l-1} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} P_l^m(\cos \theta) \\ Q_l^m(\cos \theta) \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} e^{im\varphi} \\ e^{-im\varphi} \end{Bmatrix}, \quad (1.10)$$

donde $P_l^m(\cos \theta)$ son las funciones asociadas de Legendre y $Q_l^m(\cos \theta)$ son las funciones de Legendre de segundo tipo. Planteando en la superficie de la esfera la continuidad de las componentes tangenciales del campo eléctrico y de las componentes normales del desplazamiento eléctrico, y suponiendo que el campo eléctrico incidente es homogéneo y con dirección en el eje x , se obtienen expresiones para el potencial Φ_1 dentro de la esfera y para el potencial Φ_2 afuera de ella [Novotny 2007]:

$$\Phi_1 = -E_0 \frac{3\epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} r \cos \theta, \quad (1.11)$$

$$\Phi_2 = -E_0 r \cos \theta + E_0 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + 2\epsilon_2} \frac{a^3 \cos \theta}{r^2}. \quad (1.12)$$

El potencial Φ_2 contiene dos términos, el primero corresponde al potencial del campo incidente y el segundo al potencial del campo dispersado. Un resultado importante es que la condición de resonancia se obtiene cuando la constante dieléctrica ϵ_1 del metal es igual a $-2\epsilon_2$, que en el caso en que la partícula esté rodeada de

aire corresponde a $\varepsilon_1 = -2$. Se observa también que por simetría el campo es independiente del ángulo φ . Se puede calcular el campo eléctrico a partir del potencial, obteniéndose

$$\mathbf{E}_1 = E_0 \frac{3\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \hat{x}, \quad (1.13)$$

$$\mathbf{E}_2 = E_0 \hat{x} + E_0 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2} \frac{a^3}{r^3} (2 \cos \theta \hat{r} + \sin \theta \hat{\theta}). \quad (1.14)$$

Resulta interesante destacar que el campo eléctrico es constante y no nulo dentro de la partícula. Como se espera que los campos electromagnéticos decaigan exponencialmente dentro de un metal, esta aproximación cuasi-estática tiene validez solo para partículas cuyo tamaño sea menor a la longitud de penetración en metales, que es $\lambda/(4\pi\sqrt{\varepsilon_1})$. Comparando con la ecuación (1.8), el segundo término de la expresión para \mathbf{E}_2 , que corresponde al campo dispersado, es idéntico al campo electrostático de un dipolo ubicado en el centro de la esfera. Este dipolo es inducido por el campo externo \mathbf{E}_0 y tiene momento dipolar

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \alpha(\omega) \mathbf{E}_0, \quad (1.15)$$

donde α es la polarizabilidad, dada por

$$\alpha(\omega) = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2}. \quad (1.16)$$

Si dividimos la potencia total radiada por el dipolo en la esfera por la intensidad de la luz incidente se obtiene la sección eficaz de dispersión de la esfera

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2, \quad (1.17)$$

siendo k el vector de onda en el medio que la rodea. En la figura 1.4 se muestra la sección eficaz de dispersión correspondiente a NPs esféricas de oro y plata en diferentes medios. Se observa un pico de resonancia para partículas de plata en el límite entre el rango ultravioleta y el visible, y para partículas de oro cerca de los 530 nm. Además, se observa un corrimiento al rojo de este pico cuando aumenta la constante dieléctrica del medio. Se calcula la potencia que es disipada dentro de la partícula, se obtiene una expresión para la sección eficaz de absorción

$$C_{\text{abs}} = k \text{Im}[\alpha(\omega)]. \quad (1.18)$$

Se ve que C_{abs} escala como a^3 , mientras que C_{sca} escala como a^6 . Esto significa

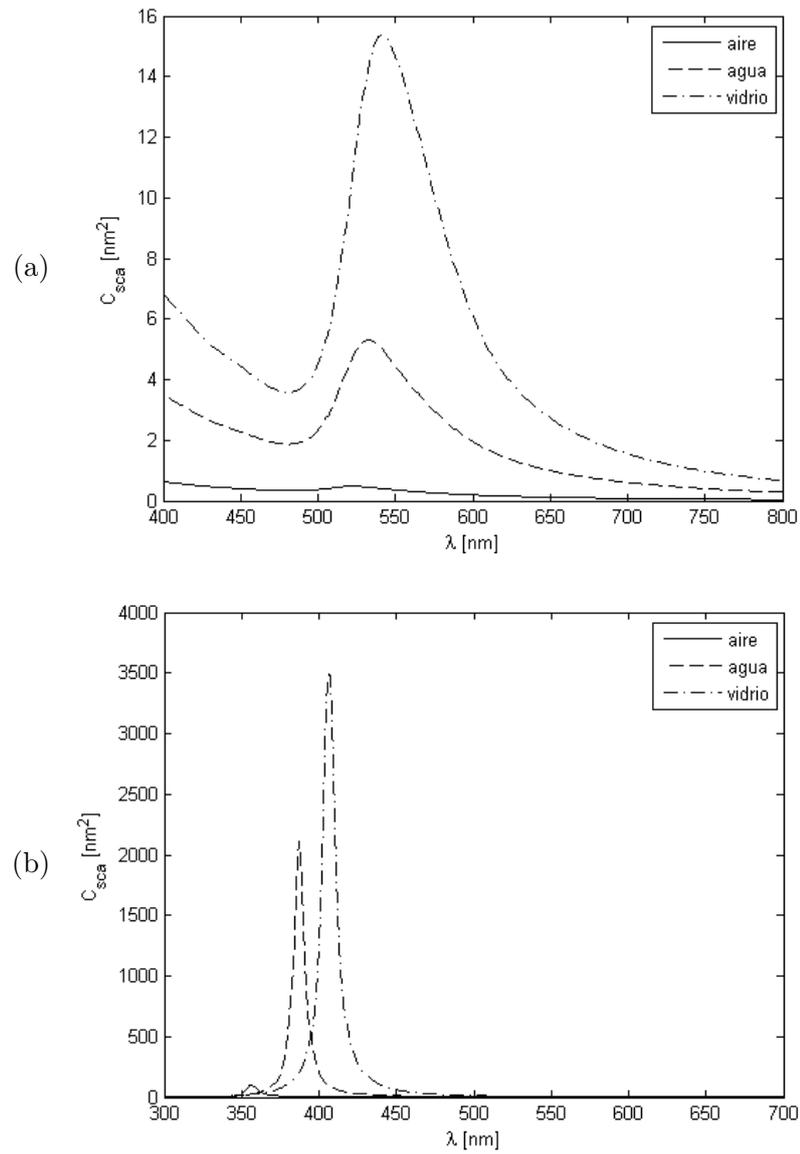


Figura 1.4: Sección eficaz de dispersión de una NP esférica (a) de oro y (b) de plata, de radio $a = 10 \text{ nm}$, para diferentes medios: aire ($n = 1$), agua ($n = 1,33$) y vidrio ($n = 1,5$).

que para partículas grandes la extinción es dominada por la dispersión, mientras que para partículas pequeñas lo que domina es la absorción.

1.3.2. Nanoestructuras metálicas

Las estructuras sencillas como las esferas pequeñas aisladas exhiben una única resonancia de plasmón debido a la alta simetría que poseen. Cuando consideramos estructuras más complejas aparecen espectros de resonancia con más de un pico y los campos están más confinados y más intensificados en ciertas regiones llamadas *hot spots*, situadas generalmente en las intersecciones o los pequeños espacios entre las diferentes partículas. Para entender cualitativamente estas complejas resonancias y cómo dependen de la geometría de la nanoestructura se pueden usar argumentos sencillos e intuitivos como la hibridización de plasmones elementales pertenecientes a estructuras más sencillas, en una analogía electromagnética a la teoría de orbitales moleculares [Prodan 2003, Prodan 2004, Nordlander 2004, Nordlander 2004b, Brandl 2006, Lassiter 2008]. Por ejemplo, las resonancias de una esfera metálica hueca pueden pensarse descomponiéndola en una esfera metálica maciza y una cavidad esférica en un medio metálico, como se puede visualizar en la figura 1.5. De este modo, los modos elementales pueden combinarse formando modos híbridos. Se obtiene un modo de baja energía, corrido al rojo, con la oscilación en fase de los modos elementales, mientras que se obtiene un modo de mayor energía, corrido al azul, para las oscilaciones en contrafase. Claramente el grado de acople entre estos modos elementales depende del ancho de la cáscara metálica.

El mismo tratamiento puede utilizarse al considerar partículas asimétricas o un conjunto de partículas, para entender las múltiples resonancias que aparecen. Por ejemplo, si consideramos un par de partículas metálicas, o dímero metálico, además de las resonancias que surjan por efecto de la hibridización, la asimetría nos dará diferentes resonancias para diferentes direcciones de polarización de la luz incidente. La resonancia de una esfera se hibridiza cuando dos partículas están suficientemente cerca tal que el dipolo de una de ellas induce un dipolo sobre la otra. Para diferentes polarizaciones se excitan distintos modos en el dímero que se corren más hacia el rojo o hacia el azul dependiendo de la magnitud del acople, o sea, de la separación entre las partículas.

Se han hecho muchos estudios de la respuesta espectral de nanoestructuras complejas utilizando métodos numéricos basados en la electrodinámica clásica. La teoría de Mie fue desarrollada en 1908 para resolver el problema de la interacción de la radiación electromagnética y una partícula esférica. Uno de los métodos numéricos más usados utiliza la solución analítica exacta para la absorción y dispersión de luz

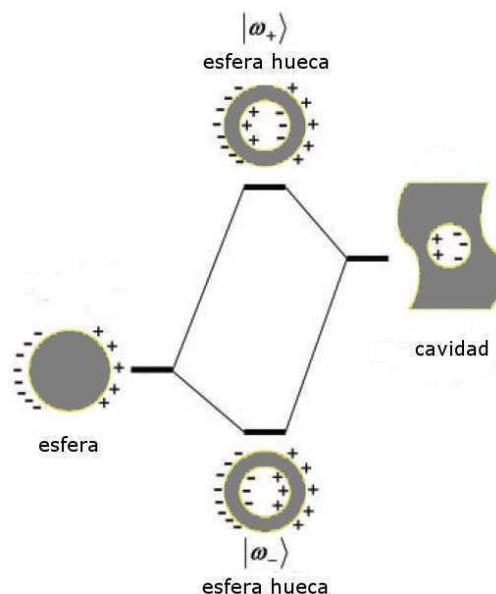


Figura 1.5: Diagrama de niveles de energía que describe la hibridación de plasmones en esferas metálicas huecas que resulta de la interacción entre plasmones de esferas y huecos. Se obtiene un modo ω_- acoplado simétricamente (enlazante) y un modo ω_+ acoplado antisimétricamente (antienlazante).

por un conjunto de partículas esféricas (GMM, *Generalized Multiparticle Mie theory*) [Fuller 1988, Xu 2001]. Lo que hace es expandir la onda plana incidente en términos de armónicos esféricos vectoriales, encuentra los coeficientes de esta expansión y finalmente encuentra los coeficientes para la expansión del campo generado dentro de la esfera y del campo dispersado teniendo en cuenta las condiciones de borde para los campos. Otro método muy usado está basado en una solución numérica aproximada que describe el acoplamiento entre dipolos discretos (DDA, *Discrete Dipole Approximation*) [Purcell 1973, Draine 1984]. Es una técnica muy versátil que permite calcular propiedades ópticas de partículas de forma arbitraria, cuyas dimensiones sean menores o comparables con la longitud de onda de la radiación incidente. Esta aproximación reemplaza la partícula sólida por una red de N dipolos puntuales separados una distancia mucho menor que la longitud de onda. Cada dipolo está polarizado en respuesta al campo incidente y al campo de todos los demás dipolos de la red. Se resuelve entonces un conjunto de ecuaciones lineales acopladas que busca la solución autoconsistente de la polarizabilidad de los dipolos.

Existen numerosos trabajos que estudian numéricamente la respuesta de dímeros metálicos en función de la separación entre las NPs [Khlebtsov 2006, Romero 2006, García de Abajo 2008, Encina 2010]. A medida que disminuye la separación, la resonancia principal se intensifica y se corre al rojo, y aparecen otros modos de mayor orden y menor energía que muestran un comportamiento similar en el régimen cer-

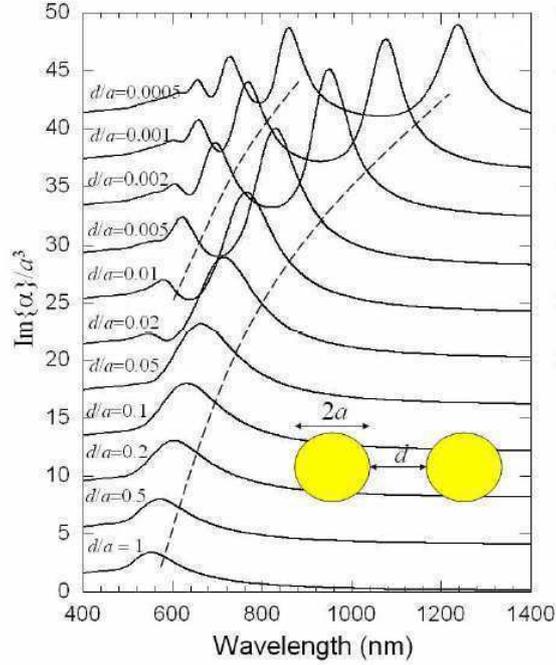


Figura 1.6: Dependencia con la longitud de onda de la parte imaginaria de la polarizabilidad de un dímero compuesto por dos NPs de oro de radio $a = 60$ nm para diferentes separaciones d entre sus superficies. El campo eléctrico aplicado está polarizado en la dirección del eje del dímero. Las líneas punteadas fueron agregadas como una guía visual de la evolución del espectro al acercarse las NPs [Romero 2006].

cano al contacto. En la figura 1.6 se observa cómo evoluciona la parte imaginaria de la polarizabilidad (proporcional a la sección eficaz de absorción) de un dímero de oro de radio $a = 60$ nm a medida que la separación d entre las partículas se hace cada vez más pequeña, para un campo incidente polarizado en la dirección del eje del dímero. Es notable la formación de un espectro compuesto por múltiples picos intensos de resonancia en la región visible e infrarroja.

1.3.3. Nanopartícula metálica cerca de una superficie plana

Se ha modelado también la respuesta espectral de una esfera metálica enfrentada a una superficie metálica plana [Ruppín 1983, Porto 2003]. Esta configuración encaja adecuadamente con una sonda plasmónica de microscopía óptica de campo cercano posicionada cerca de una muestra metálica. Si la muestra no es metálica la respuesta será cualitativamente similar. Estos estudios tienen en cuenta efectos de retardo, varios órdenes de multipolos en la punta y la dispersión múltiple entre la punta y la muestra. Se muestra que la punta induce modos plasmónicos superficiales en el sistema punta-muestra, denominados modos de cavidad. El campo cercano y la sección

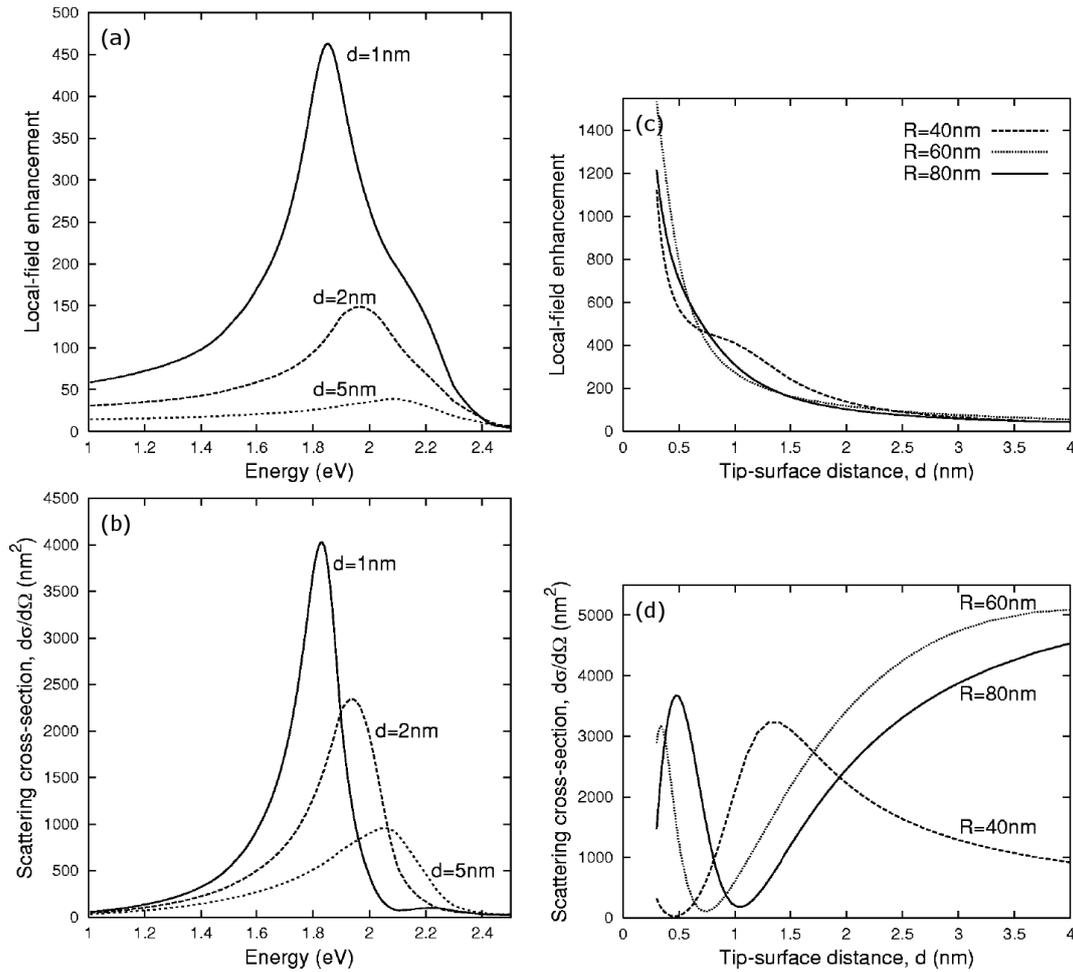


Figura 1.7: (a, c) Intensificación del campo cercano justo debajo de una esfera de oro y (b, d) sección eficaz de dispersión en función de (a, b) la energía de la radiación incidente para una esfera de 40 nm de radio y diferentes valores de la distancia d entre la esfera y la superficie, y en función de (c, d) la distancia punta-muestra para una energía de la radiación incidente de 1,9 eV y radios de esfera de 40 nm, 60 nm y 80 nm [Porto 2003].

eficaz de dispersión se intensifican considerablemente cuando la punta se aproxima a la superficie, y se corren al rojo los modos resonantes. Esto tiene equivalencia con la respuesta óptica de dímeros metálicos analizado en la sección anterior. La contribución de la superficie plana puede pensarse como una esfera imagen ubicada del otro lado de la superficie a la misma distancia.

La figura 1.7 muestra la intensificación del campo cercano debajo de una esfera de oro y la sección eficaz de dispersión, ambas en función de la energía de la radiación incidente para distintos valores de la distancia punta-muestra y radio de esfera de 40 nm y en función de la distancia punta-muestra para una cierta energía del fotón incidente, lo que se suele llamar curvas de aproximación [Porto 2003]. Se observa

el corrimiento al rojo del pico de resonancia, y los autores muestran que es mayor cuando la partícula es más grande, y además comienzan a aparecer otros picos. En las curvas de aproximación, la sección eficaz de dispersión no sigue a la intensificación del campo cercano, presentando máximos y mínimos correspondientes al corrimiento al rojo del plasmón. Las distancias en las cuales aparecen máximos de dispersión aumentan con el tamaño de la esfera y los picos se hacen más anchos. En distancias muy pequeñas aparece una estructura de picos correspondientes a resonancias de orden mayor.

1.4. Espectroscopía Raman

Cuando la luz incide sobre una molécula, la mayor parte es dispersada elásticamente, lo que se conoce como dispersión Rayleigh. Los fotones dispersados tienen la misma energía, frecuencia y longitud de onda que los fotones incidentes. Sin embargo, una pequeña fracción de fotones, usualmente 1 en 10^7 , es dispersada inelásticamente. Este proceso espectroscópico se llama *efecto Raman*. En este caso, la energía del fotón dispersado es distinta a la energía del fotón incidente. Esta diferencia de energía es igual a la energía de un modo vibracional de la molécula que dispersó el fotón, y se conoce como *corrimiento Raman*. Las frecuencias vibracionales se originan en los modos normales de oscilación de los átomos que componen una molécula, regidos por la mecánica cuántica. Los modos de vibración dependen de la composición y estructura particular de cada molécula. Esta información es única para cada molécula. Por esto, el espectro de energía de vibraciones moleculares de una muestra sirve para obtener su composición química sin lugar a ambigüedades. Esta espectroscopía fue utilizada por primera vez por Chandrasekhara V. Raman en 1928, de donde obtiene su nombre [Raman 1928].

Formalmente, en el efecto Raman la radiación dispersada está corrida en frecuencia de la radiación incidente en una cierta cantidad que corresponde a una frecuencia de vibración ω_v de las moléculas. Una molécula absorbe un fotón de frecuencia ω , pasa a un estado virtual y luego emite un fotón de frecuencia ω_R cayendo a un estado vibracional distinto del que provino, tal que $\omega_R = \omega \pm \omega_v$. A temperatura ambiente la población de estados vibracionales en las moléculas es baja pero no nula. Si la molécula estaba en el estado fundamental y comenzó a vibrar en un cierto modo, la energía del fotón dispersado será menor que la energía del fotón incidente, esto se denomina dispersión Raman tipo Stokes. El otro caso, si la molécula estaba vibrando y el fotón dispersado absorbió la energía vibracional y tendrá por lo tanto más energía, se denomina dispersión Raman tipo anti-Stokes. Los espectros Stokes y anti-Stokes contienen básicamente la misma información, y el cociente de intensidades a una

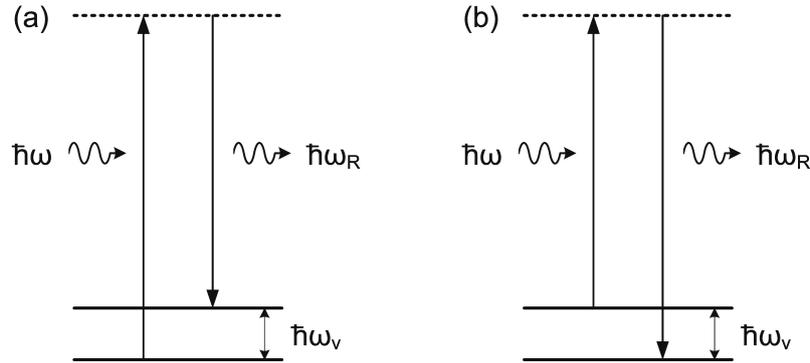


Figura 1.8: Absorción y emisión de fotones por una molécula. En (a) la energía del fotón dispersado es menor que la energía del fotón incidente (dispersión Raman tipo Stokes), y en (b) la energía del fotón dispersado es mayor (dispersión Raman tipo anti-Stokes).

dada frecuencia es una medida de la temperatura de la muestra. En la figura 1.8 se observan los diagramas de Jablonski correspondientes a la dispersión Raman tipo Stokes y anti-Stokes.

La espectroscopía Raman no está limitada a vibraciones dentro de la molécula, sino que puede usarse en vibraciones de una red y puede ser extendida a modos de rotación. Es muy común en esta área de trabajo expresar la energía de los modos vibracionales como número de onda ν_v en unidades de cm^{-1} , definido por

$$\nu_v = \frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_R}, \quad (1.19)$$

siendo λ la longitud de onda de la radiación incidente y λ_R de la dispersada. Es una técnica no invasiva en el sentido que se excita la muestra con luz desde el campo lejano y se colecta la dispersión Raman también en campo lejano. La muestra puede ser sólida o pueden ser moléculas en soluciones acuosas, ya que el agua es transparente a la radiación visible. Además, la resolución está limitada por difracción.

Esta habilidad de detectar e identificar moléculas despierta un gran interés científico, pero desafortunadamente la dispersión Raman es un efecto extremadamente débil. La sección eficaz de dispersión Raman es entre 14 y 15 órdenes de magnitud menor que la sección eficaz de fluorescencia de moléculas de colorante eficientes [Novotny 2007]. Se requiere entonces fuentes muy potentes o tiempos de medición extremadamente largos para poder medir este proceso. Es por este motivo que hay un esfuerzo tendiente a utilizar las intensificaciones de campo por plasmones superficiales descritas en secciones anteriores para incrementar la señal Raman. Un antecedente en este sentido es la técnica de dispersión Raman intensificada por superficie (SERS, *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*)

[Wessel 1985, Champion 1998, Kneipp 1999]. Consiste en adsorber moléculas sobre superficies metálicas rugosas, que provean campos muy intensificados y localizados en las nanoestructuras superficiales que amplifican la dispersión Raman de las moléculas allí alojadas. En 1974 se reportaron factores de intensificación del orden de 10^6 al observar el espectro de piridina dispuesto sobre un electrodo rugoso de plata [Fleischmann 1974]. Tiempo después se alcanzaron factores de intensificación del orden de 10^{14} , permitiendo la detección de moléculas individuales [Kneipp 1997]. En los últimos años ha crecido mucho esta técnica gracias al desarrollo de sustratos nanoestructurados [Stewart 2008, Cortés 2009, Li 2010], lo que despertó un gran interés en investigaciones químicas y biológicas [Tognalli 2005, Barhoumi 2008].

Para entender cómo funciona este mecanismo, consideremos una molécula situada en \mathbf{r} rodeada de nanoestructuras metálicas que actúan como intensificadores locales del campo electromagnético. La molécula interactúa entonces con el campo incidente E_0 y con el campo intensificado E_{ne} por las nanoestructuras dando lugar a un momento dipolar asociado con la dispersión Raman según

$$p(\omega_R) = \alpha(\omega_R, \omega)[E_0(\mathbf{r}, \omega) + E_{ne}(\mathbf{r}, \omega)], \quad (1.20)$$

donde ω es la frecuencia de la radiación incidente, ω_R es la frecuencia de la radiación dispersada y α es la polarizabilidad de la molécula, modulada a la frecuencia vibracional que es la diferencia de las anteriores. Como E_{ne} depende linealmente de E_0 , puede ser representada cualitativamente por $E_{ne} = f_1(\omega)E_0$, siendo f_1 el factor de intensificación de campo a la frecuencia ω . Por lo tanto, el momento dipolar será

$$p(\omega_R) = \alpha(\omega_R, \omega)[1 + f_1(\omega)]E_0(\mathbf{r}, \omega). \quad (1.21)$$

El campo eléctrico radiado por el dipolo inducido en la molécula induce a su vez un momento dipolar p_{ne} en la nanoestructura que dispersará también la radiación emitida por la molécula a la frecuencia ω_R . Esta segunda fuente de radiación dipolar depende linealmente de p , es decir que $p_{ne} = f_2(\omega_R)p$, siendo f_2 un segundo factor de intensificación de campo a la frecuencia ω_R . Finalmente, el campo total radiado a la frecuencia ω_R será proporcional a una polarizabilidad conjunta del sistema molécula-nanoestructura dada por

$$\alpha_R = [1 + f_2(\omega_R)]\alpha(\omega_R, \omega)[1 + f_1(\omega)]. \quad (1.22)$$

Teniendo en cuenta que la sección eficaz de dispersión es proporcional al módulo de la polarizabilidad al cuadrado (ver ecuación (1.17)), entonces el factor de escala de la intensidad I_{ne} de dispersión Raman de la molécula en presencia de la nanoes-

estructura metálica comparado con la intensidad I_0 de dispersión Raman en ausencia de la nanoestructura es

$$\frac{I_{ne}}{I_0} = [1 + f_2(\omega_R)]^2 [1 + f_1(\omega)]^2. \quad (1.23)$$

Si asumimos que $f_1, f_2 \gg 1$, obtenemos un factor de intensificación total de la dispersión Raman dado por

$$f_R = f_2(\omega_R)^2 f_1(\omega)^2. \quad (1.24)$$

Si se supone además que la respuesta plasmónica del sistema es similar para ambas frecuencias, entonces la intensificación de la dispersión Raman escala con la cuarta potencia de la intensificación del campo eléctrico. No tuvimos en cuenta en este análisis el carácter vectorial de los campos y las propiedades tensoriales de la polarizabilidad, pero es una buena aproximación cualitativa. Estas intensificaciones pueden incrementarse aún más a través de la dispersión Raman resonante, en la cual la frecuencia de excitación cae muy cerca de una frecuencia de transición electrónica de la molécula.

Otro modo de intensificar la dispersión Raman es utilizar una sonda plasmónica en lugar de un sustrato nanoestructurado. Al igual que en las microscopías de campo cercano, la sonda barre una superficie e intensifica localmente la luz dispersada. Esta nueva técnica que provee información molecular en la escala nanométrica se conoce como dispersión Raman intensificada por punta (TERS, *Tip-Enhanced Raman Spectroscopy*) o nano-Raman. De esta forma se combinan eficientemente las ventajas de las altas intensificaciones de la dispersión Raman y la alta resolución lateral de las microscopías de campo cercano. Esto fue propuesto en 1985 por John Wessel [Wessel 1985] y fue confirmado experimentalmente 15 años después por tres grupos de trabajo utilizando puntas de AFM recubiertas con plata y oro [Stöckle 2000, Anderson 2000, Hayazawa 2000]. Esta espectroscopía Raman de campo cercano ha sido utilizada desde entonces para estudiar nanotubos de carbono de pared única [Hartschuh 2003, Yano 2006], bases de ADN [Rasmussen 2006], bacterias [Neugebauer 2006], deformaciones en semiconductores [Tarun 2009], estructuras en películas poliméricas compuestas [Yeo 2009b] y va en camino de transformarse en una herramienta indispensable para el estudio químico de alta resolución. Se ha llegado incluso a adquirir el espectro Raman de una única molécula de colorante [Steidtner 2008]. A pesar de su utilidad, TERS no ha alcanzado aún todo su potencial. Esto se debe a que se necesitan sondas plasmónicas de alto rendimiento que amplifiquen localmente las débiles señales Raman de la mayoría de las moléculas a niveles tales que permitan obtener análisis químicos en tiempos razonablemente cortos y con una alta resolución espacial. Este es uno de los objetivos de esta tesis.

1.5. Organización de la tesis

En el capítulo 2 presentaré el microscopio óptico de barrido por intensificación de campo (FESOM) construido en el Laboratorio de Electrónica Cuántica (LEC), describiré sus partes, cómo funciona, cómo es la detección de la señal óptica, cómo se obtienen las curvas de aproximación y cómo se generan las imágenes usando dispersión elástica y dispersión Raman. Luego describiré en detalle cada una de las componentes de la señal de dispersión elástica que proviene de la unión sonda-muestra al excitarla con luz laser, modulando la distancia en amplitudes por debajo del nanómetro y a frecuencias en el rango de los kiloHertz. Presentaré un modelo dipolar cuasi-electrostático sencillo para modelar la interacción de la sonda plasmónica con una muestra, que permita predecir rápidamente los resultados en función de la sonda utilizada y para cada tipo de muestra. Terminaré analizando en detalle cómo es la dispersión inelástica proveniente de la unión sonda-muestra.

En el capítulo 3 describiré un nuevo tipo de sondas plasmónicas basadas en arreglos de NPs metálicas fabricadas en nuestro laboratorio para ser utilizadas en el FESOM. Presentaré primero un estudio sistemático para conocer la dinámica de recubrimiento y agregación de NPs de oro sobre sustratos planos silanizados, utilizando espectros de extinción y estadística de conteo de NPs. Luego presentaré microesferas de silica decoradas con NPs metálicas para ser usadas como sondas plasmónicas, junto con un estudio de sus propiedades de campo lejano y campo cercano, y un análisis de los recubrimientos alcanzados y la respuesta espectral. Describiré en detalle cómo se preparan y cómo se utilizan estas novedosas sondas.

En el capítulo 4 presentaré curvas de aproximación e imágenes ópticas obtenidas con el FESOM utilizando sondas plasmónicas, tanto las basadas en NPs metálicas como puntas pulidas de plata. Analizaré en detalle su rendimiento y mostraré la alta sensibilidad espacial que se puede alcanzar con ellas. Estudiaré distintos modos de obtención de imágenes, presentaré algunas técnicas para la fabricación de muestras que sirvan para obtener contraste óptico, y me concentraré en las técnicas de adquisición de imágenes con lazo de realimentación totalmente óptico y con nano-Raman.

Finalmente, presentaré mis conclusiones de este trabajo y los próximos pasos a seguir.

Capítulo 2

Intensificación del campo eléctrico de la luz

En este capítulo describiremos el instrumento construido para testear las sondas plasmónicas basadas en NPs metálicas que hemos desarrollado, y estudiaremos las características y propiedades de la señal de dispersión, tanto elástica como inelástica, con que se generan las imágenes.

2.1. Microscopio óptico de barrido por intensificación de campo

Este microscopio, al que llamamos FESOM (por sus siglas en inglés: *Field Enhanced Scanning Optical Microscope*), basa su mecanismo de contraste en la excitación de plasmones superficiales iluminando con luz desde el campo lejano en una sonda que se acerca a la muestra que se desea estudiar. Existen dos configuraciones de trabajo: a) se modula la distancia sonda-muestra, se colecta la dispersión elástica con un fotodiodo y se realiza una detección lock-in en algún armónico de la frecuencia de modulación, o b) se utiliza un espectrómetro para seleccionar un rango de frecuencias ópticas de la dispersión inelástica (espectro Raman) y se lo registra con una CCD. En la figura 2.1 se muestra un esquema sencillo del arreglo experimental montado.

Nuestro FESOM fue construido sobre una mesa óptica antivibratoria, para minimizar el ruido debido a vibraciones que se propagan por la estructura del edificio. Utiliza como plataforma básica un microscopio de efecto túnel *Park Scientific Instruments* que posee varias etapas de amplificación de la débil corriente túnel (del orden de los nA) y una electrónica de control para mover espacialmente la muestra,

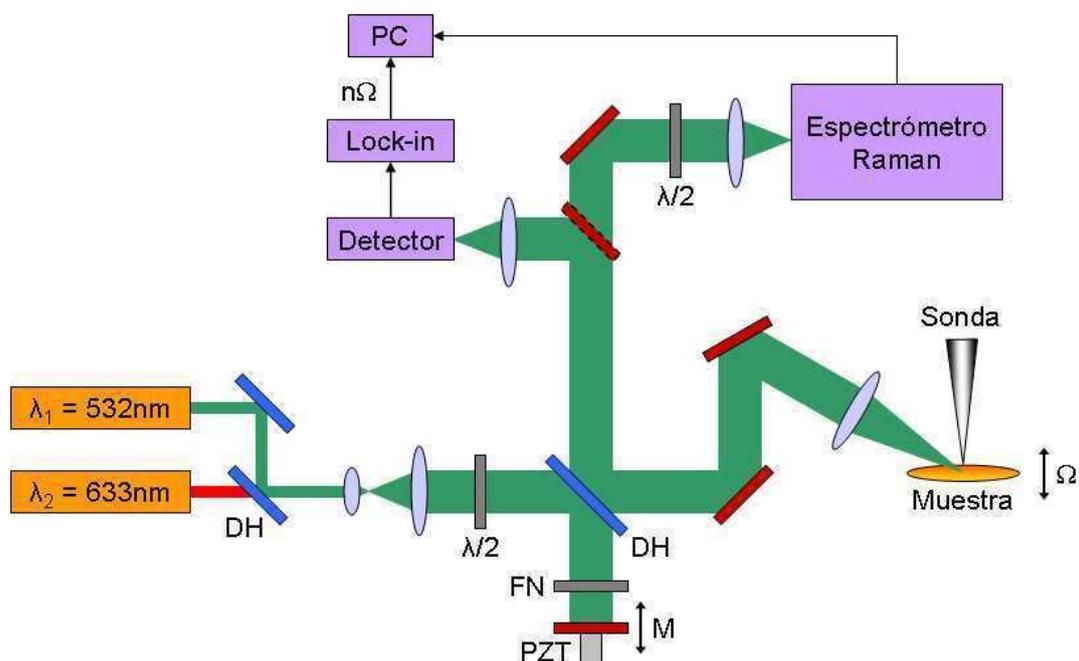


Figura 2.1: Esquema del microscopio óptico de barrido por intensificación de campo (FESOM). La unión sonda-muestra es iluminada con luz y la retrodispersión es colectada y enviada a un fotodiodo y demodulada por un lock-in, o enviada a un espectrómetro Raman, cuyas señales, en ambos casos, son procesadas por una PC. El arreglo experimental incluye un interferómetro para detecciones homodinas y pseudo-heterodinas. DH: divisor de haz, FN: filtro neutro, PZT: piezoeléctrico, $\lambda/2$: lámina de media onda.

con la posibilidad de agregar un lazo de realimentación para mantener alguna señal constante (puede ser la corriente túnel o la señal óptica). Un motor de pasos sirve para realizar la aproximación gruesa de la muestra a la sonda. Un par de actuadores piezoeléctricos intercambiables de forma tubular, con rangos y sensibilidades distintas, realizan el barrido en el plano de la muestra y mantienen un control sensible de la distancia sonda-muestra.

Se utilizan dos láseres monomodo continuos como fuentes de luz: un láser *Coherent Compass* de estado sólido de Nd:Yag que provee una línea verde linealmente polarizada en 532 nm de unos 100 mW de potencia lumínica máxima, y un láser *Laseroptics* gaseoso de He-Ne que provee una línea roja elípticamente polarizada en 632,8 nm de unos 10 mW. La salida de los láseres es dirigida con espejos hacia la unión sonda-muestra con un ángulo de incidencia de 15° respecto de la horizontal. Se enfoca el haz con un objetivo *Mitutoyo* plano apocromático 10X de distancia de trabajo grande (33,5 mm), que tiene una apertura numérica de 0,28. Varios tornillos micrométricos proveen todos los grados de libertad necesarios para posicionar el foco del haz exactamente en la unión sonda-muestra, y se cuenta con el auxilio de una

cámara de video *Sony* con zoom que amplifica la zona de interés. Para optimizar la cintura del haz enfocado al menor valor posible, se expande el haz a la salida de los láseres para que coincida con la pupila de entrada del objetivo, que es de unos 5 mm de diámetro. De este modo se consigue enfocar toda la potencia incidente en una región de 5 μm de diámetro aproximadamente. Una lámina de media onda puesta a la salida de cada láser controla la polarización incidente. Un divisor de haz se coloca en el camino de la retrodispersión para colectar la señal y enviarla a los detectores. Este divisor también se utiliza como parte de un interferómetro de Michelson, que permite realizar una detección homodina [Azoulay 2000] o pseudo-heterodina [Ocelic 2006]. Luego de atravesar toda la óptica de la etapa de incidencia, la potencia baja hasta los 10 mW en el caso del láser verde y hasta los 0,45 mW para el láser rojo. Se controla la potencia lumínica final sobre la sonda-muestra con una serie de filtros neutros, para llevarla típicamente por debajo de 1 mW, para evitar calentamientos de la unión.

La sonda debe ser parte o estar ubicada en el extremo de un cable metálico que se sujeta al cabezal del STM mediante un pequeño tornillo. La muestra se pega sobre un disco de acero magnético que se mantiene adherido con un imán al extremo del piezoeléctrico tubular. Se hace vibrar la muestra con este piezoeléctrico a una frecuencia de unos pocos kiloHertz y con una amplitud de movimiento en el rango de 0,01 a 0,3 nm. Esta amplitud de oscilación tan pequeña permite que se mantenga el tuneo de electrones y se pueda levantar al mismo tiempo una imagen de STM y una imagen de FESOM. Pero lo más importante, como veremos más adelante, es que aún siendo tan pequeña provee una señal óptica suficientemente intensa para la adquisición de imágenes de alta resolución. La retrodispersión se colecta con el mismo objetivo de enfoque, se colima y se desvía con el divisor de haz del interferómetro hacia un fotodiodo de juntura PIN de 10 nm² de área. Se filtra y se amplifica la señal del fotodiodo con un lock-in *Stanford Research Systems SR830 DSP* y se realiza una demodulación en armónicos superiores [Labardi 2000, Maghelli 2001, Hillenbrand 2001, Hillenbrand 2002b, Kim 2005]. Esta técnica incrementa el cociente entre la intensidad de la señal proveniente del campo cercano respecto de la señal interferométrica del fondo de dispersión, debido a que la primera varía mucho más rápidamente en función de la distancia sonda-muestra y contiene mayores no linealidades. Esto lo veremos en detalle en las siguientes secciones.

Un espejo de dos posiciones permite desviar alternativamente la retrodispersión colimada hacia un doble espectrómetro Raman *Horiba Jovin Yvon U1000*, compuesto de dos monocromadores idénticos montados en forma aditiva para multiplicar la resolución del instrumento. Cada monocromador contiene espejos planos y cóncavos para guiar y filtrar el haz, y una red de difracción de 1800 líneas/mm y una distancia

2.1. MICROSCOPIO ÓPTICO DE BARRIDO POR INTENSIFICACIÓN DE CAMPO

focal de 1 metro, utilizables en un rango que va desde el ultravioleta cercano hasta el infrarrojo. Tiene una apertura de $F/8$, es decir, su apertura numérica es de 0,0625. Un mecanismo de barrido de alta precisión permite realizar pasos de 0,006 nm. Puede verse un esquema del instrumento con la marcha de rayos en su interior en la figura 2.2. La luz es enfocada a la rendija de entrada, y a la salida la detección se realiza con un fotomultiplicador (PMT, *Photomultiplier Tube*) o con una cámara CCD (*Charge-Coupled Device*) enfriada a -130°C mediante un dedo frío termoregulado con nitrógeno líquido y un calefactor. El sistema de detección por CCD está controlado por un módulo *Horiba Jobin Yvon Symphony*. Una lámina de media onda se coloca a la entrada del espectrómetro para girar la polarización del haz incidente, de manera de maximizar la eficiencia de las redes de difracción.

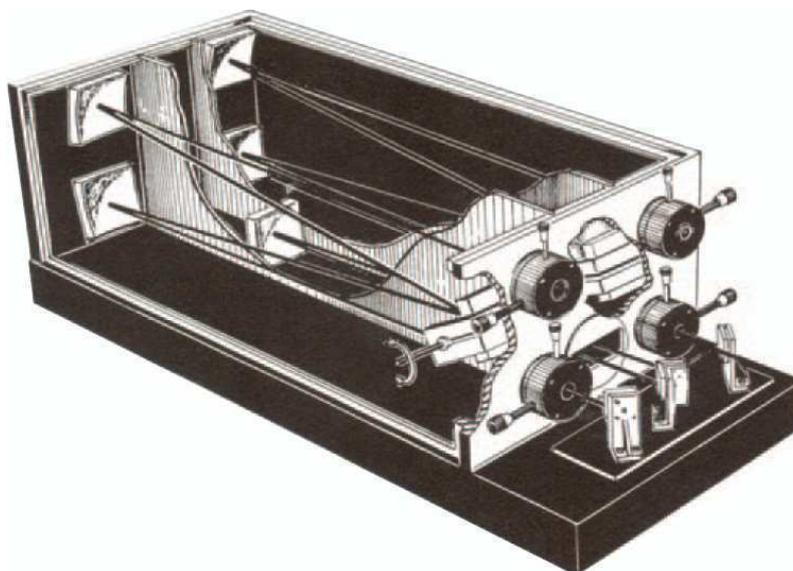


Figura 2.2: Esquema del interior del espectrómetro Raman *Horiba Jobin Yvon U1000* de alta resolución. Consiste en dos monocromadores idénticos en un montaje aditivo, cada uno contiene una red de difracción y varios espejos cóncavos para separar la luz dispersada.

Todos los componentes electrónicos están interconectados mediante interfaces GPIB a una placa de adquisición *National Instruments*, controlada desde una PC por un programa desarrollado en el soporte *LabView* en este laboratorio. El programa permite realizar una aproximación totalmente automática, tener un control total sobre los parámetros de barrido, y adquirir curvas de aproximación e imágenes de STM y de FESOM. Las imágenes fueron procesadas por el programa WSxM 5.0 de *Nanotec*.

Las curvas de aproximación consisten en la adquisición de la señal óptica proveniente de la retrodispersión, en un determinado armónico de la frecuencia de modulación, en función de la distancia sonda-muestra. Son una medida esencial para

caracterizar la intensificación del campo cercano entre la sonda y la muestra. Para tener un control de esta distancia, se aplica al piezoeléctrico una rampa de voltaje en la dirección perpendicular a la muestra con el lazo de control totalmente desconectado. Se adquiere la señal de salida del lock-in mientras la muestra se aproxima a la sonda, desde grandes distancias (varias longitudes de onda) hasta que se detecta un cierto valor umbral de corriente túnel. Inmediatamente después el piezo se retrae y la muestra vuelve a su posición original. La distancia cero en la curva de aproximación se define como la posición en la cual se detectó el valor prefijado de corriente túnel. Como los valores elegidos para el umbral corresponden a corrientes altas, y el rango de tuneo decrece exponencialmente y es menor al nanómetro, podemos asegurar que este cero difiere del contacto en a lo sumo unas pocas décimas de nanómetro.

Las imágenes de STM y de FESOM se obtienen realizando con el piezo un barrido rectangular en el plano de la muestra, adquiriendo punto a punto una determinada señal preestablecida. La resolución de las imágenes puede ajustarse hasta los 512 x 512 píxeles, y la frecuencia de barrido hasta unas decenas de líneas por segundo. El modo de operación de *altura constante* consiste en desconectar el lazo de realimentación, fijar la posición z del piezo y sensar directamente la corriente túnel o la señal óptica. En este caso, la distancia sonda-muestra varía en función de la topografía de la muestra. El modo de operación de *señal constante*, en cambio, consiste en conectar una dada señal (corriente túnel o señal óptica) al lazo de realimentación, para mantenerla constante a lo largo de todo el barrido. Esto se logra moviendo en z a la muestra con el piezo llevando a cero la señal de error que devuelve el lazo. En este caso la imagen se construye con la señal enviada por el lazo al piezo.

2.2. Detección de la dispersión elástica en la unión sonda-muestra

Realizaremos un análisis detallado de la señal óptica detectada por el fotodiodo, demodulada con un lock-in y utilizada para generar las imágenes del FESOM. La luz retrodispersada proveniente de la unión sonda-muestra es colectada y colimada por un objetivo de cierta apertura numérica, y luego enviada por espejos y enfocada con una lente a un fotodiodo. La tensión V_p a la salida del fotodiodo será proporcional a la intensidad de luz que llega a él, que a su vez será proporcional al módulo al cuadrado de la suma del campo eléctrico E_{nf} proveniente de la unión sonda-muestra más los campos eléctricos E_s y E_m dispersados por el resto de la sonda y de la muestra, respectivamente. Cabe aclarar que E_{nf} es el término de campo lejano que corresponde al campo generado en la zona donde la sonda interactúa con la muestra.

Podemos escribirlo de esta forma:

$$V_p \propto (E_{\text{nf}} + E_s + E_m)(E_{\text{nf}} + E_s + E_m)^*. \quad (2.1)$$

Estos campos interfieren entre sí dando lugar a amplificaciones, así como a artefactos en las imágenes. Si la sonda plasmónica confina e intensifica lo suficiente el campo tal que E_{nf} pueda sobrepasar el fondo de dispersión ocasionados por E_s y E_m , tendremos entonces una señal óptica local con información química de la muestra.

Si tenemos una radiación incidente de vector de onda \mathbf{k}_e que es dispersada con vector de onda \mathbf{k}_s por un objeto situado en \mathbf{r} , habrá un cambio de fase dado por $(\mathbf{k}_s - \mathbf{k}_e) \cdot \mathbf{r} = \Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$. Los campos dispersados por la sonda y la muestra pueden escribirse en la forma

$$E_s = |E_s| e^{i(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s - \omega t + \varphi_s)}, \quad (2.2)$$

$$E_m = |E_m| e^{i(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m - \omega t + \varphi_m)}, \quad (2.3)$$

donde \mathbf{r}_s es la posición de la sonda, \mathbf{r}_m es la posición la muestra justo debajo de la sonda, φ_s y φ_m son fases arbitrarias.

Dada una cierta sonda compuesta de un material de constante dieléctrica conocida y con un cierto radio de curvatura en su ápice, y dada una cierta muestra cuya constante dieléctrica también es conocida, ambas iluminadas por radiación de una dada polarización, se puede pensar que la amplitud del campo E_{nf} dependerá solamente de la distancia sonda-muestra, como se expuso en la sección 1.3.3. Entonces el campo E_{nf} puede expresarse como

$$E_{\text{nf}} = |E_{\text{nf}}(|\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_s|)| e^{i(\Delta\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m - \omega t + \varphi_{\text{nf}})}. \quad (2.4)$$

donde φ_{nf} es otra fase arbitraria. Entonces, la ecuación (2.1) puede reescribirse en

$$\begin{aligned} V_p \propto & |E_{\text{nf}}|^2 + |E_s|^2 + |E_m|^2 + 2|E_{\text{nf}}||E_s| \cos[\Delta\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_s) + \varphi_{\text{nf}} - \varphi_s] \\ & + 2|E_{\text{nf}}||E_m| \cos(\varphi_{\text{nf}} - \varphi_m) \\ & + 2|E_s||E_m| \cos[\Delta\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_s) + \varphi_m - \varphi_s]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Como la muestra está vibrando en z a una frecuencia Ω con una amplitud δz , y considerando que las frecuencias de barrido en (x, y) son mucho menores que Ω , la posición de la muestra viene dada por

$$\mathbf{r}_m(x, y, z) \simeq \mathbf{r}_{m0}(x, y) + \delta z \cos(2\pi\Omega t + \varphi) \hat{z}, \quad (2.6)$$

donde φ es una fase arbitraria. Definiendo $h(x, y) = |\mathbf{r}_{m0} - \mathbf{r}_s|$ entonces

$$\Delta \mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_{m0} - \mathbf{r}_s) = \Delta \mathbf{k} \cdot (-h\hat{z}) = -\Delta k_z h. \quad (2.7)$$

Definiendo además las fases

$$\phi = -\Delta k_z h + \varphi_m - \varphi_s, \quad (2.8)$$

$$\Delta \varphi = \varphi_{nf} - \varphi_m, \quad (2.9)$$

entonces la expresión (2.5) queda

$$\begin{aligned} V_p \propto & |E_{nf}(h - \delta z \cos(2\pi\Omega t + \varphi))|^2 + |E_s|^2 + |E_m|^2 \\ & + 2 |E_{nf}(h - \delta z \cos(2\pi\Omega t + \varphi))| |E_s| \cos[\phi + \Delta \varphi + \Delta k_z \delta z \cos(2\pi\Omega t + \varphi)] \\ & + 2 |E_{nf}(h - \delta z \cos(2\pi\Omega t + \varphi))| |E_m| \cos(\Delta \varphi) \\ & + 2 |E_s| |E_m| \cos[\phi + \Delta k_z \delta z \cos(2\pi\Omega t + \varphi)]. \end{aligned} \quad (2.10)$$

Como la amplitud de modulación $\delta z \ll h$, entonces podemos realizar un desarrollo del coseno en serie de Taylor alrededor de las fases definidas en (2.8) y (2.9). Por ejemplo, el desarrollo del coseno del último término de la expresión (2.10) es

$$\begin{aligned} & \cos[\phi + \Delta k_z \delta z \cos(2\pi\Omega t + \varphi)] \\ & = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m)!} \cos \phi (\Delta k_z \delta z)^{2m} \cos^{2m}(2\pi\Omega t + \varphi) \\ & \quad + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{(2m-1)!} \sin \phi (\Delta k_z \delta z)^{2m-1} \cos^{2m-1}(2\pi\Omega t + \varphi). \end{aligned} \quad (2.11)$$

Además, podemos desarrollar en serie el campo E_{nf} alrededor de h , obteniendo

$$E_{nf}(h - \delta z \cos(2\pi\Omega t + \varphi)) = \sum_{n=0}^{\infty} E_{nf}^{(n)}(h) \frac{(-1)^n}{n!} \delta z^n \cos^n(2\pi\Omega t + \varphi), \quad (2.12)$$

donde $E_{nf}^{(n)}$ es la derivada n-ésima de E_{nf} respecto de z . Las potencias de los cosenos de las expresiones anteriores pueden descomponerse en armónicos superiores del argumento usando las relaciones

$$\cos^{2m-1} \alpha = \frac{1}{2^{2m-2}} \sum_{j=0}^{m-1} \binom{2m-1}{m-1-j} \cos[(2j+1)\alpha], \quad (2.13)$$

$$\cos^{2m} \alpha = \frac{1}{2^{2m}} \binom{2m}{m} + \frac{1}{2^{2m-1}} \sum_{j=1}^m \binom{2m}{m-j} \cos[2j\alpha]. \quad (2.14)$$

Reemplazando estas relaciones en los desarrollos (2.11) y (2.12), y éstos a su vez en la expresión (2.10), nos queda una expresión extensa y general de la señal óptica proveniente de la dispersión de luz en la unión sonda-muestra, descompuesta en todas sus componentes armónicas de la frecuencia de modulación Ω . Si nos quedamos solamente con los términos de menor orden en δz , podemos obtener expresiones aproximadas de esta señal para cada armónico. Empecemos por el término continuo, sin modulación, que representa el fondo de dispersión. Se obtiene

$$V_0 \propto E_{\text{nf}}^2(h) + 2E_{\text{nf}}(h)[|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi] + |E_s|^2 + |E_m|^2 + 2|E_s||E_m| \cos \phi + o(\delta z^2). \quad (2.15)$$

El primer término de la derecha corresponde a la señal de campo cercano, el siguiente término es una amplificación de la misma señal pues está multiplicada por todo el fondo de dispersión, y el resto corresponde a la señal de fondo que proviene de todos los demás centros de dispersión de la sonda y de la muestra. Las tensiones de salida del lock-in en los primeros tres armónicos de la frecuencia de modulación son

$$V_\Omega \propto -[E_{\text{nf}}(h)E'_{\text{nf}}(h) + 2E_{\text{nf}}(h)|E_s| \sin(\phi + \Delta\varphi)\Delta k_z + 2E'_{\text{nf}}(h)(|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi) + 2|E_s||E_m| \sin \phi \Delta k_z] \delta z + o(\delta z^3), \quad (2.16)$$

$$V_{2\Omega} \propto [\frac{1}{4}E_{\text{nf}}(h)E''_{\text{nf}}(h) + \frac{1}{2}E_{\text{nf}}'^2(h) - \frac{1}{2}E_{\text{nf}}(h)|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi)\Delta k_z^2 + E'_{\text{nf}}(h)|E_s| \sin(\phi + \Delta\varphi)\Delta k_z + \frac{1}{2}E''_{\text{nf}}(h)(|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi) - \frac{1}{2}|E_s||E_m| \cos \phi \Delta k_z^2] \delta z^2 + o(\delta z^4), \quad (2.17)$$

$$V_{3\Omega} \propto [-\frac{1}{24}E_{\text{nf}}(h)E'''_{\text{nf}}(h) - \frac{1}{8}E'_{\text{nf}}(h)E''_{\text{nf}}(h) + \frac{1}{12}E_{\text{nf}}(h)|E_s| \sin(\phi + \Delta\varphi)\Delta k_z^3 + \frac{1}{4}E'_{\text{nf}}(h)|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi)\Delta k_z^2 - \frac{1}{4}E''_{\text{nf}}(h)|E_s| \sin(\phi + \Delta\varphi)\Delta k_z - \frac{1}{12}E'''_{\text{nf}}(h)(|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi) + \frac{1}{12}|E_s||E_m| \sin \phi \Delta k_z^3] \delta z^3 + o(\delta z^5), \quad (2.18)$$

donde utilizamos la notación usual de primar las derivadas sucesivas del campo.

Se podría calcular la señal para un armónico n arbitrario, pero ésta se debilita

a medida que aumenta n , y en la práctica, como luego veremos, alcanzarán solamente los primeros tres armónicos. La estructura de estas señales es similar: tenemos términos con productos de derivadas del campo cercano, varios términos cruzados del campo cercano con el fondo de dispersión, y la señal interferométrica de fondo correspondiente a cada armónico.

Los términos cruzados le ganan en general a los términos que contienen solo la dispersión del campo cercano y sus derivadas, salvo que los factores de intensificación sean enormes. Podemos estimar groseramente la relación entre el campo E_{nf} y los campos provenientes de los centros de dispersión en la sonda (E_s) y en la muestra (E_m). El campo E_{nf} proviene de una zona confinada e intensificada en la unión sonda-muestra, cuya área es del orden de a^2 , siendo a la longitud característica de la sonda y del confinamiento. Por el contrario, el resto de los centros de dispersión de la sonda y de la muestra ocupan un área del orden de ω_0^2 , siendo ω_0 la semicintura del haz enfocado sobre la unión, que es de aproximadamente unos $2,5 \mu\text{m}$. Esto significa que, si no hubiese intensificación, el cociente entre las intensidades dispersadas por cada área es del orden de a^2/ω_0^2 . Por lo tanto, el cociente entre los campos dispersados escala como a/ω_0 . Como hay además una dispersión adicional debido a la rugosidad de la muestra, pequeñas imperfecciones, más la dispersión sobre las partes microscópicas de la sonda que culmina en la nanoestructura, definimos un parámetro η que contiene estas contribuciones al campo dispersado por la sonda y la muestra, y que llamaremos simplemente *parámetro de rugosidad* ($\eta \geq 1$). Realizamos una estimación empírica de este parámetro, para poder incluirlo en los cálculos. Para ello, se realizó una estadística sobre la señal óptica detectada en las curvas de aproximación para cada tipo de muestra. Supusimos que el valor mínimo $\eta = 1$ corresponde (o se acerca) al caso individual con menor señal del fondo de dispersión, con la sonda totalmente retraída, lejos de la muestra. A partir de allí, se promedió la señal de fondo de todas las curvas de aproximación sensadas para una dada muestra. Por citar algunos ejemplos, el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, *Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) es la muestra que estudiamos con menor dispersión de fondo, obteniendo un $\eta = 16$. En el otro extremo, una película de oro depositada sobre vidrio por *sputtering* es una muestra rugosa con un parámetro $\eta = 183$. Esta diferencia se debe principalmente a la rugosidad granular del oro en contraste con la planicidad atómica del grafito. Esto nos permite estimar entonces, para cada tipo de muestra estudiada, la relación entre la señal proveniente de la unión sonda-muestra y la señal de fondo proveniente de los centros de dispersión distribuidos sobre la superficie irradiada de la sonda y la muestra.

Siendo f el factor de intensificación del campo cercano, y tomando en cuenta la expresión (2.16), el cociente entre el término sólo de campo cercano y el término

cruzado que contiene la derivada primera en la señal óptica detectada en la frecuencia Ω es

$$\left| \frac{E_{\text{nf}} E'_{\text{nf}} \delta z}{2E'_{\text{nf}} (|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi) \delta z} \right| \sim \left| \frac{E_{\text{nf}}}{|E_s| + |E_m|} \right| \sim \frac{fa}{\eta\omega_0}. \quad (2.19)$$

Para que ambos términos sean del mismo orden, o sea que la expresión 2.19 se acerque a 1, se necesitan factores de intensificación del orden de $\eta\omega_0/a$. Si tomamos por ejemplo un valor razonable de a de 50 nm y una muestra poco rugosa con $\eta = 40$, haría falta una intensificación mínima de 2000 para comenzar a considerar el término que contiene sólo al campo cercano y sus derivadas. Lo mismo sucede con las señales detectadas en armónicos superiores de Ω . Es por este motivo que *los términos importantes son los productos cruzados entre el campo cercano y el fondo de dispersión*, que proveen una amplificación genuina de la información proveniente del punto de la muestra que está siendo sensado por el FESOM.

Como lo que se colecta es la retrodispersión de la unión sonda-muestra, el cambio de vector de onda de la ecuación (2.7) viene dado por $\Delta\mathbf{k} = 2\mathbf{k}_s$, cuya componente en z es

$$\Delta k_z = 2k_{s,z} = 2k_s \sin \gamma = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \gamma, \quad (2.20)$$

siendo γ el ángulo de incidencia y colección. El período espacial Γ_z en z de la señal interferométrica surge de los $\sin \phi$ y $\cos \phi$ de la componente interferométrica del fondo de dispersión de las expresiones (2.16), (2.17) y (2.18), es decir, del período de la fase ϕ dada por la definición (2.8). Entonces es $\Delta k_z \Gamma_z = 2\pi$ y, junto con la expresión (2.20), se obtiene que

$$\Gamma_z = \frac{\lambda}{4 \sin \gamma}. \quad (2.21)$$

Se agregó un factor 1/2 adicional a la frecuencia espacial pues el lock-in tiene valores positivos de tensión de salida, devolviendo el módulo del coseno. Por otra parte, un razonamiento similar nos permite obtener el período espacial Γ_{xy} de la señal interferométrica en el plano de la muestra. La variación de número de onda en el plano es

$$\Delta k_{xy} = 2k_{s,xy} = 2k_s \cos \gamma = \frac{4\pi}{\lambda} \cos \gamma, \quad (2.22)$$

y planteando nuevamente la condición $\Delta k_{xy} \Gamma_{xy} = 2\pi$, suponiendo que la interferencia está montada sobre una señal de campo cercano, se obtiene

$$\Gamma_{xy} = \frac{\lambda}{2 \cos \gamma}. \quad (2.23)$$

Si reemplazamos las expresiones anteriores con los parámetros del FESOM des-

criptos en la sección 2.1, se obtienen para el láser de 532 nm un $\Delta k_z \simeq 6 \mu\text{m}^{-1}$ y períodos espaciales $\Gamma_z \simeq 0,5 \mu\text{m}$ y $\Gamma_{xy} \simeq 0,3 \mu\text{m}$ de la señal interferométrica, mientras que para el láser de 632,8 nm se obtiene un $\Delta k_z \simeq 5 \mu\text{m}^{-1}$ y períodos espaciales $\Gamma_z \simeq 0,6 \mu\text{m}$ y $\Gamma_{xy} \simeq 0,3 \mu\text{m}$.

Comparando las amplitudes de la señal interferométrica en un armónico con la correspondiente en el siguiente armónico, se observa que

$$\left| \frac{V_{2\Omega,\text{fondo}}}{V_{\Omega,\text{fondo}}} \right| = \frac{\Delta k_z \delta z}{4 |\tan \phi|}, \quad \left| \frac{V_{3\Omega,\text{fondo}}}{V_{2\Omega,\text{fondo}}} \right| = \frac{|\tan \phi| \Delta k_z \delta z}{6}. \quad (2.24)$$

Como $\Delta k_z \delta z \ll 1$, la señal interferométrica cae rápidamente en amplitud a medida que pasamos a armónicos superiores de la frecuencia de modulación. Como veremos en la siguiente sección, la señal proveniente del campo cercano se mantiene en valores razonables en la demodulación, cobrando protagonismo por sobre el fondo de dispersión a partir de cierto armónico. A esto nos referíamos cuando indicábamos en la sección anterior las ventajas de la demodulación en armónicos superiores.

2.3. Modelo dipolar cuasi-electrostático

Llegado a este punto, nos interesa conocer cómo es el campo cercano (y sus derivadas) en la unión sonda-muestra, para poder estimar las señales ópticas detectadas en cada armónico, descritas en las expresiones (2.16), (2.17) y (2.18). Existen algunos trabajos sobre este tema, desde modelos sencillos de un único dipolo frente a una superficie, hasta cálculos numéricos complejos usando GMM o DDA (ver capítulo 1). Los modelos sencillos son muy útiles porque predicen intensificaciones y secciones eficaces de dispersión para distancias de trabajo grandes, del orden de la longitud característica de la nanoestructura y mayores, muy similares a las que se obtienen con las simulaciones más completas y detalladas. Pero fallan cuando las distancias son muy pequeñas, en la región cercana al contacto entre la sonda y la muestra. En estas situaciones, los modelos numéricos complejos predicen intensificaciones y secciones eficaces mucho mayores que en el caso de un dipolo centrado en la nanoestructura [Keilmann 2004, Ruppín 1983, Porto 2003]. Más aún, las intensificaciones crecen considerablemente si se estudian numéricamente puntas macroscópicas cónicas terminadas en un ápice de radio de curvatura similar a las esferas metálicas anteriores, debido a que pueden alcanzar concentraciones mayores de carga [Martin 2001, Krug 2002, Novotny 2006, Esteban 2007].

Comenzaremos esta sección analizando un modelo dipolar sencillo, que pueda predecir las propiedades ópticas de campo lejano y campo cercano. Tendremos siem-

pre en cuenta entonces que las intensificaciones y los corrimientos en longitud de onda que se obtengan en los experimentos serán mayores que los que nos devuelva este modelo, en particular cuando la sonda está a distancias de la muestra mucho menores que su longitud característica, que corresponden a distancias de trabajo usuales en los experimentos presentados en esta tesis.

Con este propósito, en esta sección presentaremos un modelo que describe cómo es la sección eficaz de dispersión de una sonda plasmónica enfrentada a una superficie, dependiendo de la distancia entre ellas, la longitud de onda utilizada, la polarización del haz incidente, y el material con que están hechas la muestra y la sonda. A partir de allí, calcularemos las intensificaciones de campo cercano que se obtienen, predeciremos las curvas de aproximación en los distintos armónicos en función de la longitud de onda para poder sintonizar con el color adecuado, y las intensificaciones mínimas necesarias para tener una señal óptica con información química que le gane al fondo de dispersión. Nos basamos en un modelo dipolar de la interacción entre una sonda y una muestra desarrollado por Andrea Bragas en su tesis de doctorado [Bragas 1999] y por el grupo de Fritz Keilmann [Knoll 2000, Keilmann 2004], que ya introdujimos en la sección 1.3.1 del capítulo anterior.

La parte más cercana de la sonda a la superficie de la muestra, que es la responsable de la interacción óptica, se puede aproximar por una esfera polarizable de radio a , mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente. A partir de la ecuación (1.16), siendo ε_s la constante dieléctrica compleja del material de la sonda, su polarizabilidad α está dada por

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2}. \quad (2.25)$$

El momento dipolar generado por el campo incidente \mathbf{E}_0 sobre el dipolo situado en el centro de la esfera sonda es

$$\mathbf{p} = \varepsilon_0 \alpha \mathbf{E}_0. \quad (2.26)$$

La intensidad y dirección de la respuesta dipolar del sistema sonda-muestra (esfera-plano) dependerá de la polarización del campo incidente. La polarización p (o pol- p) es la polarización perpendicular al plano de la muestra, y la polarización s (o pol- s) es la polarización contenida en el plano de la muestra. Suponemos que la muestra, de constante dieléctrica compleja ε , sólo se polariza indirectamente por el dipolo sonda, y no directamente por el campo incidente, que debiera ser muy inferior al campo cercano intensificado. En el límite electrostático, o sea cuando $a \ll \lambda$, una muestra plana puede ser reemplazada por un dipolo imagen, a la misma distancia del lado interno de la muestra (ver figura 2.3) [Bohren 1998], de momento dipolar

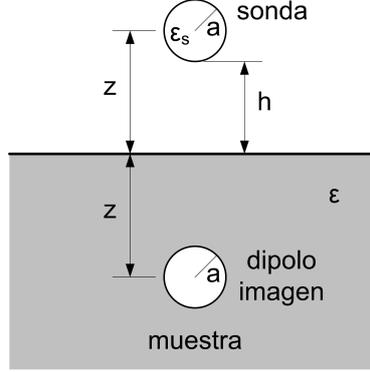


Figura 2.3: Modelo de dos esferas polarizables del sistema sonda-muestra. La esfera superior de constante dieléctrica ϵ_s tiene un radio igual al radio de curvatura de la sonda, y la esfera inferior tiene el mismo diámetro y su momento dipolar depende de la constante dieléctrica ϵ de la muestra.

$\mathbf{p}' = \beta \mathbf{p}$ en el caso de pol- p , o $\mathbf{p}' = -\beta \mathbf{p}$ si es pol- s , donde

$$\beta = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 1}. \quad (2.27)$$

El momento dipolar del dipolo sonda tiene una componente adicional debida al campo generado por el dipolo imagen situado a una distancia $2z$ debajo de él, con $z = a + h$, siendo h la distancia sonda-muestra. Utilizando la expresión (1.8) del campo eléctrico generado por un dipolo oscilante, tendremos un momento dipolar $\mathbf{p}^{(p)}$ si el campo incidente tiene pol- p , o un momento dipolar $\mathbf{p}^{(s)}$ si es pol- s , dados por

$$\mathbf{p}^{(p)} = \epsilon_0 \alpha \left(\mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{p}'}{2\pi \epsilon_0 (2z)^3} \right), \quad \mathbf{p}^{(s)} = \epsilon_0 \alpha \left(\mathbf{E}_0 - \frac{\mathbf{p}'}{4\pi \epsilon_0 (2z)^3} \right). \quad (2.28)$$

Resolviendo la ecuación autoconsistente se obtiene un momento dipolar de la sonda

$$\mathbf{p}^{(p)} = \frac{\epsilon_0 \alpha}{1 - \frac{\alpha \beta}{16\pi z^3}} \mathbf{E}_0, \quad \mathbf{p}^{(s)} = \frac{\epsilon_0 \alpha}{1 - \frac{\alpha \beta}{32\pi z^3}} \mathbf{E}_0, \quad (2.29)$$

que expresa la influencia de la muestra sobre ella. Sumando la contribución \mathbf{p}' del dipolo imagen, se obtiene una polarizabilidad efectiva del sistema dipolar sonda-muestra dada por

$$\alpha_{\text{eff}}^{(p)} = \frac{\alpha(1 + \beta)}{1 - \frac{\alpha \beta}{16\pi z^3}}, \quad \alpha_{\text{eff}}^{(s)} = \frac{\alpha(1 - \beta)}{1 - \frac{\alpha \beta}{32\pi z^3}}, \quad (2.30)$$

que reemplazan a la polarizabilidad α en la ecuación (2.26). El factor de intensifica-

ción f del momento dipolar se define por

$$f^{(p)} = \frac{|\alpha_{\text{eff}}^{(p)}|}{|\alpha|} = \frac{|1 + \beta|}{\left|1 - \frac{\alpha\beta}{16\pi z^3}\right|}, \quad f^{(s)} = \frac{|\alpha_{\text{eff}}^{(s)}|}{|\alpha|} = \frac{|1 - \beta|}{\left|1 - \frac{\alpha\beta}{32\pi z^3}\right|}. \quad (2.31)$$

De acuerdo con la ref. [Bohren 1998], el campo radiado E_{nf} por el sistema dipolar sonda-muestra que llega al detector es proporcional al campo cercano y es

$$E_{\text{nf}} \propto k^2 \alpha_{\text{eff}} E_0, \quad (2.32)$$

y la sección eficaz de dispersión, según la ecuación (1.17), es

$$C_{\text{sca}} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha_{\text{eff}}|^2. \quad (2.33)$$

Es importante resaltar que la polarizabilidad efectiva α_{eff} es la que nos provee el contraste necesario para sensar químicamente la muestra. Durante el barrido de la sonda sobre la muestra, todos los parámetros de la sonda se mantienen constantes, y las variaciones en la señal óptica detectada se deben exclusivamente a cambios en la constante dieléctrica de la muestra o en la distancia sonda-muestra.

Para realizar los cálculos de este capítulo usamos las tablas de las refs. [Palik 1985, Johnson 1972] para obtener la constante dieléctrica compleja de diversos materiales en función de la frecuencia. De aquí en más, en las cuentas y en las simulaciones supondremos una radiación incidente con polarización p , por excitar plasmones superficiales más intensos que otras orientaciones en nuestro modelo de una esfera metálica sobre un plano. En la figura 2.4 se observa en escala logarítmica la sección eficaz de dispersión de una esfera de oro de 10 nm de radio sobre una muestra de vidrio, en función de la distancia sonda-muestra y de la longitud de onda. También se muestra en particular cómo es la respuesta óptica a medida que la sonda se acerca a la muestra cuando se excita con luz de 532 nm y de 633 nm. Se observa un leve corrimiento al rojo del plasmón cuando la sonda se encuentra muy próxima a la muestra, alcanzando en esa instancia intensificaciones menores a un orden de magnitud. No perdamos de vista que elegimos una muestra de pobre respuesta plasmónica. La señal óptica es mayor si se utiliza el láser verde, pues su longitud de onda cae muy cerca del plasmón.

Comparando este resultado con simulaciones numéricas usando GMM o DDA realizadas por otros grupos y descritas en las secciones 1.3.2 y 1.3.3 [Porto 2003, Romero 2006, García de Abajo 2008, Encina 2010], las intensificaciones son bajas y muestran muy poco corrimiento al rojo. Claramente esta configuración no modela

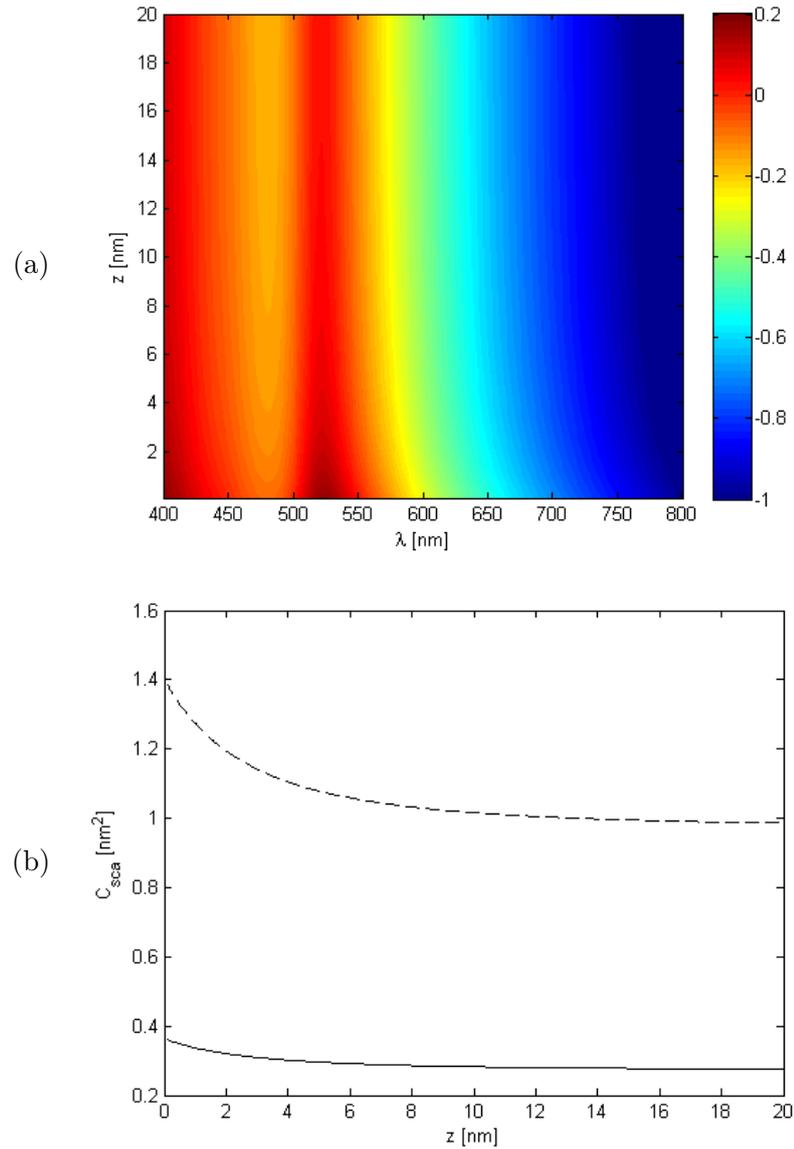


Figura 2.4: (a) Logaritmo de la sección eficaz de dispersión de una esfera de oro de 10 nm de radio sobre vidrio iluminados con pol- p , modelados mediante un dipolo centrado en la esfera sonda y su dipolo imagen, en función de la distancia entre ellas, y de la longitud de onda, y (b) los casos particulares cuando son irradiados con luz de longitudes de onda de 532 nm (línea a rayas) y de 633 nm (línea continua).

bien las propiedades ópticas para distancias sonda-muestra pequeñas, aunque si para distancias grandes. El problema radica en que este modelo no tiene en cuenta las interacciones electromagnéticas entre la superficie de la sonda y de la muestra cuando están extremadamente cerca, pues los dipolos sonda e imagen están situados en los centros de las esferas, a una distancia de un diámetro entre ellas. En este modelo tampoco se tienen en cuenta los términos multipolares [Ruppin 1983].

Si ahora suponemos el dipolo situado en el borde inferior de la esfera, en lugar de estar centrado, se obtiene la sección eficaz de dispersión de la figura 2.5. En este caso, se observa un fuerte corrimiento al rojo del plasmón, alcanzando intensificaciones de varios órdenes de magnitud. El corrimiento no se da cerca del contacto, sino a una cierta distancia sonda-muestra, pues la ubicación del dipolo resultante debe estar correlacionada con la distribución espacial de la densidad de carga, que no corresponde al centro de la esfera ni al borde, como los dos casos analizados, sino en alguna posición intermedia. Como la distribución de los portadores de carga depende de la distancia entre la esfera y su imagen, la posición del dipolo variará desde el centro (cuando la esfera está muy lejos de la muestra) hasta algún lugar cercano a la superficie (debido a las altas concentraciones superficiales de carga cuando están cerca del contacto). Por lo tanto, los resultados experimentales se asemejarán a una situación intermedia entre las mostradas en las figuras 2.4 y 2.5. Los experimentos mostrados en esta tesis y las simulaciones con GMM o DDA por otros autores indican que probablemente se esté más cerca del segundo caso. Sin embargo, continuaremos con el modelo dipolar centrado, para realizar estimaciones de mínima de las propiedades ópticas y mostrar que las intensificaciones que se alcanzan son suficientes para obtener contraste en las imágenes.

Si estudiamos la respuesta espectral cuando la esfera de oro está muy lejos de la muestra, deberá parecerse a la solución de la dispersión de Mie para una esfera aislada usando la descomposición en armónicos esféricos descrita en la ref. [Bohren 1998]. En la figura 2.6 puede verse que el comportamiento es muy similar. Tenemos así un modelo adecuado y sencillo para predecir cómo será la señal óptica en función de todos los parámetros usados en este trabajo.

En la figura 2.7 se muestran las secciones eficaces de dispersión para una esfera de 10 nm de radio sobre distintas muestras, de distinta constante dieléctrica, en función de la distancia sonda-muestra. Se consideró una sonda de oro y una de plata, ambas excitadas con luz de 532 nm. Se observa que con la sonda de oro se obtienen valores mayores de dispersión, pues el plasmón está muy cerca de la línea utilizada. Nuestra muestra testigo en este estudio, el vidrio (silica), demuestra ser la de peor rendimiento plasmónico. Se alcanzan mayores intensificaciones en el caso de muestras de silicio y grafito pirolítico altamente orientado (HOPG), que no son metálicas, y

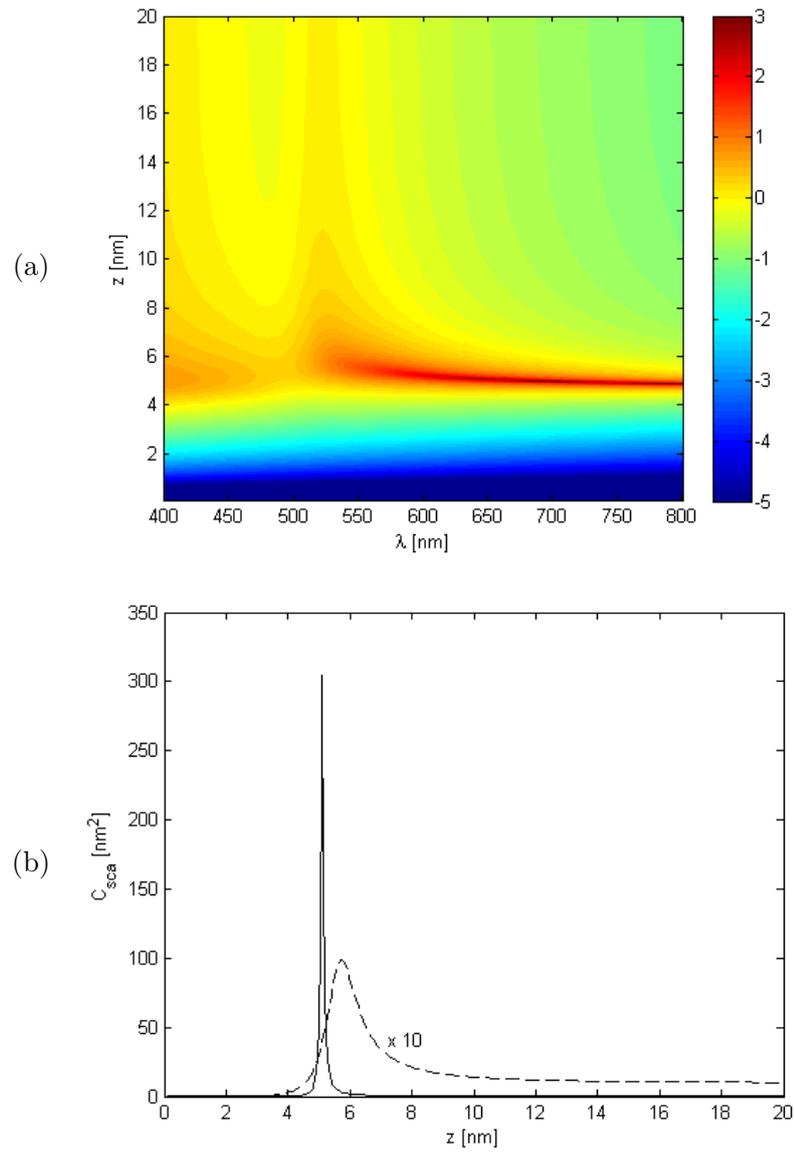


Figura 2.5: Sección eficaz de dispersión de una esfera de oro de 10 nm de radio sobre vidrio iluminados con pol- p , modelados con un dipolo situado en la superficie inferior de la esfera sonda, en función de la distancia sonda-muestra y de la longitud de onda. (a) En escala logarítmica, y (b) los casos particulares cuando son excitados con luz de 532 nm (línea a rayas) y de 633 nm (línea continua). La curva correspondiente a 532 nm está multiplicada por 10.

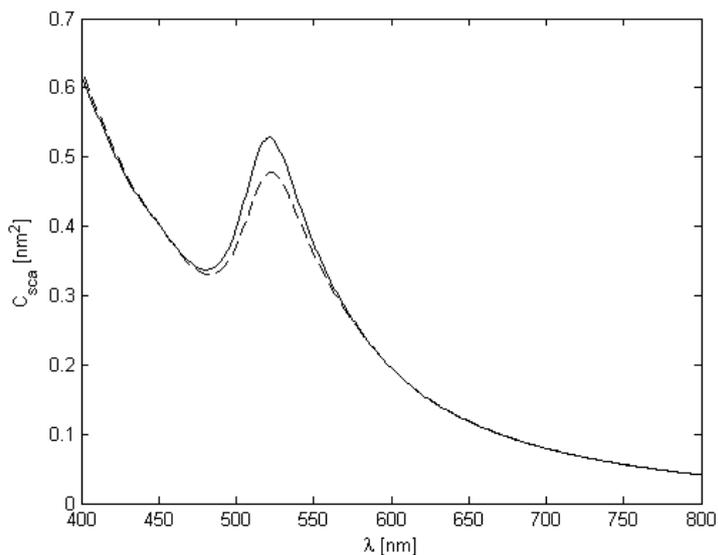


Figura 2.6: Respuesta espectral cuando la esfera se encuentra lejos de la muestra. En línea a rayas se muestra el cálculo para una esfera aislada usando teoría de Mie y en línea continua para el modelo de un dipolo centrado en la esfera.

valores aún más altos con una muestra de oro, que es un material plasmónico.

Según la ecuación (2.31), se pueden estimar los factores de intensificación de campo que se alcanzan para cada longitud de onda y para cada distancia entre la sonda y la muestra. En la figura 2.8 se observan factores de intensificación que se alcanzan con una sonda de oro sobre una muestra de vidrio, iluminados con luz de 532 nm y 633 nm. En ningún caso estos factores superan el valor 2, indicando muy pobre respuesta plasmónica. Recordemos que estos valores serán mayores con otro tipo de muestras y usando un modelo que describa mejor la respuesta óptica cuando la sonda está muy próxima a la muestra.

2.4. Factores de intensificación mínimos del campo cercano

Para estimar las curvas de aproximación en cada armónico de la frecuencia de modulación y saber si el campo cercano posee la intensificación suficiente para sobrepasar el fondo de dispersión, debemos calcular primero las derivadas del campo E_{nf} . De acuerdo a la ecuación (2.32), el campo dispersado por la zona intensificada en la unión sonda-muestra es proporcional a la polarizabilidad efectiva α_{eff} , y está

2.4. FACTORES DE INTENSIFICACIÓN MÍNIMOS DEL CAMPO CERCANO

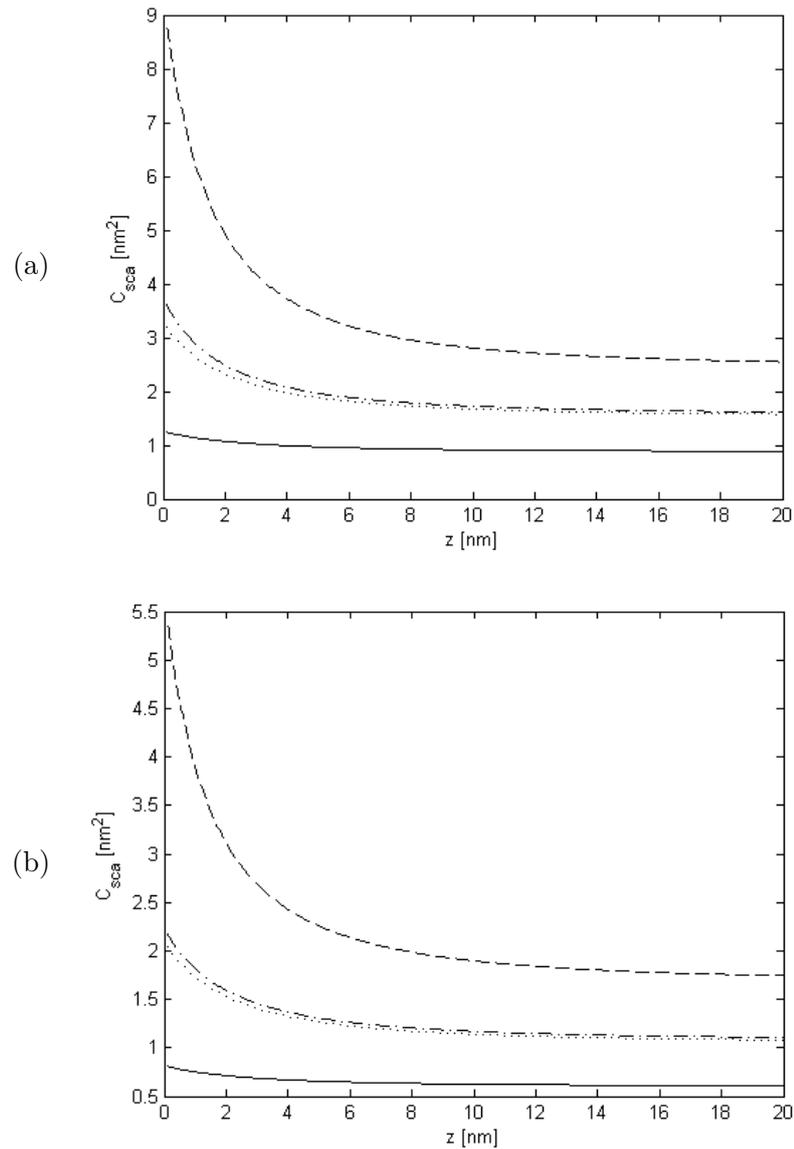


Figura 2.7: Secciones eficaces de dispersión en función de la distancia sonda-muestra para una esfera de 10 nm de radio, (a) de oro y (b) de plata, sobre distintas muestras de distinta constante dieléctrica, para el caso de radiación incidente de 532 nm. Las muestras consideradas son de silica (línea continua), de oro (línea a rayas), de HOPG (línea punteada) y de silicio (línea de rayas y puntos).

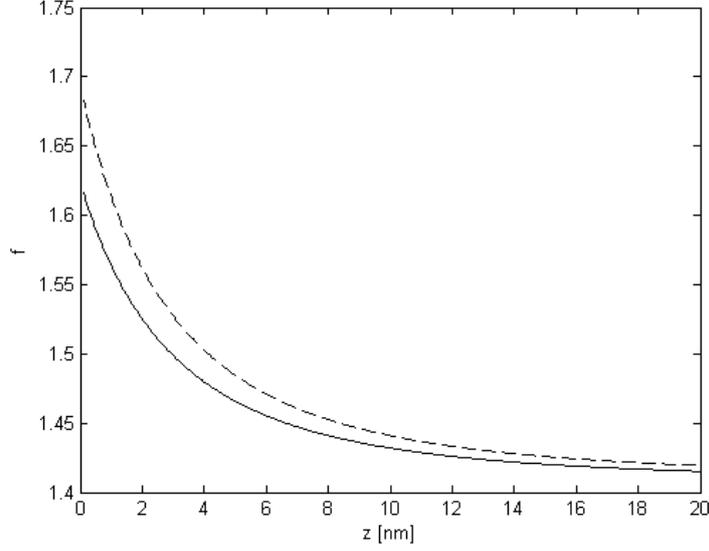


Figura 2.8: Factor de intensificación de campo para una esfera de oro de 10 nm de radio, situada sobre una muestra de vidrio, en función de la distancia sonda-muestra. En línea a rayas se muestra el caso en que se irradia con longitud de onda de 532 nm y en línea continua cuando es de 633 nm.

dado por

$$E_{\text{nf}} = \frac{ck^2\alpha(1 + \beta)}{1 - \frac{\alpha\beta}{16\pi z^3}}, \quad (2.34)$$

donde c es una constante de proporcionalidad. La derivada respecto de z de este campo es

$$E'_{\text{nf}} = \frac{3E_{\text{nf}}}{z(1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta})}. \quad (2.35)$$

Si continuamos derivando se obtiene

$$E''_{\text{nf}} = \frac{2E'_{\text{nf}}(1 + \frac{32\pi z^3}{\alpha\beta})}{z(1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta})} = \frac{6E_{\text{nf}}(1 + \frac{32\pi z^3}{\alpha\beta})}{z^2(1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta})^2}. \quad (2.36)$$

Estas relaciones nos permiten pesar los términos cruzados del campo cercano con el fondo de dispersión en las expresiones (2.16) y (2.17) de la señal óptica detectada en Ω y 2Ω , respectivamente. En el primer caso, si consideramos distancias sonda-muestra pequeñas, el cociente entre el término que contiene el campo sin derivar y el término que contiene la derivada primera es

$$\left| \frac{2E_{\text{nf}} |E_s| \sin(\phi + \Delta\varphi) \Delta k_z \delta z}{2E'_{\text{nf}} (|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi) \delta z} \right| \sim \left| \frac{E_{\text{nf}} \Delta k_z}{2E'_{\text{nf}}} \right| = \frac{z \Delta k_z}{6} \left(1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta}\right) \ll 1, \quad (2.37)$$

2.4. FACTORES DE INTENSIFICACIÓN MÍNIMOS DEL CAMPO CERCANO

pues demostramos en la sección anterior que Δk_z va como la longitud de onda y por lo tanto $z\Delta k_z \ll 1$, y además α va como a^3 . Esto significa que, en la señal detectada en Ω , el término de mayor peso que compite frente a la dispersión de fondo es el que contiene a la derivada primera del campo cercano multiplicada (amplificada) por el mismo fondo. En el siguiente caso, en la señal detectada en 2Ω , el cociente entre el término que contiene la derivada primera del campo y el término que contiene la derivada segunda es

$$\left| \frac{2E'_{\text{nf}} |E_s| \sin(\phi + \Delta\varphi) \Delta k_z \delta z^2}{E''_{\text{nf}} (|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi) \delta z^2} \right| \sim \left| \frac{E'_{\text{nf}} \Delta k_z}{E''_{\text{nf}}} \right| = \frac{z\Delta k_z}{2} \frac{1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta}}{1 + \frac{32\pi z^3}{\alpha\beta}} \ll 1. \quad (2.38)$$

Nuevamente, esto significa que, en la señal detectada en 2Ω , el término cruzado de mayor peso en la competencia contra el fondo de dispersión es el que contiene a la derivada segunda del campo cercano. Siguiendo así sucesivamente, *en la señal óptica detectada en el armónico n , la información química local está dada principalmente por la derivada n -ésima respecto de z del campo intensificado y confinado en la zona entre la sonda y la muestra.*

En la figura 2.9 se muestra una comparación del campo cercano dispersado y sus dos primeras derivadas en función de la distancia sonda-muestra, para el caso en estudio de la esfera de oro de 10 nm de radio sobre vidrio, irradiados con luz de longitud de onda de 532 nm. Los valores están normalizados con el campo dispersado cuando la sonda se encuentra lejos de la muestra. Se observa que en el régimen de distancias grandes, como hay muy poca variación del campo cercano, las derivadas son varios órdenes menos intensas. Pero en el régimen de distancias pequeñas (menores que el radio) las derivadas del campo crecen rápidamente varios órdenes de magnitud, permitiendo que se cumplan las comparaciones realizadas en las expresiones (2.37) y (2.38).

A esta altura, con la información obtenida, podemos estimar las curvas de aproximación para cada longitud de onda. En la figura 2.10 se muestran curvas de aproximación en Ω calculadas a partir de la expresión (2.16), en los casos particulares de luz de 532 nm y de 633 nm. Consideramos el caso más favorable de una muestra sin rugosidad, es decir, con $\eta = 1$. Se observa el característico patrón interferométrico en forma de modulo de coseno debido al fondo de dispersión, con períodos espaciales dependientes del ángulo de incidencia y de la longitud de onda, tal como está expresado en la ecuación (2.21). Se puede observar también un leve incremento en la señal en la zona próxima al contacto, debido a la dispersión del campo cercano en la unión sonda-muestra. En la figura 2.11 se muestran en escala logarítmica las curvas correspondientes a los términos que componen la curva de aproximación, según la expresión (2.16), para el caso de incidencia con luz de 532 nm. En línea continua se

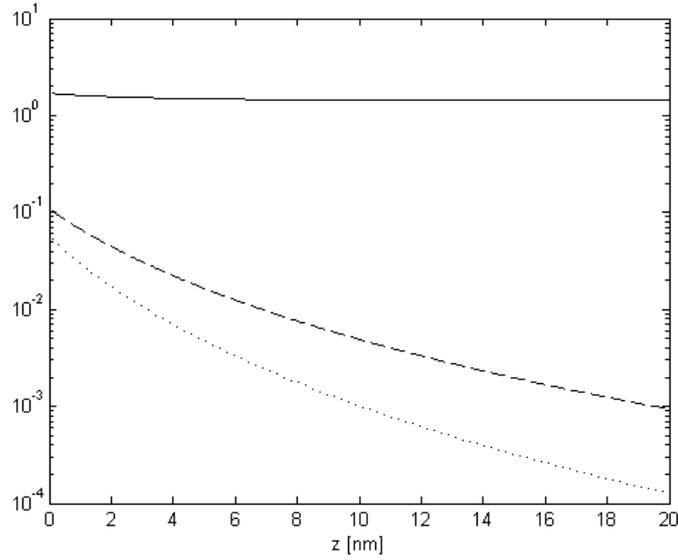


Figura 2.9: Campo cercano dispersado (línea continua), su derivada (línea a rayas) y su derivada segunda (línea punteada) para una esfera de oro de 10 nm situada sobre una muestra de vidrio, en función de la distancia sonda-muestra, iluminados con luz de 532 nm. Los valores están normalizados al valor del campo cercano dispersado cuando la sonda está lejos de la muestra.

muestra el fondo de dispersión, en línea a rayas la curva correspondiente al término cruzado de la derivada del campo cercano multiplicada por el fondo, en línea punteada la correspondiente al término cruzado con el campo cercano sin derivar, y en línea a rayas y puntos la curva correspondiente al término proveniente sólo del campo cercano. Corroborando el análisis hecho en la expresión (2.37), el término que logra asomarse apenas por sobre el fondo de dispersión cuando la sonda y la muestra están muy cerca es el que contiene a la derivada primera del campo. Por otro lado, como se anticipó en la comparación de la expresión (2.19), el término más pequeño es el que contiene sólo al campo cercano. Hay que tener en cuenta que la fase del patrón interferométrico fue elegida arbitrariamente, por lo tanto lo más probable es que se llegue al contacto entre sonda y muestra fuera del mínimo de este fondo.

El factor de intensificación mínimo f_1 tal que la señal proveniente del campo cercano logre equiparar la señal del fondo de dispersión para una dada distancia sonda-muestra y una dada longitud de onda se obtiene de realizar el cociente entre el término cruzado de mayor peso y el término del fondo de dispersión en la expresión (2.16) que corresponde a la señal óptica detectada a la frecuencia de modulación

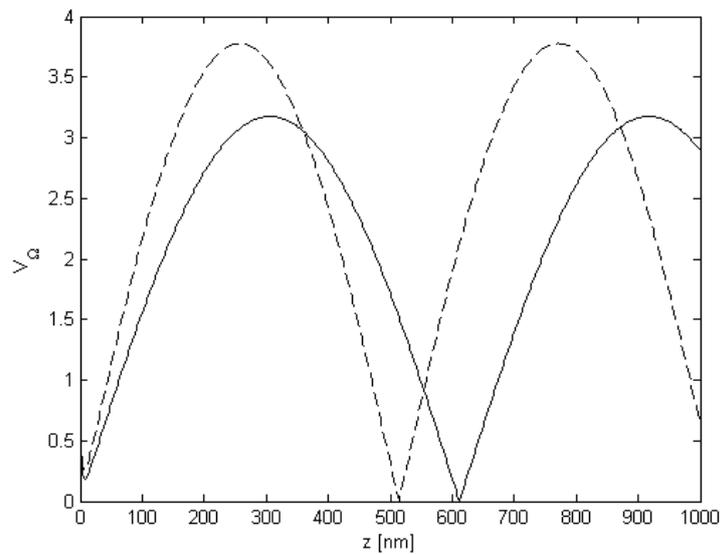


Figura 2.10: Curva de aproximación de una esfera de oro de 10 nm acercándose a una muestra de vidrio, detectando en la frecuencia Ω . En línea a rayas se muestra el caso de iluminación con luz de 532 nm, y en línea continua con luz de 633 nm.

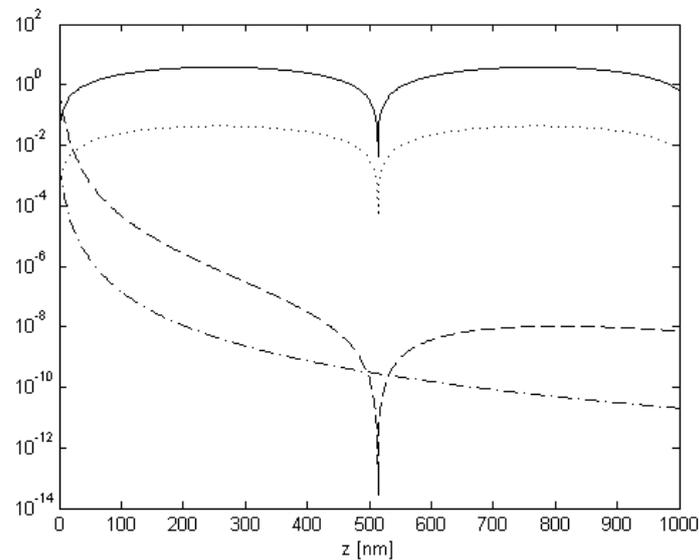


Figura 2.11: Términos que componen la curva de aproximación de una esfera de oro de 10 nm sobre una muestra de vidrio, detectando en Ω , en escala logarítmica. Se muestra el término correspondiente a la dispersión de fondo (línea continua), los términos que contienen los productos cruzados del fondo con la derivada primera del campo cercano (línea a rayas) y con el campo sin derivar (línea punteada), y el término que contiene sólo al campo cercano multiplicado por su derivada (línea a rayas y puntos).

Ω . Este cociente es

$$\begin{aligned} \left| \frac{2E'_{\text{nf}}(|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi)\delta z}{2|E_s||E_m| \sin \phi \Delta k_z \delta z} \right| &\sim \left| \frac{2E'_{\text{nf}}}{|E_s| \Delta k_z} \right| \\ &\sim \left| \frac{6E_{\text{nf}}}{|E_s| z \Delta k_z (1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta})} \right| \\ &\sim \frac{12f_1 a}{\eta\omega_0 z \Delta k_z \left| 1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta} \right|}, \end{aligned} \quad (2.39)$$

considerando que $|E_s|$ y $|E_m|$ son del mismo orden. Si pedimos que esos dos términos sean similares, es decir, pedimos que el cociente sea igual a 1, entonces el factor de intensificación mínimo es

$$f_1 = \frac{\eta\omega_0}{12a} z \Delta k_z \left| 1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta} \right|. \quad (2.40)$$

Este factor de intensificación mínimo puede visualizarse en la figura 2.12, para las dos líneas láser utilizadas. Suponemos un parámetro de rugosidad $\eta = 100$, que corresponde a la dispersión de una muestra plana y poco rugosa de vidrio, más un soporte metálico de la sonda. Estos valores de intensificación extremadamente altos son necesarios pues el fondo de dispersión es aún muy intenso en la frecuencia de modulación Ω . Sin embargo, a distancias muy próximas al contacto este factor baja a valores razonables. Una buena sonda que logre confinar e intensificar eficientemente el campo puede llegar a obtener contraste usando la detección en la frecuencia fundamental de la modulación. Pero la señal del fondo de dispersión es aún muy intensa.

Calculadas a partir de la expresión (2.17), se pueden ver en la figura 2.13 curvas de aproximación en 2Ω de una esfera de oro de 10 nm sobre una muestra de vidrio, para luz incidente de 532 nm y de 633 nm. En la misma figura, se observa un recuadro con el detalle de la zona próxima al contacto. Nuevamente consideramos una rugosidad ideal nula, con $\eta = 1$. La dispersión de fondo bajó varios órdenes en intensidad pero aún se observa el característico patrón interferométrico a distancias grandes. Sin embargo, la señal proveniente del campo cercano sobrepasa ampliamente el fondo a partir de unos pocos nanómetros antes del contacto. En este caso la excede en más de un orden de magnitud. La variación de esta señal es abrupta en los nanómetros finales, indicando que esta señal es una buena candidata para obtener alta resolución vertical al tomar imágenes en distancias de trabajo pequeñas. Si se estudian muestras con mejor respuesta plasmónica que el vidrio, esta sensibilidad es aún mayor.

Como en el caso anterior, el factor de intensificación mínimo f_2 tal que la señal

2.4. FACTORES DE INTENSIFICACIÓN MÍNIMOS DEL CAMPO CERCANO

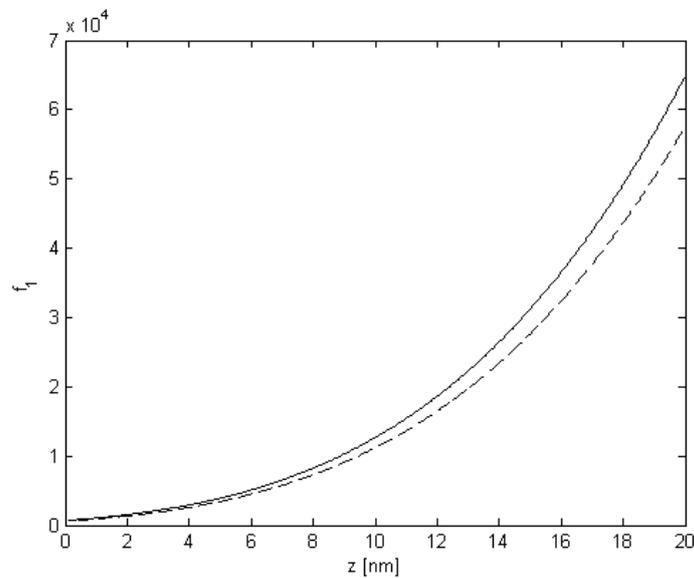


Figura 2.12: Factor de intensificación mínimo para equiparar el fondo de dispersión en la detección en la frecuencia Ω , en función de la distancia sonda-muestra. Se muestran los casos en que la radiación incidente tiene longitud de onda de 532 nm (línea a rayas) y de 633 nm (línea continua).

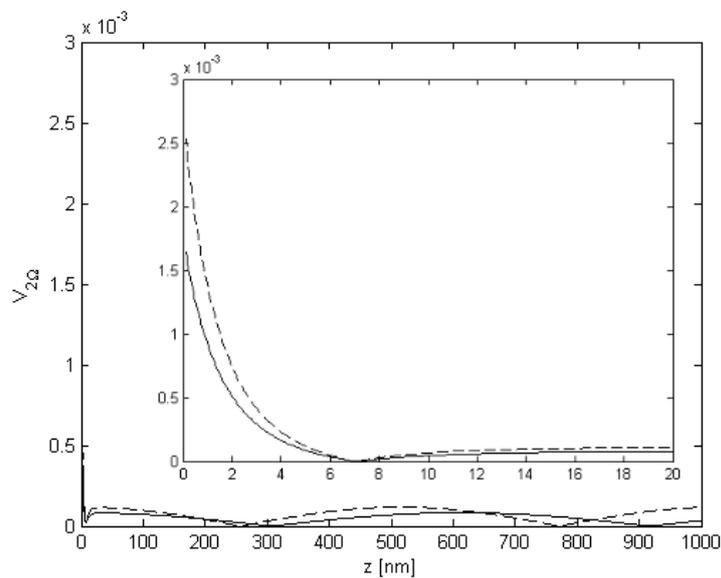


Figura 2.13: Curva de aproximación de una esfera de oro de 10 nm acercándose a una muestra de vidrio, detectando en la frecuencia 2Ω . En línea a rayas se muestra el caso de iluminación con luz de 532 nm, y en línea continua con luz de 633 nm. En el recuadro se muestra en detalle la curva en la zona próxima al contacto entre la sonda y la muestra.

2.4. FACTORES DE INTENSIFICACIÓN MÍNIMOS DEL CAMPO CERCANO

proveniente del campo cercano en la curva de aproximación en 2Ω logre equiparar la señal del fondo de dispersión para una dada distancia sonda-muestra y una dada longitud de onda surge del cociente entre el término cruzado de mayor peso (el que contiene a la derivada segunda) y el término del fondo de dispersión en la expresión (2.17), es decir

$$\begin{aligned}
 \left| \frac{E''_{\text{nf}}(|E_s| \cos(\phi + \Delta\varphi) + |E_m| \cos \Delta\varphi) \delta z^2}{|E_s| |E_m| \cos \phi \Delta k_z^2 \delta z^2} \right| &\sim \left| \frac{2E''_{\text{nf}}}{|E_s| \Delta k_z^2} \right| \\
 &\sim \left| \frac{12E_{\text{nf}}(1 + \frac{32\pi z^3}{\alpha\beta})}{|E_s| z^2 \Delta k_z^2 (1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta})^2} \right| \\
 &\sim \frac{24f_2 a}{\eta\omega_0 z^2 \Delta k_z^2} \left| \frac{1 + \frac{32\pi z^3}{\alpha\beta}}{1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta}} \right|. \quad (2.41)
 \end{aligned}$$

Si pedimos que los dos términos sean comparables (iguales), se obtiene una expresión para el factor de intensificación, dado por

$$f_2 = \frac{\eta\omega_0}{24a} z^2 \Delta k_z^2 \left| \frac{1 - \frac{16\pi z^3}{\alpha\beta}}{1 + \frac{32\pi z^3}{\alpha\beta}} \right|. \quad (2.42)$$

Este factor f_2 puede visualizarse en la figura 2.14, para los casos particulares de longitudes de onda de 532 nm y 633 nm, y una rugosidad razonable de muestra y sonda de $\eta = 100$. Si se compara con la figura 2.12, el factor de intensificación f_2 mínimo necesario para ganarle al fondo de dispersión en la detección en 2Ω es mucho menor que el que se necesita para la detección en Ω . En efecto, de las ecuaciones (2.40) y (2.42) se tiene que

$$\frac{f_2}{f_1} = \frac{z\Delta k_z}{2 \left| 1 + \frac{32\pi z^3}{\alpha\beta} \right|} \ll 1. \quad (2.43)$$

Las intensificaciones mínimas en este caso son relativamente bajas, para distancias pequeñas entre la sonda y la muestra, siendo promisoria la detección en el segundo armónico, ya que la dispersión de fondo bajó considerablemente. Podemos continuar este análisis con los siguientes armónicos de la señal óptica, y veremos que la relación entre la intensidad de dispersión del campo cercano y el fondo de dispersión mejora a medida que subimos la detección al armónico siguiente. El problema es que la señal óptica en su conjunto se va haciendo cada vez más débil, siendo indetectable más allá de cierto armónico. Existe un compromiso entre ambos aspectos, y se debe elegir el armónico de trabajo óptimo. Para este fin se utilizan las curvas de aproximación, que nos permiten encarar la adquisición de imágenes conociendo completamente la respuesta óptica de la sonda.

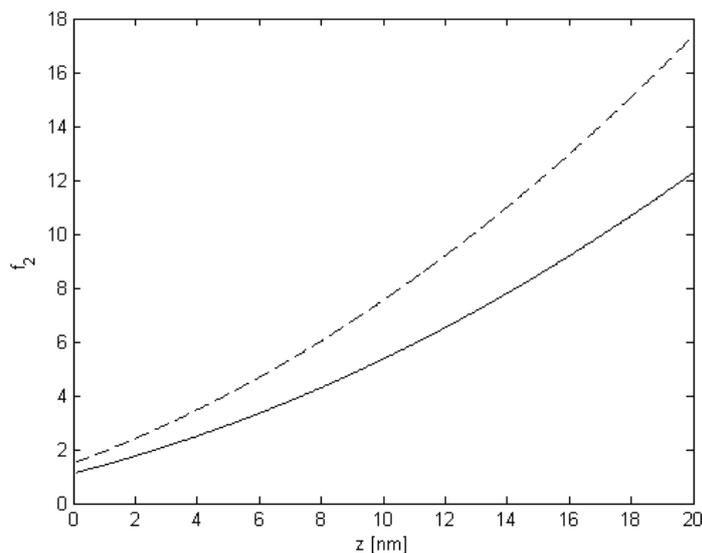


Figura 2.14: Factor de intensificación mínimo para equiparar el fondo de dispersión en la detección en la frecuencia 2Ω , en función de la distancia sonda-muestra. Se muestran los casos en que la radiación incidente tiene longitud de onda de 532 nm (línea a rayas) y de 633 nm (línea continua).

Cabe aclarar que estos factores de intensificación mínimos necesarios para tener señal del campo cercano por sobre el fondo de dispersión en cada armónico de detección, fueron calculados para una sonda completamente esférica. Una sonda con tanta simetría es la peor candidata para alcanzar altas intensidades de campo, pero aún así, se ve de lo presentado que los factores de intensificación que permiten resolución óptica son accesibles si se trabaja en los armónicos superiores. Cualquier otra sonda con forma no esférica, que contenga alguna punta o protuberancia, confinará aún más el campo eléctrico, y logrará mayores intensificaciones. Esto fue demostrado en varios trabajos que modelan sondas con distintas geometrías [Kelly 2003, Encina 2009, Perassi 2010]. Actualmente se fabrican comercialmente NPs metálicas de variadas formas y dimensiones, como por ejemplo elipsoides, bastones, triángulos, poliedros, estrellas, y todas ellas son a priori mejores sondas que las esferas. Una sonda de dimensiones macroscópicas, como un cable metálico cuyo extremo termine en una punta afilada, alcanzará también mayores intensidades de campo debido a que posee mayor número de portadores de carga disponibles, si se la compara con una nanoesfera cuyo radio sea igual al radio de curvatura del ápice de la punta [Esteban 2007]. El problema en este último caso es la repetitibilidad en la fabricación de puntas, es decir, es extremadamente difícil obtener dos puntas que confinen e intensifiquen el campo de la misma manera. Generalmente se consiguen puntas muy agudas utilizando procesos electroquímicos, pero con escaso control de la forma final y del tamaño de la última nanoestructura que actúa como sonda. El

2.4. FACTORES DE INTENSIFICACIÓN MÍNIMOS DEL CAMPO CERCANO

uso de NPs metálicas tiene la ventaja de que con ellas se construyen nanoestructuras con un mayor control de las dimensiones involucradas, y por ende, del grado de confinamiento del campo.

Por otro lado, conociendo la estructura, material y dimensiones de la sonda, se puede estimar el grado de confinamiento del campo eléctrico de la luz incidente. Esto significa que si se desea estudiar una determinada muestra de cierta constante dieléctrica y rugosidad, es una información muy útil conocer el factor de intensificación mínimo que se necesita para poder sensorla químicamente, que dependerá del confinamiento de la sonda utilizada, y de cuál es la longitud de onda óptima para excitarla. Con este fin, construimos la tabla 2.1, que nos permite conocer las intensificaciones mínimas para algunas configuraciones posibles, irradiando con las líneas láser de 532 nm y 633 nm. Se supone que la sonda es de oro, que la luz incide desde un ángulo de 15° respecto de la horizontal y es enfocada con una cintura de $5 \mu\text{m}$, y que se realiza una detección lock-in en el segundo armónico de la retrodispersión. La tabla muestra las intensificaciones mínimas dadas por la ecuación (2.42) para cada longitud característica de la sonda y para distintas muestras. Se asume que la distancia de trabajo es similar a dicha longitud característica de la sonda. Si se trabaja más cerca, se necesitarán intensificaciones menores, si se trabaja más lejos, serán mayores. En la estimación se tuvieron en cuenta mediciones experimentales del parámetro de rugosidad que realizamos con nuestro FESOM sobre distintas muestras, mostrando que la dispersión de fondo puede variar en intensidad en más de un orden de magnitud de una muestra a otra.

$a =$		10 nm		20 nm		40 nm		80 nm	
Muestra	η	λ_v	λ_r	λ_v	λ_r	λ_v	λ_r	λ_v	λ_r
Vidrio	100	8	5	15	11	30	21	60	43
Oro (<i>sputtering</i>)	183	13	9	26	18	52	37	103	74
HOPG	16	1	1	2	2	5	3	9	7
Silicio	117	9	6	17	12	34	24	68	49

Tabla 2.1: Factores de intensificación mínimos para una sonda de oro y distintas muestras, confinamientos y distancias de trabajo, irradiando con luz de $\lambda_v = 532 \text{ nm}$ y $\lambda_r = 633 \text{ nm}$, y detectando en 2Ω .

La tabla muestra factores de intensificación mínimos menores a 100, y en algunos casos con valores muy bajos. La mejor muestra para obtener contraste óptico es el grafito, que requiere intensificaciones menores que 10, siendo una excelente candidata para testear el rendimiento de las sondas. Las demás muestras requieren factores un poco más altos, en especial el oro *sputterado* que, a pesar de tener una buena respuesta plasmónica, posee niveles de rugosidad altos generando mucha dispersión de fondo. Si subimos la detección al siguiente armónico, estos valores de intensificación

mínimos se harán aún más pequeños.

Es importante tener en cuenta que estos factores mínimos para ganarle al fondo dados por la ecuación (2.42) son dependientes del modelo. En este caso, el modelo dipolar centrado en la esfera nos devuelve los mayores valores posibles. Así como predecía las menores intensificaciones según la figura 2.8, que no llegaban a un factor 2, por debajo de la mayoría de los valores de la tabla. Un modelo que tenga en cuenta las interacciones electromagnéticas entre las superficies de la esfera y la muestra cuando están muy cerca, por ejemplo posicionando el dipolo efectivo más cerca de la superficie, necesitará factores de intensificación mínimos más pequeños. Lo mismo sucederá si tenemos en cuenta las interacciones entre esferas en sondas formadas con agregados de esferas, como por ejemplo dímeros. O en el caso ya mencionado de puntas metálicas cuyo ápice tenga un radio de curvatura como el de la esfera del modelo. En todos estos casos será más fácil sobrepasar el fondo de dispersión. La tabla expuesta representa entonces el peor escenario, pero nos da una idea concreta del grado de confinamiento e intensificación que debe proporcionar una sonda para asegurarse contraste óptico en cada tipo de muestra. En los siguientes capítulos demostraremos que las sondas fabricadas en el marco de esta tesis lograron contraste óptico en varias muestras, y por lo tanto alcanzaron factores de intensificación al menos similares a los de la tabla.

2.5. Nano-Raman

En este modo de operación, la sonda barre un rectángulo sobre la muestra, mientras ambas son iluminadas con luz desde el campo lejano. La retrodispersión colectada y colimada por el objetivo ubicado cerca de la unión sonda-muestra, se envía mediante un sistema de espejos al espectrómetro Raman. La luz se enfoca en la rendija, luego es dispersada por las redes de difracción y finalmente es sensada por una cámara CCD. Este detector adquiere intensidades de luz durante un tiempo de integración prefijado, en un rango de frecuencias seleccionado dentro del espectro de dispersión inelástica, para cada posición de la sonda sobre la muestra, es decir, para cada pixel de la imagen. Este tiempo en que la CCD integra la señal Raman en cada pixel es mucho mayor que la respuesta temporal del fotodiodo al sensar la dispersión elástica. Por lo tanto, en este tipo de adquisición no se modula la distancia sonda-muestra y no se utiliza el lock-in, sino que forzosamente la señal Raman intensificada debe sobrepasar el fondo de dispersión inelástica de la misma frecuencia. La ventaja aquí es que la intensidad de dispersión Raman escala con la cuarta potencia del factor de intensificación del campo eléctrico, como mencionamos en el capítulo 1. En

efecto,

$$\frac{I_{\text{nf}}}{I_m} = \frac{f^4 a^2}{\eta^2 \omega_0^2}, \quad (2.44)$$

siendo I_{nf} la intensidad de luz dispersada inelásticamente en la unión sonda-muestra, donde el campo está confinado en una región de radio a e intensificado por un factor f , y I_m es la intensidad dispersada inelásticamente por el resto de la muestra de parámetro de rugosidad η , iluminada por un haz de semicintura ω_0 . De este modo, para tener contraste se necesita que ambas intensidades sean, al menos, del mismo orden. Esto nos permite estimar el factor de intensificación mínimo f_R necesario para sobrepasar el fondo de dispersión inelástico, que es

$$f_R = \sqrt{\frac{\eta \omega_0}{a}}. \quad (2.45)$$

Si por ejemplo el campo está confinado en una zona de 50 nm de radio y la muestra tiene una rugosidad $\eta = 40$, el factor de intensificación mínimo es $f_R \simeq 45$. Estos valores son bastante razonables y demostraremos más adelante que se pueden alcanzar con las sondas desarrolladas en esta tesis.

2.6. Resumen del capítulo

En este capítulo mostramos el arreglo experimental construido íntegramente en nuestro laboratorio, consistente en un microscopio óptico de barrido por intensificación de campo, que puede levantar imágenes y curvas de aproximación de altísima resolución, lo cual demostraremos más adelante, usando la dispersión de luz en la unión entre la sonda y la muestra. Se puede coleccionar la dispersión elástica con un fotodiodo, mientras se hace vibrar la muestra, y realizar una detección lock-in demodulando en armónicos superiores, o bien realizar la detección de la dispersión inelástica mediante un espectrómetro Raman y una cámara CCD. Con este equipo podemos testear el rendimiento de las sondas plasmónicas que se fabriquen, y explorar una gran variedad de muestras. Si las muestras son conductoras, se puede usar simultáneamente el microscopio túnel sobre el que está construido el FESOM, y si no lo son, se utilizará la señal óptica para hacer la aproximación y para el lazo de realimentación. En ambos casos, se pueden adquirir imágenes barriendo la muestra a altura constante o a señal (túnel u óptica) constante.

Demostramos que la señal óptica detectada en un armónico de la frecuencia de modulación contiene un fondo de dispersión indeseado, una parte que depende sólo de la dispersión del campo cercano, y una parte con información del campo cercano amplificada por el mismo fondo. Pero que al aumentar el número del armónico,

la señal del campo cercano se hace más intensa respecto del fondo de dispersión. También demostramos que al detectar en el n -ésimo armónico, la información del campo cercano proviene básicamente de su derivada n -ésima respecto de la dirección perpendicular a la muestra.

Presentamos un modelo dipolar sencillo de la interacción entre la sonda y la muestra que alcanza para predecir la respuesta óptica del sistema, tanto en el campo lejano como en el campo cercano, sin necesidad de usar métodos numéricos sofisticados. Este modelo propone intensificaciones mínimas a alcanzar para sensar químicamente una muestra, dependiendo de su constante dieléctrica y su rugosidad, de la longitud de onda y la polarización utilizadas en la excitación y del confinamiento que se logre con la sonda. También predice curvas de aproximación en los primeros armónicos de la frecuencia de modulación. Se muestra una tabla con valores de intensificación a vencer para obtener contraste en distintos tipos de muestras, que son accesibles para esferas de oro, más aún para sondas que rompan la simetría esférica, por ejemplo usando dímeros u otros agregados de esferas. Finalmente, proponemos que se necesitan intensificaciones mínimas relativamente bajas para mapear la dispersión Raman en la muestra.

Capítulo 3

Sondas basadas en nanopartículas metálicas

En este capítulo se describirán los estudios, procedimientos y técnicas utilizadas para la preparación de sondas basadas en microesferas de silica decoradas con NPs metálicas de diversos tamaños. En una primera parte, se describirá un estudio exhaustivo del recubrimiento y agregación de NPs de oro sobre sustratos planos de silica silanizados, para entender la dinámica involucrada en ambos procesos. Luego, se extenderá el estudio a sustratos esféricos, mostrando los resultados obtenidos en el control de todas las variables involucradas en la decoración con NPs. Finalmente se presentará el proceso completo de preparación de las sondas utilizadas en este trabajo.

En las diversas aplicaciones donde se utilizan NPs metálicas y agregados de NPs es esencial, por un lado, tener la habilidad de excitar resonantemente la estructura y, por el otro lado, de manipular la arquitectura para construir la morfología deseada. En el esfuerzo de construir dispositivos plasmónicos usando NPs metálicas, se desea controlar el grado de recubrimiento y de agregación, ya que las propiedades ópticas (y plasmónicas) dependen fuertemente del número de NPs y su interacción [Kreibig 1995].

En particular, las microesferas de silica decoradas con NPs que utilizamos como sondas plasmónicas [Scarpettini 2009], basan su rendimiento y resolución en la formación de pequeños agregados que proveen sintonización en determinadas longitudes de onda y altas intensificaciones de campo. Ante este panorama, sin dudas es importante entender, caracterizar y controlar los procesos que subyacen el ensamblado de NPs en sustratos de vidrio.

3.1. Cubrimiento y agregación de nanopartículas de oro en sustratos planos silanizados

Estudiaremos cuidadosamente los procesos de recubrimiento y agregación de NPs de oro sobre sustratos planos de vidrio modificados superficialmente con organosilanos. Los organosilanos son compuestos orgánicos que contienen silicio dentro de las cadenas de carbono. Son levemente menos estables que los compuestos equivalentes que contienen sólo carbono. En particular, los aminosilanos contienen un grupo funcional amino, que permite enlazar NPs metálicas, mientras que el silicio que se encuentra en el otro extremo de la molécula forma cadenas con el silicio del vidrio a través del oxígeno. De esta forma, se pueden formar monocapas de aminosilanos sobre superficies de silica, que permiten luego la adsorción de NPs metálicas.

Se han publicado numerosos trabajos que cubren aspectos de la cinética de adsorción [Grabar 1996, Park 1999, Schmitt 1999, Kim 2008, Fujiwara 2009], sinterización [Arcidiacono 2004, Coutts 2009], morfología [Seitz 2003] y propiedades ópticas [Grabar 1996, Schmitt 1999, Seitz 2003] de este tipo de muestras. En nuestro caso haremos un estudio sistemático de los espectros ópticos y de la estadística de conteo de NPs, describiendo los procesos en una escala temporal amplia. Un aspecto importante es el monitoreo de la formación de dímeros, trímeros y agregados de mayor orden, para partículas de diferentes tamaños y en función del tiempo. Si se realizan experimentos en rangos temporales extensos, éstos proveerán naturalmente un mejor entendimiento de los procesos completos de recubrimiento y agregación de NPs. Presentaremos también dos modelos que describen estos dos procesos y compararemos los cálculos con nuestros resultados experimentales. Este trabajo fue publicado en la revista *Langmuir* en el año 2010 [Scarpettini 2010].

3.1.1. Preparación de sustratos planos silanizados recubiertos de nanopartículas de oro

Para la preparación de estas muestras se utilizaron cubreobjetos de vidrio comerciales. Se los limpió poniéndolos primero en un baño ultrasónico con agua destilada durante 30 minutos. Luego fueron sumergidos en ácido fluorhídrico (HF) al 5% para decaparlos y dejar radicales oxhidrilos en su superficie. Finalmente, se los lavó con agua *Milli-Q* y se los secó con nitrógeno. El agua *Milli-Q* es agua ultrapura que está desionizada hasta una resistividad eléctrica de 18,2 M Ω cm.

Para la silanización de los cubreobjetos se prepara una solución acuosa 1:100 de (3-Aminopropyl)-trimethoxysilano (APTMS), adquirido a través de *Sigma-Aldrich*.

3.1. CUBRIMIENTO Y AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SUSTRATOS PLANOS SILANIZADOS

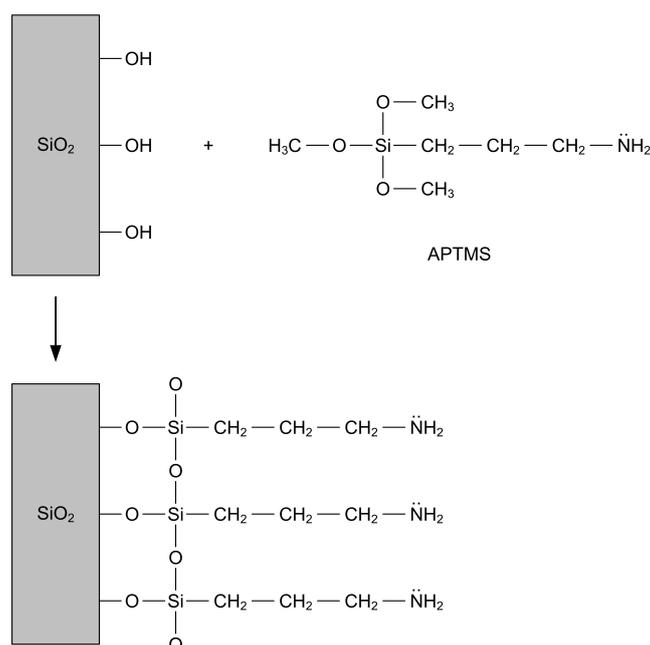


Figura 3.1: Molécula de (3-Aminopropyl)-trimetoxysilano (APTMS) y formación de una monocapa de estos organosilanos sobre silica.

Los cubreobjetos fueron sumergidos durante un día en esta solución de APTMS, de pH 10, en un ambiente oscuro pues la luz fotoreduce al silano. Luego fueron lavados con abundante agua *Milli-Q* y alcohol isopropílico para remover todo el APTMS no adsorbido. Al final de este procedimiento, una monocapa de APTMS recubre cada cubreobjeto, con sus bases de silicio entrelazadas y unidas covalentemente a la silica, y con los grupos aminos dispuestos hacia afuera. La estructura química del APTMS y el proceso de silanización se muestran en la figura 3.1.

Luego se sumergieron estos cubreobjetos silanizados en una solución acuosa de NPs de oro, sin mezclar y a temperatura ambiente. Esta inmersión se realizó para distintos tiempos: 30 minutos, 2 horas, 1 día, 3 días y 6 días, y después las muestras fueron lavadas y secadas. Todo este procedimiento fue hecho para soluciones acuosas de NPs de varios diámetros: 10 nm (pH 5), 20 nm (pH 6), 50 nm (pH 7), y 80 nm (pH 7). Estas NPs fueron compradas a *Ted Pella Inc.* y según las especificaciones del fabricante tienen una dispersión en tamaño menor al 8%. Los coloides están rodeados por moléculas de citratos cargados negativamente, y en la solución existen trazas de citrato, ácido tánico y carbonato de potasio, que son productos remanentes de la síntesis. Las concentraciones de las NPs son de $5,7 \times 10^{12}$, $7,0 \times 10^{11}$, $4,5 \times 10^{10}$, y $1,1 \times 10^{10}$ NPs/ml para los diámetros de 10, 20, 50, y 80 nm, respectivamente.

3.1.2. Espectros de extinción y conteo de nanopartículas

Para todo el conjunto de muestras, es decir, para cada tamaño de NP y para cada tiempo de inmersión, se midió su espectro de extinción con un espectrofotómetro *Shimadzu UV-1800* y se realizó una estadística de población a través del conteo de las NPs adsorbidas sobre los sustratos de vidrio silanizados en imágenes adquiridas con un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (SEM) *Zeiss Supra 40* (Centro de Microscopías Avanzadas), con tiempos de integración cortos para evitar una carga electrostática excesiva de la muestra.

Los espectros de extinción medidos se muestran en la figura 3.2. Se puede ver que las excitaciones electrónicas colectivas, o plasmones superficiales, en las NPs metálicas son excitadas resonantemente por la luz incidente de cierta longitud de onda, produciendo un incremento en la sección eficaz de extinción de las muestras. Para tiempos cortos de inmersión, los espectros muestran un sólo pico que corresponde a la excitación del plasmón de una NP aislada. Pero cuando las NPs comienzan a formar agregados, aparecen nuevos picos en los espectros, como ya ha sido señalado en otros trabajos [Quinten 1986]. Este efecto puede observarse claramente en los espectros correspondientes a tiempos mayores de inmersión. Si por el momento consideramos que la aparición de un nuevo pico proviene principalmente de la formación de dímeros, podemos estimar la distancia entre las dos NPs que los conforman comparando nuestros resultados con los cálculos en las refs. [Khlebtsov 2006, Romero 2006, García de Abajo 2008, Danckwerts 2007]. Más adelante analizaremos con detalle cuántos y qué tipo de agregados están presentes en las muestras en función del tiempo, mostrando la necesidad de realizar un conteo de NPs para complementar los espectros, pero por ahora podemos considerar una buena aproximación suponer que hay sólo dímeros para estimar la distancia entre NPs.

En la figura 3.3 graficamos la longitud de onda donde caen los picos principal y secundario en función del tamaño de las NPs, obtenidas de los espectros de la figura 3.2. De acuerdo a nuestra resolución espectral, no podemos distinguir diferencias en la posición y en el ancho del pico secundario para muestras con diferentes tiempos de inmersión a un dado tamaño de NP. La posición espectral del plasmón longitudinal en un dímero depende fuertemente de la distancia entre las NPs, cuando la distancia borde a borde es menor que aproximadamente un diámetro [Romero 2006, Encina 2010]. No se observa en las curvas un cambio progresivo en la posición de los picos secundarios, sugiriendo que aunque la formación de dímeros sí es progresiva, la distancia media entre las NPs se encuentra siempre alrededor de un valor medio fijo. Además, la sección eficaz del pico secundario en el espectro de extinción generado por un dímero cerca del contacto es mucho mayor que el generado por uno cuya distancia

3.1. CUBRIMIENTO Y AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SUSTRATOS PLANOS SILANIZADOS

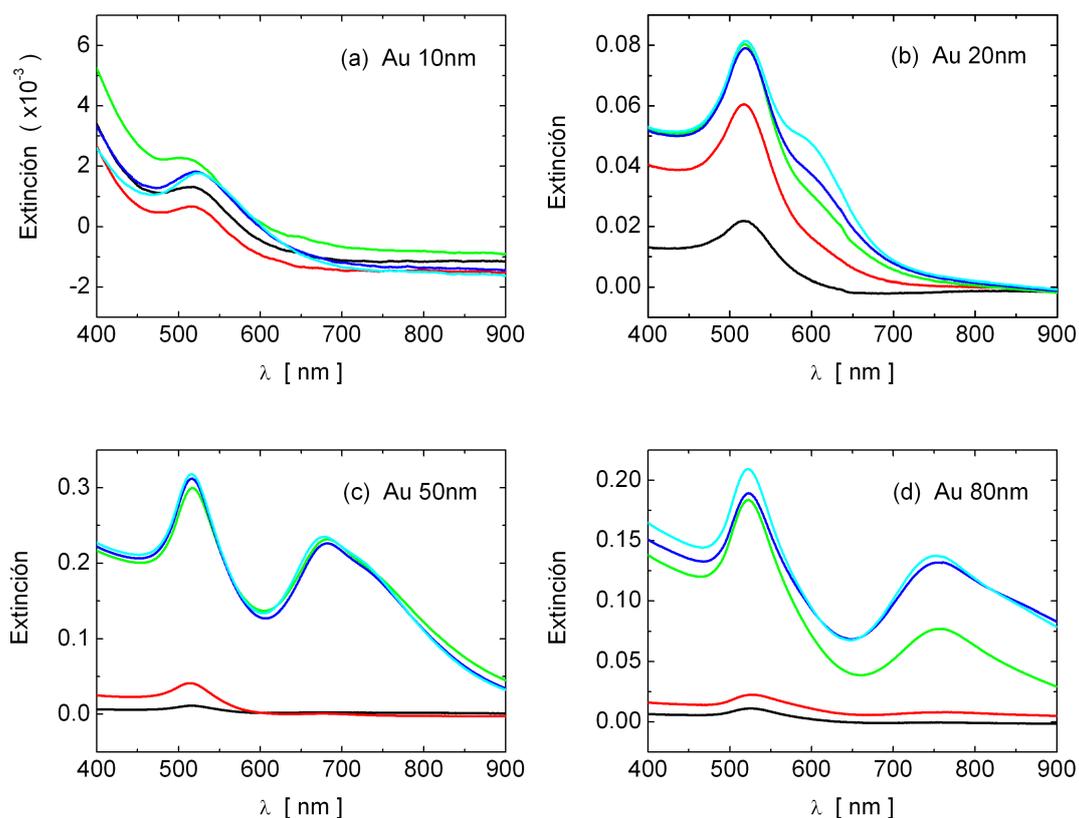


Figura 3.2: Espectros de extinción de sustratos de vidrio silanizados con APTMS, sumergidos en una solución de NPs de oro de (a) 10, (b) 20, (c) 50, y (d) 80 nm de diámetro. Las curvas de color negro corresponden a un tiempo de inmersión de 30 minutos, las de color rojo a 2 horas, las verdes a 1 día, las azules a 3 días, y las celestes a 6 días.

es más grande. Según nuestras mediciones, y de acuerdo a varias referencias de la literatura [Khlebtsov 2006, Romero 2006, García de Abajo 2008, Danckwerts 2007], la posición de los picos corresponde a una distancia entre NPs de alrededor de 0,5 nm, para todos los tamaños. Esta distancia es del orden del tamaño de una molécula de citrato.

El pico principal en los espectros da información sobre la dinámica de recubrimiento de NPs sobre el vidrio silanizado. Los grupos oxhidrilos (OH) adsorbidos sobre el sustrato de silica (SiO_2) son reemplazados por moléculas de APTMS, que se unen covalentemente al vidrio a través del silicio del APTMS y el oxígeno en la superficie de la silica. Además, las moléculas de APTMS se enlazan entre ellas [Chauhan 2008, Waddell 1981, Vakarelski 2007], dando como resultado una monocapa muy estable y resistente (ver figura 3.1). Los grupos aminos, débilmente protonados, son orientados hacia la solución acuosa, lejos del sustrato. Como la solución es

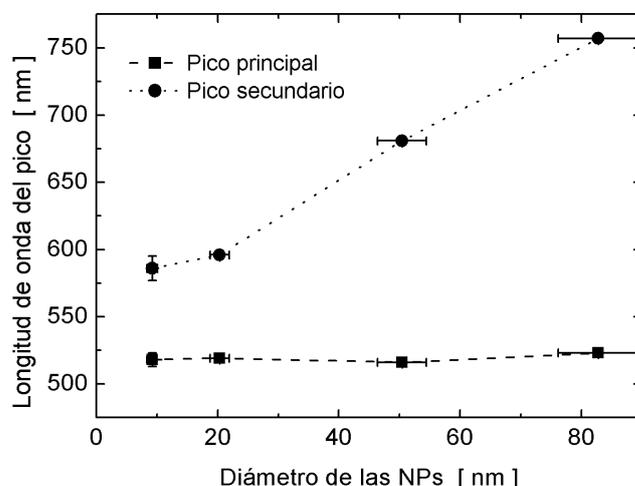


Figura 3.3: Longitudes de onda de los picos principal y secundario en los espectros de extinción de la figura 3.2.

levemente ácida, los protones se unen a los grupos aminos cargándolos positivamente:



En una primera etapa, por efecto del movimiento browniano las NPs en solución golpean la superficie del vidrio con APTMS y se pegan a él electrostáticamente con gran afinidad. Después de un tiempo, las NPs adheridas (negativamente cargadas) y los iones que están presentes en la solución cerca de la superficie forman una capa que apantalla la carga positiva del APTMS. Como resultado, el recubrimiento de NPs satura cuando las cargas están en equilibrio. Esta dinámica de recubrimiento se trasluce en el comportamiento de la amplitud del pico principal de los espectros de la figura 3.2.

Aunque la medición de los espectros es un buen comienzo para entender los procesos involucrados, no es fácil extraer de ellos el número de NPs interactuantes y los tipos de agregaciones, ya que los coeficientes de extinción están relacionados con las secciones eficaces de una variedad de objetos desconocidos. Entonces, complementamos estas mediciones con una estadística de conteo de NPs obtenidas de imágenes SEM de las muestras. En la figura 3.4 se muestran imágenes SEM típicas, en este caso de las muestras recubiertas con NPs de oro de 50 nm de diámetro. La estadística se realizó contando entre 8000 y 40000 NPs, dependiendo del tamaño de ellas.

3.1. CUBRIMIENTO Y AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SUSTRATOS PLANOS SILANIZADOS

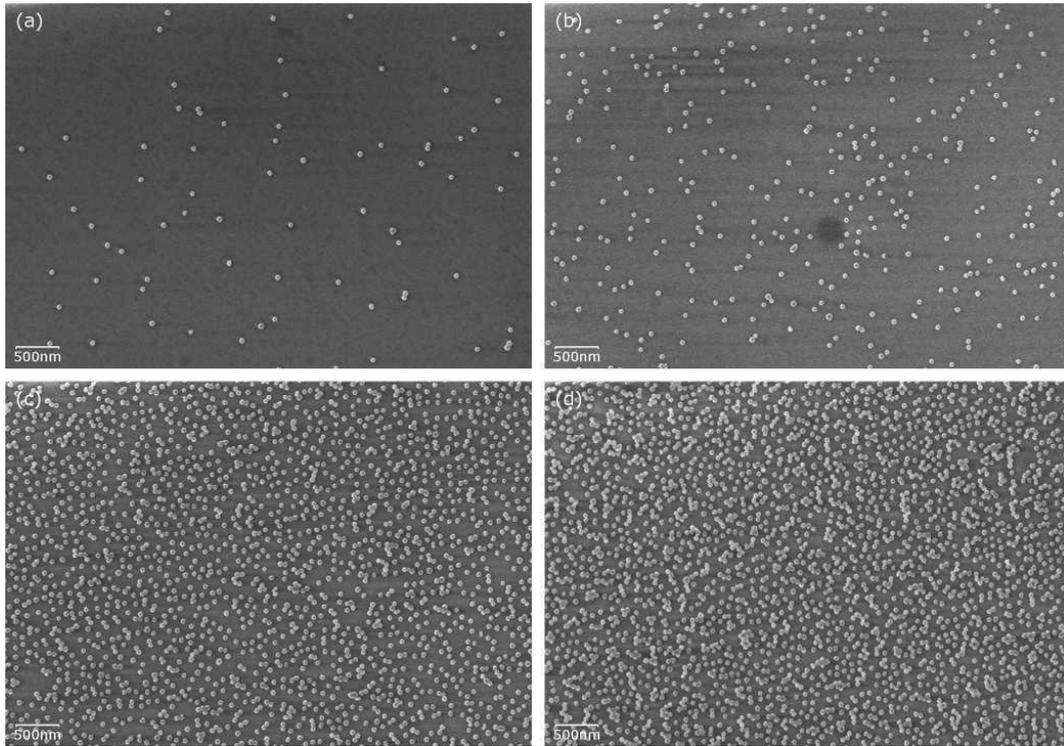


Figura 3.4: Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de NPs de oro de 50 nm sobre sustratos de vidrio silanizados, con tiempos de inmersión de (a) 30 minutos, (b) 2 horas, (c) 1 día, y (d) 6 días. Se observa claramente el aumento del recubrimiento con el tiempo de inmersión y el agregamiento de las NPs en las últimas imágenes.

3.1.3. Dinámica de recubrimiento

Si asumimos que la superficie del sustrato es uniforme, las NPs esféricas de diámetro d son adsorbidas al sustrato con una probabilidad p en cada colisión ($0 \leq p \leq 1$). Si llamamos n al número de NPs adsorbidas al sustrato por unidad de área en un cierto tiempo t , y A al número de colisiones NP-sustrato por unidad de área y tiempo, entonces el incremento dn en un tiempo dt es

$$dn(t) = \frac{n_{\text{sat}} - n(t)}{n_{\text{sat}}} p A dt, \quad (3.2)$$

donde n_{sat} es el número de saturación de NPs, es decir, el número máximo de NPs que entran en el sustrato por unidad de área, teniendo en cuenta las repulsiones electrostáticas entre ellas. Podemos pensar al primer factor del término de la derecha de (3.2) como un indicador de la fracción desocupada en la superficie sin NPs, es decir, un factor de bloqueo en la adsorción. Como el número de NPs adsorbidas al sustrato es siempre mucho menor que el número de NPs en solución, podemos afirmar que A es independiente del tiempo. El número máximo n_{max} de NPs esféricas que entran

3.1. CUBRIMIENTO Y AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SUSTRATOS PLANOS SILANIZADOS

geoméricamente en una unidad de área, considerando un empaquetado hexagonal perfecto (ver figura 3.5), es

$$n_{\max} = \frac{2}{\sqrt{3}d^2}. \quad (3.3)$$

Si consideramos un diámetro efectivo de las NPs, dado por $d + s$, siendo s un alcance medio de la repulsión electrostática, entonces

$$n_{\text{sat}} = \frac{2}{\sqrt{3}(d + s)^2} = \frac{d^2}{(d + s)^2} n_{\max}. \quad (3.4)$$

Si definimos el recubrimiento como $c(t) = n(t)/n_{\max}$, y el recubrimiento de saturación como $c_{\text{sat}} = n_{\text{sat}}/n_{\max} = d^2/(d + s)^2$, entonces de la ecuación (3.2) obtenemos

$$\frac{dc}{c_{\text{sat}} - c} = \frac{dt}{\tau_c}, \quad (3.5)$$

donde $\tau_c = n_{\text{sat}}/(pA)$ es un tiempo característico del proceso de recubrimiento. Integrando la ecuación (3.5), la evolución temporal del recubrimiento resulta

$$c(t) = c_{\text{sat}}(1 - e^{-t/\tau_c}). \quad (3.6)$$

El recubrimiento debería ser proporcional a la amplitud del pico principal de los espectros de extinción de la figura 3.2. En la figura 3.6(a) se muestran estas amplitudes en función de los tiempos de inmersión, para cada tamaño de NP estudiado. Se observa un comportamiento general similar para todos los tamaños: la amplitud del pico crece y luego alcanza un *plateau*. Si ajustamos los puntos con curvas dadas por la ecuación (3.6), se obtiene una estimación de los tiempos característicos τ_c del recubrimiento para cada tamaño de NP. Estos tiempos resultan de 16 minutos, 1,5 horas, 10 horas, y 11 horas, para diámetros de NPs de 10, 20, 50, y 80 nm, respectivamente.

La figura 3.6(b) muestra los resultados del análisis del conteo de NPs realiza-

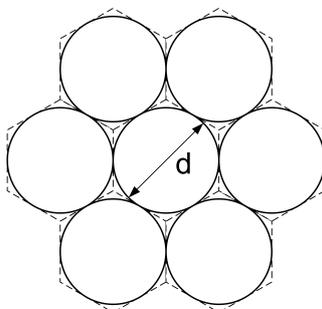


Figura 3.5: En el máximo recubrimiento posible, el área efectiva de una NP esférica de radio d es la de un hexágono de apotema $d/2$.

3.1. CUBRIMIENTO Y AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SUSTRATOS PLANOS SILANIZADOS

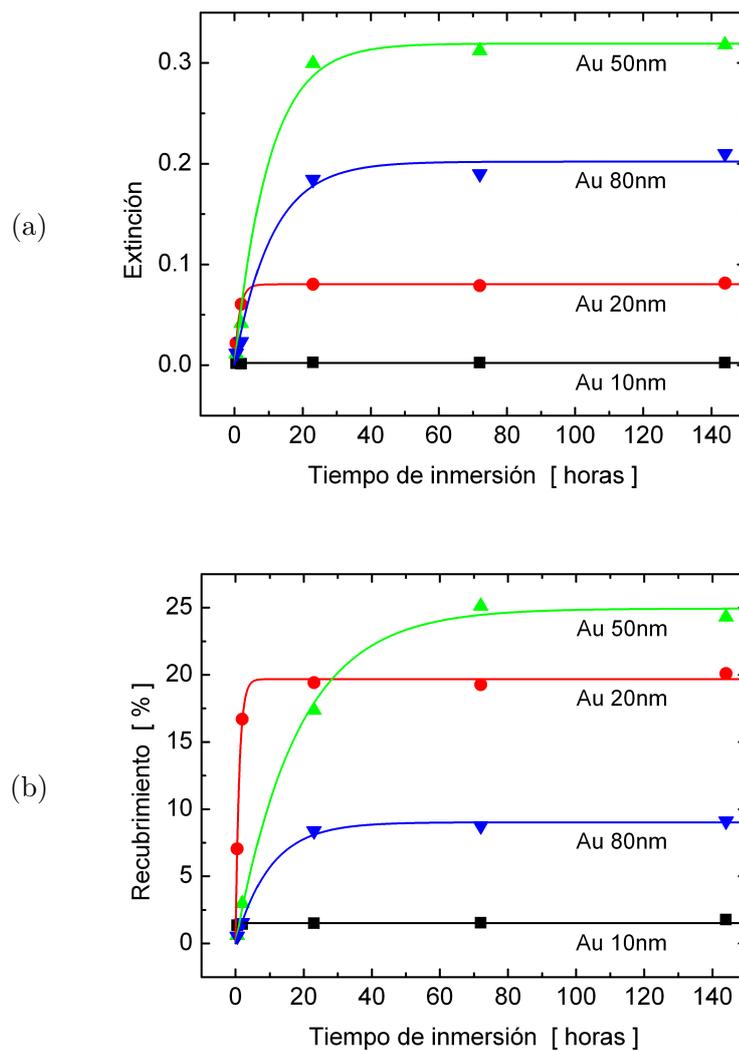


Figura 3.6: Evolución de (a) la intensidad del pico principal de los espectros de extinción de la figura 3.2, y (b) recubrimiento obtenido por estadística de conteo de NPs, en función de los tiempos de inmersión de los sustratos de vidrio en los coloides de oro. Las líneas corresponden a los ajustes con las ecuación (3.6) del texto.

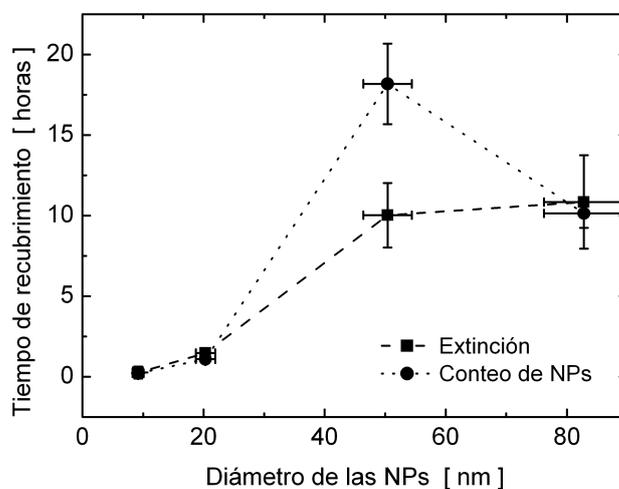


Figura 3.7: Tiempo característico τ_c del recubrimiento obtenido de los espectros y de la estadística de conteo de NPs.

do sobre las imágenes SEM. En ella graficamos el número total de NPs en función del tiempo de inmersión, representado por el recubrimiento c , donde el 100 % corresponde a un empaquetado hexagonal de esferas (ver ecuación (3.6)). En primera instancia observamos que las constantes de tiempo y la forma de las curvas coinciden con el comportamiento de los picos principales de los espectros, mostrados en la figura 3.6(a).

Para las NPs de 20 y 50 nm, el recubrimiento máximo alcanzado está gobernado por efectos geométricos y electrostáticos. La probabilidad de chocar en un espacio libre del sustrato es muy baja si la distancia entre las NPs es del orden de un diámetro. Por ejemplo, un recubrimiento del 25 % corresponde a una distancia media de exactamente un diámetro, en un arreglo hexagonal. Por otro lado, para las NPs de 10 y 80 nm, el recubrimiento alcanzado es mucho menor, sugiriendo que la saturación se debe a causas puramente electrostáticas. En estos casos, la densidad superficial de carga negativa es mayor, y por consiguiente se alcanza el equilibrio con la carga total positiva del APTMS con un número menor de NPs. Para chequear este argumento, sumergimos una muestra con NPs de 10 nm ya adsorbidas dentro de una solución con NPs de 50 nm, y casi ninguna de estas últimas se adhirió al sustrato.

La figura 3.7 muestra los valores de τ_c obtenidos por ambos métodos. El gráfico muestra que, independientemente de los valores de saturación de los recubrimientos, τ_c aumenta con el tamaño de las NPs. La coincidencia entre ambos métodos es evidente, a pesar de algún desvío en los resultados para el caso de NPs de 50 nm (esto pudo deberse a un bajo número de conteo en la estadística sobre esas muestras).

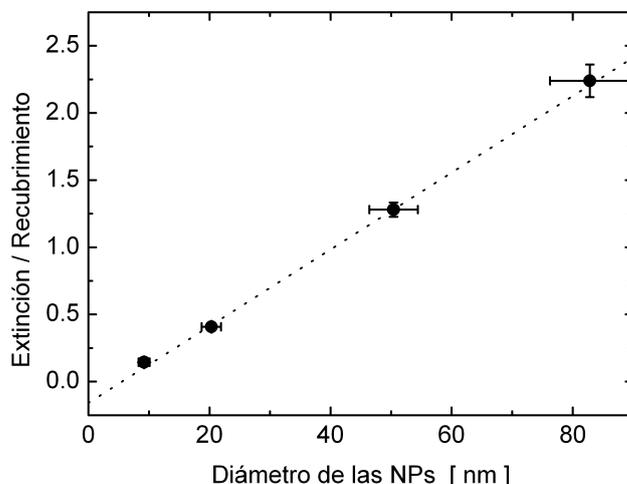


Figura 3.8: Cociente entre la extinción y el recubrimiento a tiempos largos en función del diámetro de las NPs. La dependencia lineal demuestra la equivalencia entre los dos experimentos independientes.

En este punto podemos chequear la equivalencia entre los dos experimentos independientes realizados, es decir, las mediciones de los espectros de extinción y el conteo de NPs sobre las imágenes SEM. Si llamamos E_{sat} a la amplitud del pico principal de la curva de extinción a tiempos largos, podemos escribir el cociente entre los valores asintóticos de extinción y conteo como

$$\frac{E_{\text{sat}}}{c_{\text{sat}}} = \frac{C_{\text{ext}} 2n_{\text{sat}}}{n_{\text{sat}}/n_{\text{max}}} = 2C_{\text{ext}}n_{\text{max}}, \quad (3.7)$$

donde C_{ext} es el coeficiente de extinción, y el factor 2 se agregó pues el sustrato de vidrio tiene NPs depositadas en sus dos lados. La ecuación (1.18) nos dice que C_{ext} es proporcional al volumen (d^3), y la ecuación (3.3) nos dice que n_{max} es proporcional a $1/d^2$, por lo tanto la ecuación (3.7) debería ser lineal con d . Esta dependencia se muestra en la figura 3.8, lo que nos permite ganar confianza sobre ambos experimentos. Más aún, como el coeficiente de extinción es $C_{\text{ext}} = C_0 d^3$, un ajuste lineal en la figura 3.8 nos da una pendiente $C_0 = 12,4 \pm 1,8 \mu\text{m}^{-1}$, en excelente acuerdo con el valor obtenido si reemplazamos la longitud de onda λ y la constante dieléctrica del oro en las ecuaciones (1.16) y (1.18), que es de $C_0 = 14,0 \pm 0,9 \mu\text{m}^{-1}$.

Usando los valores de τ_c , podemos también estimar la velocidad promedio de las NPs en solución. En efecto, si definimos n_{sol} como el número de NPs en solución por unidad de volumen (o sea, la concentración de NPs), luego pA/n_{sol} es esa velocidad

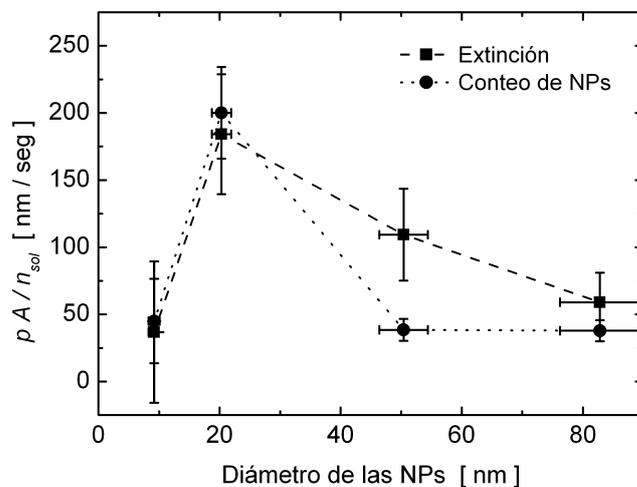


Figura 3.9: Velocidad efectiva de colisión de las NPs desde la solución coloidal hacia la superficie de vidrio, obtenida de los espectros y de la estadística de conteo de NPs, usando la ecuación (3.8)

y puede ser calculada de

$$pA = \frac{c_{\text{sat}} n_{\text{max}}}{\tau_c} = \frac{E_{\text{sat}}}{C_{\text{ext}} \tau_c}, \quad (3.8)$$

donde el segundo y tercer término de esta ecuación contienen los valores experimentales obtenidos de los ajustes a los espectros de extinción y al conteo de NPs, respectivamente, y C_{ext} está dado por la pendiente de la figura 3.8. En la figura 3.9 se muestran los valores de pA/n_{sol} para diferentes tamaños de NPs. El valor máximo es de aproximadamente 200 nm/s, alcanzado por las NPs de 20 nm, y decrece para NPs más grandes, como es de esperarse debido a la transferencia de energía por las moléculas en un movimiento browniano. Para las NPs más pequeñas, el valor es bajo pues la adsorción se reduce por efecto de las mayores densidades de carga eléctrica, como ya fue mencionado.

3.1.4. Dinámica de agregación

Las NPs adheridas electrostáticamente a los grupos aminos tienen movilidad y pueden migrar aleatoriamente sobre las moléculas de APTMS. Inicialmente, la repulsión electrostática entre las NPs las mantiene alejadas entre sí, generando una distribución homogénea y casi equiespaciada sobre la superficie. Sin embargo, el carácter hidrofóbico del oro tiende a agregar las NPs. Las colisiones ocasionales entre las NPs que se mueven continuamente inducen la formación de pequeños agregados al principio, y luego agregados de mayor orden. Este proceso es llamado *sinterización*,

caracterizado por una reducción de la superficie expuesta para minimizar su energía libre de Gibbs. Al mismo tiempo que se forman estos agregados, los espacios vacíos que dejan en la superficie podrían en principio ser llenados por nuevas NPs. Sin embargo, la carga media total sobre la superficie no cambia, y en consecuencia la repulsión electrostática no permite la llegada de nuevas NPs.

Las NPs de oro son hidrofóbicas y tienden a recubrirse de moléculas de citratos para aislarse del agua. Una vez que alcanzan el sustrato, las NPs son adsorbidas al vidrio de dos maneras diferentes. Algunas se anclan mediante una unión de Van der Waals directa entre el oro y los grupos aminos del APTMS (NH_2), desplazando las moléculas de citrato próximas a la unión. Por otro lado, un segundo grupo de NPs se enlazan electrostáticamente al APTMS utilizando la carga negativa de los citratos y la carga positiva de los grupos aminos protonados (NH_3^+ , ver ecuación (3.1)). Asumimos que el primer grupo tiene una mayor movilidad sobre el APTMS respecto del segundo, y como consecuencia, sólo una fracción del número total de NPs puede migrar. Así, el escenario consiste de un número de NPs fijas, ancladas a los sitios de adsorción, y un número n_m de NPs móviles que se van agregando a lo largo del tiempo. Podemos asumir que esta capacidad de migrar que tienen las NPs, se pierde a medida que se agregan y van formando grupos de mayor número de integrantes.

Si consideramos que las NPs que pueden migrar tienen una probabilidad p' de agregarse luego de colisionar con otra NP o un grupo de NPs ($0 \leq p' \leq 1$), entonces en un cierto tiempo dt , el incremento dn_a del número n_a de NPs agregadas (formando un grupo de 2 o más NPs) es

$$dn_a(t) = (2A_{\text{iso-iso}}(t) + A_{\text{iso-agr}}(t))p' dt, \quad (3.9)$$

donde $A_{\text{iso-iso}}$ es el número de colisiones, por unidad de área y tiempo, entre dos NPs aisladas que viajan sobre la superficie, y $A_{\text{iso-agr}}$ es el número de colisiones entre una NP aislada y una NP agregada. Si además suponemos que la sección eficaz de un agregado de m NPs es comparable a la sección eficaz de m NPs aisladas, o visto de otro modo, la colisión de una NP aislada con otra NP aislada o con una NP agregada es equiprobable, entonces ambos términos entre paréntesis en la ecuación (3.9) serán proporcionales a la velocidad y sección eficaz de las NPs (un factor que depende de su tamaño, $k(d)$). Siendo $n_m - n_a$ el número de NPs móviles aisladas, entonces

$$A_{\text{iso-iso}} = k(d) \frac{(n_m - n_a)^2}{2}, \quad A_{\text{iso-agr}} = k(d)(n_m - n_a)n_a. \quad (3.10)$$

Reemplazando las ecuaciones (3.10) en la ecuación (3.9) obtenemos

$$dn_a(t) = (n_m - n_a)n_m p' k(d) dt. \quad (3.11)$$

Si definimos $\theta = n_a/n$ como la fracción de NPs agregadas en un cierto tiempo t , entonces $dn_a = n d\theta + \theta dn \simeq n d\theta$. Por consiguiente, la ecuación (3.11) se transforma en

$$\frac{d\theta}{\theta_{\text{sat}} - \theta} = (1 - e^{-t/\tau_c}) \frac{dt}{\tau_a}, \quad (3.12)$$

donde θ_{sat} es la fracción máxima de NPs agregadas que puede alcanzarse, y $\tau_a = 1/(\theta_{\text{sat}} c_{\text{sat}} p' k(d))$ es un tiempo característico del proceso de agregación. Finalmente, si integramos se obtiene la evolución temporal de θ , que es

$$\theta(t) = \theta_{\text{sat}} (1 - \exp[-\frac{1}{\tau_a} (t - \tau_c (1 - e^{-t/\tau_c}))]). \quad (3.13)$$

Este modelo podría ser extendido y refinado agregando otras contribuciones a las colisiones consideradas en la ecuación (3.9). Por ejemplo, se podría tener en cuenta la agregación debida a las colisiones con las NPs fijas, colisiones de agregados con agregados, agregados de diferentes tamaños, etc. Cada contribución adicional introduciría mayor complejidad a la ecuación (3.13), pero no podría ser refrendada por los experimentos realizados. Lo que es importante aquí es que la agregación sigue una función del tipo exponencial, con un tiempo característico y un valor de saturación. Más aún, dado que τ_a es considerablemente mayor que τ_c , la ecuación (3.13) puede ser aproximada por

$$\theta(t) = \theta_{\text{sat}} (1 - e^{-t/\tau_a}). \quad (3.14)$$

La figura 3.10 muestra el análisis realizado del proceso de agregación. En la figura 3.10(a) se muestra la amplitud del pico secundario de los espectros de extinción de la figura 3.2. En la figura 3.10(b) se grafica la fracción de NPs interactuantes (agregadas), obtenida del conteo en las imágenes SEM, donde el porcentaje de NPs interactuantes se calcula sobre el número total n de NPs. Usando la ecuación (3.14) ajustamos los datos de los espectros y del conteo de NPs, obteniendo muy buenos resultados, como puede verse en la misma figura.

En la figura 3.11 se grafican los valores obtenidos para los parámetros relevantes del experimento. Se observa que la fracción final de NPs agregadas crece con el tamaño de las NPs, y que el tiempo característico de la agregación está en el orden de las 20 a 30 horas.

Finalmente, en la figura 3.12 mostramos el número de dímeros, trímeros y agregados de mayor cantidad de NPs, en función del tiempo de inmersión, y los histogramas comparándolos entre sí y con el número de NPs aisladas. Se observa que a tiempos cortos aparecen principalmente dímeros, mientras que el número de trímeros y de agregados de mayor orden comienza a aumentar después del primer día.

3.1. CUBRIMIENTO Y AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SUSTRATOS PLANOS SILANIZADOS

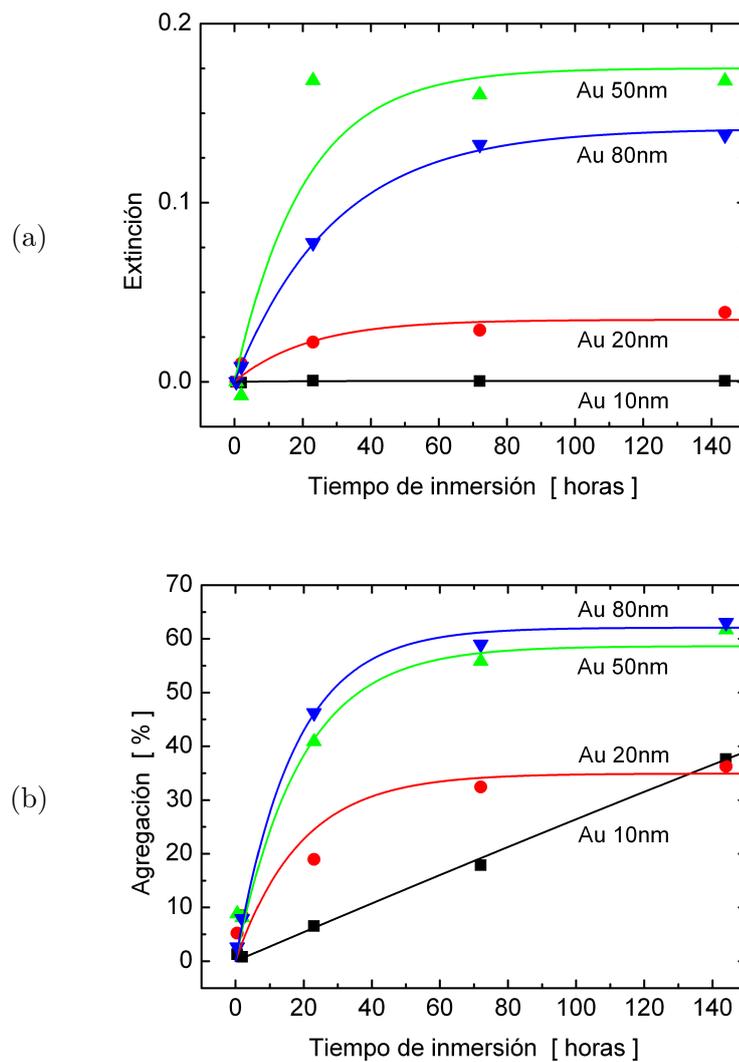


Figura 3.10: Evolución de (a) la intensidad del pico secundario de los espectros de extinción de la figura 3.2, y (b) agregación obtenida por estadística de conteo de NPs, en función de los tiempos de inmersión. Las líneas corresponden a los ajustes con la ecuación (3.14) del texto.

3.1. CUBRIMIENTO Y AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SUSTRATOS PLANOS SILANIZADOS

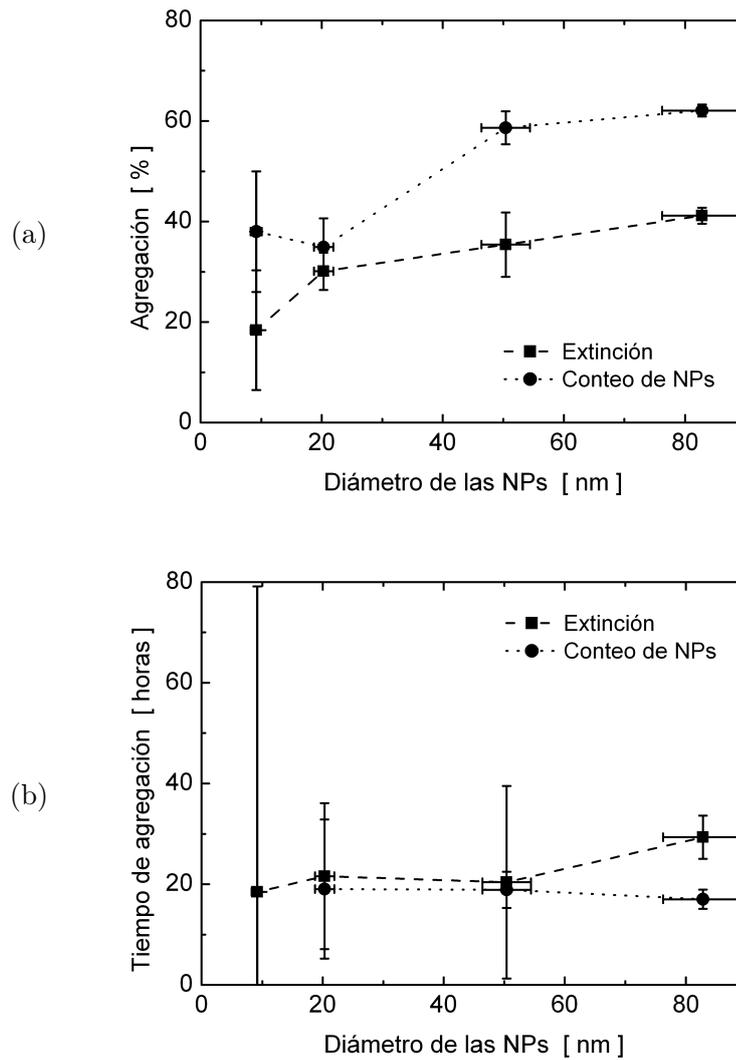


Figura 3.11: (a) Fracción final de NPs agregadas en función de su diámetro, obtenida de los valores asintóticos de las funciones ajustadas en la figura 3.10. (b) Tiempo característico τ_a de agregación obtenido de los mismos datos.

3.1. CUBRIMIENTO Y AGREGACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO EN SUSTRATOS PLANOS SILANIZADOS

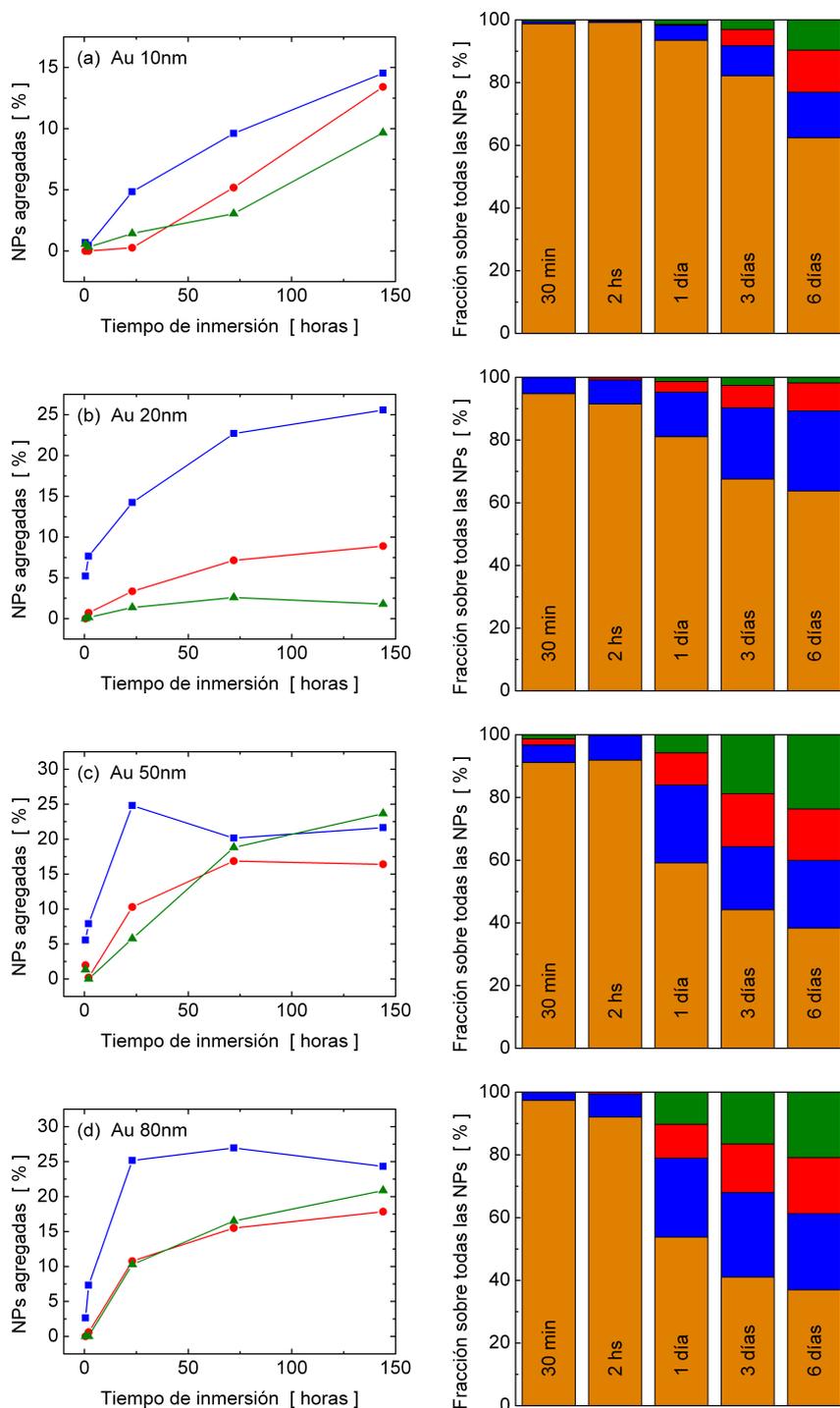


Figura 3.12: Fracción de NPs aisladas (en color naranja), dímeros (en azul), trímeros (en rojo), y agregados de más de 3 NPs (en verde), obtenidas por estadística de conteo en función del tiempo de inmersión en coloides de oro de (a) 10, (b) 20, (c) 50, y (d) 80 nm.

Este hecho refuerza la idea de que solamente las NPs aisladas son las que tienen una movilidad apreciable.

Cabe resaltar que los resultados de esta sección nos permiten preparar sustratos planos decorados con NPs con un recubrimiento y agregación controlados. El objetivo es extender esta información a la preparación de recubrimientos en sustratos de otras geometrías, en particular la esférica, para la fabricación de sondas de FESOM basadas en NPs metálicas.

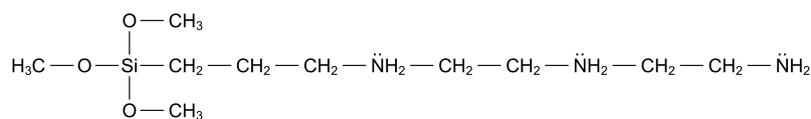
3.2. Esferas decoradas con nanopartículas metálicas

En la sección anterior desarrollamos una técnica para preparar muestras planas de vidrio con NPs de oro de diversos tamaños, con distintos grados de recubrimiento y agregación. Propusimos un modelo que nos permite elegir el porcentaje de recubrimiento deseado, y el tipo y cantidad de agregados de NPs, controlando los tiempos de inmersión de la muestra en soluciones coloidales de concentraciones fijas. En esta sección estudiaremos estos mismos procesos cambiando el sustrato plano por uno esférico. El objetivo es preparar microesferas de silica decoradas con NPs metálicas (MEDs, por microesferas decoradas), para ser usadas como sondas en el FESOM. Estas microesferas de silica se adquieren comercialmente, con diámetros que van desde un centenar de nanómetros hasta varios micrones, están muy bien definidas y tienen una superficie muy lisa. Estas esferas de dimensiones tan pequeñas introducen complejidades experimentales, pues el radio de curvatura de la superficie puede influir en la formación de la monocapa de APTMS o en la adsorción y movilidad de las NPs. Además, se agregan nuevos grados de libertad, como por ejemplo las concentraciones y la relación numérica entre NPs y microesferas que se utilizan al preparar las mezclas para la decoración. Por otro lado, las esferas dieléctricas son un soporte ideal para fabricar nanoestructuras a partir de NPs metálicas, pues además de poder controlar el grado de recubrimiento y agregación, son más fáciles de manipular que las NPs por su mayor tamaño, y se pueden adsorber sobre soportes macroscópicos.

3.2.1. Nanopartículas de plata silanizadas

Nuestro primer intento en la fabricación de MEDs surgió de una colaboración con el grupo de Nora Pellegrini, del Laboratorio de Materiales Cerámicos de la Universidad Nacional de Rosario. Este grupo sintetizó NPs de plata de 5 nm de diámetro modificadas superficialmente con N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]diethylenetriamina (ATS) [Frattini 2005]. Este aminosilano es más largo que el APTMS utilizado en la silaniza-

3.2. ESFERAS DECORADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS



ATS

Figura 3.13: Molécula de N-[3-(trimetoxysilyl)propyl]diethylenetriamina (ATS).

ción de los sustratos planos, pero tiene propiedades similares, con los mismos grupos funcionales. Su composición química se ilustra en la figura 3.13.

Se adquirieron microesferas de silica funcionalizadas con silanol, de 0,17 y 0,9 μm de diámetro, a través de *Bangs Laboratories Inc.* Se mezclaron las microesferas de 0,17 μm diluidas en agua con las NPs de plata modificadas con ATS, en concentraciones elegidas de forma tal de tener aproximadamente 3000 NPs por microesfera, para poder recubrir totalmente su superficie. La intención era decorar con suficientes NPs para que estuviesen casi en contacto, pero manteniendo la granularidad de la sonda para tener un confinamiento del orden del tamaño de las NPs. Se las incubó durante varias horas a temperatura ambiente para favorecer la adsorción de las NPs. Luego se las centrifugó varias veces para quitar el sobrenadante de NPs sin adsorber y llegar a una solución con mayoría de MEDs. En la figura 3.14 se muestra un esquema del proceso de decoración de las microesferas de silica con NPs de plata.

En la figura 3.15 se muestra el espectro de extinción de la solución coloidal que contiene las MEDs preparadas. Se observa una estructura no trivial, con varios picos que indican interacción entre las NPs [Rohde 2006]. Los picos identificables están rotulados en el gráfico con números del 1 al 8. En la misma figura se muestra el espectro de NPs de plata no interactuantes, con un único pico plasmónico cerca de los 420 nm.

El extremo de un cable delgado de plata cortado con un alicate fue sumergido durante 10 minutos en la solución coloidal, y las MEDs se adsorbieron en el metal formando una capa que recubre una fracción considerable de su superficie. En las

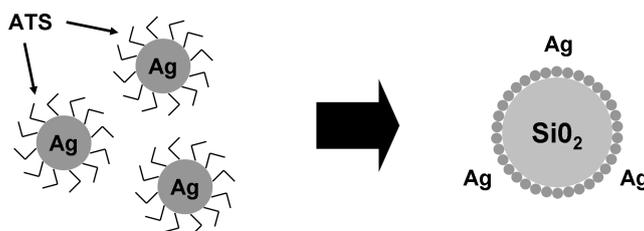


Figura 3.14: Fabricación de microesferas de silica decoradas (MEDs) con NPs de plata de 5 nm de diámetro. Las NPs están modificadas superficialmente con ATS, que es la molécula encargada de enlazarse al SiO_2 .

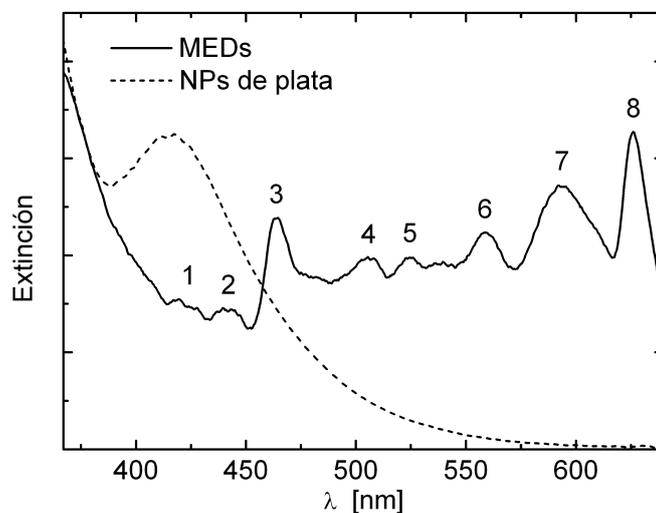


Figura 3.15: Espectro de extinción de la solución coloidal de microesferas de silica decoradas con NPs de plata de 5 nm de diámetro (línea continua). Los múltiples picos en el espectro revelan interacción entre las NPs. Por comparación, se agregó el espectro de NPs de plata no interactuantes (línea a rayas).

imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) de la figura 3.16 se observa cómo las NPs decoran eficientemente y regularmente las microesferas. Sin embargo, la resolución de estos instrumentos no permite apreciar en detalle la distribución de las NPs más pequeñas. Asumimos que el recubrimiento de NPs sobre la superficie de las esferas está cerca de la percolación, basados en la observación de la estructura del espectro. Más aún, puntas preparadas de la misma manera pero con microesferas de silica sin decorar, no lograban establecer una corriente túnel en el STM, mientras que las decoradas sí lo hacían. Por lo tanto, concluimos que existe un fuerte acoplamiento entre las NPs que recubren las MEDs, con una posibilidad cierta de tener una fuerte intensificación del campo alrededor de la estructura. Esta suposición fue corroborada por las curvas de aproximación que mostraremos en el capítulo 4.

3.2.1.1. Respuesta en campo lejano

A continuación prestaremos atención a la estructura de picos del espectro de la figura 3.15, ya que las resonancias de las MEDs determinan las longitudes de onda en las que conviene trabajar en el FESOM para obtener la mejor resolución posible. Veremos cómo las propiedades plasmónicas de estas estructuras complejas determinan una alta resolución, comparando los resultados experimentales con simulaciones

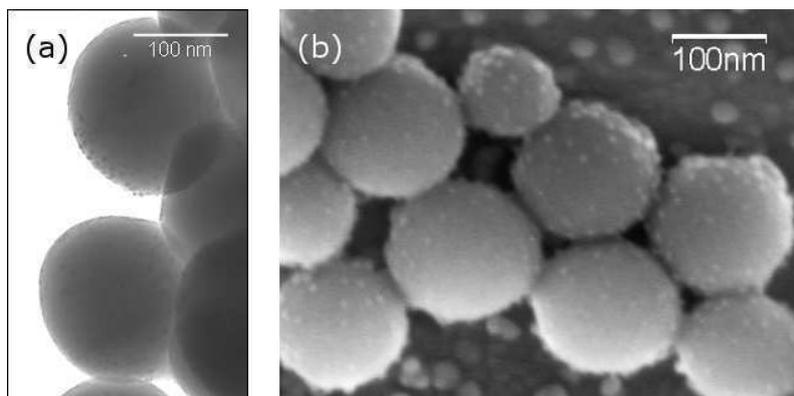


Figura 3.16: Imágenes de las microesferas de silica decoradas con NPs de plata de 5 nm, obtenidas con un microscopio electrónico (a) de transmisión y (b) de barrido. La resolución de los instrumentos no permite apreciar en detalle NPs tan pequeñas, pero se logran ver las más grandes y grupos de ellas.

realizadas por el grupo de Eduardo Coronado, de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Nacional de Córdoba. Estas simulaciones fueron realizadas usando GMM y DDA, las dos aproximaciones electrodinámicas mencionadas en el capítulo 1. Mostraremos que la estructura no trivial de los espectros de extinción se explica principalmente por la interacción plasmónica de dos y tres NPs de plata en unas pocas configuraciones espaciales sobre la superficie de la microesfera. Estos pequeños grupos de NPs determinan la respuesta óptica de campo cercano de las sondas, en las dos longitudes de onda utilizadas en la excitación. Este trabajo fue enviado para su publicación a principios del 2011 [Perassi 2011].

En la estructura del espectro de extinción de las MEDs en la figura 3.15, los picos más prominentes son los rotulados con los números 3, 7 y 8, que corresponden a longitudes de onda de $\lambda = 464$ nm, 594 nm y 626 nm respectivamente, los picos de intensidad moderada son los rotulados 6 y 7, que están en $\lambda = 505$ nm y 559 nm respectivamente, y hay una serie de picos de menor intensidad rotulados con 1, 2 y 5, en $\lambda = 418$ nm, 441 nm y 525 nm respectivamente. Para longitudes de onda menores el espectro exhibe un decaimiento que puede adjudicarse a la dispersión en la microesfera de silica.

En un primer intento por explicar esos picos, se recubrió una esfera de silica de 100 nm de diámetro con 900 NPs de plata de 5 nm de diámetro, y se calculó usando DDA su espectro de extinción. Se simuló la dinámica de recubrimiento situando aleatoriamente las NPs sobre la superficie de la esfera, iterando hasta un punto en que la probabilidad de encontrar un sitio vacío fuese muy baja. De este modo, se alcanzó el mayor recubrimiento posible para esta configuración. En la figura 3.17 se muestra un ejemplo de la distribución espacial lograda en el recubrimiento de la esfera de

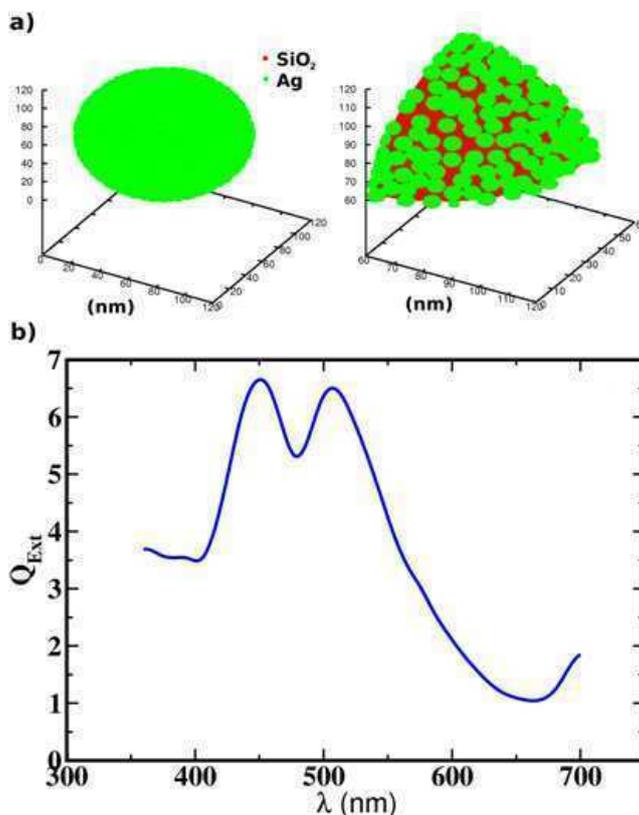


Figura 3.17: Simulaciones usando DDA de 900 NPs de plata de 5 nm de diámetro distribuidas aleatoriamente sobre la superficie de una esfera de silica de 100 nm de diámetro. (a) A la izquierda se muestra un ejemplo de cómo se distribuyen las 900 NPs de plata, y a la derecha se muestra el detalle de una sección pequeña de la esfera. (b) Espectro de extinción de la estructura mostrada en el panel (a).

silica con las 900 NPs de plata, junto al espectro de extinción calculado. En estas simulaciones no fueron tenidas en cuenta las interacciones electrostáticas entre las NPs ni la presencia de moléculas que actúen como separadores de las NPs. La configuración final de las NPs sólo está dominada por condiciones de borde geométricas. El espectro muestra dos picos anchos, el cual es usual en configuraciones con un alto grado de agregación de las NPs [Kreibig 1995]. Fueron realizadas otras simulaciones variando los parámetros, siempre con un alto grado de recubrimiento, y los espectros fueron similares. Por lo tanto, estas configuraciones no logran modelar los múltiples picos del espectro experimental.

Basándonos en los resultados de recubrimiento y agregación en sustratos planos, a medida que las NPs se adsorben sobre la superficie de las esferas, al principio tenemos mayoría de NPs aisladas, y luego crece la población de dímeros, trímeros y por último de agregados de mayor orden. Cuando la distribución de NPs es densa pero no llega a percolar, la mayor parte de la población de NPs agregadas consiste

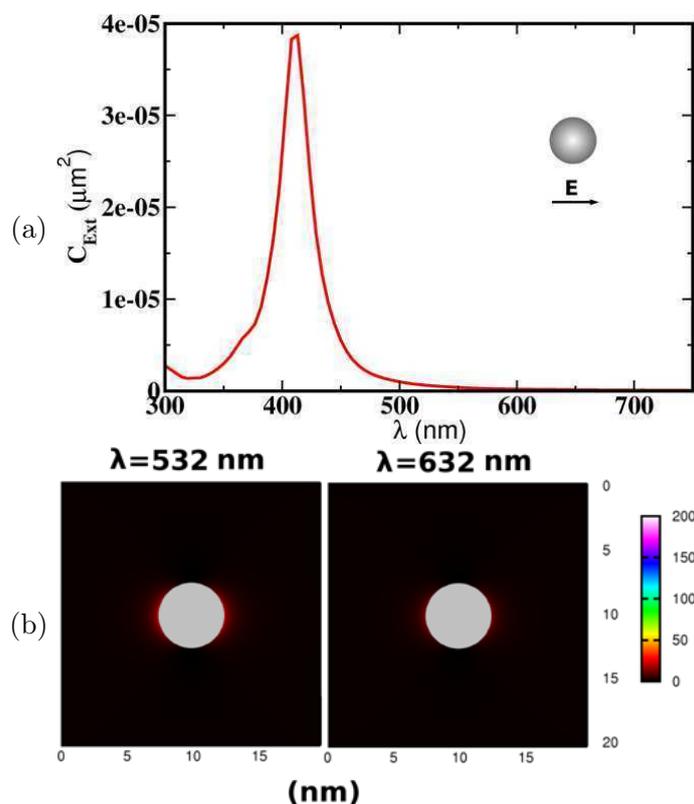


Figura 3.18: (a) Espectro de extinción calculado usando GMM de una NP de plata de 5 nm de diámetro, inmersa en un medio dieléctrico de índice $n = 1,47$. La dirección de la polarización incidente se muestra en un esquema dentro del gráfico. (b) Mapa de la intensificación de campo cercano calculada usando GMM de una NP de plata aislada para las dos longitudes de onda utilizadas en los experimentos con el FESOM.

en dímeros, y en menor medida trímeros. Esta relación se observa en la figura 3.12. Por lo tanto es razonable pensar que la respuesta óptica de las MEDs se deba a estos pequeños agregados formados en una etapa relativamente temprana de la dinámica de agregación. Entonces, estudiaremos las configuraciones más abundantes, que son principalmente las de una (aisladas) o dos NPs (dímeros), en menor medida las de 3 NPs (trímeros, de tres tipos: lineales, en forma de V y en forma de L), y no tendremos en cuenta las que contienen un mayor número de NPs por ser muy poco probables. Estas configuraciones se ilustran en las figuras 3.18, 3.19 y 3.20. Las simulaciones fueron realizadas usando GMM suponiendo a las estructuras rodeadas de un medio dieléctrico uniforme de índice de refracción $n = 1,47$, que corresponde al del ATS. Estas suposiciones fueron corroboradas con el espectro de extinción obtenido para una NP de plata de 5 nm aislada en dicho medio, como se observa en la figura 3.18(a), que muestra un único pico en 410 nm en acuerdo con los experimentos [Frattini 2005].

Las simulaciones usando GMM correspondientes a dímeros con una separación borde a borde de $s = 0,09$ nm, 0,12 nm, 0,18 nm y 0,30 nm se muestran en la figu-

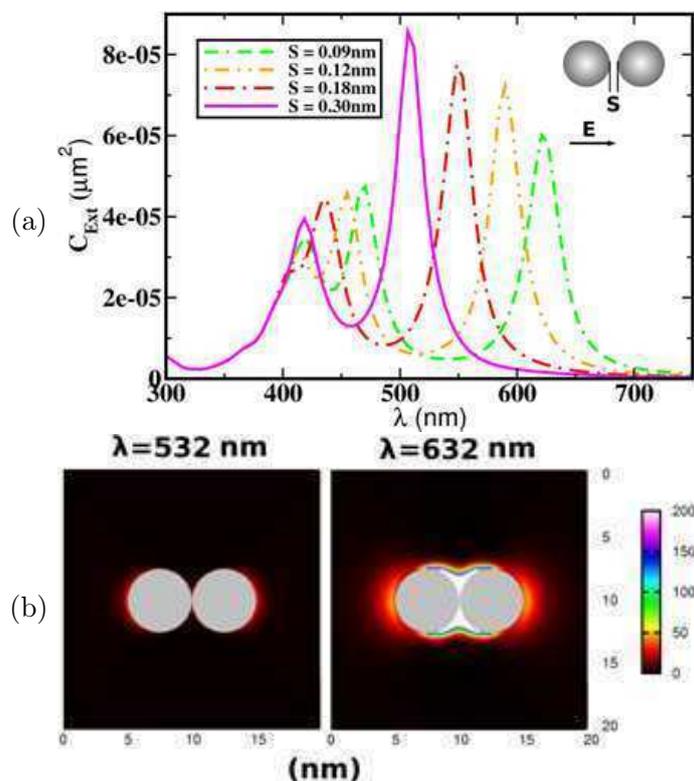


Figura 3.19: (a) Espectros de extinción calculados usando GMM de un dímero de plata de 5 nm de diámetro, inmerso en un medio dieléctrico de índice $n = 1,47$, para diferentes separaciones entre las NPs. La dirección de la polarización incidente se muestra en un esquema dentro del gráfico. (b) Intensificación de campo cercano calculada usando GMM de un dímero de plata, con una separación entre NPs de $s = 0,09$ nm, para las dos longitudes de onda utilizadas en los experimentos con el FESOM.

ra 3.19(a). Aunque los valores de s son arbitrarios, se observa que para una separación de $s = 0,09$ nm (NPs muy cerca del contacto) el espectro coincide con los picos más intensos 3 y 6 de la figura 3.15, y también con el menos intenso pico 1. El dímero con $s = 0,12$ nm tiene un espectro con resonancias en las longitudes de onda de los picos 7, 3 y 1. El espectro del dímero con $s = 0,18$ nm reproduce los picos 6, 2 y 1, y el de $s = 0,30$ nm reproduce los picos 4 y 1.

La figura 3.20 muestra los espectros de extinción de trímeros agregados en forma lineal, en forma de V, y en forma de L, para las mismas distancias interpartícula anteriores. El pico más intenso rotulado con 3 en la figura 3.15 puede asignarse tanto a un trímero lineal con $s = 0,12$ nm, o a trímeros en forma de V o de L con $s = 0,09$ nm. El otro pico intenso rotulado con 8 corresponde a trímeros lineales o en forma de L con $s = 0,12$ nm. Las demás resonancias plasmónicas calculadas para todas las configuraciones de trímeros pueden explicar la presencia de los otros picos observados en el espectro de extinción experimental. Por lo tanto podemos concluir

3.2. ESFERAS DECORADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

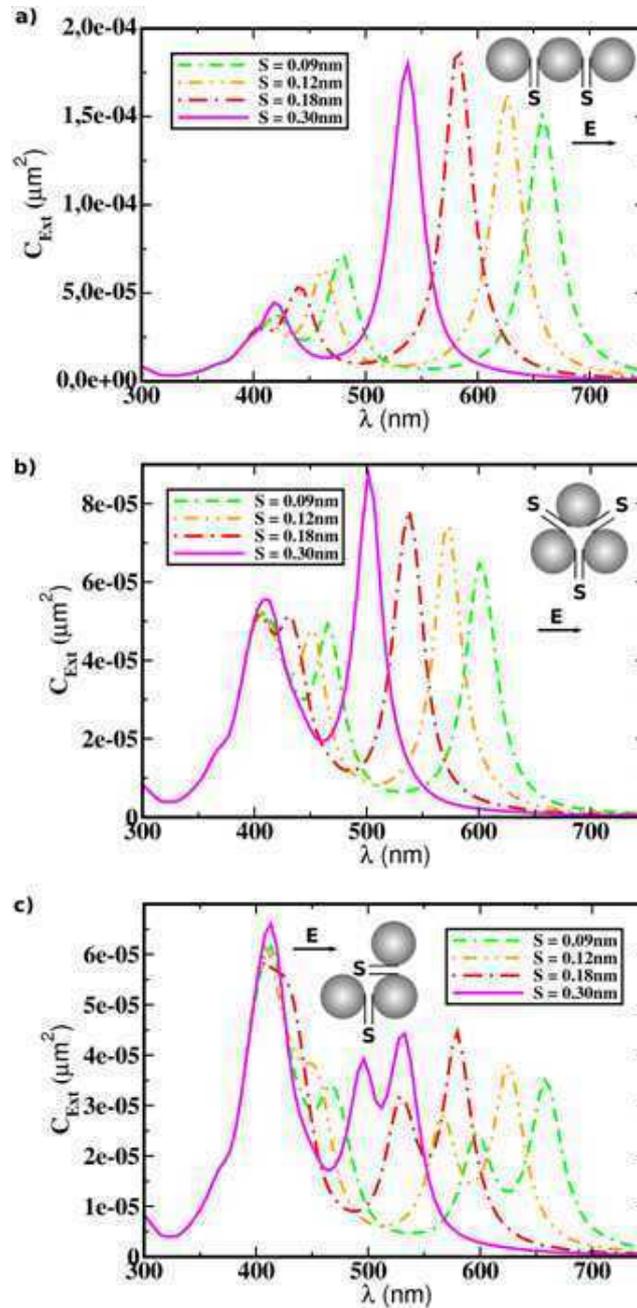


Figura 3.20: Espectros de extinción calculados usando GMM de trímeros de plata de 5 nm de diámetro, inmersos en un medio dieléctrico de índice $n = 1,47$, para diferentes separaciones entre las NPs, dispuestas (a) en forma lineal, (b) en forma de V, y (c) en forma de L. La dirección de la polarización incidente se muestra en un esquema dentro de los gráficos.

que si consideramos solamente separaciones muy pequeñas entre las NPs que forman agregados, en un régimen de casi contacto, podemos explicar la presencia de los picos más intensos del espectro de las MEDs. Como además estos son los picos más intensos, es probable que estos pequeños agregados sean los más abundantes. Estos agregados están muy próximos, separados una distancia que es del orden de la molécula de ATS que los recubre.

3.2.1.2. Respuesta en campo cercano

El confinamiento e intensificación del campo en los alrededores de las nanoestructuras nos da información sobre la sensibilidad y resolución de la sonda, como ya expusimos ampliamente en el capítulo 2. Las curvas de aproximación serán una medida de estas magnitudes, pero podemos estimarlos calculando los factores de intensificación usando GMM. Recordemos que el factor de intensificación en un punto dado se define como el cociente entre el módulo del campo en ese punto y el módulo del campo incidente, es decir, $f = |\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$. Graficaremos entonces la intensificación de la energía electromagnética, o sea f^2 , confinada en los alrededores de las estructuras consideradas hasta ahora. En la figura 3.18(b) se muestra un mapa de intensificación de una NP de plata aislada, para las dos longitudes de onda utilizadas en el FESOM. Esta NP aislada muestra las menores intensificaciones de todas las estructuras consideradas en esta sección, lo cual era de esperarse pues la plata resuena lejos de esas longitudes de onda, cerca de los 410 nm. Por lo tanto, las NPs de plata aisladas sobre la superficie de las esferas de silica no pueden contribuir a la respuesta óptica de estas sondas en esas longitudes de onda, por lo que la señal óptica en el FESOM se debe a la presencia de pequeños agregados.

Para conocer cuál de las configuraciones aporta la mayor contribución a la señal de campo cercano, se mapearon los factores de intensificación correspondientes a los dímeros y trímeros para las dos longitudes de onda usuales. Como la distancia más probable entre NPs que explica los picos más prominentes es de $s = 0,09$ nm, entonces se usó esta distancia en los cálculos. La figura 3.19(b) muestra una intensificación significativa cuando se excita el dímero con luz de 633 nm, debido a que está casi en resonancia con el pico de 626 nm del espectro de extinción calculado en la parte (a) de la figura. Tanto la intensidad del campo como el rango espacial son mucho mayores que en el caso de excitación con luz de 532 nm, pues en este último caso no coincide con ninguna resonancia del dímero.

En la figura 3.21(a) se observa que la respuesta para los trímeros lineales es cualitativamente la misma que para los dímeros, mostrando una intensificación casi despreciable para 532 nm y muy importante para 633 nm, siendo su magnitud aún

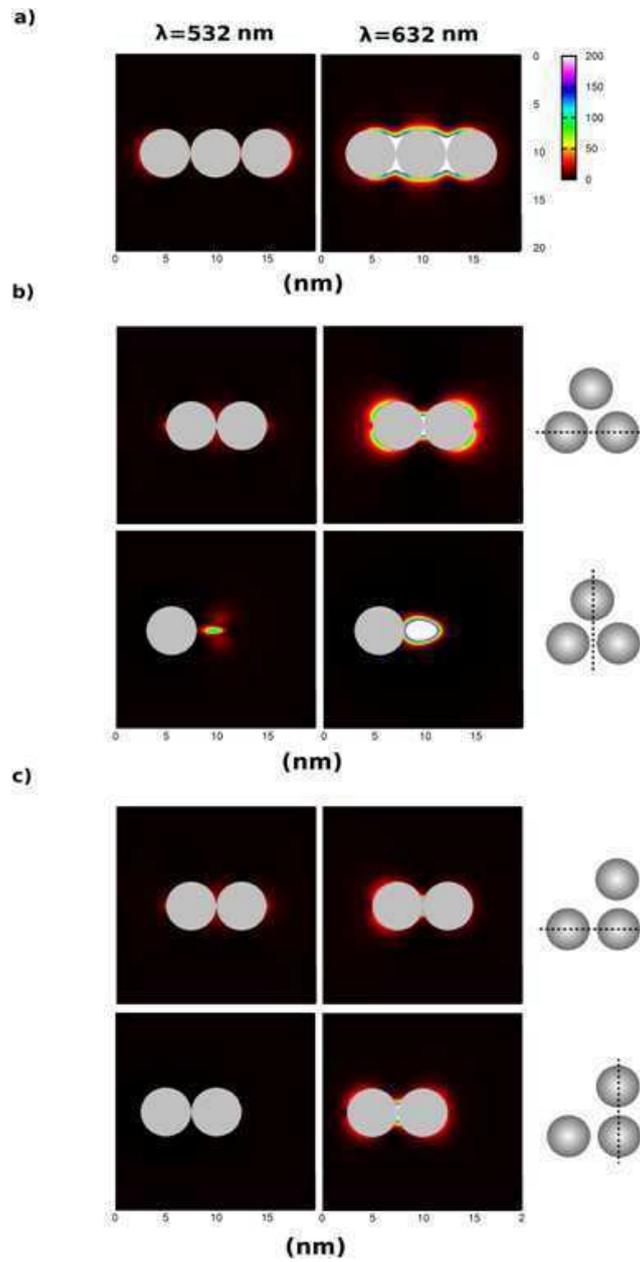


Figura 3.21: Intensificación de campo cercano calculada usando GMM de trímeros de plata, con una separación entre NPs de $s = 0,09 \text{ nm}$, dispuestas (a) en forma lineal, (b) en forma de V, y (c) en forma de L, para las dos longitudes de onda utilizadas en los experimentos con el FESOM. Las líneas a rayas de la derecha indican, para cada configuración, el plano en que se graficó el campo intensificado.

mayor que para los dímeros. Para los trímeros en forma de V, la figura 3.21(b) muestra las intensificaciones en dos planos marcados con líneas a rayas. Se observa la mayor contribución a la respuesta óptica en 633 nm en el plano que es paralelo a la polarización incidente (panel superior). En el plano perpendicular (panel inferior), el campo aparece confinado dentro del agregado y por lo tanto no tiene influencia alguna en la señal óptica del FESOM. Como en los casos anteriores, cuando se excita con luz de 532 nm no hay intensificaciones significativas en ambos planos estudiados. Del mismo modo, los mapas de intensificación para los trímeros en forma de L de la figura 3.21(c) muestran valores bajos para el caso de 532 nm y valores mayores para 633 nm. Sin embargo, tanto para el plano paralelo a la polarización incidente como en el perpendicular, las intensificaciones alcanzadas son bastante menores a los casos anteriores, haciendo de esta geometría una de las menos probables en la contribución a la señal óptica, en especial en el caso de iluminar con luz de 633 nm.

En el siguiente capítulo veremos que estas predicciones se cumplen al observar las curvas de aproximación utilizando estas MEDs como sondas. Mostraremos que la respuesta es más intensa en 633 nm, y que los rangos espaciales del confinamiento son del orden de los mostrados en las figuras precedentes. Tenemos así una sonda para FESOM, que sintoniza en el rojo, y cuya respuesta está dominada por agregados de muy pocas NPs, separados una distancia que parece imponer el ATS que las recubre.

3.2.2. Esferas de silica silanizadas

El método anterior que utilizamos para fabricar las MEDs depende de la sintetización de NPs metálicas modificadas superficialmente con organosilanos. Para esto es necesario dominar este proceso, junto a la silanización de las NPs, tarea que realizó el grupo de Rosario. Si queremos experimentar con NPs de diversos tamaños, de distintos metales, de formas variadas, debemos aprender a sintetizarlas en cada caso, pues no se consiguen comercialmente con estos modificadores. Por otro lado, la dinámica de recubrimiento y agregación no es comparable a lo estudiado en sustratos planos, pues el silano se encuentra rodeando las NPs en lugar de los citratos, y no forman una monocapa sobre las esferas de silica.

Por este motivo, luego del primer intento descrito en las secciones anteriores, que tuvo gran éxito como sonda de FESOM como se verá en el capítulo 4, utilizamos una técnica alternativa que consiste en recubrir las esferas de silica con APTMS, para luego decorarlas con las NPs deseadas, del tamaño, forma y metal elegidos. De este modo, se abre un abanico de posibilidades, debido a la variedad de NPs disponibles en el mercado, y podemos aplicar los conocimientos adquiridos en la decoración de sustratos planos de silica. La técnica utilizada se basó en trabajos

3.2. ESFERAS DECORADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

similares de estudio y fabricación de esferas de silica con capas metálicas granulares o compactas para aplicaciones fotónicas [van Blaaderen 1993, Westcott 1998, Graf 2002, Pastoriza-Santos 2004].

La técnica de preparación de microesferas de silica recubiertas con APTMS consiste básicamente en:

- Agregar en etanol, que se usa como solvente, volúmenes de solución de esferas de silica y de APTMS tales que haya suficientes moléculas de APTMS para recubrir la superficie de todas las esferas.
- Envolver el recipiente con papel de aluminio para no dejar entrar luz, y mezclar durante algunos días.
- Realizar un baño térmico a 80°C durante tres horas, manteniéndolo a oscuras.
- Centrifugar varias veces y quitar el sobrenadante de APTMS, reemplazándolo por etanol, para dejar solamente las microesferas recubiertas con APTMS.

Este último paso es importante porque si hubiese un excedente de APTMS, al mezclar luego con las NPs provocaría una agregación masiva de ellas, precipitándolas. Durante todos estos pasos se debe mantener la solución a oscuras, incluso el producto final, pues la luz reduce el APTMS arruinando la muestra. Para calcular la relación a mezclar entre el volumen V_{SiO_2} de microesferas de silica y el volumen V_{APTMS} de APTMS, se sigue esta expresión

$$\frac{V_{\text{SiO}_2}}{V_{\text{APTMS}}} = \frac{N_A D \delta_{\text{SiO}_2} \delta_{\text{APTMS}} A_{\text{APTMS}}}{6 \kappa c_{\text{SiO}_2} M_{\text{APTMS}}}, \quad (3.15)$$

donde N_A es el número de Avogadro, D es el diámetro de la microesfera, $\delta_{\text{SiO}_2} = 1,96 \text{ g/cm}^3$ es la densidad de la silica y $\delta_{\text{APTMS}} = 1,027 \text{ g/ml}$ la del APTMS, $A_{\text{APTMS}} = 0,6 \text{ nm}^2$ es el área que ocupa cada molécula de APTMS, κ es el número de capas de recubrimiento deseadas (si todas las moléculas se adsorbiesen), c_{SiO_2} es la concentración del frasco comercial de microesferas (típicamente 0,1 g/ml), y $M_{\text{APTMS}} = 179,29 \text{ g}$ es la masa molar del APTMS. Como ejemplo, si queremos tener tanto APTMS tal que alcance para recubrir aproximadamente 50 veces las esferas, se deben mezclar: 1 ml de etanol, 250 μl de microesferas de 0,9 μm (o 50 μl de microesferas de 0,17 μm), y 2 μl de APTMS puro.

Una vez que tenemos las microesferas de silica recubiertas con APTMS, están listas para decorarlas con NPs. Para esto se siguen estos pasos:

- Diluir 1:100 en etanol una alícuota de las microesferas con APTMS.

3.2. ESFERAS DECORADAS CON NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

- Mezclar en agua *Milli-Q*, que se usa como solvente, volúmenes de la dilución anterior y de una solución comercial de NPs, de tal forma de tener tantas NPs como para recubrir κ veces la superficie de todas las esferas mezcladas.
- Mezclar la solución final durante el tiempo necesario hasta conseguir el recubrimiento y la agregación deseados, según el estudio realizado con sustratos planos.

De esta forma se fabrican las MEDs. Puede verse un esquema de este proceso en la figura 3.22.

El número máximo $N_{\text{máx}}$ de NPs de diámetro d que pueden recubrir una esfera de radio D es

$$N_{\text{máx}}(d, D) = \frac{2\pi}{\sqrt{3} \arcsin^2\left(\frac{d}{D+d}\right)} \simeq \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(1 + \frac{D}{d}\right)^2, \quad (3.16)$$

cuando es $d \ll D$. Si definimos el *parámetro de mezcla* κ como el número de capas sobre la superficie de las microesferas que recubrirían las NPs si todas las utilizadas en la mezcla se adsorbieran sobre ellas, entonces, la relación entre el volumen V_{NP} de NPs y el volumen $V_{\text{ME+APTMS}}$ de microesferas con APTMS es

$$\frac{V_{\text{NP}}}{V_{\text{ME+APTMS}}} = \frac{\kappa N_{\text{máx}}(d, D) c_{\text{ME+APTMS}}}{c_{\text{NP}}}, \quad (3.17)$$

donde c_{NP} es la concentración de NPs y $c_{\text{ME+APTMS}}$ es la concentración de microesferas con APTMS, dado por

$$c_{\text{ME+APTMS}} = \frac{6c_{\text{SiO}_2}}{\pi D^3 \delta_{\text{SiO}_2} (1 + 100(V_{\text{solv}}/V_{\text{SiO}_2}))}. \quad (3.18)$$

De esta forma, dados los tamaños de NPs y de microesferas, conocemos qué volúmenes mezclar para tener una relación de κ capas entre ellos. En las figuras 3.23 y 3.24 se muestran imágenes SEM de algunas de las MEDs preparadas siguiendo este

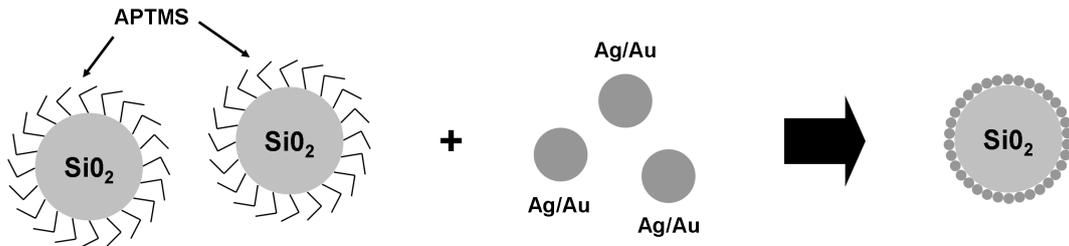


Figura 3.22: Fabricación de microesferas de silica decoradas con NPs metálicas de material y tamaño deseado. Una monocapa de APTMS se deposita sobre las microesferas, para luego adsorber las NPs metálicas.

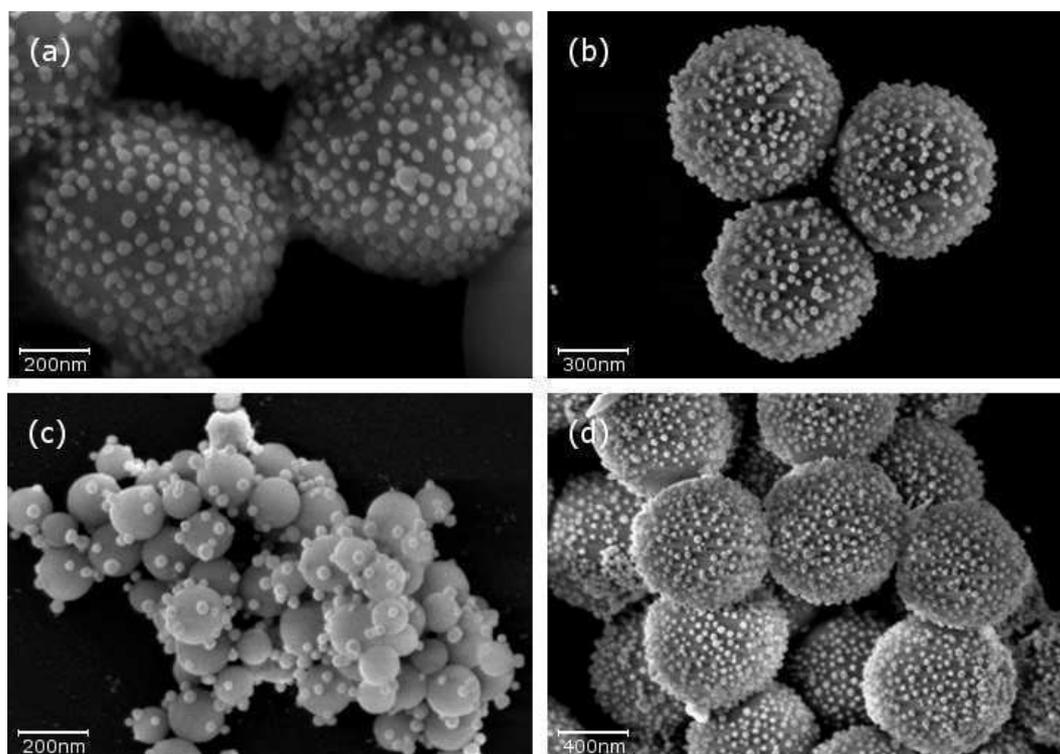


Figura 3.23: Imágenes SEM de microesferas de silica decoradas con NPs de plata de 25 nm. En (a, b, d) las esferas son de $0,9\ \mu\text{m}$, en (c) son de $0,17\ \mu\text{m}$. La relación entre NPs y microesferas es de (a) $\kappa = 1$, y (b, c, d) $\kappa = 2,5$.

protocolo. Se observa que se logran decoraciones muy eficientes, y las NPs quedan distribuidas homogéneamente sobre la superficie de las microesferas. Las microesferas más pequeñas de $0,17\ \mu\text{m}$ de diámetro en general tienen un menor recubrimiento debido al mayor radio de curvatura, en especial cuando las NPs son relativamente grandes. Al aumentar el parámetro de mezcla κ , los recubrimientos se hacen más densos y aparecen grandes agregados de NPs. Se lograron buenos recubrimientos para tamaños de NPs desde los 5 nm hasta los 80 nm de diámetro. Tanto el recubrimiento como la agregación es mayor cuando se utilizan NPs en el rango de 20 nm a 50 nm, tal como sucedía en el caso de los sustratos planos debido a la menor repulsión electrostática.

3.2.2.1. Recubrimientos y corrimiento del plasmón

De todas las soluciones de MEDs preparadas con distintos tamaños de microesferas y NPs (de oro y de plata), se tomaron imágenes SEM y se realizó una estadística de conteo del estilo de la realizada en el estudio de sustratos planos de vidrio. Se estimó así el porcentaje de recubrimiento alcanzado para las distintas configuracio-

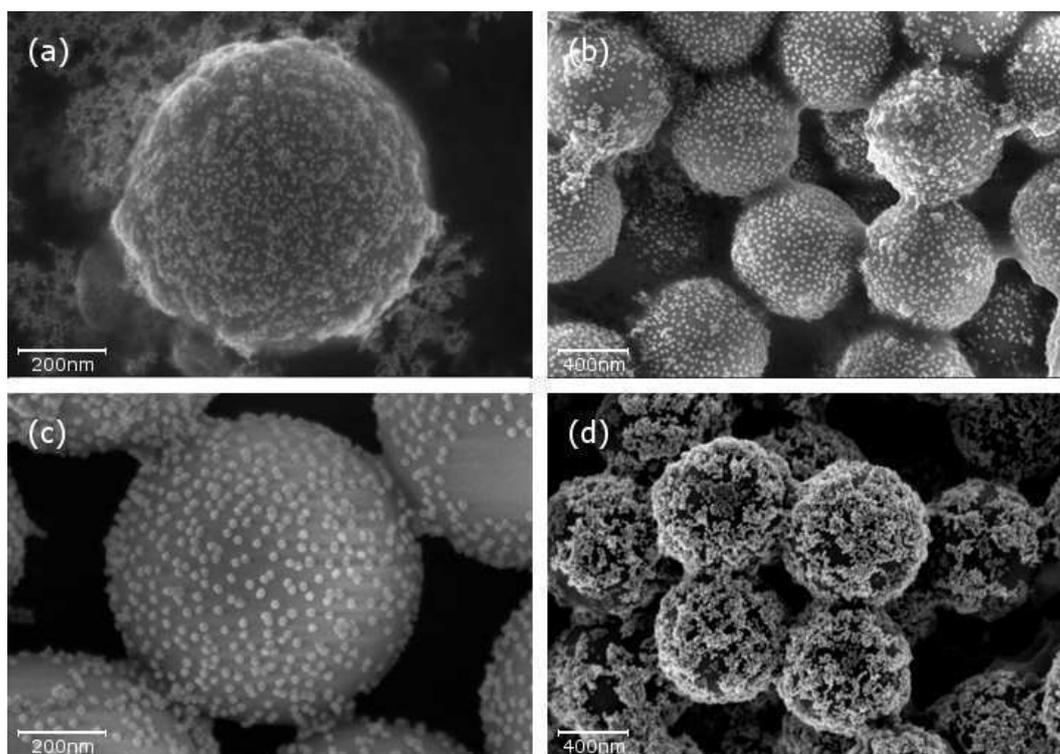


Figura 3.24: Imágenes SEM de microesferas de silica de $0,9 \mu\text{m}$ decoradas con NPs de oro. Los diámetros de las NPs y las relaciones numéricas respecto de las microesferas en la mezcla son (a) $d = 10 \text{ nm}$, $\kappa = 10$, (b, c) $d = 20 \text{ nm}$, $\kappa = 1$, (d) $d = 20 \text{ nm}$, $\kappa = 2,5$.

nes utilizadas. En la figura 3.25 se muestra el recubrimiento de las MEDs en función del parámetro de mezcla κ . Se puede ver un comportamiento de tipo exponencial, con un valor asintótico levemente superior al 60%. Esto se explica por el alto grado de agregación que se genera cuando el número de NPs es excesivo, es decir, para κ grandes. Para valores pequeños de κ (menores que 5), los recubrimientos alcanzados se corresponden aproximadamente con los obtenidos en sustratos planos.

Por otro lado, a pesar de tener soluciones extremadamente diluidas de MEDs, se midieron los espectros de extinción de algunas de ellas. Estos espectros muestran picos muy cercanos al plasmón de NP aislada, debido a la gran cantidad de NPs que hay en solución. Los pequeños corrimientos al rojo corresponden a NPs interactuantes en la superficie de las microesferas, que compiten con el resto de las NPs aisladas. En la figura 3.26(a) se muestra el corrimiento del pico respecto del plasmón de NP aislada, en los espectros medidos para MEDs con NPs de oro y de plata. Fueron quitados los puntos correspondientes a recubrimientos mayores al 40%, por estar poblados de agregados de muchas NPs debido a parámetros de mezcla altos, con estructuras que percolaron. Grandes aglomerados de NPs dan espectros del estilo de

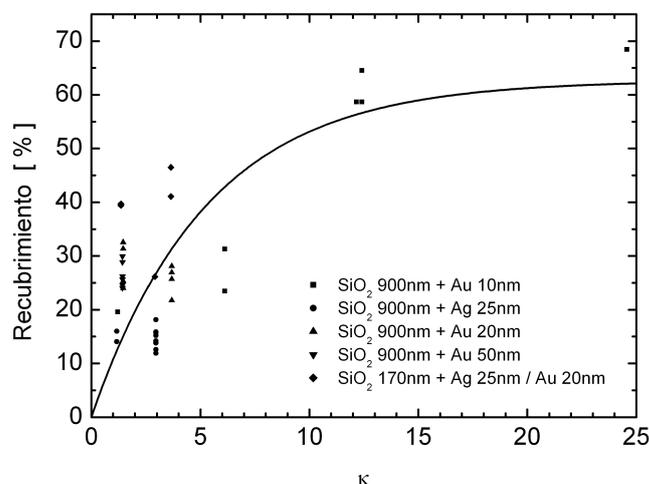


Figura 3.25: Recubrimiento alcanzado de NPs metálicas sobre microesferas de silica en función del parámetro de mezcla κ , que indica el número de capas en la relación numérica de NPs respecto de microesferas.

la figura 3.17(b), pues por sinterización las NPs se juntan perdiendo los citratos, que actuaban como espaciadores en la interacción. El gráfico muestra que el corrimiento es monótono creciente al aumentar el recubrimiento, indicando que las NPs están más cerca entre si, o un mayor número de ellas están casi en contacto comparado con las aisladas.

Si utilizamos el modelo de hibridización de plasmones mencionado en el capítulo 1 [Nordlander 2004], podemos calcular los corrimientos de energía esperados en función de la separación media s entre NPs. Si consideramos que no todas las NPs presentes contribuyen al corrimiento del plasmón, es decir, la posición del pico en los espectros resulta de una competencia entre el plasmón en λ_1 de NP única (proveniente de las que quedaron en solución o aisladas sobre las microesferas) y el plasmón corrido en λ_2 que se genera por la interacción entre las NPs (formando agregados en casi contacto sobre la superficie de las esferas), entonces la posición del pico experimental en λ_e es

$$\lambda_e \simeq \frac{n_1 \lambda_1 + n_2 \lambda_2}{n_1 + n_2}, \quad (3.19)$$

siendo n_1 el número de NPs en solución y n_2 el número de NPs que recubren las microesferas. Estos valores se pueden estimar en base a la estadística de conteo realizada en las imágenes SEM y a los parámetros de mezcla, pudiéndose estimar la posición del plasmón corrido en

$$\lambda_2 \simeq \left(1 + \frac{n_1}{n_2}\right) \lambda_e - \frac{n_1}{n_2} \lambda_1. \quad (3.20)$$

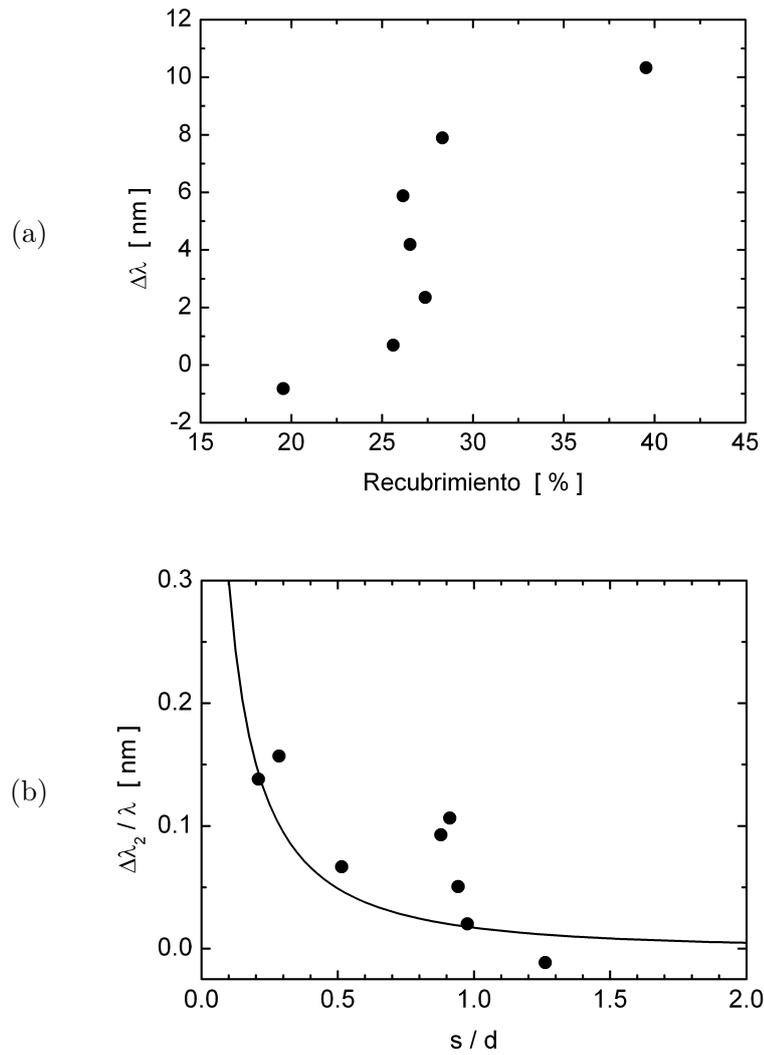


Figura 3.26: Corrimiento del plasmón (a) en función del recubrimiento de las microesferas con NPs de oro y plata, y (b) en función de la separación media de las NPs de oro, normalizado al valor del plasmón cuando están aisladas. La línea continua corresponde al corrimiento calculado en base al modelo de plasmones híbridos [Nordlander 2004].

En la figura 3.26(b) se muestra el corrimiento $\Delta\lambda_2 = \lambda_2 - \lambda_1$, normalizado a la longitud de onda del plasmón de NP aislada, en función de la separación media normalizada al diámetro de las NPs (s/d). Los valores de esta separación media se extrajeron del conteo de NPs realizado en las imágenes SEM. En línea continua se muestra este corrimiento calculado de acuerdo al modelo de plasmones híbridos. Se observa una correlación aceptable, en el sentido que los corrimientos registrados son del orden de los predichos por este modelo.

3.3. Preparación de sondas plasmónicas

Una vez preparadas las MEDs con las NPs y el recubrimiento deseados, deben colocarse en algún soporte para poder ser utilizadas como sondas en el FESOM. Existen múltiples opciones, pero el común denominador de todas ellas es que el soporte debe ser lo suficientemente afilado como para adsorber una MED en su ápice, permitiendo acercarla a la superficie de la muestra a estudiar. En todos los casos se debe resolver el problema del enlace entre el soporte y la MED. Una forma sencilla de hacerlo es sumergiendo directamente la punta en la solución con MEDs y adsorberlas, pero este procedimiento no es muy eficiente. Si se usan soportes metálicos, las MEDs pueden enlazarse a través de los grupos aminos del APTMS que quedaron libres sin NPs. O recubrir el metal con una capa de silanos, permitiendo adsorber a la MED a través de alguna parte de su superficie que no contenga APTMS. Otra opción es utilizar ditioles, que son moléculas orgánicas con dos grupos sulfhidrilo (SH) en sus extremos. Estos grupos forman fuertes enlaces con los metales, reemplazando al hidrógeno en la unión química. De este modo, estas moléculas pueden enlazar el soporte metálico con las NPs que recubren las MEDs. Si se usaran soportes basados en silicio, como por ejemplo el nitruro de silicio (Si_3N_4) de las puntas comerciales de AFM, se los silaniza de la manera usual (como hicimos con los sustratos planos) y de esta forma enlazan las MEDs a través de uniones entre las NPs que las recubren y los grupos aminos del APTMS del soporte.

Una forma alternativa de fabricar estas sondas consiste en decorar las microesferas una vez que ya están adheridas al soporte. Primero se sumerge una punta metálica en una solución coloidal de microesferas con APTMS, adsorbiéndolas sobre toda la superficie sumergida, a través del mismo mecanismo con que las NPs se enlazaban a las esferas. Luego se sumerge la punta con las microesferas en una solución de NPs metálicas, en los tiempos estipulados de acuerdo al análisis en las secciones anteriores. De este modo, se resuelve el problema de enlazar las MEDs al soporte y se simplifica considerablemente el proceso de fabricación.

Nuestras sondas entonces fueron fabricadas utilizando dos esquemas generales. Uno de ellos fue descrito en el párrafo anterior, que consiste en fabricar las MEDs con las microesferas ya adheridas al soporte metálico. La MED que quede situada justo en el ápice de la punta será la que actúe como sonda en el FESOM. El otro esquema consiste en depositar MEDs sobre un sustrato plano y *pescar* una de ellas con una punta usando un sistema de posicionamiento muy sensible. Describiremos a continuación ambos esquemas.

3.3.1. Puntas metálicas recubiertas de microesferas decoradas

Para generar una punta metálica afilada se realiza un pulido electroquímico de un cable delgado. Este cable se utiliza como electrodo sumergido en un vaso cilíndrico, rodeado de otro electrodo de forma circular para que el pulido sea simétrico. De esta forma fabricamos puntas de plata, usando como electrolito una solución 1:4 de ácido perclórico (HClO_4) al 80% y alcohol metílico (CH_3OH), alimentando con tensión alterna del orden de unos pocos Volts [Iwami 1998]. También hemos fabricado puntas de plata usando tensión continua sobre una solución de amoníaco al 28% [Dickmann 1996]. Si se desea pulir una punta de otro metal, existen procedimientos y electrolitos equivalentes para cada uno de ellos.

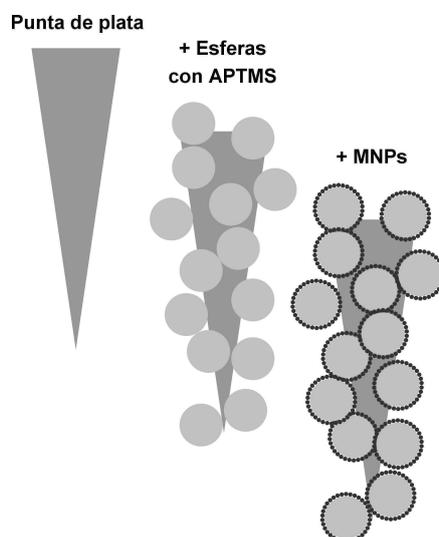


Figura 3.27: Fabricación de puntas metálicas con MEDs. El extremo filoso de un cable de plata se sumerge en una solución con microesferas de silica recubiertas de APTMS y, luego de adsorberlas, se sumerge en una solución coloidal de NPs metálicas de material y tamaño deseado.

Esta punta pulida de plata se sumerge en una solución de microesferas de silica recubiertas de APTMS durante unas horas, y luego se lava con alcohol isopropílico. Finalmente, se sumerge la punta con las microesferas en una solución de NPs me-

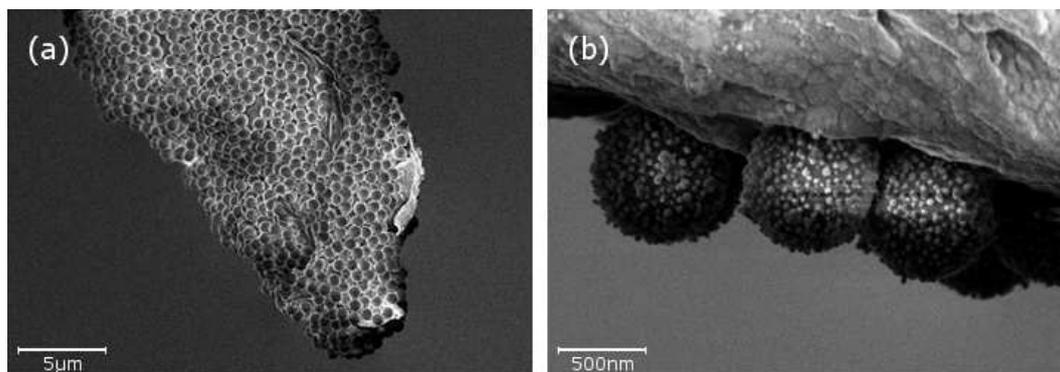


Figura 3.28: (a) Extremo puntiagudo de un cable de plata pulido electroquímicamente recubierto de MEDs de $0,9\ \mu\text{m}$ de diámetro. (b) Vista lateral de una pequeña sección de la punta, donde se ven las MEDs adsorbidas al metal y muy bien recubiertas de NPs.

tálicas, en tiempos que varían desde unas horas hasta algunos días, según el grado de recubrimiento deseado. Se puede acelerar este proceso aplicando una tensión positiva a la punta y colocando un contraelectrodo en forma de anillo en la solución de NPs. De esta forma, el campo radial generado induce el movimiento de las NPs, cargadas negativamente por los citratos que las rodean. Con este procedimiento se lograron altos recubrimientos en menos de una hora. Las tensiones aplicadas fueron del orden de unos 100 mV en continua. Tensiones excesivas arrastran otros productos de la síntesis en la solución, produciendo recubrimientos indeseados. Se muestra un esquema del proceso de fabricación de MEDs directamente sobre una punta de plata en la figura 3.27.

En la figura 3.28 se muestran imágenes SEM de una punta de plata con MEDs. Se observa que la superficie de plata está recubierta de MEDs, y que éstas están decoradas con NPs con un alto grado de recubrimiento. Al bajar la punta sobre la muestra a estudiar, siempre habrá una primera MED que interactuará con la muestra, generando la señal de contraste para el FESOM.

3.3.2. Pesca de microesferas decoradas

Una alternativa ya expuesta es la de pescar una MED con una punta. Para realizar este proceso se utilizó un microscopio combinado óptico invertido que cuenta con un cabezal de AFM, construido en nuestro laboratorio por Martín Masip [Masip 2011]. La punta se sujeta al cabezal, y una gota diluida de MEDs se deposita sobre un cubreobjetos. Cuando se seca, se mueve el cubreobjetos con una platina, se elige una MED, y se la acerca a la punta hasta tocarla.

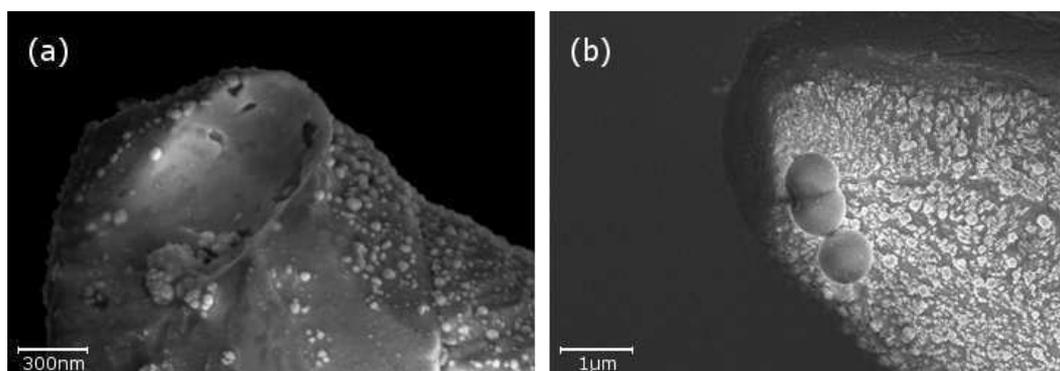


Figura 3.29: Intentos de pesca acercando una punta metálica sobre MEDs depositados sobre cubreobjetos. En el caso (a) la punta fue recubierta con ditioles y se observa el casquete esférico dejado por una MED al desprenderse. En el caso (b) la punta fue recubierta con APTMS logrando pescar con éxito 3 MEDs, pero no quedaron situados en el ápice.

Los primeros intentos se realizaron usando ditioles en la punta, para enlazar una MED a través de las NPs que la recubren. Las puntas se sumergen en una dilución de hexanoditiol (HDT) o nonanoditiol (NDT), formándose una monocapa de estas moléculas sobre la superficie del metal. Realizamos varios intentos de pesca pero no logramos adherir una MED en la punta, como ilustra la figura 3.29(a), que muestra el casquete esférico dejado por una microesfera en el ápice de una punta de plata. Un estudio de voltametría cíclica demostró que las puntas estaban recubiertas con una monocapa de ditioles en más de un 97% de su superficie. Los ditioles tienen dos grupos sulfhidrilos que se unen al metal, y pueden formar monocapas en dos configuraciones posibles: una fase parada, con un grupo unido al sustrato y el otro orientado hacia afuera, y una fase acostada, con los dos grupos unidos al sustrato [Daza Millone 2009]. Nuestras puntas sumergidas en las soluciones de ditioles generaban una monocapa con moléculas en fase acostada. Esto lo confirmamos sumergiendo estas puntas con ditioles en una solución de NPs, sin que se adsorbiera casi ninguna.

Cambiamos de estrategia, y recubrimos las puntas de plata con APTMS. De este modo, la molécula se une directamente a la sílica de la microesfera, en un hueco entre la capa de silanos. En este caso, los resultados fueron positivos, en el sentido que las MEDs se unieron a las puntas. Pero como la punta estaba orientada en un ángulo pequeño respecto de la horizontal para poder verla a través del microscopio óptico, las MEDs no quedaban ubicadas en el ápice, sino a un costado, como puede verse en la figura 3.29(b).

Sin embargo, tuvimos excelentes resultados con puntas de AFM de nitruro de silicio, que fueron sumergidas en una solución 1:100 de APTMS, tal como se realizó con los sustratos planos de vidrio silanizados. Así, las MEDs se adsorbieron sin

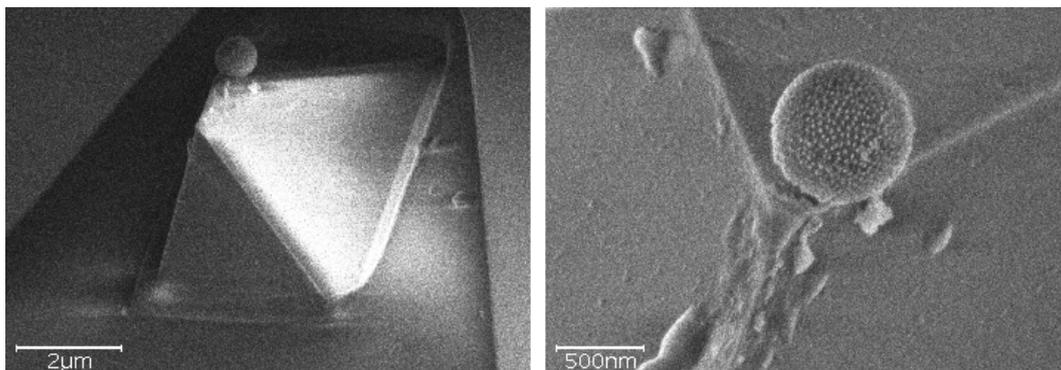


Figura 3.30: Pesca exitosa de una MED con NPs de oro de 20 nm sobre una punta de AFM de nitruro de silicio.

inconvenientes sobre la monocapa de APTMS. En la figura 3.30 se observan dos imágenes SEM de una punta de AFM con una única MED ubicada en su extremo, dispuesta para ser usada en el FESOM. Este último trabajo forma parte de la tesis de grado de Facundo Zaldívar [Zaldívar 2011].

3.4. Resumen del capítulo

En este capítulo estudiamos la dinámica de recubrimiento y agregación de NPs de oro sobre sustratos de vidrio silanizados. Se demostró que dos experimentos complementarios, la medición de la extinción y la estadística de conteo de NPs, son equivalentes para describir el proceso de recubrimiento. En la agregación se necesita del conteo de NPs para separar claramente la dinámica de formación de dímeros, trímeros y agregados de mayor orden. Se demostró que los procesos tanto de recubrimiento como de agregación pueden describirse con dos parámetros principales: un tiempo característico y un valor de saturación. Se propuso un modelo que describe con precisión las mediciones y la dependencia de los dos parámetros mencionados con las magnitudes fisicoquímicas relevantes. Su muy buen acuerdo con los datos experimentales lo transformó en una excelente herramienta predictiva para preparar microesferas de silica decoradas con NPs, con un porcentaje de recubrimiento y agregación deseados, para ser usadas como sondas del FESOM.

Fabricamos microesferas de silica decoradas con NPs metálicas, silanizando las NPs o silanizando la silica. Demostramos tener control sobre el grado de recubrimiento y de agregación de las NPs, y mostramos que los corrimientos del plasmón son del orden de los predichos por la teoría de plasmones híbridos.

Mostramos que el espectro de extinción experimental de microesferas de silica

3.4. RESUMEN DEL CAPÍTULO

decoradas con NPs de plata contiene una estructura de múltiples picos, que puede ser explicada si el recubrimiento de las microesferas no es tan denso, es decir, las NPs no llegan a percolar, formando agregados pequeños. La respuesta espectral está dominada por dímeros, y trímeros en menor medida, que están separados a una distancia muy pequeña del orden de las moléculas que recubren su superficie. Estas pequeñas estructuras no sólo predicen la respuesta en campo lejano, sino también en campo cercano, como veremos en las curvas de aproximación y las resoluciones alcanzadas en imágenes mostradas en el próximo capítulo.

Finalmente, mostramos los procedimientos y técnicas para situar estas sondas en el extremo de una punta, lista para ser usada en el FESOM.

Capítulo 4

Imágenes ópticas de alta resolución

En este capítulo mostraremos el rendimiento de las sondas plasmónicas, a través de las curvas de aproximación sobre diferentes muestras, en los distintos armónicos de la frecuencia de modulación. Analizaremos la sensibilidad y los rangos espaciales en los cuales la señal óptica proveniente de la zona intensificada le gana al fondo de dispersión. Tomaremos imágenes de variadas muestras con el FESOM, usando sondas plasmónicas basadas en NPs metálicas y puntas de plata pulidas electroquímicamente, mostrando que se pueden alcanzar resoluciones altísimas. Analizaremos en detalle los modos de operación del instrumento, con sus ventajas y desventajas, estudiando los posibles artefactos en cada uno. Mostraremos que es posible realizar barridos sobre la muestra utilizando un lazo de realimentación que mantiene la señal óptica constante. Cerraremos el capítulo con resultados preliminares sobre dispersión inelástica en muestras semiconductoras.

4.1. Curvas de aproximación

En el capítulo 2, llegamos a la conclusión que el grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) es un muy buen candidato para obtener contraste óptico, ya que requiere intensificaciones moderadas (respecto de otras muestras) y tiene un parámetro de rugosidad muy bajo (ver tabla 2.1 y figura 2.7). La superficie de HOPG presenta extensas terrazas con corrugación atómica separadas por escalones monoatómicos o de pocas capas atómicas.

En la figura 4.1 se muestra una curva de aproximación sobre HOPG de la se-

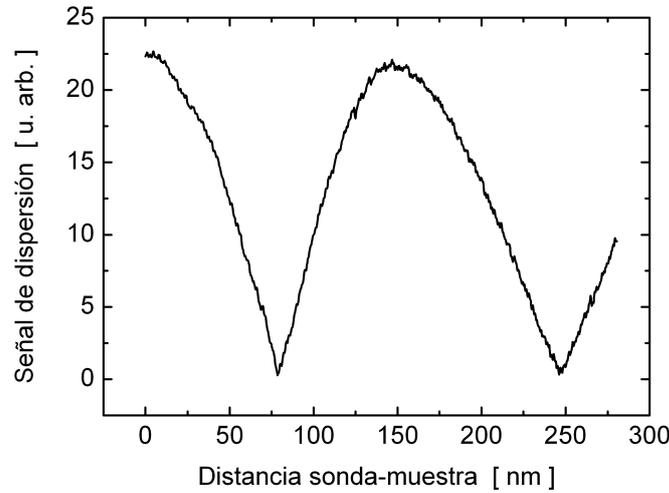


Figura 4.1: Curva de aproximación de la señal dispersada por una sonda basada en NPs de plata de 5 nm sobre HOPG, detectando en Ω . La radiación incidente es de 633 nm.

ñal óptica retrodispersada y detectada en la frecuencia de modulación Ω , para luz incidente de 633 nm. Se utilizó como sonda una punta de plata cortada con alicate y recubierta de microesferas de silica de 170 nm de diámetro, decoradas con NPs de plata de 5 nm silanizadas con ATS. Se observa un comportamiento típicamente interferométrico, sin rastros aparentes de intensificación, siendo muy similar a las curvas calculadas usando el modelo dipolar y mostradas en la figura 2.10.

En la figura 4.2 se muestran curvas de aproximación características detectando en 2Ω , con la misma sonda y muestra, incidiendo con las dos longitudes de onda disponibles en el FESOM. Se observa que, después de un fondo residual interferométrico colectado a distancias grandes, la señal crece repentinamente a distancias sonda-muestra muy pequeñas, marcando una clara intensificación del campo. Este tipo de comportamiento se conoce desde los trabajos pioneros de Fisher y Pohl en el año 1989 con sondas plasmónicas [Fischer 1989]. Sin embargo, hay claras diferencias entre ambas curvas de la figura 4.2. Cuando se ilumina con luz de 532 nm (a), la señal aumenta hasta una distancia de aproximadamente 20 nm, y luego comienza a decrecer. Por el contrario, cuando se ilumina con 633 nm (b), la señal se mantiene muy baja hasta una distancia de unos 6 nm, y luego crece monótonamente alcanzando valores mayores que en el caso (a). Este efecto se debe al corrimiento al rojo del plasmón, debido a los modos de cavidad que resuenan cuando la sonda se aproxima a la muestra a distancias pequeñas, tal como fue analizado en la sección 1.3.3 [Porto 2003], y predicho en el capítulo 2. Entonces, a medida que la sonda se aproxima a la muestra, el plasmón se va moviendo a longitudes de onda

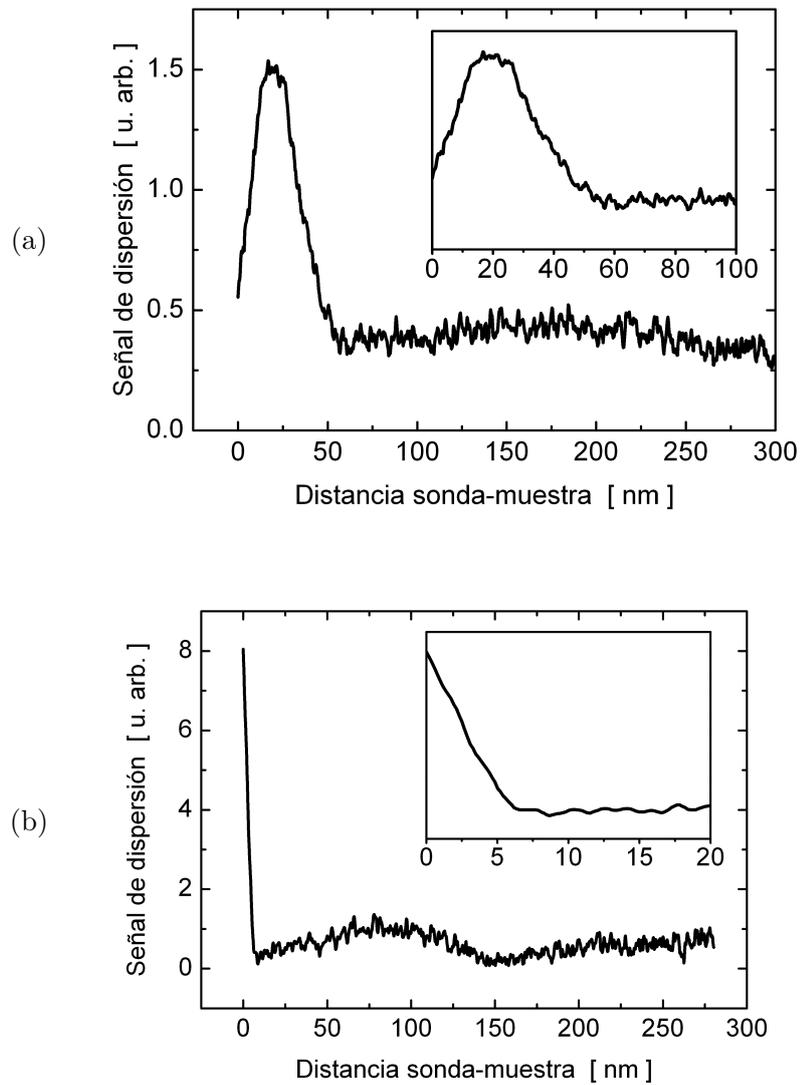


Figura 4.2: Curvas de aproximación de la señal de dispersión en 2Ω . La luz incidente tiene longitud de onda (a) de 532 nm, y (b) de 633 nm. Las curvas tienen una clara dependencia con la longitud de onda y muestran el incremento en la señal debido a la intensificación del campo. Los recuadros muestran escalas ampliadas para las distancias pequeñas.

mayores, ocasionando el decrecimiento de la señal correspondiente a iluminación en verde, y la aparición y crecimiento de la correspondiente a la roja. Varios autores reportaron corrimientos al rojo en diversos sistemas, para configuraciones NP-NP [Danckwerts 2007], punta metálica-muestra metálica [Pettinger 2007], y otros compuestos y configuraciones [Bruzzone 2005]. Por otro lado, mirando el rango espacial en que se extiende la intensificación en la curva (b) y la longitud de onda de excitación, este comportamiento puede deberse también a modos colectivos de NPs, principalmente dímeros y trímeros, de acuerdo con lo analizado en el capítulo anterior. De todos modos, sea cual sea la configuración que provea la intensificación, las curvas de aproximación muestran que si sintonizamos con el láser rojo, podría obtenerse sensibilidad vertical en la escala nanométrica. Esta sensibilidad está basada en el corrimiento en longitud de onda de los modos de cavidad para distancias muy pequeñas.

Las curvas de aproximación son muy repetitivas y estables a lo largo de varios días, hasta que se degradan, probablemente por oxidación y degradación de las NPs de plata en aire. Estas curvas fueron monitoreadas frecuentemente para registrar la evolución en el comportamiento de la sonda. En la figura 4.3 se muestra la evolución temporal de estas curvas para una dada sonda. Las curvas de la figura 4.3(a) fueron tomadas durante el primer día, mostrando una gran estabilidad y repetitibilidad, que persiste incluso en el segundo día. A lo largo del tercer día, la curva cambia a la rotulada (ii) de la figura 4.3(b), aunque aún pueden registrarse imágenes de alta resolución. En el cuarto día la degradación se acelera, y durante el mismo día la curva pasa de (iii) a (iv), perdiéndose totalmente la resolución. Diferentes sondas muestran aproximadamente el mismo comportamiento, por lo que pueden usarse con confianza durante varios días, siendo muy apropiadas para obtener imágenes. La eficiencia de este tipo de sondas, mostrando curvas de aproximación similares, es de aproximadamente 1:5, con una estadística de unas 50 sondas probadas.

4.2. Imágenes con lazo de realimentación túnel

Una vez estudiadas y caracterizadas las curvas de aproximación con estas sondas basadas en NPs, el siguiente paso es la adquisición de imágenes ópticas con el FE-SOM. Como el HOPG es un semimetal, la forma más sencilla de mantener la sonda a distancias muy próximas de la muestra es aplicando una tensión entre ellas, realizando barridos con el piezo usando un lazo de realimentación que mantenga la corriente túnel constante. De este modo, se registran simultáneamente la tensión aplicada al piezo en z para corregir la distancia sonda-muestra y la señal óptica que detecta el fotodiodo. De esta forma nos aseguramos que la sonda esté a distancias de tuneleo,

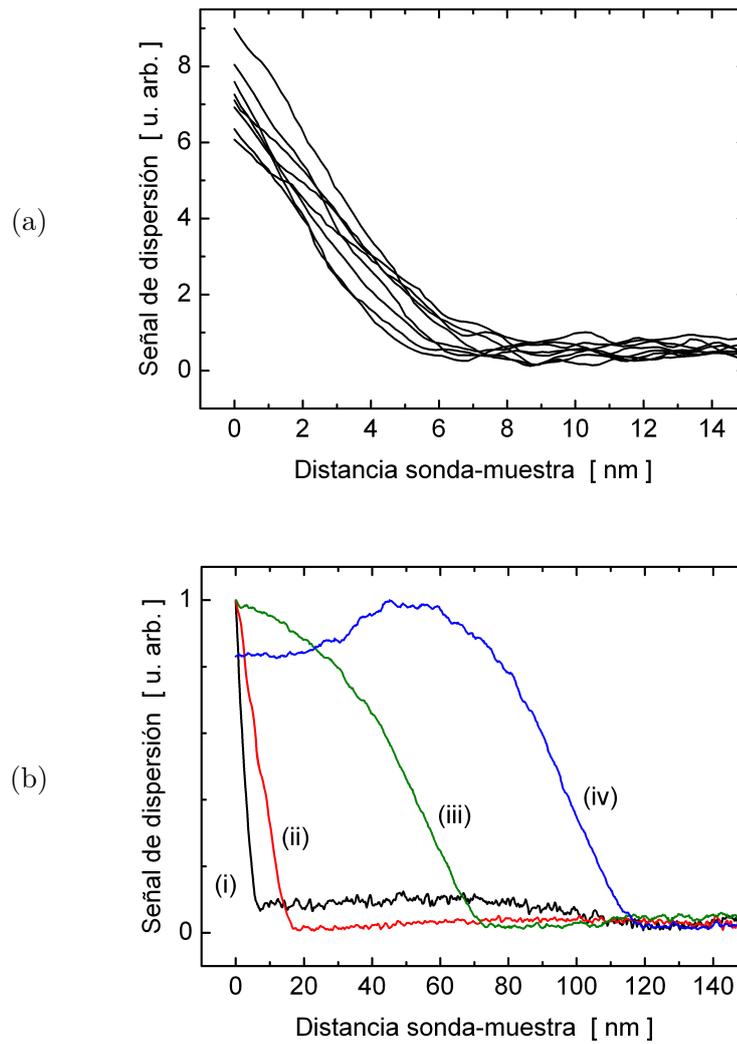


Figura 4.3: (a) Curvas de aproximación en 2Ω obtenidas durante el primer día, con luz incidente de 633 nm. La señal crece a distancias sonda-muestra muy pequeñas. (b) Evolución de las curvas de aproximación durante cuatro días. De izquierda a derecha: (i) primer día (en negro), (ii) tercer día (en rojo), (iii) y (iv) cuarto día (en verde y azul, respectivamente).

del orden del nanómetro, y que no se destruya por colisiones con la superficie. Sin embargo, este modo de operación introduce artefactos en las imágenes, pues está guiada por la densidad electrónica de la muestra, y por un lazo que tiene un tiempo de respuesta a los cambios de señal. Un modo de operación alternativo es desconectar el lazo, y barrer la muestra a altura constante. Si la muestra es suficientemente plana y se mantiene siempre dentro del rango de tuneleo, se podrá también adquirir una imagen de corriente túnel.

4.2.1. HOPG: resolución vertical subnanométrica

En la figura 4.4(a) se muestra una imagen óptica de la superficie del HOPG registrada en el modo de altura constante, cerca de la distancia cero de las curvas de aproximación. Estas imágenes de alta resolución sólo pudieron obtenerse iluminando con luz de 633 nm. Como la estructura particular de la sonda no se conoce a priori, experimentalmente se maximiza la señal, girando la polarización incidente. La resolución se pierde totalmente si la polarización se gira 90° respecto de la máxima señal o se ilumina con luz verde. Para comparar la señal óptica con la corrugación topográfica del HOPG, registramos una imagen topográfica con el STM inmediatamente después de obtener la imagen óptica (figura 4.4(b)). En la imagen STM se marcan dos escalones, uno con una altura estimada de 5 nm, y otro con una altura menor a 1 nm. Se observa claramente una alta resolución óptica en ambos escalones, indicando sensibilidad subnanométrica en la señal óptica. Una resolución vertical tan alta no puede adjudicarse a ningún artefacto, pues los valores que toma la señal están totalmente fuera del rango de cualquier fondo interferométrico, como puede verse en la figura 4.2(b). Más aún, el histograma de intensidades de dispersión de la imagen FESOM coincide con la intensidad del pico de intensificación en la curva de aproximación, y es mucho mayor que el artefacto interferométrico. Se espera que la resolución lateral sea del orden de la resolución vertical obtenida. Este trabajo fue publicado en la revista *Optics Communications* en el año 2009 [Scarpettini 2009].

Se observa un contraste inverso en la imagen óptica respecto de la imagen topográfica. Hemos visto en capítulos anteriores que el plasmón se corre al rojo cada vez más rápido a medida que la sonda se acerca a distancias cada vez más pequeñas, cercanas al contacto. Como las imágenes se toman a una longitud de onda fija, un decrecimiento de la señal cerca de la región de tuneleo, debido al rápido cambio en la resonancia por correrse el plasmón hacia longitudes de onda más largas, puede causar este contraste inverso. Aunque las curvas de aproximación no muestren este comportamiento inverso, debemos tener en cuenta que en ellas no tenemos suficiente estabilidad y resolución dentro del régimen de tuneleo, que es donde se registraron

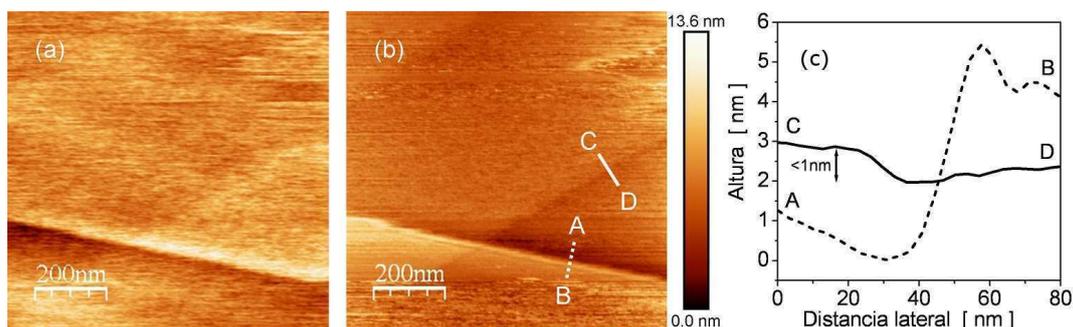


Figura 4.4: (a) Terrazas de HOPG registradas con el FESOM usando sondas basadas en NPs y luz de 633 nm. (b) Imagen topográfica por STM con su barra de colores, para comparar y analizar las alturas. Las líneas marcadas en la imagen (b) corresponden a los perfiles en (c). Se puede ver que la imagen óptica resuelve un escalón subnanométrico.

las imágenes. Por otro lado, como ya demostramos en el capítulo 2, la componente de mayor peso en la señal óptica en 2Ω es el término que contiene el producto cruzado del fondo de dispersión con la derivada segunda de la dispersión intensificada proveniente de la unión sonda-muestra. Por lo tanto, un contraste inverso significa un decrecimiento en el gradiente de la derivada primera, monótona creciente, y a su vez un ligero cambio del gradiente en el rápido crecimiento de la dispersión al disminuir la distancia sonda-muestra.

La estabilidad y el rápido crecimiento de la señal óptica a distancias cortas que demuestran las curvas de aproximación sugieren que es posible adquirir imágenes con un lazo de realimentación óptico. Este modo de operación elimina cualquier artefacto debido a la corriente túnel, y en la sección 4.4 mostraremos que pudimos implementarlo.

4.2.2. Oro: dependencia con la polarización

En la figura 4.5 se muestran imágenes STM y FESOM adquiridas a corriente túnel constante de un *sputtering* de oro sobre vidrio, usando estas mismas sondas e iluminando con luz de 532 nm. Se observan los granos típicos de este tipo de recubrimiento, con diámetros que oscilan entre unos pocos nanómetros y 50 nm aproximadamente. La imagen óptica presenta nuevamente un contraste inverso, y una alta resolución lateral, del orden de los 3 nm. En la figura 4.6 podemos apreciar la dependencia del contraste óptico con la polarización incidente. Nuevamente se utilizó la sonda basada en NPs de plata, iluminada con $\lambda = 532$ nm. Ambas imágenes fueron tomadas en el mismo lugar de la muestra, la primera (a) con polarización cercana a p , y la segunda (b) girando 90° respecto de (a) con la lámina de media onda. Puede

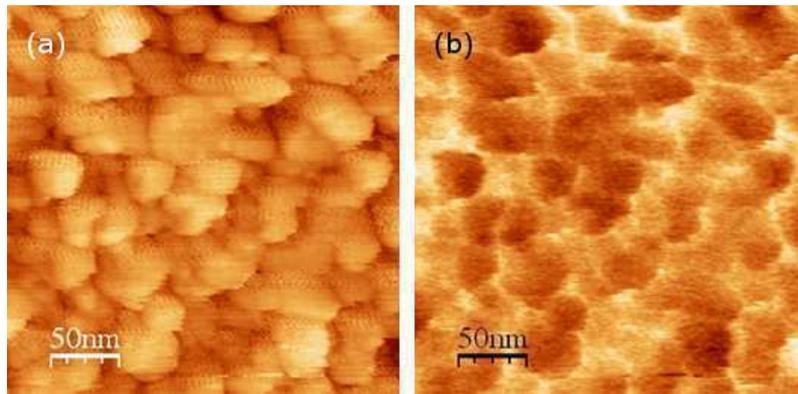


Figura 4.5: Imágenes de alta resolución obtenidas (a) con el STM, y (b) con el FESOM, de una muestra de *sputtering* de oro sobre vidrio, iluminando con 532 nm, a corriente túnel constante y detectando en 2Ω .

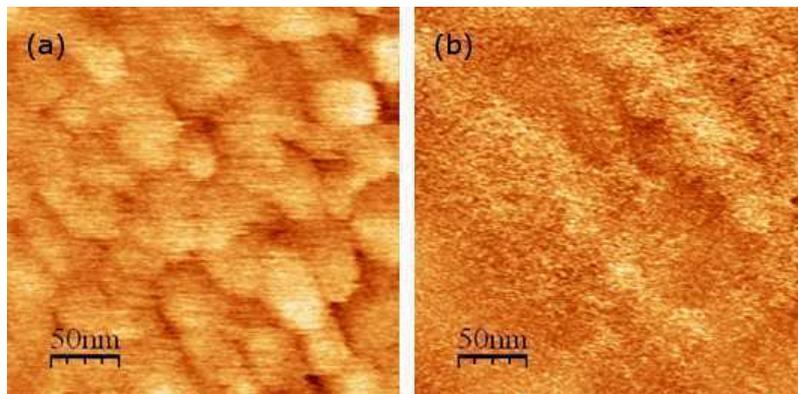


Figura 4.6: Imágenes ópticas de granos de oro sputtereados sobre vidrio, detectando en 2Ω , iluminando con luz de 532 nm, (a) con polarización-*p*, y (b) con polarización-*s*. Se observa la pérdida de contraste óptico al girar la polarización incidente.

observarse cómo se pierde casi totalmente el contraste con el cambio de polarización en la iluminación.

4.2.3. Dispositivo de germanio y silicio

Utilizando una sonda fabricada con microesferas de silica de 900 nm de diámetro, decoradas con NPs de oro de 20 nm, estudiamos un dispositivo integrado de germanio y silicio. Pero primero levantamos curvas de aproximación sobre grafito (HOPG) por tener menor dispersión de fondo. Este es un procedimiento usual en cualquier experimento. Primero se testea la sonda en HOPG y luego se pasa a la muestra que se desea estudiar. Estas curvas sobre HOPG detectando en Ω mostraban sólo un patrón interferométrico, del estilo de la figura 4.1. Pero las curvas de aproximación en 2Ω , incidiendo con luz de 532 nm, mostraban una fuerte intensificación en la zona

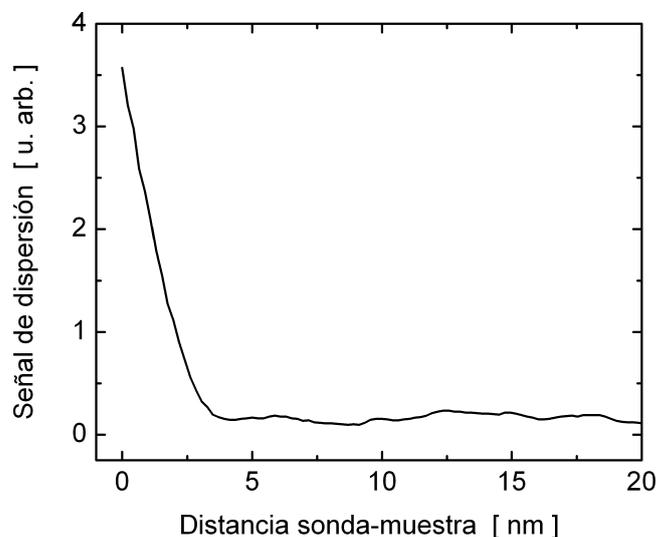


Figura 4.7: Curva de aproximación detectando en 2Ω , de una sonda basada en Nps de oro de 20 nm sobre HOPG, iluminando con luz de 532 nm. Se observa una fuerte intensificación para distancias sonda-muestra menores a los 3 nm aproximadamente.

próxima al contacto, como se observa en la figura 4.7 (con 633 nm no se apreció intensificación). La señal óptica se mantiene en niveles bajos, y cerca de los 3 nm de la superficie comienza a crecer rápidamente. Con esta pronunciada pendiente en la zona de tunelaje, se obtienen imágenes de alta resolución del grafito, como en el caso anterior. Al levantar curvas de aproximación sobre el dispositivo semiconductor, no se observa una señal intensificada como en el caso del grafito, en ningún armónico de detección. El fondo de dispersión interferométrico es 20 veces más intenso en la curva obtenida en 2Ω , respecto de la correspondiente al HOPG (debido seguramente a un mayor parámetro de rugosidad), tapando muy probablemente la señal proveniente del campo cercano. Sin embargo, si esta dispersión de fondo no es mucho mayor que la señal intensificada, es posible obtener contraste óptico en las imágenes del FESOM.

En la figura 4.8 se muestran imágenes de una zona del dispositivo semiconductor. Una imagen de microscopía óptica se observa en el panel 4.8(a), mostrando detalles grandes del dispositivo. Cada cuadrado de la imagen corresponde a una meseta de 100 μm de lado. Las imágenes obtenidas con el STM (4.8(b)) y con el FESOM (4.8(c)) muestran el inicio de una de las interconexiones más delgadas construidas entre las mesetas cuadradas. Puede apreciarse la topografía plana del cuadrado, del cable delgado y del fondo en la imagen de microscopía túnel, en cambio se observa una estructura submicrométrica en la imagen de FESOM. Esto demuestra que, a pesar de que las curvas de aproximación no muestran intensificación, si la señal óptica de

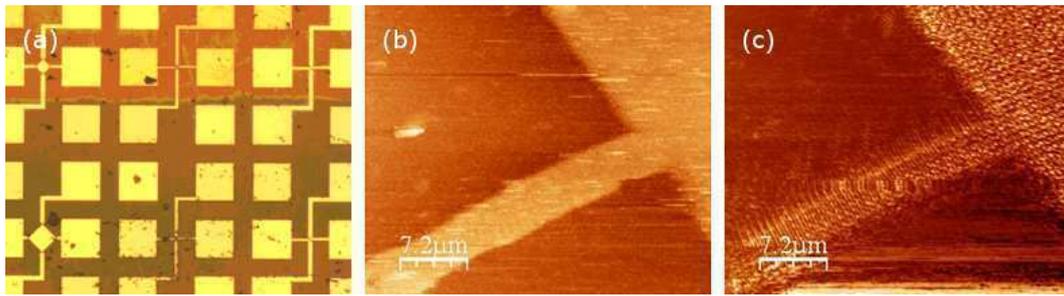


Figura 4.8: Imágenes de un dispositivo de germanio y silicio. (a) Imagen de microscopía óptica mostrando cuadrados de $100\ \mu\text{m}$ de lado interconectados con cables delgados. (b) Imagen de STM mostrando planicidad en el origen de uno de estos cables delgados. (c) Imagen de FESOM mostrando una estructura interna submicrométrica dentro del cuadrado y del cable.

campo cercano es menor (pero no demasiado) que el fondo dispersado, es posible obtener contraste con estas sondas.

4.2.4. Muestra plana de platino y oro: contraste puramente óptico

Para demostrar que con el FESOM se puede obtener contraste óptico debido solamente al cambio en la constante dieléctrica de la muestra, y no a cambios en la topografía, se fabricaron muestras planas de platino y oro utilizando la técnica de nanolitografía fluorescente desarrollada en [Kunik 2010]. Brevemente, sobre un cubreobjetos se deposita una gota de una resina de poliuretano (adhesivo óptico NOA63 de *Norland*) con marcadores fluorescentes (*Nile Blue*). Con un láser de He-Ne de baja potencia se enfoca sobre la superficie que separa el cubreobjetos y la gota, activando los marcadores por absorción de un fotón y fotopolimerizando la resina. Luego se enjuaga la muestra en acetona y alcohol isopropílico para quitar la resina no polimerizada. De este modo se fabrican estructuras poliméricas fluorescentes sobre vidrio por nanolitografía óptica.

Utilizamos un cubreobjetos con líneas polimerizadas mediante esta técnica, y le realizamos un *sputtering* de platino. De esta manera, una capa delgada de platino se deposita sobre el vidrio, pero no logra recubrir totalmente el polímero por ser más alto. Luego atacamos la muestra con cloruro de metileno (CH_2Cl_2), que es un solvente orgánico que disuelve el polímero. Se realiza luego un nuevo *sputtering* pero de oro, que forma una capa sobre el platino y se mete en las hendiduras que dejó el polímero disuelto. De esta manera se forman líneas de oro en la capa de platino. Se pega la capa de oro con adhesivo óptico sobre un portaobjetos, y se separa la capa de platino del cubreobjetos sumergiéndola en agua, ayudándose con un bisturí para ejercer una fuerza mecánica en forma de cuña. Se muestra un esquema de este procedimiento

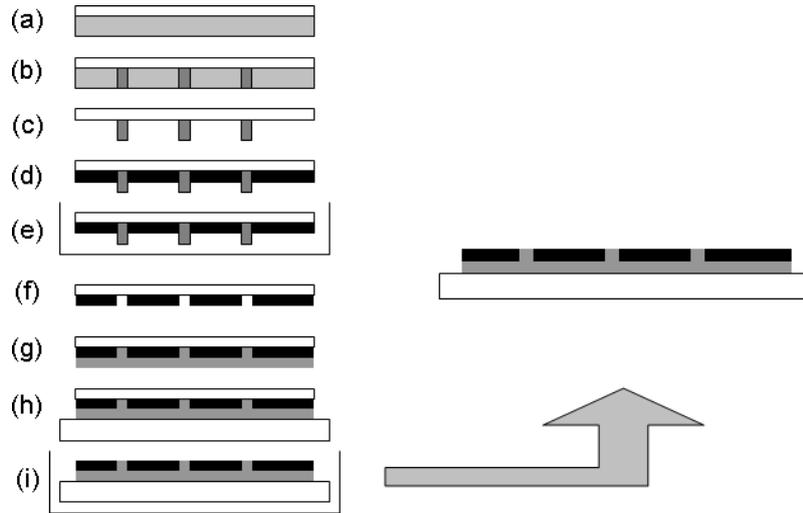


Figura 4.9: Proceso de fabricación de muestras planas de platino y oro: (a) se deposita una gota de resina con *Nile Blue* sobre un cubreobjetos, (b) se fotopolimerizan líneas con un láser de He-Ne, (c) se lava con acetona y alcohol isopropílico, (d) se realiza un *sputtering* de platino, (e) se sumerge en cloruro de metileno, que (f) disuelve las líneas polimerizadas, (g) se realiza un *sputtering* de oro, (h) se pega a un portaobjetos con adhesivo óptico, y (i) se separa el cubreobjetos de la capa de platino. De este modo, se obtiene una muestra completamente plana de platino con líneas de oro.

en la figura 4.9, con una descripción de cada uno de sus pasos. De este modo, se obtiene una muestra plana de platino con líneas de oro, sin escalones topográficos entre un material y el otro. Sólo existe un cambio en la constante dieléctrica, y por consiguiente de la respuesta óptica, de un punto a otro de la muestra.

Se obtienen imágenes utilizando una punta de plata y barriendo la muestra a corriente túnel constante, incidiendo con radiación de 633 nm. En la figura 4.10(a) se muestra una imagen de microscopía óptica, donde se observa un cuadrado formado por cuatro líneas de oro de 100 μm de largo sobre un fondo de platino. Un pequeño recuadro en negro marca la zona en la que se realizó el barrido. En la figura 4.10(b) se muestra una imagen de STM de la zona marcada en (a), donde se revela cierta rugosidad de la muestra, pero no se observa contraste entre los dos materiales. En cambio, en la figura 4.10(c) se observa una imagen de FESOM de la misma zona, donde claramente se aprecia la línea de oro rodeada de platino. El oro es un material plasmónico que resuena con luz visible, mientras que el platino es inerte en esas longitudes de onda. También observamos la línea de oro al iluminar con luz de 532 nm, pero el contraste fue menor. Claramente la sonda interactúa con la muestra, generando el corrimiento del plasmón hacia el rojo, aumentando la intensificación del campo y mejorando el contraste óptico con el FESOM. Podemos entonces afirmar que este contraste no se debe a variaciones topográficas ni a artefactos interferométricos, que no distinguen entre un material y otro.

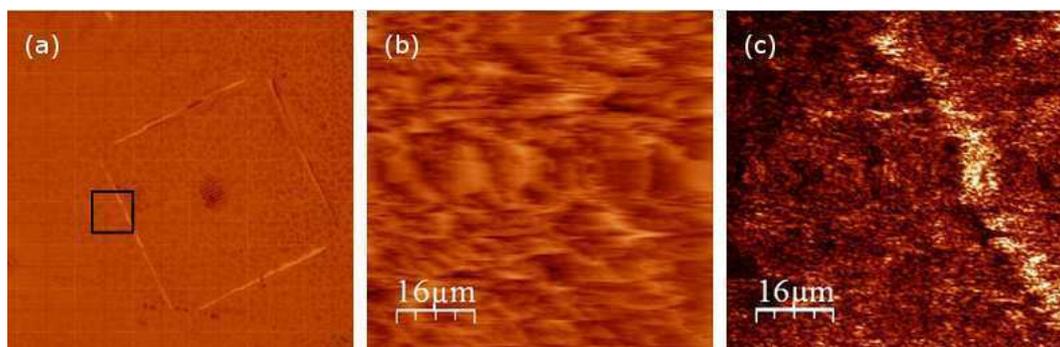


Figura 4.10: (a) Imagen de microscopía óptica de una muestra plana que contiene cuatro líneas de oro que forman un cuadrado sobre un fondo de platino. El recuadro de color negro indica la zona donde se realizó el barrido y se obtuvieron las imágenes (b) de STM, y (c) de FESOM. En la imagen óptica se observa el contraste de la línea de oro respecto del platino que la rodea, mientras que en la imagen topográfica no se puede ver este contraste.

4.3. Imágenes a altura constante en muestras no conductoras

Con la misma técnica de nanolitografía fluorescente descrita en la sección anterior, fabricamos una muestra de líneas polimerizadas de NOA60 con *Nile Blue* sobre un cubreobjetos recubierto con una delgada capa de oro. Las líneas forman una grilla, con segmentos separados una distancia de $4\ \mu\text{m}$, y una altura menor a $10\ \text{nm}$. En la figura 4.11(a) se muestra una imagen de microscopía óptica de la grilla, donde se observan patrones de segmentos de diferentes grosores.

Para estudiar esta muestra utilizamos la misma sonda recubierta con NPs de oro de $20\ \text{nm}$ descrita en la sección 4.2.3 y utilizada para caracterizar el dispositivo de germanio y silicio. Mostramos una curva de aproximación en 2Ω de esta sonda sobre HOPG en la figura 4.7, evidenciando una fuerte intensificación de la señal en distancias de unos pocos nanómetros. Como el polímero no es conductor, no podemos establecer una corriente túnel ni levantar una curva de aproximación sin chocar con él y estropear la sonda. Una vez que bajamos hasta el recubrimiento de oro, subimos unos nanómetros y realizamos un barrido sobre la grilla a altura constante, sensando la señal óptica en 2Ω , e incidiendo con luz de $532\ \text{nm}$. En la figura 4.11(b) se muestra una imagen FESOM de la grilla, donde se observa la fluorescencia intensificada durante el paso de la sonda sobre los segmentos con fluoróforos. Se observa también unas franjas que resultan de la interferencia en el plano de la muestra de los diversos centros de dispersión presentes. En este caso, como no se utilizó el STM y se fijó la posición vertical del piezo, las imágenes no pueden contener artefactos inducidos por la corriente túnel ni por el lazo de realimentación. El campo confinado e intensificado

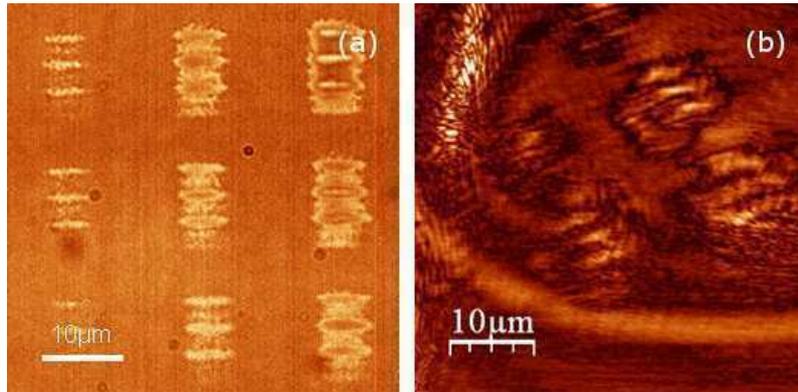


Figura 4.11: Imágenes de una grilla con segmentos de polímero con *Nile Blue*, obtenidas usando (a) un microscopio óptico, y (b) el FESOM. En esta última se observa contraste debido a la intensificación de la fluorescencia en la muestra durante el paso de la sonda.

por la sonda es el responsable del contraste óptico obtenido.

4.4. Lazo totalmente óptico

Si la señal óptica del FESOM es suficientemente estable cuando se trabaja a distancias muy próximas de la muestra y supera ampliamente en intensidad al fondo de dispersión, es posible utilizarla dentro de un lazo de realimentación electrónico que mueva el piezo en z para mantenerla constante. De este modo, las imágenes se forman con la tensión aplicada por el lazo sobre el piezo para mantener constante la señal óptica durante el barrido. Esta señal proviene de la demodulación realizada con el lock-in a la salida del fotodiodo, y las distintas contribuciones provenientes del campo intensificado y del fondo de dispersión fueron calculadas en las expresiones (2.16), (2.17) y (2.18) del capítulo 2. Esta técnica la llamamos de *lazo óptico* o *feedback óptico*. Hasta el día de hoy, no hemos encontrado antecedentes en el mundo sobre este modo de operación, suponemos que esto se debe a la dificultad de fabricar sondas extremadamente estables y confiables. Una ventaja de este esquema es que permite mapear las superficies de intensificación constante, aunque probablemente se superponga con un fondo interferométrico indeseado.

4.4.1. Imágenes de grafito

Nuevamente elegimos una muestra de HOPG, por su bajo parámetro de rugosidad, para probar esta técnica. Utilizamos una punta de plata pulida electroquímicamente, e iluminamos la unión sonda-muestra con luz de 532 nm. Las curvas de

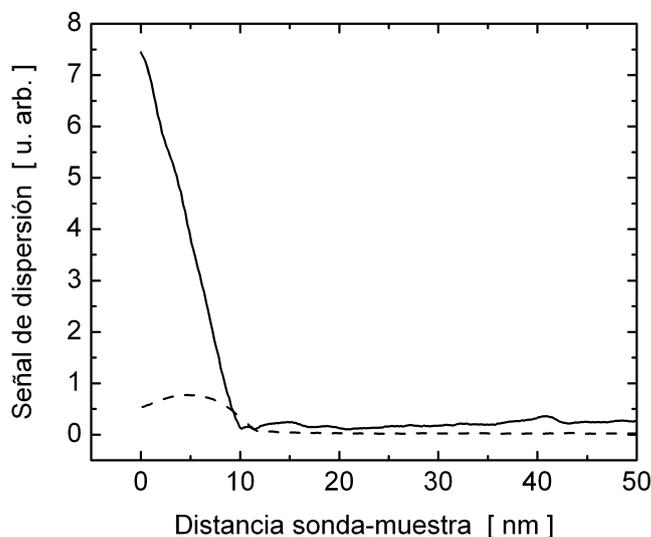


Figura 4.12: Curvas de aproximación sobre HOPG, detectando en 2Ω (línea continua) y en 3Ω (línea a rayas), iluminando con luz de 532 nm. En ambas curvas se observa una intensificación que sobrepasa al fondo de dispersión en los últimos 10 nm.

aproximación en Ω muestran sólo un patrón interferométrico, pero las curvas en 2Ω presentan una intensificación elevada en los últimos 10 nm antes del contacto. En dicho rango la señal es monótona creciente, como puede observarse en la figura 4.12, sobrepasando holgadamente el fondo de dispersión, siendo adecuada para intentar un lazo óptico. En la misma figura, en línea a rayas, se muestra la curva de aproximación en 3Ω , que es menos intensa pero sobrepasa también ampliamente la dispersión de fondo. Esta última curva presenta un pico de intensificación en lugar de ser monótona, siguiendo el gradiente de la curva en 2Ω . Todas estas curvas mostraron ser muy estables y repetitivas.

En la figura 4.13(a) se muestra una imagen de HOPG obtenida con el FESOM usando lazo óptico. El barrido se realizó manteniendo la señal óptica en el valor 3 del eje vertical de la figura 4.12, es decir, a una distancia aproximada de la muestra de 6 nm. Se puede ver a la izquierda un objeto de unos 100 nm de ancho, y a la derecha una serie de pliegues sobre la topografía, indicando que la resolución lateral es menor a 50 nm. Se observa también dos franjas verticales, cuya separación está en el orden del período espacial estimado en la ecuación (2.23) para la interferencia en el plano xy . Inmediatamente después de obtener esta imagen, sobre la misma zona se tomaron imágenes con el STM y el FESOM, mostradas en las figuras 4.13(b) y (c), respectivamente. Se nota una cierta correlación entre estas imágenes y la anterior, aunque las últimas presentan regiones de difícil tuneo debido tal vez a suciedad sobre la superficie de grafito o a modificaciones por el paso de la punta. Se

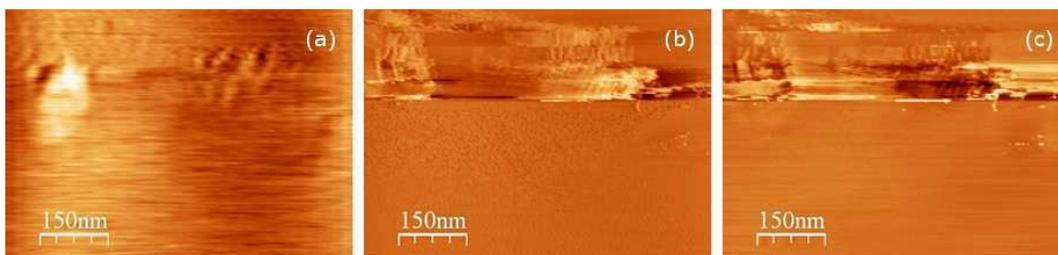


Figura 4.13: (a) Imagen FESOM obtenida con lazo óptico de una muestra de HOPG. Se observan detalles de la superficie como resultado de la interacción con la sonda. (b, c) Imágenes de la misma zona obtenidas luego con el STM y el FESOM, respectivamente.

obtuvieron imágenes de grafito semejantes con lazo óptico usando la señal en 2Ω y en 3Ω . A pesar de no ser imágenes nítidas de alta resolución, demostramos que se puede implementar el lazo óptico en nuestro FESOM.

4.4.2. Imágenes de nanopartículas de oro sobre vidrio

La posibilidad de utilizar un lazo totalmente óptico permite estudiar muestras no conductoras, pues ya no se necesita la plataforma de microscopía túnel. Si se diseñan sondas que proporcionen una señal intensificada estable, mayor al fondo de dispersión presente en una dada muestra, puede realizarse la aproximación con la misma señal, indicando un aumento repentino de ésta que la sonda está muy próxima a la superficie. Luego se fija un valor de ajuste del lazo, que lo mantenga constante durante el barrido.

Elegimos con este propósito una muestra de vidrio silanizado con NPs de oro de 80 nm adsorbidas sobre su superficie. Utilizamos como sonda una punta recubierta con microesferas de silica de 170 nm de diámetro, decoradas con NPs de oro de 20 nm. Excitando con luz de 633 nm, realizamos la aproximación de la sonda sobre la muestra detectando en 2Ω , obteniendo la curva de color rojo que se observa en la figura 4.14. Por comparación, mostramos en la misma figura, en color negro, la curva de aproximación de la misma sonda sobre una muestra de HOPG. Se observan rangos espaciales de intensificación similares, aunque la señal es más intensa en el caso del grafito. El cociente de intensidades entre el HOPG y el vidrio, para una dada distancia sonda-muestra (pequeña), es similar al calculado en el capítulo 2 y mostrado en la figura 2.7. Con iluminación verde no se registraron intensificaciones en ningún armónico de detección.

De acuerdo al eje vertical de la figura 4.14, se fijó el valor 2 de la señal óptica para mantener constante con el lazo de realimentación. La figura 4.15(a) muestra una

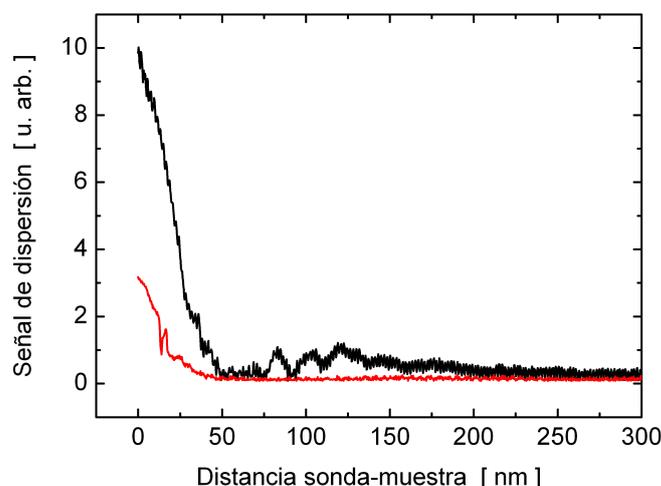


Figura 4.14: Curvas de aproximación en 2Ω , incidiendo con luz de 633 nm, de una sonda basada en NPs de oro de 20 nm sobre HOPG (en color negro), y sobre vidrio (en color rojo).

imagen SEM de una zona equivalente barrida sobre la muestra, donde se observan NPs de 80 nm distribuidas al azar, y la figura 4.15(b) muestra una imagen FESOM con lazo óptico, donde se pueden apreciar variaciones en la posición del piezo en z que aplicó el lazo para mantener constante la señal detectada en 2Ω . Debe notarse que, según la curva de aproximación y el valor fijado para el lazo, la sonda se movió manteniendo una distancia de aproximadamente 10 nm sobre la muestra. Sin embargo, debido a la diferente respuesta óptica del vidrio y del oro, estas distancias pueden haber variado considerablemente. Los detalles que se aprecian en la imagen son levemente mayores que las NPs, lo que resulta razonable si se consideran superficies equipotenciales por encima de las NPs.

Con esta misma sonda basada en NPs, y con la misma iluminación, se tomaron imágenes con el FESOM a altura constante, con el lazo desconectado. En la figura 4.16 se muestran estas imágenes, correspondientes a una muestra de vidrio con NPs de oro de 80 nm (a) y de 50 nm (b). Nuevamente se observan detalles que pueden asociarse a la presencia de estas NPs.

De esta manera, el FESOM puede utilizarse en el estudio de todo tipo de muestras, sean conductoras, semiconductoras o aislantes. La corriente túnel proporciona una ayuda considerable en el control de la distancia cuando se trata de muestras conductoras, pero demostramos que podemos reemplazarla por la misma señal que utilizamos para el contraste óptico, si las sondas proveen una intensificación y estabilidad suficientes.

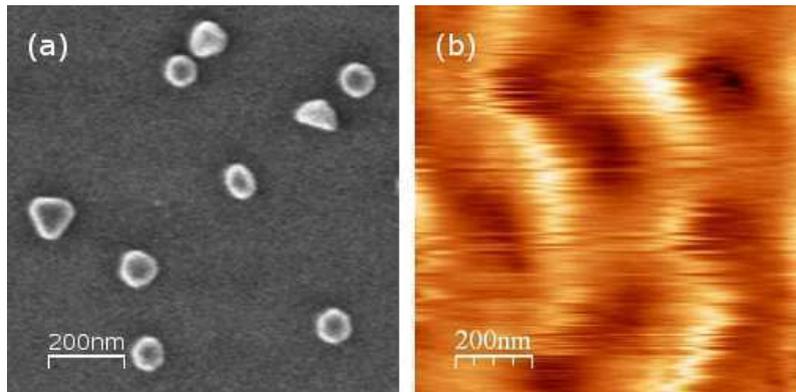


Figura 4.15: (a) Imagen SEM de una muestra de vidrio silanizado con NPs de oro de 80 nm adsorbidas. (b) Imagen FESOM con lazo óptico de la misma muestra, en otro lugar, donde se observan zonas intensas y oscuras que son apenas mayores que el tamaño de las NPs.

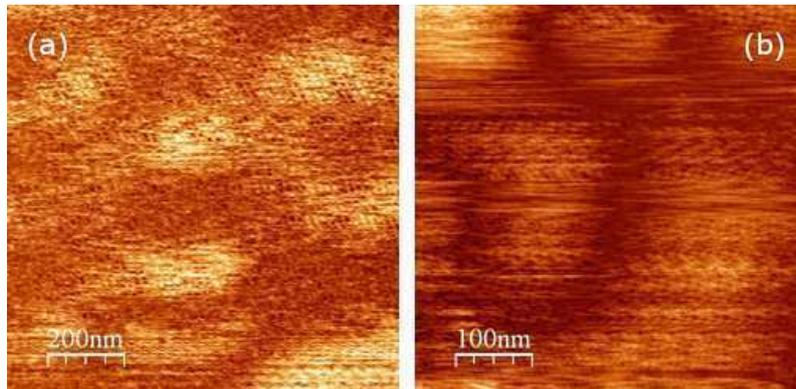


Figura 4.16: Imágenes obtenidas con el FESOM a altura constante, sin lazo, de muestras de vidrio silanizado con NPs de oro (a) de 80 nm, y (b) de 50 nm.

4.5. Imágenes de Nano-Raman

Para finalizar este capítulo, mostraremos algunos resultados preliminares en la detección de la dispersión inelástica con el FESOM. El montaje y puesta a punto del espectrómetro Raman y los sistemas de detección y procesamiento de la señal insumieron los esfuerzos finales del trabajo de esta tesis.

Aprovechando que el silicio tiene una señal Raman intensa cerca de los 520 cm^{-1} , que corresponde a un fonón LO, estudiamos nuevamente el dispositivo semiconductor de la sección 4.2.3. Esta muestra está conformada por zonas con distinto grado de composición en germanio y silicio. En la figura 4.17 se muestran los espectros Raman obtenidos desde el FESOM, en rangos de frecuencias cercanas al pico correspondiente al germanio (cerca de 300 cm^{-1}), y al silicio. Se excitó con luz de 532 nm , y la cámara CCD enfriada a -130°C integró la señal durante 120 s. Se ven claramente los picos

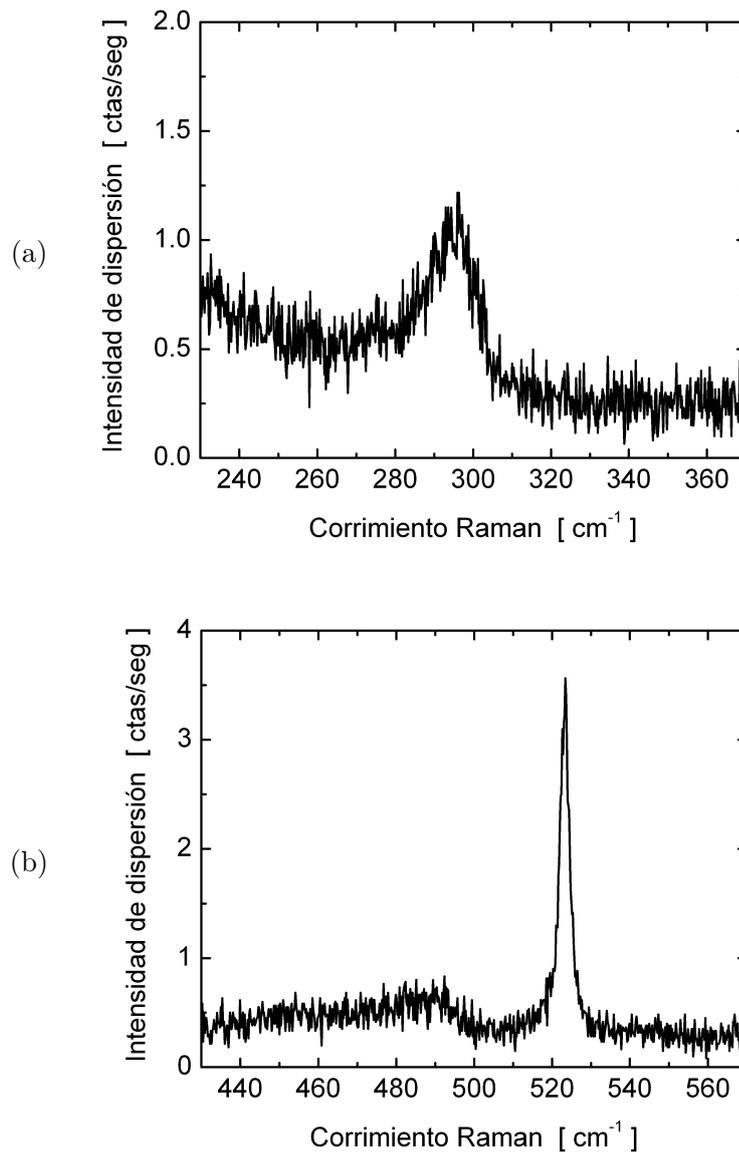


Figura 4.17: Espectros Raman de un dispositivo semiconductor, en la región de frecuencias correspondientes (a) al germanio, y (b) al silicio. Se observan los picos de ambos elementos, cerca de 300 cm^{-1} y de 520 cm^{-1} .

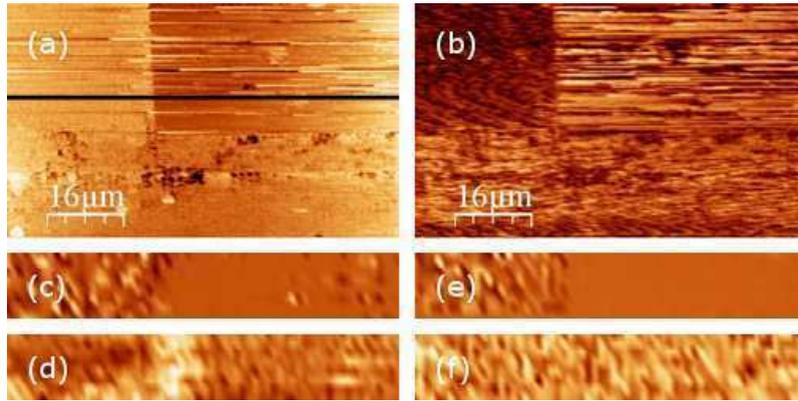


Figura 4.18: Imágenes de un dispositivo semiconductor obtenidas con (a) el STM, y (b) el FESOM. La línea negra marcada en (a) corresponde a los sucesivos pasos de la sonda. (c) Señal del STM y (d) de la dispersión Raman del germanio en las distintas pasadas. (e) Señal del STM y (f) de la dispersión Raman del silicio, también en cada una de las pasadas. Se observa una zona central intensificada en los espectros del germanio.

de ambos elementos, siendo más intenso el del silicio.

La figura 4.18 muestra imágenes del dispositivo obtenidas con el STM (a) y el FESOM (b), utilizando una punta de plata pulida electroquímicamente. Se observan dos zonas nítidamente diferenciadas, correspondiente a uno de los cuadrados mostrados en la figura 4.8(a). Se realizaron barridos sobre la línea negra marcada en la imagen 4.18(a), con la sonda tuneando sobre la muestra, mientras se adquirían espectros Raman en cada pixel, integrando durante 1,8 s, en las frecuencias del silicio y luego del germanio. Las figuras 4.8(c) y (e) muestran la señal del lazo del STM para mantener la corriente túnel constante, y las correspondientes figuras 4.8(d) y (f) muestran la señal Raman integrada en el pico del germanio y del silicio, respectivamente. En estas cuatro figuras, el eje horizontal corresponde a la posición de la sonda sobre la línea negra en (a), y el eje vertical corresponde a cada una de las pasadas realizadas. En los espectros del silicio no se observa ningún detalle, solamente un fondo homogéneo. Pero en los espectros del germanio se observa una zona intensa, cerca del borde entre las dos regiones de las imágenes (a) y (b). Esto puede deberse a una intensificación de la dispersión inelástica del germanio presente en ese lugar, o sea depositado en el borde del cuadrado.

4.6. Resumen del capítulo

Demostramos que las sondas fabricadas, basadas en NPs, pueden ser utilizadas en el FESOM con un alto rendimiento. Las curvas de aproximación con estas

sondas muestran una clara intensificación del campo para distancias sonda-muestra pequeñas. Se muestra también una dependencia en la longitud de onda de excitación debido a efectos de modos de cavidad. Estas curvas predicen una muy alta resolución, ya que la señal óptica muestra cambios muy rápidos y monótonos en distancias muy pequeñas. Esto fue confirmado obteniendo imágenes de grafito con resolución vertical subnanométrica, mientras la sonda era mantenida a altura constante al barrer la muestra. La resolución lateral es del orden de la vertical. Se mostró la dependencia del contraste óptico con la longitud de onda y la polarización incidente.

Demostramos también que con este instrumento podemos obtener contraste en muestras planas debido a un cambio en la constante dieléctrica de la muestra. Además, podemos estudiar muestras no conductoras, trabajando a altura constante o utilizando un lazo de realimentación óptico. Por último, pudimos registrar la dispersión Raman de una muestra, analizando su composición en forma local. Todas estas técnicas convierten al FESOM en una herramienta versátil para el estudio de superficies.

El conjunto de muestras estudiadas y de imágenes obtenidas es muy amplio en este último tiempo, pero en este capítulo sólo quisimos señalar los hitos más importantes, y mostrar los hechos que implicaban un salto cualitativo en el rendimiento de las sondas que fabricamos, basadas en NPs metálicas, y de las capacidades del FESOM.

Capítulo 5

Conclusiones

Se construyó un microscopio óptico por intensificación de campo, sobre una plataforma de STM, con el que podemos levantar imágenes ópticas de muy alta resolución, muy por debajo del límite de difracción. Uno de los pilares fundamentales de la alta resolución alcanzada es el estudio, diseño y construcción de sondas plasmónicas que provean suficiente intensificación para ser usadas como sondas en el FESOM. En un modo de operación, se modula la distancia sonda-muestra, se colecta la retrodispersión elástica con un fotodiodo y se realiza una demodulación en armónicos superiores con un lock-in. En el otro modo, se recoge la dispersión inelástica en un espectrómetro Raman y se la detecta con una CCD enfriada a bajas temperaturas.

La señal óptica demodulada proveniente de la dispersión elástica contiene un fondo de dispersión que disminuye rápidamente al aumentar el armónico de detección. La información química de la muestra contenida en el n -ésimo armónico estará presente principalmente en la derivada n -ésima del campo cercano respecto de la dirección de modulación. Describimos la respuesta espectral y las curvas de aproximación con un modelo dipolar sencillo de la interacción entre la sonda y la muestra. Se proponen intensificaciones mínimas que debe lograr una sonda frente a determinadas muestras para lograr contraste óptico, tanto en la dispersión elástica como inelástica.

Se fabricaron novedosas sondas basadas en arreglos de nanopartículas metálicas adsorbidas sobre la superficie de microesferas de silica, usando silanos como enlace. Puntas metálicas o de AFM se recubren con estas microesferas decoradas, o se las pesca individualmente. Se logró tener control sobre el grado de recubrimiento de las microesferas y sobre la formación de pequeños agregados de nanopartículas, a través de un estudio sistemático de estos procesos en sustratos planos de vidrio silanizados. Estos procesos tienen una dependencia temporal exponencial, definidos por un tiem-

po característico y un valor de saturación. Se propuso un modelo para la fabricación de estas sondas con recubrimientos y agregaciones deseados. Se caracterizaron las sondas fabricadas, a través de sus propiedades ópticas de campo lejano y campo cercano. Estas sondas presentan resonancias corridas al rojo respecto del plasmón de nanopartícula aislada, debidas principalmente a la presencia de dímeros y agregados de muy pocas partículas. La respuesta espectral de estas sondas está en buen acuerdo con los modelos teóricos.

Con estas sondas basadas en nanopartículas metálicas se obtuvieron imágenes ópticas con resolución vertical subnanométrica y resolución lateral de pocos nanómetros. Las curvas de aproximación muestran fuertes intensificaciones cuando la sonda está muy próxima a la muestra, que dependen de la longitud de onda de excitación y de la polarización incidente. Demostramos sensibilidad química con el FESOM sobre muestras planas con variaciones en la constante dieléctrica, y pudimos estudiar muestras no conductoras implementando un lazo de realimentación totalmente óptico. Logramos obtener información química local utilizando la dispersión Raman que se genera en la interacción entre la sonda y la muestra.

Se propone avanzar en el desarrollo de estas sondas, utilizando nanopartículas metálicas no esféricas, que logran confinamientos e intensificaciones mayores. Con este tipo de sondas se pueden lograr mejores contrastes y resoluciones que los obtenidos hasta ahora. Además, se propone trabajar en el mejoramiento de la sensibilidad en la detección de la dispersión inelástica, para obtener imágenes Raman con resolución espacial nanométrica.

Agradecimientos

Esta parte se escribe generalmente a las apuradas, y esta vez no es la excepción. Pero no por eso es la menos importante.

En primer lugar quiero agradecer a Andrea. Si no fuese por ella yo no habría hecho un doctorado. Confió en mi y me dio la oportunidad (y el honor) de trabajar bajo su dirección durante estos años. Es una persona muy intuitiva, con mucho empuje y sabe motivar a la gente que la rodea.

También quiero agradecer a la gente que pasó por el LEC, mis compañeros de trabajo. Me sorprendí formando muy buenas amistades. No nombro a cada uno porque seguro alguien queda afuera sin merecerlo. Encontré gente increíble, generosa, siempre dispuestos a dar lo mejor de si, de los que ya no abundan. Agradezco a los primeros que estuvieron por su apoyo. A los que caminaron conmigo la senda del doctorado, por los momentos compartidos y las jugosas conversaciones. A los más nuevos por la buena onda y las ganas de trabajar. Estuve en otros lugares, y en este laboratorio se trabaja con calidad, en un ambiente de camaradería.

A mis viejos, lo que soy (bueno y malo) se lo debo a ellos, por los sacrificios, les debo más que la vida.

A Moni, mi amor, mi compañera de la vida, que soportó mis ausencias en nombre de esta tesis.

A mis hijos, Marco y Dante, porque son lo mejor que me dio la vida, porque son el motor de todas mis acciones, porque hacen que todo lo que haga cobre sentido, porque no pasa un segundo sin que quiera estar con ellos.

Bibliografía

- [Aigouy 2000] L. Aigouy, F. X. Andréani, A. C. Boccara, J. C. Rivoal, J. A. Porto, R. Carminati, J. J. Greffet, R. Mégy, *Near-field optical spectroscopy using an incoherent light source*, Appl. Phys. Lett. 76 (4), 397-399 (2000).
- [Akhremitchev 2001] B. B. Akhremitchev, S. Pollack, G. C. Walker, *Apertureless scanning near-field infrared microscopy of a rough polymeric surface*, Langmuir 17, 2774-2781 (2001).
- [Anderson 2000] M. S. Anderson, *Locally enhanced Raman spectroscopy with an atomic force microscope*, Appl. Phys. Lett. 76 (21), 3130-3132 (2000).
- [Anger 2006] P. Anger, P. Bharadwaj, L. Novotny, *Enhancement and quenching of single-molecule fluorescence*, Phys. Rev. Lett. 96, 113002 (2006).
- [Anker 2008] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, R. P. Van Duyne, *Biosensing with plasmonic nanosensors*, Nat. Mater. 7, 442-453 (2008).
- [Arcidiacono 2004] S. Arcidiacono, N. R. Bieri, D. Poulikakos, C. P. Grigoropoulos, *On the coalescence of gold nanoparticles*, Int. J. Multiphas. Flow 30, 979-994 (2004).
- [Azoulay 2000] J. Azoulay, A. Débarre, A. Richard, P. Tchénio, *Optical contrast in apertureless microscopy*, Appl. Opt. 39 (1), 129-134 (2000).
- [Bailo 2008] E. Bailo, V. Deckert, *Tip-enhanced Raman scattering*, Chem. Soc. Rev. 37, 921-930 (2008).
- [Barhoumi 2008] A. Barhoumi, D. Zhang, F. Tam, N. J. Halas, *Surface-enhanced Raman spectroscopy of DNA*, J. Am. Chem. Soc. 130, 5523-5529 (2008).
- [Bates 2007] M. Bates, B. Huang, G. T. Dempsey, X. Zhuang, *Multicolor super-resolution imaging with photo-switchable fluorescent probes*, Science 317, 1749-1753 (2007).
- [Betzig 2006] E. Betzig, G. H. Patterson, R. Sougrat, O. Wolf Lindwasser, S. Olenych, J. S. Bonifacino, M. W. Davidson, J. Lippincott-Schwartz, H. F. Hess, *Imaging intracellular fluorescent proteins at nanometer resolution*, Science 313, 1642-1645 (2006).
- [Binnig 1982] G. Binnig, H. Rohrer, *Scanning tunneling microscopy*, Helv. Phys. Acta 55, 726-735 (1982).

- [Binnig 1986] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Atomic force microscopy*, Phys. Rev. Lett. 56, 930-933 (1986).
- [Bohren 1998] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles*, John Wiley & Sons, 1998.
- [Bouhelier 2003] A. Bouhelier, J. B. Renger, M. R. Beversluis, L. Novotny, *Plasmon-coupled tip-enhanced near-field optical microscopy*, Journal of Microscopy 210(3), 220-224 (2003).
- [Bragas 1999] A. V. Bragas, *Interacciones de la luz con una unión túnel*, Tesis de Doctorado, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (1999).
- [Bragas 2000] A. V. Bragas, O. E. Martínez, *Field-enhanced scanning optical microscope*, Opt. Lett. 25, 631-633 (2000).
- [Brandl 2006] D. W. Brandl, N. A. Mirin, P. Nordlander, *Plasmon modes of nanosphere trimers and quadrumers*, J. Phys. Chem. B 110, 12302-12310 (2006).
- [Bridger 1999] P. M. Bridger, T. C. McGill, *Observation of nanometer-scale optical property discrimination by use of a near-field scanning apertureless microscope*, Opt. Lett. 24 (15), 1005-1007 (1999).
- [Bruzzone 2005] S. Bruzzone, M. Malvaldi, G. P. Arrighini, C. Guidotti, *Electromagnetic coupling in near-field scattering by small homogeneous and heterogeneous nanoaggregates*, J. Phys. Chem. B 109, 23808-23815 (2005).
- [Campion 1998] A. Campion, P. Kambhampati, *Surface-enhanced Raman scattering*, Chem. Soc. Rev. 27, 241-250 (1998).
- [Cao 2002] Y. W. C. Cao, R. C. Jin, C. A. Mirkin, *Nanoparticles with Raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection*, Science 297, 1536-1540 (2002).
- [Chauhan 2008] A. K. Chauhan, D. K. Aswal, S. P. Koiry, S. K. Gupta, J. V. Yakhmi, C. Sürgers, D. Guerin, S. Lenfant, D. Vuillaume, *Self-assembly of the 3-aminopropyltrimethoxysilane multilayers on Si and hysteretic current-voltage characteristics*, Appl. Phys. A 90, 581-589 (2008).
- [Chumanov 1995] G. Chumanov, K. Sokolov, B. W. Gregory, T. M. Cotton, *Colloidal metal films as a substrate for surface-enhanced spectroscopy*, J. Phys. Chem. 99, 9466-9471 (1995).
- [Cortés 2009] E. Cortés, N. G. Tognalli, A. Fainstein, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Ag-modified Au nanocavity SERS substrates*, Phys. Chem. Chem. Phys. 11, 7469-7475 (2009).
- [Coutts 2009] M. J. Coutts, M. B. Cortie, M. J. Ford, A. M. McDonagh, *Rapid and controllable sintering of gold nanoparticle inks at room temperature using a chemical agent*, J. Phys. Chem. C 113, 1325-1328 (2009).

- [Cui 2007] X. Cui, W. Zhang, B.-S. Yeo, R. Zenobi, C. Hafner, D. Erni, *Tuning the resonance frequency of Ag-coated dielectric tips*, Opt. Express 15, 8309-8316 (2007).
- [Danckwerts 2007] M. Danckwerts, L. Novotny, *Optical frequency mixing at coupled gold nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. 98, 026104 (2007).
- [Daza Millone 2009] M. A. Daza Millone, H. Hamoudi, L. Rodríguez, A. Rubert, G. A. Benítez, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, J. E. Gayone, E. A. Sánchez, O. Grizzi, C. Dablemont, V. A. Esaulov, *Self-assembly of alkanedithiols on Au(111) from solution: effect of chain length and self-assembly conditions*, Langmuir 25 (22), 12945-12953 (2009).
- [Dickmann 1996] K. Dickmann, F. Demming, J. Jersch, *New etching procedure for silver scanning tunneling microscopy tips*, Rev. Sci. Instrum. 67 (3), 845-846 (1996).
- [Ditlbacher 2002] H. Ditlbacher, J. R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, F. R. Aussenegg, *Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons*, Appl. Phys. Lett. 81, 1762-1764 (2002).
- [Draine 1984] B. T. Draine, H. M. Lee, *Optical properties of interstellar graphite and silicate grains*, Astrophys. J. 285, 89-108 (1984).
- [Eghlidi 2009] H. Eghlidi, K. G. Lee, X.-W. Chen, S. Götzinger, V. Sandoghdar, *Resolution and enhancement in nanoantenna-based fluorescence microscopy*, Nano Lett. 9 (12), 4007-4011 (2009).
- [Encina 2007] E. R. Encina, E. A. Coronado, *Resonance conditions for multipole plasmon excitations in noble metal nanorods*, J. Phys. Chem. C. 111 (45), 6796-16801 (2007).
- [Encina 2009] E. R. Encina, E. M. Perassi, E. A. Coronado, *Near-field enhancement of multipole plasmon resonances in Ag and Au nanowires*, J. Phys. Chem. A 113, 4489-4497 (2009).
- [Encina 2010] E. R. Encina, E. A. Coronado, *Plasmon coupling in silver nanosphere pairs*, J. Phys. Chem. C 114, 3918-3923 (2010).
- [Esteban 2007] R. Esteban, R. Vogelgesang, K. Kern, *Tip-substrate interaction in optical near-field microscopy*, Phys. Rev. B 75, 195410 (2007).
- [Fischer 1989] U. C. Fischer, D. W. Pohl, *Observation of single-particle plasmons by near-field optical microscopy*, Phys. Rev. Lett. 62, 458-461 (1989).
- [Fleischmann 1974] M. Fleischmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode*, Chem. Phys. Lett. 26 (2), 163-166 (1974).
- [Frattini 2005] A. Frattini, N. Pellegrini, D. Nicastro, O. De Sanctis, *Effect of amine groups in the synthesis of Ag nanoparticles using aminosilanes*, Materials Chemistry and Physics 94 (1), 148-152 (2005).

- [Freeman 1995] R. G. Freeman, K. C. Grabar, K. J. Allison, R. M. Bright, J. A. Davis, A. P. Guthrie, M. B. Hommer, M. A. Jackson, P. C. Smith, D. G. Walter, M. J. Natan, *Self-assembled metal colloid monolayers: an approach to SERS substrates*, Science 267, 1629-1632 (1995).
- [Fujiwara 2009] K. Fujiwara, H. Kasaya, N. Ogawa, *Gold nanoparticle monolayer formation on a chemically modified glass surface*, Anal. Sci. 25, 241-248 (2009).
- [Fuller 1988] K. A. Fuller, G. W. Kattawar, *Consummate solution to the problem of classical electromagnetic scattering by an ensemble of spheres*, Opt. Lett. 13(2), 90-92 (1988).
- [García de Abajo 2008] F. J. García de Abajo, *Nonlocal effects in the plasmons of strongly interacting nanoparticles, dimers, and waveguides*, J. Phys. Chem. C 112, 17983-17987 (2008).
- [Gerton 2004] J. M. Gerton, L. A. Wade, G. A. Lessard, Z. Ma, S. R. Quake, *Tip-enhanced fluorescence microscopy at 10 nanometer resolution*, Phys. Rev. Lett. 93 (18), 180801 (2004).
- [Girard 1996] C. Girard, A. Dereux, *Near-field optics theories*, Rep. Prog. Phys. 59, 657-699 (1996).
- [Girard 2000] C. Girard, C. Joachim, S. Gauthier, *The physics of the near-field*, Rep. Prog. Phys. 63, 893-938 (2000).
- [Grabar 1996] K. C. Grabar, P. C. Smith, M. D. Musick, J. A. Davis, D. G. Walter, M. A. Jackson, A. P. Guthrie, M. J. Natan, *Kinetic control of interparticle spacing in Au colloid-based surfaces: rational nanometer-scale architecture*, J. Am. Chem. Soc. 118, 1148-1153 (1996).
- [Graf 2002] C. Graf, A. van Blaaderen, *Metallo-dielectric colloidal core-shell particles for photonic applications*, Langmuir 18, 524-534 (2002).
- [Grecco 2006] H. E. Grecco, O. E. Martínez, *Distance and orientation measurement in the nanometric scale based on polarization anisotropy of metallic dimers*, Opt. Express 14, 8716-8721 (2006).
- [Greffet 1997] J. J. Greffet, R. Carminati, *Image formation in near-field optics*, Prog. Surf. Sci. 56, 133-237 (1997).
- [Gustafsson 2000] M. G. L. Gustafsson, *Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy*, J. of Microsc. 198 (2), 82-87 (2000).
- [Haran 2010] G. Haran, *Single-molecule Raman spectroscopy: a probe of surface dynamics and plasmonic fields*, Acc. Chem. Res. 43 (8), 1135-1143 (2010).
- [Hartschuh 2003] A. Hartschuh, E. J. Sánchez, X. Sunney Xie, L. Novotny, *High-resolution near-field Raman microscopy of single-walled carbon nanotubes*, Phys. Rev. Lett. 90 (9), 095503 (2003).

- [Hartschuh 2004] A. Hartschuh, M. R. Beversluis, A. Bouhelier, L. Novotny, *Tip-enhanced optical spectroscopy*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362, 807-819 (2004).
- [Hayazawa 2000] N. Hayazawa, Y. Inouye, Z. Sekkat, S. Kawata, *Metallized tip amplification of near-field Raman scattering*, Opt. Commun. 183, 333-336 (2000).
- [Hayazawa 2002] N. Hayazawa, A. Tarun, Y. Inouye, S. Kawata, *Near-field enhanced Raman spectroscopy using side illumination optics*, J. Appl. Phys. 92 (12), 6983-6986 (2002).
- [Hecht 2000] B. Hecht, B. Sick, U. P. Wild, V. Deckert, R. Zenobi, O. J. F. Martin, D. W. Pohl, *Scanning near-field optical microscopy with aperture probes: fundamentals and applications*, J. Chem. Phys. 112, 7761-7774 (2000).
- [Hell 1994] S. W. Hell, E. H. K. Stelzer, S. Lindek, C. Cremer, *Confocal microscopy with an increased detection aperture: type-B 4Pi confocal microscopy*, Opt. Lett. 19 (3), 222-224 (1994).
- [Hell 1994b] S. W. Hell, J. Wichmann, *Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy*, Opt. Lett. 19 (11), 780-782 (1994).
- [Hell 1995] S. W. Hell, M. Kroug, *Ground-state-depletion fluorescence microscopy: a concept for breaking the diffraction resolution limit*, Appl. Phys. B 60 (5), 495-497 (1995).
- [Hillenbrand 2000] R. Hillenbrand, F. Keilmann, *Complex optical constants on a sub-wavelength scale*, Phys. Rev. Lett. 85 (14), 3029-3032 (2000).
- [Hillenbrand 2001] R. Hillenbrand, B. Knoll, F. Keilmann, *Pure optical contrast in scattering-type scanning near-field microscopy*, J. Microsc. 202, 77-83 (2001).
- [Hillenbrand 2001b] R. Hillenbrand, F. Keilmann, *Optical oscillation modes of plasmon particles observed in direct space by phase-contrast near-field microscopy*, Appl. Phys. B 73, 239-243 (2001).
- [Hillenbrand 2002] R. Hillenbrand, T. Taubner, F. Keilmann, *Phonon-enhanced light-matter interaction at the nanometre scale*, Nature 418, 159-162 (2002).
- [Hillenbrand 2002b] R. Hillenbrand, F. Keilmann, *Material-specific mapping of metal/semiconductor/dielectric nanosystems at 10 nm resolution by backscattering near-field optical microscopy*, Appl. Phys. Lett. 80, 25-27 (2002).
- [Hillenbrand 2003] R. Hillenbrand, F. Keilmann, P. Hanarp, D. S. Sutherland, J. Aizpurua, *Coherent imaging of nanoscale plasmon patterns with a carbon nanotube optical probe*, Appl. Phys. Lett. 83 (2), 368-370 (2003).
- [Höppener 2008] C. Höppener, L. Novotny, *Antenna-based optical imaging of single Ca^{2+} transmembrane proteins in liquids*, Nano Lett. 8 (2), 642-646 (2008).
- [Inouye 1994] Y. Inouye, S. Kawata, *Near-field scanning optical microscope with a metallic probe tip*, Opt. Lett. 19 (3), 159-161 (1994).

- [Iwami 1998] M. Iwami, Y. Uehara, S. Ushioda, *Preparation of silver tips for scanning tunneling microscopy imaging*, Rev. Sci. Instrum. 69 (11), 4010-4011 (1998).
- [Johnson 1972] P. B. Johnson, R. W. Christy, *Optical constants of the noble metals*, Phys. Rev. B 6, 4370-4379 (1972).
- [Kalkbrenner 2001] T. Kalkbrenner, M. Ramstein, J. Mlynek, V. Sandoghdar, *A single gold particle as a probe for apertureless scanning near-field optical microscopy*, J. Microsc. 202, 72-76 (2001).
- [Keilmann 2004] F. Keilmann, R. Hillenbrand, *Near-field microscopy by elastic light scattering from a tip*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 362, 787-805 (2004).
- [Kelly 2003] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*, J. Phys. Chem. B 107, 668-677 (2003).
- [Khlebtsov 2006] B. Khlebtsov, A. Melnikov, V. Zharov, N. Khlebtsov, *Absorption and scattering of light by a dimer of metal nanospheres: comparison of dipole and multipole approaches*, Nanotechnology 17, 1437-1445 (2006).
- [Kim 2005] Z. H. Kim, B. Liu, S. R. Leone, *Nanometer-scale optical imaging of epitaxially grown GaN and InN islands using apertureless near-field microscopy*, J. Phys. Chem. B 109, 8503-8508 (2005).
- [Kim 2008] T. Kim, C. H. Lee, S. W. Joo, K. Lee, *Kinetics of gold nanoparticle aggregation: experiments and modeling*, J. Colloid. Interf. Sci. 318, 238-243 (2008).
- [Klar 1999] T. A. Klar, S. W. Hell, *Subdiffraction resolution in far-field fluorescence microscopy*, Opt. Lett. 24 (14), 954-956 (1999).
- [Kneipp 1997] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Single molecule detection using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)*, Phys. Rev. Lett. 78, 1667-1670 (1997).
- [Kneipp 1999] K. Kneipp, H. Kneipp, I. Itzkan, R. R. Dasari, M. S. Feld, *Ultra-sensitive chemical analysis by Raman spectroscopy*, Chem. Rev. 99, 2957-2975 (1999).
- [Kneipp 2010] J. Kneipp, H. Kneipp, B. Wittig, K. Kneipp, *Novel optical nanosensors for probing and imaging live cells*, Nanomed.-Nanotechnol. 6, 214-226 (2010).
- [Knoll 1999] B. Knoll, F. Keilmann, *Near-field probing of vibrational absorption for chemical microscopy*, Nature 399, 134-137 (1999).
- [Knoll 2000] B. Knoll, F. Keilmann, *Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy*, Opt. Commun. 182, 321-328 (2000).
- [Kreibig 1995] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical properties of metal clusters*, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, 1995.

- [Krug 2002] J. T. Krug II, E. J. Sánchez, X. Sunney Xie, *Design of near-field optical probes with optimal field enhancement by finite difference time domain electromagnetic simulation*, J. Chem. Phys. 116 (24), 10895-10901 (2002).
- [Kunik 2010] D. Kunik, P. F. Aramendía, O. E. Martínez, *Single photon fluorescent microlithography for live-cell imaging*, Microsc. Res. Tech. 73 (1), 20-26, (2010).
- [Labardi 2000] M. Labardi, S. Patanè, M. Allegrini, *Artifact-free near-field optical imaging by apertureless microscopy*, Appl. Phys. Lett. 77, 621-623 (2000).
- [Lahrech 1996] A. Lahrech, R. Bachelot, P. Gleyzes, A. C. Boccara, *Infrared-reflection-mode near-field microscopy using an apertureless probe with a resolution of $\lambda/600$* , Opt. Lett. 21 (17), 1315-1317 (1996).
- [Lassiter 2008] J. B. Lassiter, J. Aizpurua, L. I. Hernandez, D. W. Brandl, I. Romero, S. Lal, J. H. Hafner, P. Nordlander, N. J. Halas, *Close encounters between two nanoshells*, Nano Lett. 8 (4), 1212-1218 (2008).
- [Lewis 1984] A. Lewis, M. Isaacson, A. Harootunian, A. Muray, *Development of a 500 Å spatial resolution light microscope*, Ultramicroscopy 13, 227-231 (1984).
- [Li 2003] K. R. Li, M. I. Stockman, D. J. Bergman, *Self-similar chain of metal nanospheres as an efficient nanolens*, Phys. Rev. Lett. 91, 227402 (2003).
- [Li 2010] J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, Z. Q. Tian, *Shell-isolated nanoparticle-enhanced Raman spectroscopy*, Nature 464 (7287), 392-395 (2010).
- [Maghelli 2001] N. Maghelli, M. Labardi, S. Patanè, F. Irrera, M. Allegrini, *Optical near-field harmonic demodulation in apertureless microscopy*, J. Microsc. 202, 84-93 (2001).
- [Maier 2003] S. A. Maier, P. G. Kik, H. A. Atwater, S. Meltzer, E. Harel, B. E. Koel, A. A. G. Requicha, *Local detection of electromagnetic energy transport below the diffraction limit in metal nanoparticle plasmon waveguides*, Nat. Mater. 2, 229-232 (2003).
- [Martin 1997] O. J. F. Martin, C. Girard, *Controlling and tuning strong optical field gradients at a local probe microscope tip apex*, Appl. Phys. Lett. 70 (6), 705-707 (1997).
- [Martin 2001] Y. C. Martin, H. F. Hamann, H. K. Wickramasinghe, *Strength of the electric field in apertureless near-field optical microscopy*, J. Appl. Phys. 89 (10), 5774-5778 (2001).
- [Masip 2011] M. Masip, *Estudio de las propiedades ópticas en la nanoescala: aplicaciones a la biofísica y los materiales nanoestructurados*, Tesis de Doctorado, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2011).
- [Nath 2002] N. Nath, A. Chilkoti, *A colorimetric gold nanoparticle sensor to interrogate biomolecular interactions in real time on a surface*, Anal. Chem. 74, 504-509 (2002).

- [Neugebauer 2006] U. Neugebauer, P. Rösch, M. Schmitt, J. Popp, C. Julien, A. Rasmussen, C. Budich, V. Deckert, *On the way to nanometer-sized information of the bacterial surface by tip-enhanced Raman spectroscopy*, Chem. Phys. Chem. 7 (7), 1428-1430 (2006).
- [Nordlander 2004] P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, M. I. Stockman, *Plasmon hybridization in nanoparticle dimers*, Nano Lett. 4 (5), 899-903 (2004).
- [Nordlander 2004b] P. Nordlander, E. Prodan, *Plasmon hybridization in nanoparticles near metallic surfaces*, Nano Lett. 4 (11), 2209-2213 (2004).
- [Novotny 1998] L. Novotny, E. J. Sánchez, X. Sunney Xie, *Near-field optical imaging using metal tips illuminated by higher-order Hermite-Gaussian beams*, Ultramicroscopy 71, 21-29 (1998).
- [Novotny 2006] L. Novotny, S. J. Stranick, *Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes*, Annu. Rev. Phys. Chem. 57, 303-331 (2006).
- [Novotny 2007] L. Novotny, B. Hecht, *Principles of nano-optics*, Cambridge University Press, 2007.
- [Ocelic 2006] N. Ocelic, A. Huber, R. Hillenbrand, *Pseudoheterodyne detection for background-free near-field spectroscopy*, Appl. Phys. Lett. 89, 101124 (2006).
- [Palik 1985] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, New York, 1985.
- [Pastoriza-Santos 2004] I. Pastoriza-Santos, D. Gomez, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Optical properties of metal nanoparticle coated silica spheres: a simple effective medium approach*, Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 5056-5060 (2004).
- [Park 1999] S. H. Park, J. H. Im, J. W. Im, B. H. Chun, J. H. Kim, *Adsorption kinetics of Au and Ag nanoparticles on functionalized glass surfaces*, Microchem. J. 63, 71-91 (1999).
- [Perassi 2009] E. M. Perassi, L. R. Canali, E. A. Coronado, *Enhancement and confinement analysis of the electromagnetic fields inside hot spots*, J. Phys. Chem. C. 113 (16), 6315-6319 (2009).
- [Perassi 2010] E. M. Perassi, J. C. Hernandez-Garrido, M. S. Moreno, E. R. Encina, E. A. Coronado, P. A. Midgley, *Using highly accurate 3D nanometrology to model the optical properties of highly irregular nanoparticles: a powerful tool for rational design of plasmonic devices*, Nano Lett. 10 (6), 2097-2104 (2010).
- [Perassi 2011] E. M. Perassi, A. F. Scarpettini, M. E. Masip, A. V. Bragas, E. A. Coronado, *Understanding the plasmonic properties of silica microspheres decorated with Ag nanoparticles as new probes for field enhanced scanning optical microscopy*, enviado (2011).
- [Pettinger 2007] B. Pettinger, K. F. Domke, D. Zhang, R. Schuster, G. Ertl, *Direct monitoring of plasmon resonances in a tip-surface gap of varying width*, Phys. Rev. B 76, 113409 (2007).

- [Pettinger 2009] B. Pettinger, K. F. Domke, D. Zhang, G. Picardi, R. Schuster, *Tip-enhanced Raman scattering: influence of the tip-surface geometry on optical resonance and enhancement*, Surf. Sci. 603, 1335-1341 (2009).
- [Pohl 1984] D. W. Pohl, W. Denk, M. Lanz, *Optical stethoscopy: image recording with resolution $\lambda/20$* , Appl. Phys. Lett. 44, 651-653 (1984).
- [Porto 2003] J. A. Porto, P. Johansson, S. P. Apell, T. López-Ríos, *Resonance shift effects in apertureless scanning near-field optical microscopy*, Phys. Rev. B 67, 085409 (2003).
- [Prodan 2003] E. Prodan, C. Radloff, N. J. Halas, P. Nordlander, *A hybridization model for the plasmon response of complex nanostructures*, Science 302, 419-422 (2003).
- [Prodan 2004] E. Prodan, P. Nordlander, *Plasmon hybridization in spherical nanoparticles*, J. Chem. Phys. 120 (11), 5444-5454 (2004).
- [Purcell 1973] E. M. Purcell, C. R. Pennypacker, *Scattering and absorption of light by nonspherical dielectric grains*, Astrophys. J. 186, 705-714 (1973).
- [Quinten 1986] M. Quinten, U. Kreibig, *Optical properties of aggregates of small metal particles*, Surf. Sci. 172, 557-577 (1986).
- [Raman 1928] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*, Nature 121, 501-502 (1928).
- [Rasmussen 2006] A. Rasmussen, V. Deckert, *Surface- and tip-enhanced Raman scattering of DNA components*, J. Raman Spectrosc. 37 (1-3), 311-317 (2006).
- [Riboh 2003] J. C. Riboh, A. J. Haes, A. D. McFarland, C. R. Yonzon, R. P. Van Duyne, *A nanoscale optical biosensor: real-time immunoassay in physiological buffer enabled by improved nanoparticle adhesion*, J. Phys. Chem. B 107, 1772-1780 (2003).
- [Rohde 2006] C. A. Rohde, K. Hasegawa, M. Deutsch, *Coherent light scattering from semicontinuous silver nanoshells near the percolation threshold*, Phys. Rev. Lett. 96, 045503 (2006).
- [Romero 2006] I. Romero, J. Aizpurua, G. W. Bryant, F. J. García de Abajo, *Plasmons in nearly touching metallic nanoparticles: singular response in the limit of touching dimers*, Opt. Express 14, 9988-9999 (2006).
- [Ruppín 1983] R. Ruppín, *Surface modes and optical absorption of a small sphere above a substrate*, Surf. Sci. 127, 108-118 (1983).
- [Salomo 2010] M. Salomo, D. Bayer, B. R. Schaaf, M. Aeschlimann, E. Oesterschulze, *Fabrication and characterization of coaxial scanning near-field optical microscopy cantilever sensors*, Microelectronic Engineering 87, 1540-1542 (2010).
- [Sánchez 1999] E. J. Sánchez, L. Novotny, X. Sunney Xie, *Near-field fluorescence microscopy based on two-photon excitation with metal tips*, Phys. Rev. Lett. 82 (20), 4014-4017 (1999).

- [Sandoghdar 2001] V. Sandoghdar, *Trends and developments in scanning near-field optical microscopy*, Proc. of the International School of Physics Enrico Fermi, Course CXLIV, M. Allegrini, N. García, O. Marti (Eds.), IOS Press, Amsterdam, 2001.
- [Scarpettini 2009] A. F. Scarpettini, N. Pellegrini, A. V. Bragas, *Optical imaging with subnanometric vertical resolution using nanoparticle-based plasmonic probes*, Opt. Commun. 282, 1032-1035 (2009).
- [Scarpettini 2010] A. F. Scarpettini, A. V. Bragas, *Coverage and aggregation of gold nanoparticles on silanized glasses*, Langmuir 26 (20), 15948-15953 (2010).
- [Scarpettini 2011] A. F. Scarpettini, A. V. Bragas, *Approach curves and field enhancement factors in optical near field microscopy*, en preparación (2011).
- [Schmitt 1999] J. Schmitt, P. Mächtle, D. Eck, H. Möhwald, C. A. Helm, *Preparation and optical properties of colloidal gold monolayers*, Langmuir 15, 3256-3266 (1999).
- [Seitz 2003] O. Seitz, M. M. Chehimi, E. Cabet-Deliry, S. Truong, N. Felidj, C. Perruchot, S. J. Greaves, J. F. Watts, *Preparation and characterisation of gold nanoparticle assemblies on silanised glass plates*, Colloid Surface A 218, 225-239 (2003).
- [Specht 1992] M. Specht, J. D. Pedarnig, W. M. Heckl, T. W. Hänsch, *Scanning plasmon near-field microscope*, Phys. Rev. Lett. 68 (4), 476-479 (1992).
- [Steidtner 2008] J. Steidtner, B. Pettinger, *Tip-enhanced Raman spectroscopy and microscopy on single dye molecules with 15 nm resolution*, Phys. Rev. Lett. 100, 236101 (2008).
- [Stewart 2008] M. E. Stewart, C. R. Anderton, L. B. Thompson, J. Maria, S. K. Gray, J. A. Rogers, R. G. Nuzzo, *Nanostructured plasmonic sensors*, Chem. Rev. 108 (2), 494-521 (2008).
- [Stiles 2008] P. L. Stiles, J. A. Dieringer, N. C. Shah, R. P. Van Duyne, *Surface-enhanced Raman spectroscopy*, Ann. Rev. Anal. Chem. 1 (1), 601-626 (2008).
- [Stöckle 2000] R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, *Nanoscale chemical analysis by tip-enhanced Raman spectroscopy*, Chem. Phys. Lett. 318, 131-136 (2000).
- [Synge 1928] E. H. Synge, *A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region*, Philos. Mag. 6, 356-362 (1928).
- [Tarun 2009] A. Tarun, N. Hayazawa, S. Kawata, *Tip-enhanced Raman spectroscopy for nanoscale strain characterization*, Anal. Bioanal. Chem. 394, 1775-1785 (2009).
- [Taubner 2003] T. Taubner, R. Hillenbrand, F. Keilmann, *Performance of visible and mid-infrared scattering-type near-field optical microscopes*, J. Microsc. 210, 311-314 (2003).

- [Tognalli 2005] N. Tognalli, A. Fainstein, E. Calvo, C. Bonazzola, L. Pietrasanta, M. Campoy-Quiles, P. Etchegoin, *SERS in PAH-Os and gold nanoparticle self-assembled multilayers*, J. Chem. Phys. 123, 044707 (2005).
- [Vakarelski 2006] I. U. Vakarelski, K. Higashitani, *Single-nanoparticle-terminated tips for scanning probe microscopy*, Langmuir 22 (7), 2931-2934 (2006).
- [Vakarelski 2007] I. U. Vakarelski, S. C. Brown, B. M. Moudgil, K. Higashitani, *Nanoparticle-terminated scanning probe microscopy tips and surface samples*, Advanced Powder Technol. 18, 605-614 (2007).
- [van Blaaderen 1993] A. van Blaaderen, A. Vrij, *Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo-silica spheres*, J. Colloid Interface Sci. 156, 1-18 (1993).
- [Waddell 1981] T. G. Waddell, D. E. Leyden, M. T. De Bello, *The nature of organosilane to silica-surface bonding*, J. Am. Chem. Soc. 103, 5303-5307 (1981).
- [Wessel 1985] J. Wessel, *Surface-enhanced optical microscopy*, J. Opt. Soc. Am. B 2 (9), 1538-1541 (1985).
- [Westcott 1998] S. L. Westcott, S. J. Oldenburg, T. Randall Lee, N. J. Halas, *Formation and adsorption of clusters of gold nanoparticles onto functionalized silica nanoparticle surfaces*, Langmuir 14, 5396-5401 (1998).
- [Xu 2001] Y. I. Xu, B. A. S. Gustafson, *A generalized multiparticle Mie-solution: further experimental verification*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 70 (4-6), 395-419 (2001).
- [Yano 2006] T. Yano, P. Verma, S. Kawata, *Diameter-selective near-field Raman analysis and imaging of isolated carbon nanotube bundles*, Appl. Phys. Lett. 88, 093125 (2006).
- [Yeo 2009] B. S. Yeo, J. Stadler, T. Schmid, R. Zenobi, W. Zhang, *Tip-enhanced Raman Spectroscopy - Its status, challenges and future directions*, Chem. Phys. Lett. 472, 1-13 (2009).
- [Yeo 2009b] B. S. Yeo, E. Amstad, T. Schmid, J. Stadler, R. Zenobi, *Nanoscale probing of a polymer-blend thin film with tip-enhanced Raman spectroscopy*, Small 5 (8), 952-960 (2009).
- [Zaldívar 2011] F. Zaldívar, *Fabricación y caracterización de sondas plasmónicas para microscopía y espectroscopía con resolución nanométrica*, Tesis de Grado, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires (2011).
- [Zenhausern 1994] F. Zenhausern, M. P. O'Boyle, H. K. Wickramasinghe, *Apertureless near-field optical microscope*, Appl. Phys. Lett. 65 (13), 1623-1625 (1994).
- [Zenhausern 1995] F. Zenhausern, Y. Martin, H. K. Wickramasinghe, *Scanning interferometric apertureless microscopy: optical imaging at 10 Angstrom resolution*, Science 269, 1083-1085 (1995).

BIBLIOGRAFÍA

[Zou 2006] S. L. Zou, G. C. Schatz, *Metal nanoparticle array waveguides: proposed structures for subwavelength devices*, Phys. Rev. B 74, 125111 (2006).