



Facultad de Ciencias
Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Nanoestructuras Termoeléctricas para la Detección de Radiación Electromagnética

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS

PRESENTA

Javier Méndez Lozoya

ASESOR: Dr. Francisco Javier González Contreras

Agradecimientos

Dedicatoria

Contenido

Tabla de contenido

Capítulo 1 Marco Teórico	1
Antecedentes	2
1.1 Resonancia Plasmónica Superficial Localizada	3
1.2 Antenas ópticas	3
1.3 Eficiencia y ganancia	4
1.4 Nanoantenas metálicas.....	5
1.5 Nanoantenas monopolo plasmónicas.....	5
1.6 Nanoantenas plasmónicas Yagi-Uda.....	5
1.7 Coeficiente Seebeck.....	6
1.8 Absorción característica de luz en NIR.....	7
Capítulo 2 Técnicas de fabricación y caracterización	9
2.1 Spin Coating	10
2.2 Sistemas de Litografía por haz de electrones.....	11
Fuentes de electrones.....	12
Lentes.....	12
Tiempo de escritura de haz de electrones.....	12
Ruido.....	13
2.3 Deposición de energía de los electrones en la materia.....	14
Trayectoria de los electrones en resina.....	14
2.4 Resinas.....	15
2.5 Interdependencia de dosis de exposición y tiempo de revelado.....	17
2.6 Efecto de proximidad.....	18
2.7 Sputtering.....	19
2.8 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	21
2.9 Espectroscopía de Rayos X.....	23

2.10 Espectrometría Infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR).....	24
Capítulo 3 Fabricación de dispositivos.....	26
(a) Preparación de la muestra.....	27
(b) Depósito de resina.....	28
(c) Grabado y revelado de la muestra.....	31
(d) Deposición del metal.....	43
(e) Lift off.....	44
Capítulo 4 Antenas Bowtie.....	45
4.1 Análisis AFM.....	46
4.2 SEM.....	47
4.3 EDS.....	49
4.4 FTIR.....	52
4.5 Caracterización eléctrica.....	53
4.6 Simulación.....	56
Capítulo 5 Dipolo Evolutivo y Dipolo Clásico.....	57
5.1 SEM.....	58
5.2 FTIR.....	59
5.3 Caracterización eléctrica.....	61
5.4 Simulación.....	63
Capítulo 6 Antenas Discretas.....	64
6.1 SEM.....	65
6.2 FTIR.....	66
6.3 Simulación.....	66
Conclusiones.....	68
Referencias.....	70

Resumen

Los materiales termoeléctricos pueden ser usados para convertir calor en electricidad, a través del Efecto Seebeck observado en los termopares, los cuales por cerca de 200 años han sido invaluable en la conversión de potencia termoeléctrica. Su habilidad para generar corriente eléctrica, a bajo costo, y su alta sensibilidad tienen aplicaciones desde controladores industriales hasta termostatos caseros, incluyendo termometría diferencial, recolección de energía, detección de ondas milimétricas y radiación infrarroja. El principio de operación de los termopares es basado en el Efecto Seebeck el cual es la propiedad de un material conductor para desarrollar un campo eléctrico en respuesta a la diferencia de temperatura que lo atraviesa.

En la actualidad existe un renovado interés por los dispositivos termoeléctricos con altos valores zT (figura de mérito), los cuales en su forma más básica consisten en un elemento ubicado entre una fuente de calor correspondiendo a la generación de calor residual y el ambiente (disipador de calor). La transferencia de calor desde la fuente hacia el disipador es debido al movimiento de los portadores (electrones/huecos) o a través de la red (a través de las vibraciones de la red colectivas modos/fonones). El transporte de portadores da como resulta el desarrollo de una diferencia de potencial (Voltaje Seebeck). El poder termoeléctrico/coeficiente Seebeck (S) es el ratio de ΔV para una diferencia de temperatura ΔT .

En este trabajo estudiaremos la fabricación de nanoantenas de diferentes geometrías por Litografía de haz de electrones (EBL) con la finalidad de estudiar sus propiedades termoeléctricas en donde analizaremos el efecto Seebeck que se lleva a cabo, la aplicación que se les asignara es la detección de radiación electromagnética en el rango del IR, esta longitud de onda en el espectro electromagnético ha sido poco aprovechada. La finalidad es aprovechar esta longitud de onda para generar un voltaje que nos proporcione la capacidad de recargar baterías, entre objetos de uso cotidiano.

En el primer capítulo analizaremos los conceptos básicos necesarios para entender la teoría de antenas, tales como efecto

Seebeck, nanoantenas, antenas Seebeck, etc. En esta sección es importante entender el concepto de Plasmón debido a su importancia en la generación de voltaje a partir de un gradiente de temperatura.

En el capítulo 2 analizaremos los sistemas experimentales tales como Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, Litografía de haz de electrones, etc. que nos permitan fabricar los dispositivos.

En el tercer capítulo describiremos como usar Litografía por haz de electrones, Spin Coating, proceso de fabricación de muestras y proceso de caracterización.

En el capítulo 4 mencionaremos las condiciones usadas para la fabricación y caracterización de los dispositivos. En esta sección además discutiremos los resultados obtenidos.

En el capítulo 5 desarrollaremos las conclusiones a las que se llegaron después de analizar y discutir los resultados obtenidos.

Introducción

El ganador del premio Nobel de Física de 1965, Richard Feynman, fue el primero en hacer referencia a las posibilidades de la nanociencia y la nanotecnología en el célebre discurso que dio en el Caltech (Instituto Tecnológico de California) el 29 de diciembre de 1959, titulado *En el fondo hay espacio de sobra* (*There's Plenty of Room at the Bottom*).

Las energías renovables son fuentes de energía limpias, inagotables y crecientemente competitivas. Se diferencian de los combustibles fósiles principalmente en su diversidad, abundancia y potencial de aprovechamiento en cualquier parte del planeta, pero sobre todo en que no producen gases de efecto invernadero - causantes del cambio climático- ni emisiones contaminantes. Además, sus costes evolucionan a la baja de forma sostenida, mientras que la tendencia general de costes de los combustibles fósiles es la opuesta, al margen de su volatilidad.

La energía solar es una fuente de energía renovable que se obtiene del sol y con la que se pueden generar calor y electricidad. Existen varias maneras de recoger y aprovechar los rayos del sol para generar energía que dan lugar a los distintos tipos de energía solar: la fotovoltaica (que transforma los rayos en electricidad mediante el uso de paneles solares), la fototérmica (que aprovecha el calor a través de los colectores solares) y termoeléctrica (transforma el calor en energía eléctrica de forma indirecta).

Ya que los sistemas que funcionan con termoelectricidad carecen de parte móviles esto los hace más fiables y durables, sin embargo, sus costos y su rendimiento son un problema, costos muy altos por un rendimiento muy bajo. Como consecuencia, la mayor parte de las aplicaciones termoeléctricas, que han ido desarrollándose desde hace más de 30 años han sido para campo militar, donde es más importante la robustez y precisión que la eficiencia o el coste. En el mercado civil actual, la refrigeración termoeléctrica tiene un sitio en aplicaciones de medicina, aparatos científicos y en dispositivos en los cuales la potencia de refrigeración es muy pequeña y de puntual aplicación.

Sin embargo, la termoelectricidad fue utilizada extensamente en las partes alejadas de la Unión Soviética durante la década de

1920 para accionar radios. El equipo utilizaba barras metálicas para formar un termopar, donde un extremo se insertaba en la chimenea para conseguir calor, y el otro extremo se ponía en el exterior, en el frío. Por otro lado, el uso de los termopares actualmente tiene grandes e importantes aplicaciones industriales ya que casi todos los procesos en la industria requieren un estricto control de la temperatura y el uso de termopares ayuda a la automatización del control de la temperatura, ya que se pueden implementar programas que ejecuten acciones específicas dependiendo de la temperatura que se tenga en un momento dado del proceso industrial.

Las compañías de automóviles alemanas Volkswagen y BMW han desarrollado generadores termoeléctricos (GTE) que recuperan el gasto de calor de una máquina de combustión.

Según un informe del Profesor Rowe de la Universidad de Gales en la Sociedad Termoeléctrica Internacional, Volkswagen afirma obtener 600 W de salida del GTE en condiciones de conducción en autopista. La electricidad producida por el GTE es cerca del 30% de la electricidad requerida por el automóvil, obteniendo una carga mecánica reducida (aligerando el trabajo del alternador) y una reducción en el consumo de combustible de más del 5%.

BMW y DLR (Centro aeroespacial alemán) han desarrollado también un generador termoeléctrico impulsado por el tubo de escape que alcanza un máximo de 200 W y se ha usado con éxito a lo largo de 12.000 km en carretera.

Sondas espaciales en el exterior del sistema solar hacen uso del efecto en generadores termoeléctricos radio isotópicos para producir electricidad **figura 1**.



Figura 1.1 Posibles aplicaciones de las antenas Seebeck.

CAPITULO 1

MARCO TEORICO

Capítulo 1

Antecedentes

En este capítulo se habla del descubrimiento del efecto Seebeck y de los conceptos básico para entender la teoría de antenas.

La termoelectricidad fue descubierta en 1820 por el físico alemán Thomas J. Seebeck quien descubrió que si se cierra el circuito por la unión de dos materiales distintos y esta unión tiene contacto físico con un objeto la temperatura de este se ve como una diferencia de potencial que se genera en la unión de los metales.

Seebeck descubrió que la aguja de una brújula se desviaba cuando se formaba un circuito cerrado de dos metales unidos en dos lugares con una diferencia de temperatura entre las uniones. Esto se debe a que los metales responden diferentemente a la diferencia de temperatura, creando una corriente de circuito, que produce un campo magnético. Seebeck, aun así, en ese momento no reconoció allí una corriente eléctrica implicada, así que llamó al fenómeno el efecto termomagnético, pensando que los dos metales quedaban magnéticamente polarizados por el gradiente de temperatura. El físico Danés Hans Christian Ørsted jugó un papel vital en la explicación y concepción del término "termoelectricidad".

El efecto es que un voltaje, la FEM termoeléctrica, se crea en presencia de una diferencia de temperatura entre dos metales o semiconductores diferentes

$$V = (S_B - S_A) \cdot (T_2 - T_1)$$

S_A y S_B son los coeficientes Seebeck. Esto ocasiona una corriente continua en los conductores si ellos forman un circuito completo. El voltaje creado es del orden de varios microvoltios por kelvin de diferencia **figura 1.2**. Una de esas combinaciones, cobre-constantán, tiene un coeficiente Seebeck de 41 microvoltios por kelvin a temperatura ambiente.

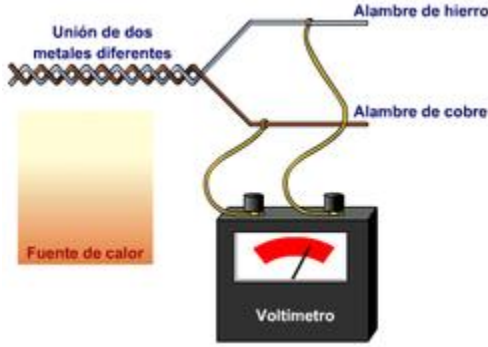


Figura 1.2 Esquematzación del efecto Seebeck.

1.1 Resonancia Plasmónica Superficial Localizada (LSPR)

Cuando la luz interactúa con un metal, los electrones son conducidos por el campo electromagnético incidente, a estas oscilaciones se les conoce como (LSPRs)^{1,2}. Los Polaritones Plasmónicos Superficiales (SPPs) son ondas magnéticas transversales propagándose a lo largo de la interfase metal-dieléctrico y el decaimiento de las ondas evanescentes se lleva a cabo en dirección perpendicular. El sistema más simple para estudiar estos modos electromagnéticos confinados es una superficie infinita. Las ecuaciones de Maxwell nos muestran la relación de dispersión (frecuencia vs vector de onda paralelo)

$$\kappa_{\parallel} = \kappa_0 \frac{\varepsilon(\omega)\varepsilon_d}{\varepsilon(\omega) + \varepsilon_d}$$

donde $\kappa_0 = \omega/c$, $\varepsilon(\omega)$ y ε_d corresponden a las permitividades del metal y el dieléctrico³.

1.2 Antenas Ópticas

Las antenas ópticas son dispositivos diseñados para extraer energía eficientemente desde un campo electromagnético externo (antenas receptoras) o para convertir eficientemente energía eléctrica o magnética dentro de la radiación electromagnética (antenas transmisoras). Las fuentes de radiación para nanoantenas transmisoras son objetos cuyos tamaños son extremadamente más pequeños que la longitud de onda que emiten. Estas fuentes son llamadas emisores cuánticos. Si las nanoantenas están ubicadas

cerca del emisor, son excitadas fuertemente por un emisor de campo y emiten una onda electromagnética con alta amplitud⁴⁻⁷. las nanoantenas crean un fuerte campo ubicado cerca del detector y hay una marcada concentración de potencia **figura 1.3**.

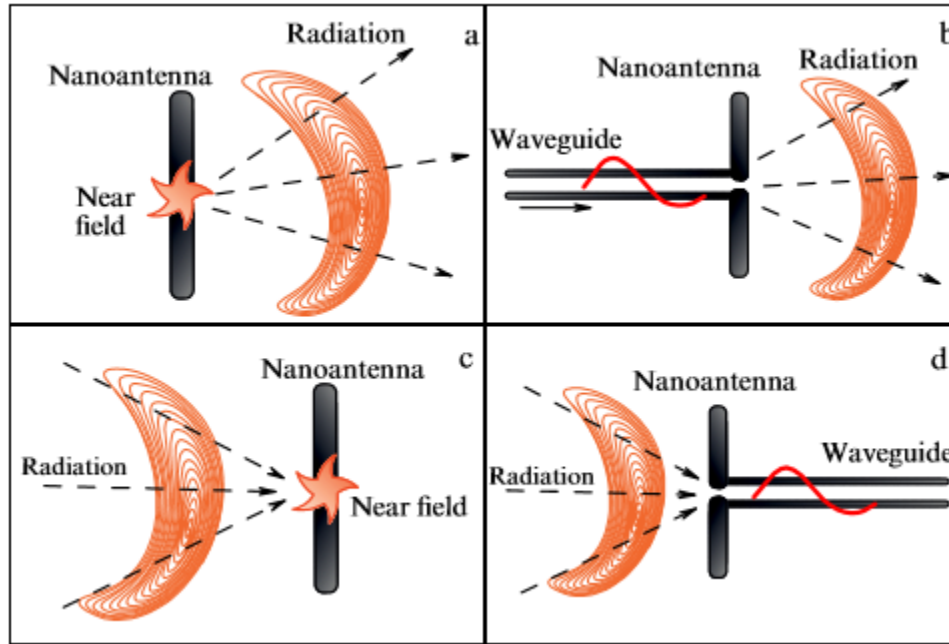


Figura 1.3. Principales aplicaciones de las nanoantenas (dipolo)
a) guía de onda, b) transforma la radiación en ondas de libre
propagación, c) y d) ilustran el régimen de recepción.

1.3 Eficiencia y ganancia.

Las pérdidas debido a la disipación en el material de las nanoantenas son inevitables durante su operación. El nivel de estas pérdidas es caracterizado por la cantidad llamada eficiencia de radiación. Esta cantidad es definida como el ratio de la potencia radiada incidente entre la potencia desarrollada^{8,9}:

$$\epsilon_{rad} = \frac{P_{des}}{P_{inc} + P_{perdidas}}$$

donde $P_{perdidas}$ es la potencia total perdida debido al material de las nanoantenas.

1.4 Nanoantenas Metálicas

La historia del desarrollo de nanoantenas comienza con el trabajo de Edward Hutchinson Synge, quien fue el primero en sugerir usar nanopartículas metálicas para un campo de confinamiento óptico en 1928. En 1985, John Wessel mostro que la nanopartícula se comportaba como una antena¹⁰. El revelaba que una simple partícula plasmónica hacía posible superar el límite de difracción en la resolución de dispositivos ópticos.

1.5 Nanoantenas monopolo plasmónicas

Como ya se ha estudiado, una simple nanopartícula metálica es capaz de operar como una nanoantena receptora debido a su habilidad de concentrar el campo electromagnético en una vecindad sobre excitaciones de plasmones resonantes de diferente orden. La característica de estas nanoantenas monopolo esencialmente dependen de la forma, tamaño, material y ambiente dieléctrico. Sin embargo, estas nanoantenas poseen un conjunto mínimo de parámetros variables y estos son de especial importancia para las aplicaciones donde son fabricados arreglos. Las antenas plasmónicas desde la zona del campo lejano exhibe regiones con alto confinamiento de campo eléctrico. La concentración del campo confinado es especialmente pronunciada en las regiones de máxima densidad de carga, en las partes de la antena con una superficie altamente curva del nanoelemento.¹¹

1.6 Nanoantenas plasmónicas Yagi-Uda

Las antenas Yagi-Uda, conocidas en la literatura rusa como antenas canal de onda, son el factor estándar en el rango de radio frecuencia teniendo la posibilidad de obtener un diagrama de directividad por el ajustamiento de sus elementos. Estas antenas son comúnmente usadas para recibir señales de televisión desde una estación remota. En el ámbito de la nanofotonica moderna, las nanoantenas deben tener un patrón de emisión estrecho y también una pequeña hulla. Este último es requerido para la integración de las nanoantenas con otros componentes fotónicos sobre un chip óptico. Estos dispositivos como antenas Yagi-Uda de radio frecuencia consisten de un reflector y uno o varios directores.¹²⁻

1.7 Coeficiente Seebeck

Cuando una barra metálica interacciona con un voltaje $\mathbf{V}$ o diferencia de temperatura $\mathbf{T}$ se genera una corriente eléctrica. Para pequeños voltajes y gradientes de temperatura podemos asumir una relación lineal entre la densidad de corriente eléctrica $\mathbf{j}$ y los gradientes:

$$\mathbf{j} = \sigma(-\nabla V) + A(-\nabla T) = \sigma \mathbf{E} - a \nabla T$$

donde $\mathbf{E} = -\nabla V$ es el campo eléctrico y σ la conductividad. Si el final de la barra conductora es mantenida a diferentes temperaturas, no fluye corriente eléctrica.

$$\sigma E_s - A \nabla T = 0$$

donde E_s es el campo generado por la fuerza electromotriz térmica (emf). El coeficiente Seebeck S es definido por

$$E_s = S \nabla T, \quad S \equiv A/\sigma$$

La conductividad σ es positivo, pero el coeficiente Seebeck S puede ser positivo o negativo. En la **figura 1.4**. Observamos que el coeficiente Seebeck S del Al a altas temperaturas (400-670°C) es negativo, mientras que en los metales nobles (Cu, Ag, Au) S es positivo.¹⁵ Basado en la idea de la estadística clásica que diferentes temperaturas generan diferentes velocidades electronicas entonces

$$S = -\frac{C_v}{3ne}$$

donde C_v es la capacidad calorífica por unidad de volumen y n la densidad electrónica. Ajustando C_v igual a $3nk_B/2$, obtenemos la formula clásica de la termopotencia:

$$S_{clasica} = -\frac{k_B}{2e} = -0.43 \times 10^{-4} \text{VK}^{-1} = -43 \mu \text{VK}^{-1}$$

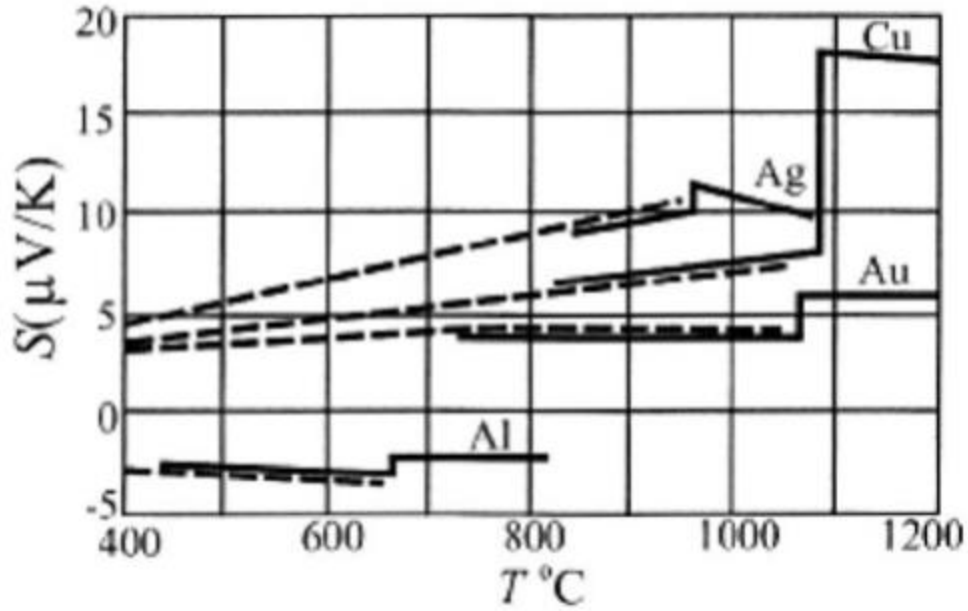


Figura 1.4. Coeficiente Seebeck a altas temperaturas cerca de los 400°C para Ag, Al, Au y Cu. Las líneas sólidas y punteadas representan datos experimentales.

Analizando el calor específico

$$C_v = \frac{1}{2} \pi^2 n k_B \frac{T}{T_f}$$

1.8 Absorción característica de luz en el cercano infrarrojo (NIR)

La luz en el cercano infrarrojo generalmente se refiere a la luz con longitud de onda en el rango de 12500 a 4000 cm^{-1} (longitudes de onda desde 800 a 2500nm) **figura 1.5**. La absorción en esta región está basada en las vibraciones del material. Sin embargo la absorción en el NIR es mucho más débil en intensidad comparada con la absorción de luz en el mediano infrarrojo (MIR) y la principal ventaja que presenta la región del NIR es que se pueden realizar mediciones en sistemas sólidos con en sistemas líquidos.

Los infrarrojos fueron descubiertos en 1800 por William Herschel, un astrónomo inglés de origen alemán. Herschel colocó un termómetro de mercurio en el espectro obtenido por un prisma de

cristal con el fin de medir el calor emitido por cada color. Descubrió que el calor era más fuerte al lado del rojo del espectro y observó que allí no había luz. Esta es la primera experiencia que muestra que el calor puede transmitirse por una forma invisible de luz. Herschel denominó a esta radiación "rayos calóricos", denominación bastante popular a lo largo del siglo XIX que, finalmente, fue dando paso al más moderno de radiación infrarroja. La radiación infrarroja es conocida como radiación de calor.

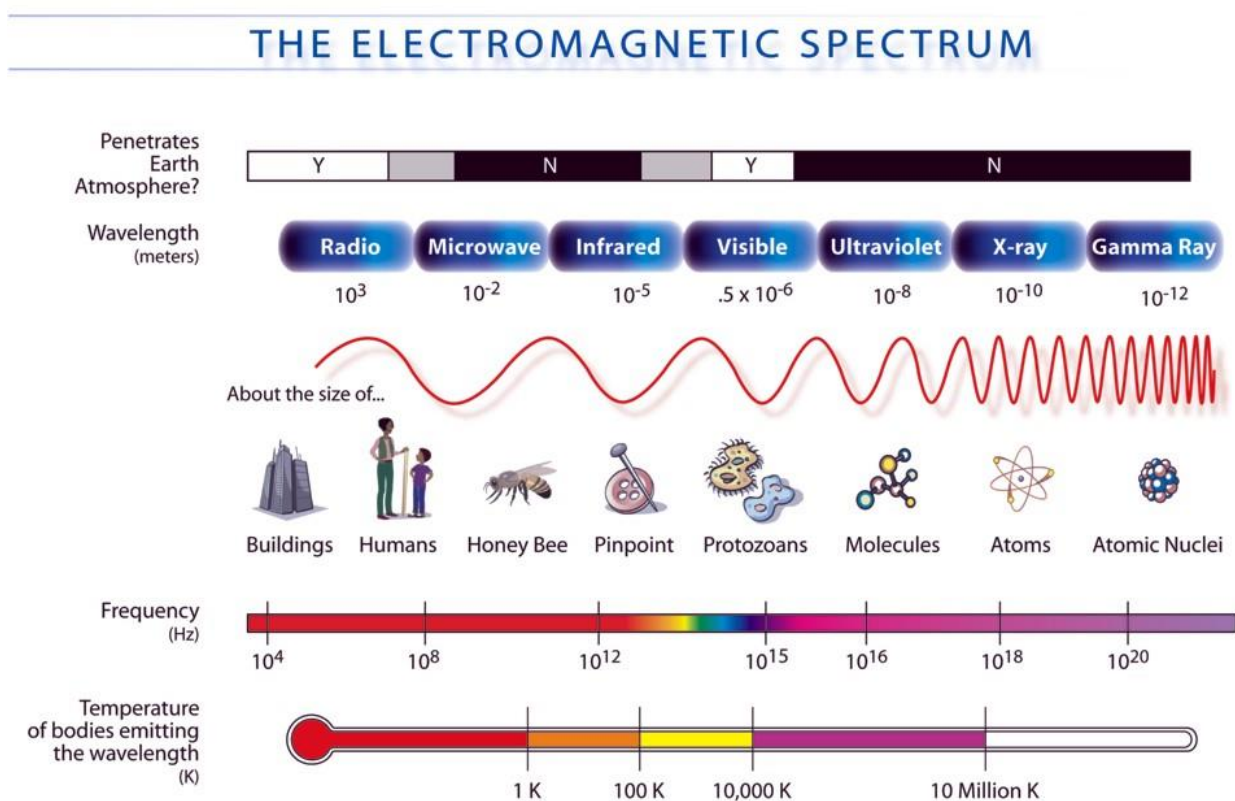


Figura 1.5. Espectro electromagnético.

CAPITULO 2

TECNICAS DE FABRICACION

Y

CARACTERIZACION

Capítulo 2

En este capítulo hacemos referencia a los sistemas experimentales empleados para la fabricación y caracterización de las nanoantenas así como las diferentes geometrías utilizadas.

2.1 Spin Coating

Es un procedimiento utilizado para depositar películas delgadas uniformes sobre sustratos planos. Por lo general, se aplica una pequeña cantidad de material de revestimiento en el centro del sustrato, que gira a baja velocidad o no gira en absoluto. Luego, el sustrato gira a alta velocidad para extender el material de revestimiento por la fuerza centrífuga. Una máquina utilizada para el revestimiento por centrifugación se denomina revestidora giratoria, o simplemente giratoria.

Se continúa la rotación mientras el fluido gira por los bordes del sustrato, hasta alcanzar el espesor deseado de la película. El solvente aplicado generalmente es volátil y simultáneamente se evapora. Por lo tanto, cuanto mayor es la velocidad angular del hilado, más delgada es la película. El espesor de la película también depende de la viscosidad y la concentración de la solución y el disolvente.¹⁶ Un fenómeno ampliamente estudiado en spin-coating es el efecto del anillo de café. El revestimiento por centrifugación se usa ampliamente en la microfabricación de capas de óxido funcionales sobre sustratos de vidrio o de monocristales utilizando precursores de sol-gel, donde puede usarse para crear películas delgadas uniformes con espesores a nanoescala.¹⁷ Se utiliza intensamente en fotolitografía, para depositar capas de foto resistente de aproximadamente 1 micrómetro de espesor. La resina normalmente se hace girar a 2900 revoluciones durante 30 a 60 segundos. **Figura 2.1**

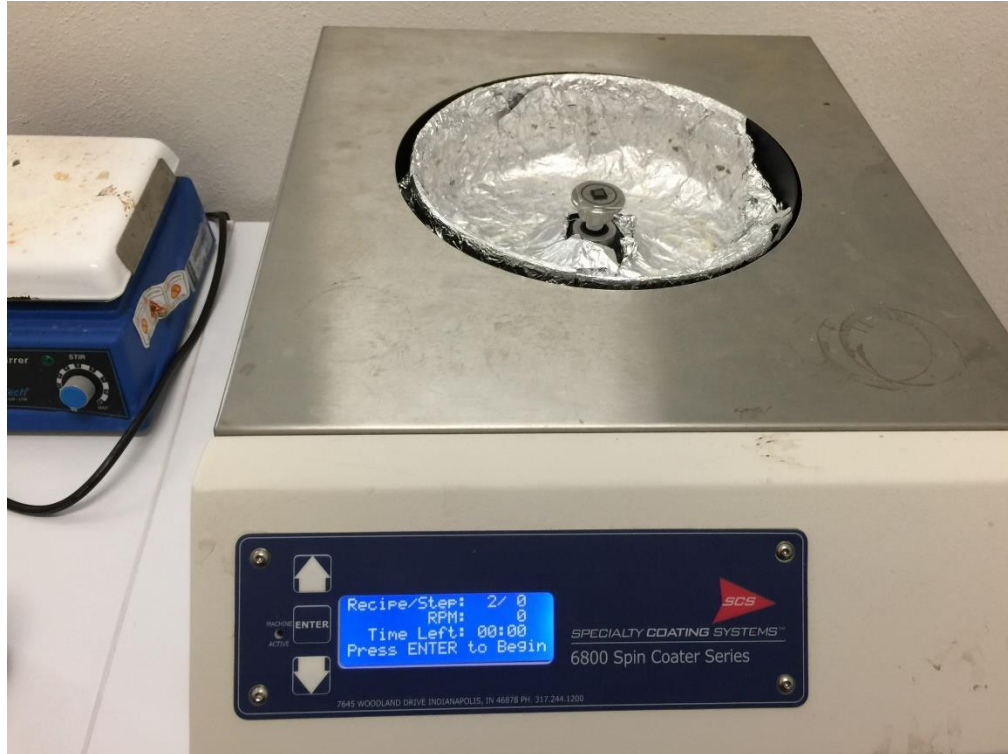


Figura 2.1. Spin Coating.

2.2 Sistemas de litografía por haz de electrones

Los sistemas de litografía por haz de electrones utilizados en aplicaciones comerciales son sistemas dedicados de escritura de haces electrónicos que son muy costosos ($> \text{US } \$ 1\text{M}$). Para las aplicaciones de investigación, es muy común convertir un microscopio electrónico en un sistema de litografía por haz de electrones utilizando accesorios de bajo costo ($< \text{US } \$ 100\text{K}$). Dichos sistemas convertidos han producido anchos de línea de $\sim 20 \text{ nm}$ desde al menos 1990, mientras que los sistemas actuales dedicados han producido anchos de línea del orden de 10 nm o más pequeños. Los sistemas de litografía por haz de electrones se pueden clasificar de acuerdo con la estrategia del haz y la deflexión del haz. Los sistemas más antiguos usaban haces en forma Gaussiana y escaneaban estos haces de una manera continua y lineal. Los sistemas más nuevos usan haces, que pueden desviarse a varias posiciones en el campo de escritura (esto también se conoce como escaneo vectorial).

Fuentes de electrones

Los sistemas de baja resolución pueden usar fuentes termiónicas, que generalmente se forman a partir de hexaboruro de lantano. Sin embargo, los sistemas con requisitos de mayor resolución necesitan utilizar fuentes de emisión de electrones de campo, como W / ZrO₂ con calefacción para una menor dispersión de energía y mayor brillo. Se prefieren las fuentes de emisión de campo térmico sobre las fuentes de emisión en frío, a pesar del tamaño del haz ligeramente más grande del anterior, ya que ofrecen una mejor estabilidad sobre los tiempos de escritura típicos de varias horas.

Lentes

Se pueden usar lentes electrostáticas y magnéticas. Sin embargo, las lentes electrostáticas tienen más aberraciones y, por lo tanto, no se usan para el enfoque fino. No existe un mecanismo actual para fabricar lentes de haz de electrones acromáticos, por lo que se necesitan dispersiones extremadamente estrechas de la energía del haz de electrones para un mejor enfoque.

Típicamente, para las deflexiones de haz muy pequeñas, se usan "lentes" de deflexión electrostática, las deflexiones de haz mayores requieren exploración electromagnética. Debido a la inexactitud y al número finito de pasos en la cuadrícula de exposición, el campo de escritura es del orden de 100 micrómetros - 1 mm. Los patrones más grandes requieren movimientos de escenario. Una etapa precisa es fundamental para stitching (ajustar campos de escritura exactamente uno contra el otro) y superposición de patrones (alinear un patrón con uno previamente realizado).

Tiempo de escritura de haz de electrones

El tiempo mínimo para exponer un área dada para una dosis dada viene dado por la siguiente fórmula:

$$D \cdot A = T \cdot I$$

donde T es el tiempo de exposición de la muestra (puede ser dividido entre el tiempo de exposición/tamaño del paso)¹⁸, I es la corriente del haz, D es la dosis y A es el área expuesta. Por ejemplo, suponiendo un área de exposición de 1 cm², una dosis de 10⁻³ coulombs / cm² y una corriente de haz de 10⁻⁹ amperios, el

tiempo de escritura mínimo resultante sería de 10^6 segundos (alrededor de 12 días). Este tiempo mínimo de escritura no incluye el tiempo para que el escenario avance y retroceda, así como el tiempo para que el rayo se bloquee (bloqueado de la oblea durante la deflexión), así como el tiempo para otras posibles correcciones de rayo y ajustes en el medio de escribir. Para cubrir el área superficial de 700 cm^2 de una oblea de silicio de 300 mm, el tiempo mínimo de escritura se extenderá a $7 * 10^8$ segundos, aproximadamente 22 años. Este es un factor de aproximadamente 10 millones de veces más lento que las herramientas actuales de litografía óptica. Está claro que el rendimiento es una limitación seria para la litografía por haz de electrones, especialmente cuando se escriben patrones densos en una gran área. La litografía de haz de electrones no es adecuada para la fabricación de gran volumen debido a su rendimiento limitado. El campo más pequeño de la escritura del haz de electrones permite una generación de patrones muy lenta en comparación con la fotolitografía (el estándar actual) debido a que se deben explorar más campos de exposición para formar el área del patrón final ($\leq \text{mm}^2$ para el haz de electrones vs. $\geq 40 \text{ mm}^2$ para una proyección de máscara óptica escáner). El escenario se mueve entre exploraciones de campo. El campo del haz de electrones es lo suficientemente pequeño como para que se necesite un movimiento de la etapa de rasterización o serpentina para modelar un área de $26 \text{ mm} \times 33 \text{ mm}$, mientras que en un escáner de fotolitografía solo sería un movimiento unidimensional de un campo de raja de $26 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ necesario.

Actualmente, una herramienta de litografía sin máscara óptica¹⁹ es mucho más rápida que una herramienta de haz de electrones utilizada con la misma resolución para el modelado de foto máscara.

Ruido

A medida que los tamaños de las características se reducen, la cantidad de electrones incidentes a dosis fija también se reduce. Tan pronto como el número llegue a $\sim 10,000$, los efectos del ruido de disparo se vuelven predominantes, lo que lleva a una variación sustancial de la dosis natural dentro de una gran población de características. Con cada nodo de proceso sucesivo, como el área de características se divide a la mitad, la dosis mínima debe duplicarse para mantener el mismo nivel de ruido. En consecuencia, el rendimiento de la herramienta se reduciría a la mitad con cada nodo de proceso sucesivo.

Diámetro (nm)	minimum dose for one-in-a-million 5% dose error ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
40	127
28	260
20	509
14	1039
10	2037
7	4158

Tabla 1. Relación tamaño-ruido

2.3 Deposición de energía de electrones en la materia

Trayectoria de los electrones en resina:

Un electrón incidente (rojo) produce electrones secundarios (azul) **figura 2.2**. Algunas veces, el electrón incidente puede retrodifundirse como se muestra aquí y dejar la superficie de la resistencia (ámbar).

Los electrones primarios en el haz incidente pierden energía al entrar en un material a través de la dispersión inelástica o colisiones con otros electrones. En tal colisión, la transferencia de impulso del electrón incidente a un electrón atómico puede expresarse como

$$dp = 2e^2 / bv,$$

donde b es la distancia del acercamiento más cercano entre los electrones ²⁰, y v es la velocidad del electrón incidente. La energía transferida por la colisión viene dada por $T = (dp)^2 / 2m = e^4 / Eb^2$, donde m es la masa de electrones y E es la energía del electrón incidente, dada por $E = (1/2)mv^2$. Al integrar sobre todos los valores de T entre la energía de enlace más baja, E_0 y la energía incidente, se obtiene el resultado de que la sección transversal total para la colisión es inversamente proporcional a la energía incidente E , y proporcional a $1/E_0 - 1/E$. En general, $E \gg E_0$, por lo que el resultado es esencialmente inversamente proporcional a la energía de enlace.

Al usar el mismo enfoque de integración, pero sobre el rango $2E_0$ a

E, se obtiene comparando secciones transversales que la mitad de las colisiones inelásticas de los electrones incidentes producen electrones con energía cinética mayor que E_0 . Estos electrones secundarios son capaces de romper enlaces (con energía de enlace E_0) a cierta distancia de la colisión original. Además, pueden generar electrones adicionales de menor energía, lo que resulta en una cascada de electrones. Por lo tanto, es importante reconocer la contribución significativa de los electrones secundarios a la propagación de la deposición de energía.

En general, para una molécula AB^{21} :

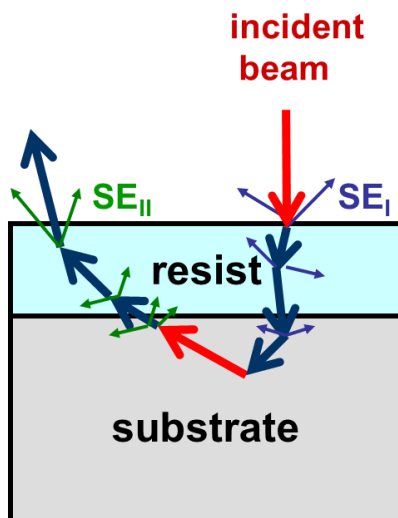


Figura 2.2. Esquema de interacción entre el haz de electrones y la resina.

2.4 Resinas

Las colisiones inelásticas de electrones con la resina resultan en ionización (generación secundaria de electrones), que se acompaña de cambios fisicoquímicos en la resina. Al igual que con la litografía óptica, EBL puede emplear dos clases de resina. La resina positiva conlleva a una conversión de baja a alta solubilidad cuando se expone a los electrones. El ejemplo clásico

es PMMA (metacrilato de polimetilo) que es un polímero de cadena larga **figura 7** que se divide en fragmentos más pequeños y más solubles por el haz de electrones **figura 8**.²² Otra resina positiva común es ZEP 520 que también consiste en un polímero de cadena larga.^{23,24} En una resistencia de tono negativa, los electrones convierten el material a baja solubilidad. El mejor ejemplo aquí sería HSQ (hidrógeno silsesquioxane) que se somete a una reacción de reticulación para combinar polímeros más pequeños en más grandes, menos solubles.²⁵ Varias otras resistencias negativas se han comparado recientemente.²⁶ La resistencia positiva más común, PMMA, consiste en cadenas de polímero muy largas con masas de 496 y 950K comunes. Con cadenas tan largas, se requieren muchos eventos de escisión antes de que los fragmentos resultantes se vuelvan significativamente solubles **figura 2.3**.

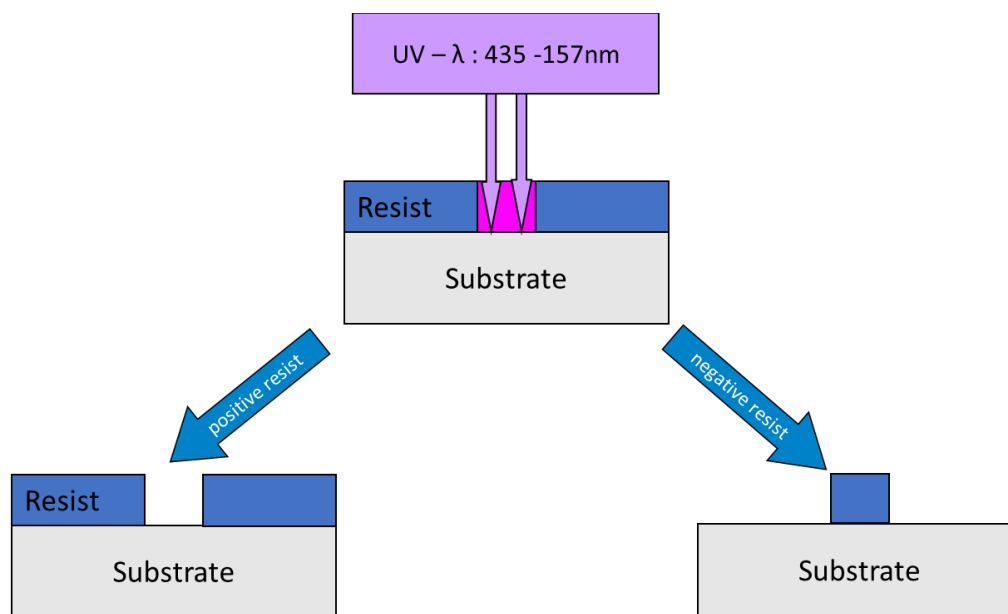


Figura 2.3. Diferencia entre resina positiva y negativa.

Por lo tanto, la distribución del tamaño de los fragmentos se convierte en un factor importante para comprender la relación entre la dosis de exposición y el comportamiento de desarrollo. La **Figura 2.4a** muestra la distribución de los tamaños de fragmentos de PMMA y la dosis de exposición.²⁷ A medida que la dosis aumenta, el tamaño promedio del fragmento disminuye y la solubilidad en el desarrollador aumenta. Por supuesto, la dosis varía espacialmente debido a la dispersión, por lo que la distribución tridimensional de los eventos de escisión **figura 2.4b** se convierte en un

componente importante de esta imagen total. Consideraciones similares también se aplican a otras resistencias: positivas o negativas.

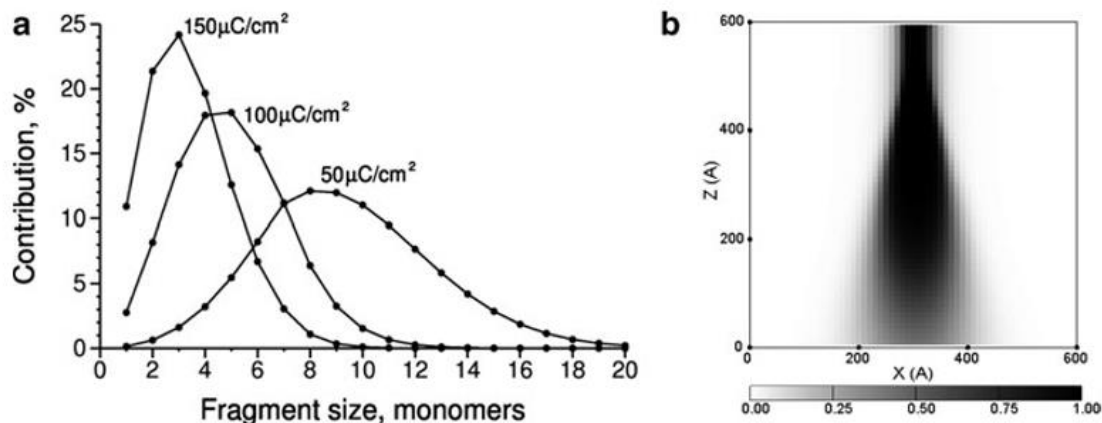


Figura 2.4. (a) Distribución calculada de tamaños de fragmentos de PMMA para varias dosis a 10KeV. (b) Distribución espacial de la fracción volumen de pequeños fragmentos (menos de 10 monómeros) sin resina debido a la exposición al haz de electrones.

2.5 Interdependencia de dosis de exposición y tiempo de revelado

Teniendo en cuenta el desarrollo de la resina como un proceso cinético que implica la difusión de fragmentos desde la resina expuesta al disolvente, es natural esperar que la duración del desarrollo sea un factor de control. La tendencia se ilustra en la **figura 2.5**, donde las dosis mínimas (líneas continuas) y máximas (líneas punteadas) aplicables, determinadas experimentalmente en un patrón de rejilla de 50 nm en PMMA, se muestran como funciones del tiempo.

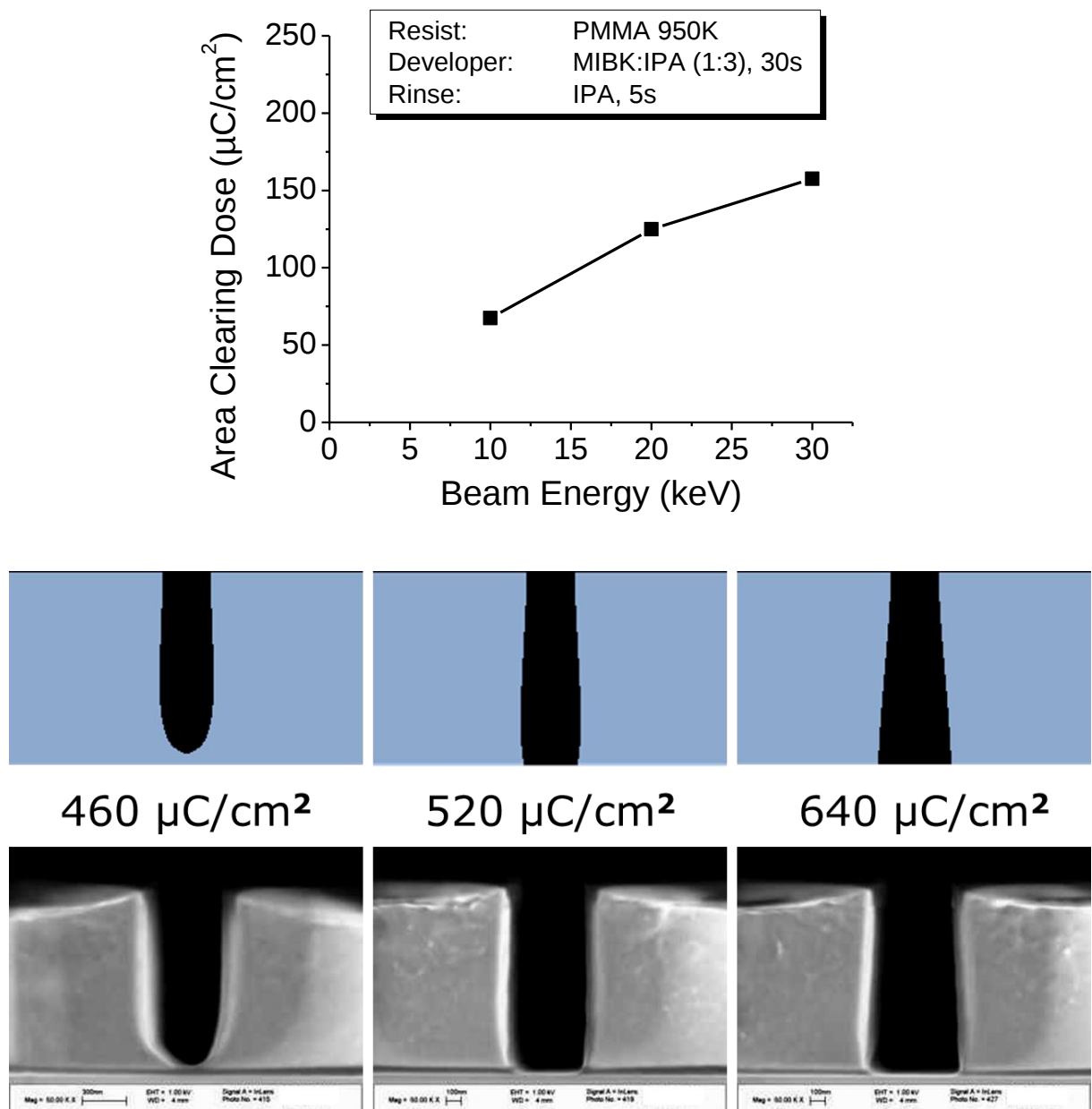


Figura 2.5. (a) Ventana de dosis aplicable a distintas energías del haz de electrones. (b) Sección transversal después de 30s de revelado a diferentes dosis.

2.6 Efecto de proximidad

La energía inicial de los electrones incidentes juega un papel importante para el proceso de exposición debido a varios factores. En primer lugar, la sección transversal de colisión inelástica

disminuye aproximadamente en proporción a un aumento en la energía de los electrones.²⁸ En resinas positivas tales como PMMA, esto disminuye el número de escisiones de cadena por electrón a voltajes más altos. El impacto resultante sobre la sensibilidad al aumentar el voltaje de 3 a 30 keV se ilustra en la **figura 2.5a**. Las dosis de exposición mínimas y máximas aplicables aumentan aproximadamente en proporción al voltaje, lo que resulta en una sensibilidad significativamente menor para 30 keV que para 10 y 3 keV. En un caso general, la disminución de la sensibilidad es un efecto no deseado, ya que conduce a un menor rendimiento **figura 2.6**.

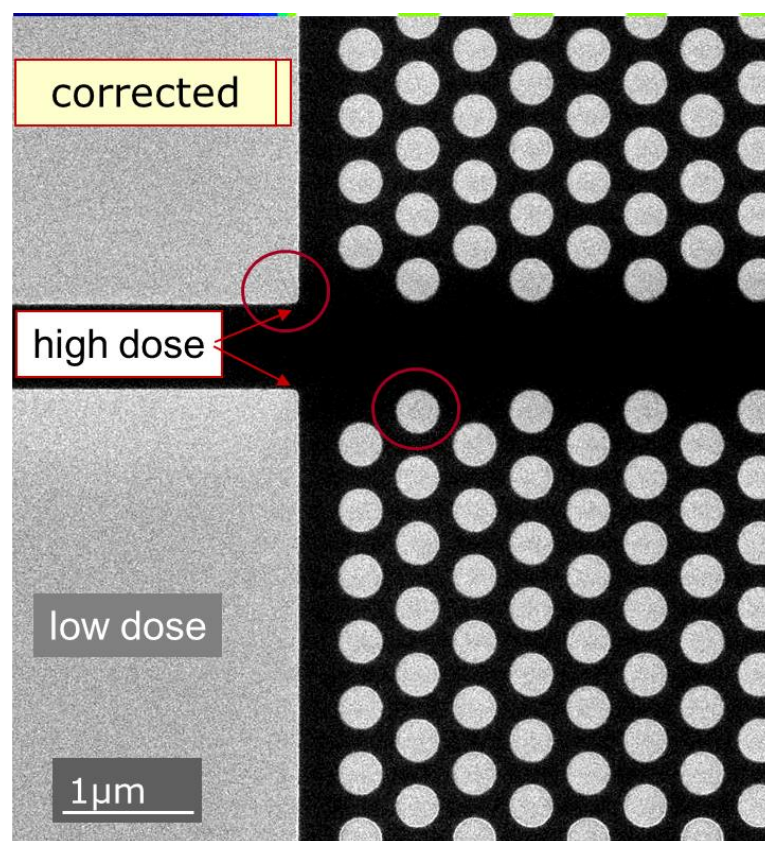


Figura 2.6. Dependencia del efecto de proximidad sobre la energía del haz, el sustrato, patrón y su corrección a partir de la variación de la dosis.

2.7 Sputtering

La pulverización catódica (o por su designación en inglés: sputtering) es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos.^[1]

Este es un proceso muy utilizado en la formación de películas delgadas sobre materiales, técnicas de grabado y técnicas analíticas.

La pulverización catódica está causada principalmente por el intercambio de momento entre los iones y los átomos del material, debido a colisiones. Se puede pensar en el proceso como una partida de billar a nivel atómico, con los iones (bola blanca) golpeando una agrupación de átomos densamente empaquetados (bolas de billar). Aunque la primera colisión empuja a los átomos más hacia dentro en la agrupación, colisiones posteriores entre los átomos pueden tener como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie por ion incidente es el rendimiento de pulverización ("sputter yield") y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro son la energía de los iones incidentes, sus masas y las de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido.

Los iones para el proceso de pulverización se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización. En la práctica se usa una variedad de técnicas para modificar las propiedades del plasma, especialmente la densidad de iones, y así conseguir unas condiciones de pulverización óptimas. Entre ellas está el uso de una corriente alterna de radiofrecuencia, el uso de campos magnéticos y la aplicación de un potencial de polarización al blanco. Los átomos pulverizados, aquellos expulsados a la fase gaseosa, no están en su estado de equilibrio termodinámico. Por tanto, tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de pulverización. Esto tiene como resultado la deposición del material pulverizado en todas las superficies de la cámara **figura 2.7.**²⁹

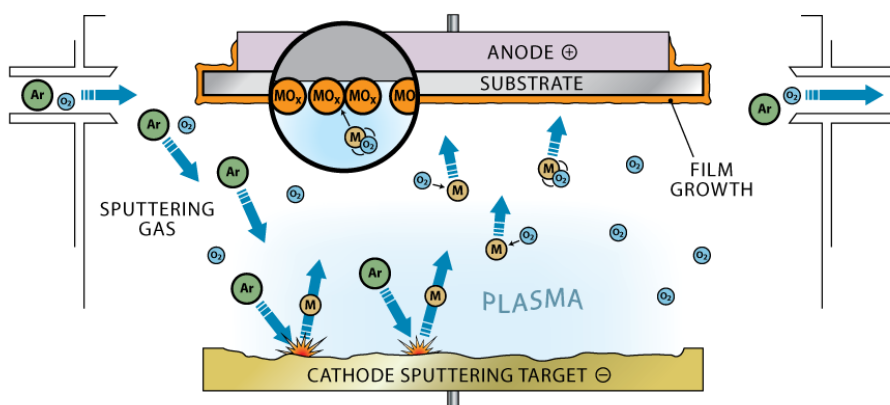


Figura 2.7. Esquematzación del proceso de deposición de películas por Sputtering.

2.8 Microscopia de fuerza atómica (AFM)

El principal propósito de esta técnica de caracterización, que es relativamente joven, es el medir la rugosidad de la superficie. Se pueden construir imágenes en 3D de la superficie graficando la altura local de la muestra contra la posición horizontal de la punta prueba.

Los principios sobre cómo funciona el microscopio de fuerza atómica son muy simples. Una punta muy delgada, hecha típicamente de Si_3N_4 o de Si, hace un barrido sobre la superficie con un mecanismo de retroalimentación que habilita a los rastreadores (*scanners*) piezoeléctricos y así se mantiene la punta a una fuerza constante (de esta forma se obtiene información sobre la altura) o ya sea también a una altura constante (se obtiene información de la fuerza) arriba de la superficie de la muestra. En la **Figura 2.8** se muestra un esquema del arreglo experimental de esta técnica de caracterización.

La cabeza del AFM emplea un sistema de detección óptica en el cual la punta se encuentra al final de un cantilever reflector. Un diodo láser se enfoca sobre este cantilever, el haz láser es reflejado por el cantilever hacia un fotodetector (FDSP) a medida que la punta hace un barrido sobre la superficie de la muestra, moviéndose hacia arriba y hacia abajo siguiendo el contorno de la superficie. Conforme la punta prueba se mueve, la posición del punto del láser en el fotodetector cambia. La variación en la posición nos da una medida de cuanto se ha deflektado la punta. Esta señal del fotodetector se manda a un circuito electrónico de retroalimentación en z. Ahí, la señal prueba se compara con un punto fijo, el cual sirve de señal de referencia para el circuito de retroalimentación en z. Luego se genera una señal de error, la cual es proporcional a la diferencia entre la señal prueba del fotodetector y el punto fijo. La señal de error se utiliza para generar un voltaje de retroalimentación, el cual se manda al rastreador piezoeléctrico y provoca contracciones y expansiones del rastreador, consecuentemente se baja y sube la muestra a fin de mantener constante la deflección de la guía. Este movimiento hacia arriba y hacia abajo del rastreador coincide entonces con la topografía de la superficie y es utilizado para generar una imagen en z de la superficie. Finalmente un generador de barrido mueve el tubo rastreador en las direcciones x y y.

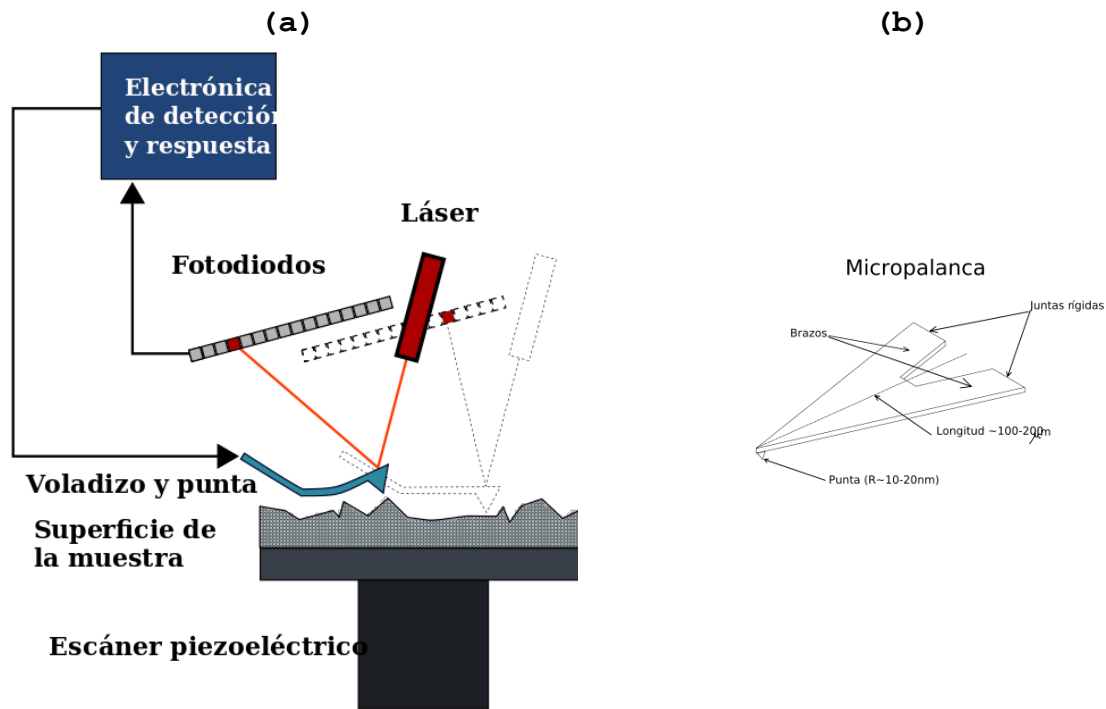


Figura 2.8 (a) Esquema del arreglo experimental del microscopio por fuerza atómica. (b) Medidas de la micro palanca.

2.9 Espectroscopia de Rayos X

La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS, EDX, EDXS o XEDS), a veces denominada análisis de rayos X de energía dispersiva (EDAX) o microanálisis de rayos X de energía dispersiva (EDXMA), es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o químico caracterización de una muestra. Se basa en una interacción de alguna fuente de excitación de rayos X y una muestra. Sus capacidades de caracterización se deben en gran parte al principio fundamental de que cada elemento tiene una estructura atómica única que permite un conjunto único de picos en su espectro de emisión electromagnética (que es el principio principal de la espectroscopia).

Para estimular la emisión de rayos X característicos de una

muestra, un haz de alta energía de partículas cargadas como electrones o protones (ver PIXE), o un haz de rayos X, se enfoca en la muestra que se estudia. En reposo, un átomo dentro de la muestra contiene electrones de estado fundamental (o no excitados) en niveles discretos de energía o capas de electrones unidas al núcleo. El rayo incidente puede excitar un electrón en un caparazón interno, expulsarlo del caparazón mientras crea un agujero de electrones donde estaba el electrón. Un electrón de un caparazón externo de mayor energía llena el agujero y la diferencia de energía entre el caparazón de mayor energía y el caparazón de energía más baja puede liberarse en forma de rayos X. El número y la energía de los rayos X emitidos por una muestra se pueden medir con un espectrómetro de dispersión de energía. Como las energías de los rayos X son características de la diferencia de energía entre los dos caparazones y de la estructura atómica del elemento emisor, el EDS permite medir la composición elemental del espécimen **figura 2.9**.

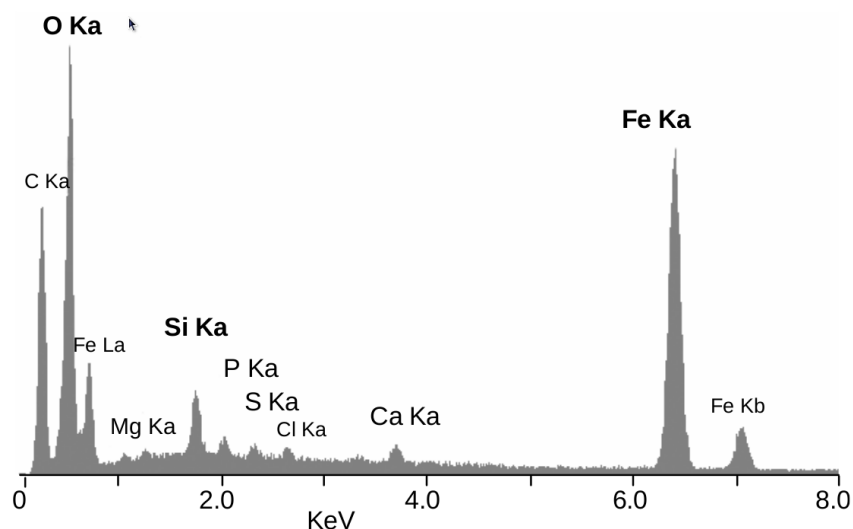


Figura 2.9. Espectro típico de EDS.

2.10 Espectrometría infrarroja por Transformadas de Fourier (FTIR)

El principio básico detrás de la espectrometría molecular es que las moléculas absorben energía de la luz en longitudes de ondas específicas, conocidas como sus frecuencias de resonancia (vibración). Por ejemplo, las moléculas de agua resuenan (vibran)

alrededor del número de onda de 3450 (se indica como cm^{-1}), en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Un espectrómetro infrarrojo funciona con una pequeña muestra que es colocada en una celda infrarroja, donde es sometida a una fuente de luz infrarroja, la cual hace un barrido desde las longitudes de onda de 4000 cm^{-1} hasta 600 cm^{-1} . La intensidad de la luz transmitida a través de la muestra es medida en cada número de onda, lo que permite que la cantidad de luz absorbida por la muestra sea calculada por la diferencia entre la intensidad de la luz antes y después de pasar por la celda de muestra. Esto se conoce como el espectro infrarrojo de la muestra.

Un número de onda, representado por el símbolo cm^{-1} , es simplemente el inverso de la longitud de onda. Por ejemplo, 3450 cm^{-1} , es la frecuencia de resonancia del agua correspondiente a una longitud de onda de luz de 0.0000290 m , $2.9 \times 10^{-6}\text{ m}$, en la región infrarroja del espectro electromagnético. En lugar de usar una unidad tan engorrosa de 10^{-6} m , el analista simplemente toma el inverso de ese número, el cual es más fácil y cómodo de usar.

En la región infrarroja del espectro, las frecuencias de resonancia (vibración) de una molécula se deben a la presencia de grupos funcionales moleculares. Un grupo funcional es simplemente un grupo de dos o más átomos, enlazados de una manera específica. En la molécula de agua (H_2O), el grupo funcional O-H es el que contribuye a la frecuencia de resonancia (vibración) alrededor de los 3450 cm^{-1} **figura 2.10.**



Figura 2.10. FTIR VERTEX 70/70v

CAPITULO 3

FABRICACION

DE

DISPOSITIVOS

Capítulo 3

En este capítulo detallaremos el uso del microscopio, así como el proceso de fabricación y caracterización de las muestras. Para la fabricación de los dispositivos se usaron substratos de Silicio (100) los cuales tienen 300nm de SiO_2 . Para la fabricación de las nanoantenas se siguió el proceso descrito a continuación (**figura 3.1**):

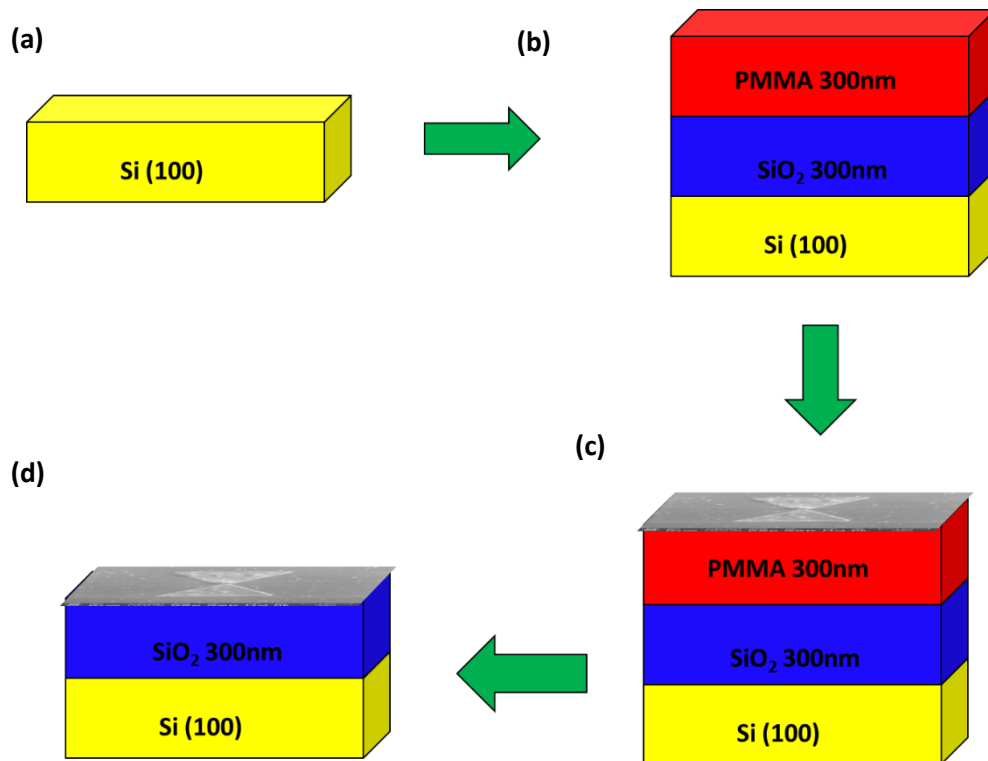


Figura 3.1. Diagrama de fabricación de las nanoantenas.

(a) Esta etapa consiste en cortar la muestra de SiO_2/Si de 1cm x 1cm, además de realizar una limpieza como se describe a continuación.

1. Se hace la limpieza del substrato, para ello es necesario sumergir la muestra en piraña la cual es una mezcla de ácido

sulfúrico (H_2SO_4) y agua oxigenada (H_2O_2) en una proporción 1:3 es decir por cada ml de H_2SO_4 que agreguemos tenemos que agregar 3 de H_2O_2 . En esta solución la dejamos media hora.

2. Después de media hora se retira la muestra de dicha solución y se enjuaga con alcohol isopropílico y acetona para después ser secada con nitrógeno gas de grado industrial (N_2). Repita este paso al menos dos veces.

3. El sustrato es calentado en el hotplate durante 1 minuto a 120°C con la finalidad de retirar grasas o impurezas presentes en él.

(b) En esta etapa depositaremos resina PMMA 950K cuyo proceso se describe a continuación.

✓ En este paso es necesario pegar en el centro un sustrato de cuarzo un pedazo pequeño de cinta de carbón de tipo doble cara en dicho lugar será adherido nuestro sustrato.

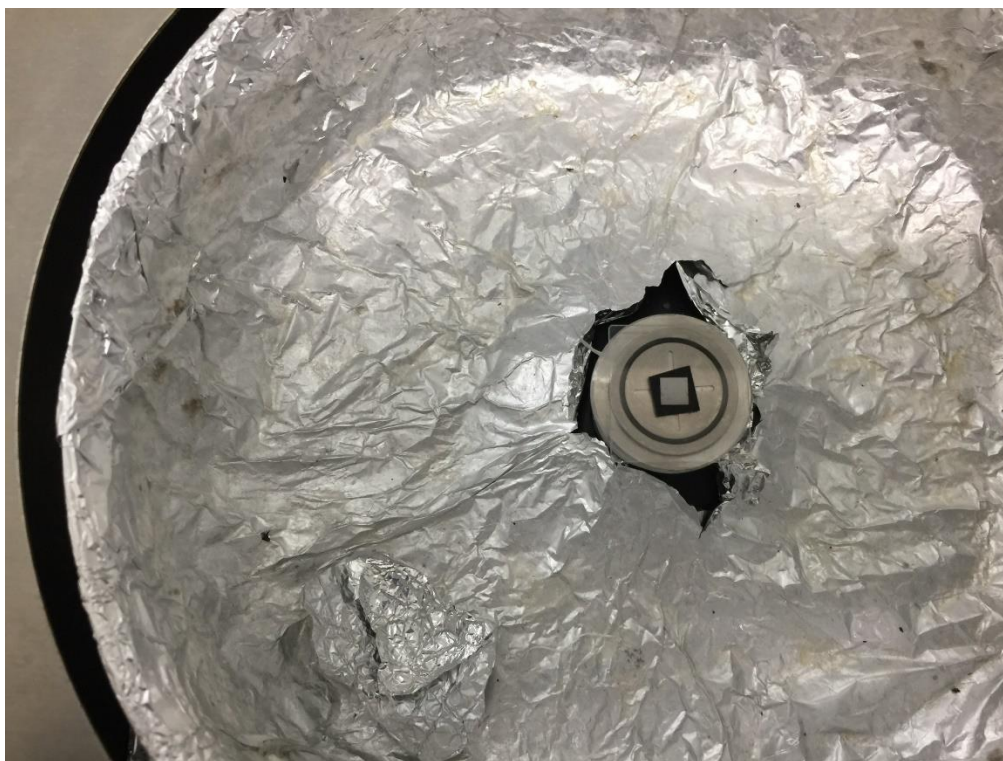


Figura 3.2.

✓ Con una micropipeta se deposita en el sustrato $60\ \mu\text{l}$ de resina (PMMA) de 950k lo cual es suficiente para cubrir un área de 1cm^2 .

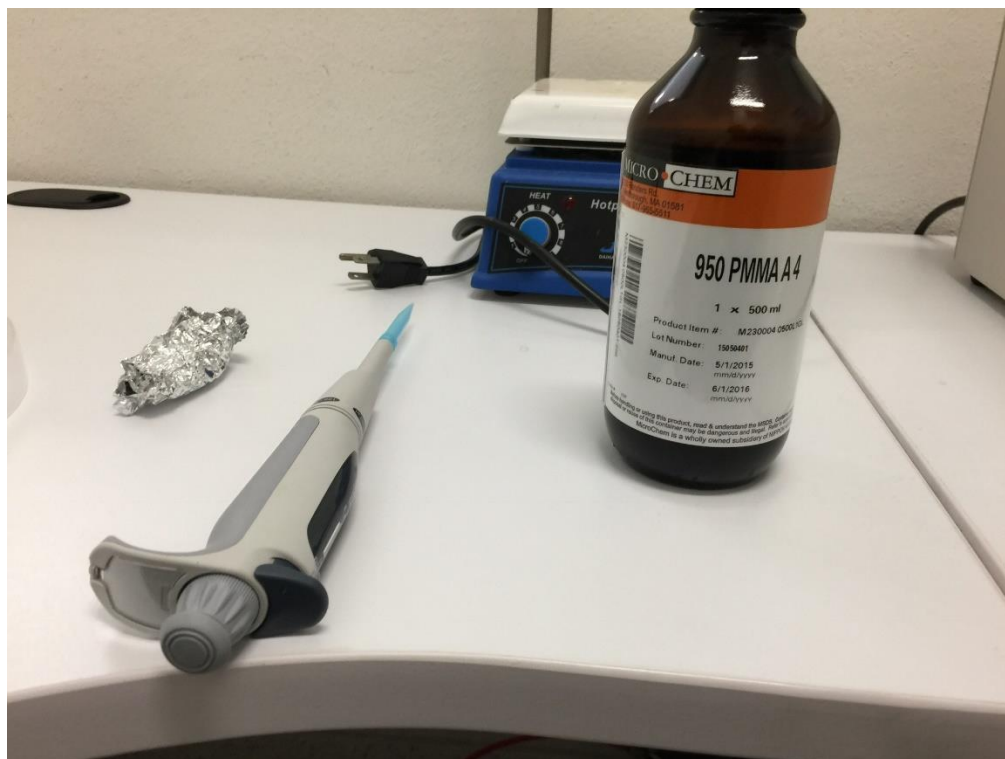


Figura 3.3.

✓ Se programa el spin coating como indica a continuación:

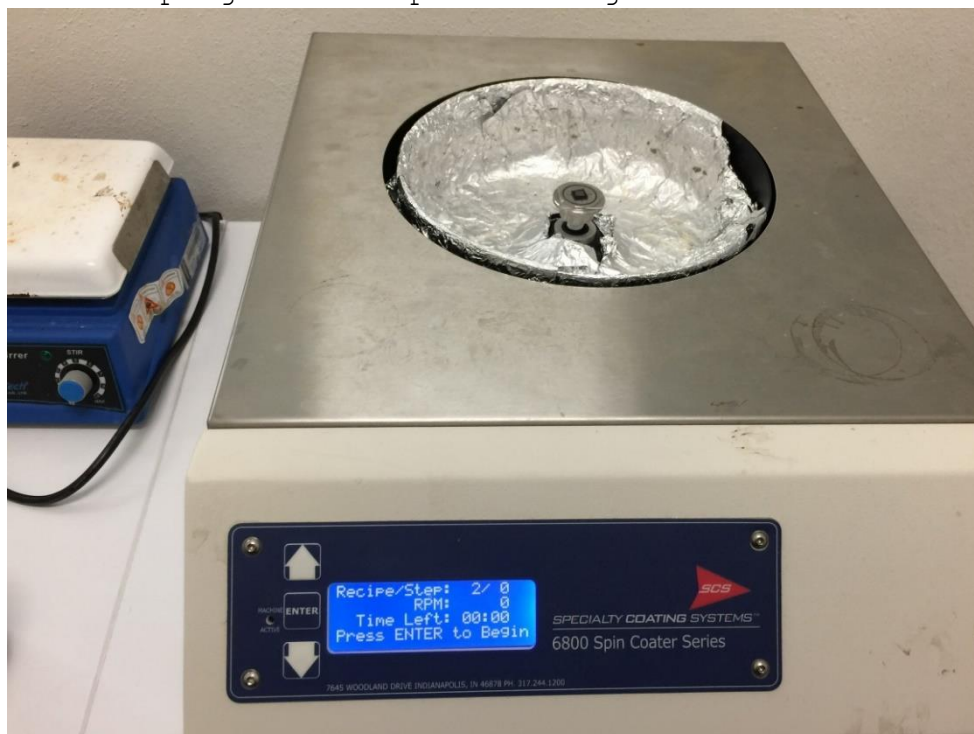


Figura 3.4.

Paso Cero

- a. Ramp = 5
- b. RPM = 500
- c. Dwell = 5
- d. Disp = None
- e. Time = 2

Paso Uno

- a. Ramp = 5
- b. RPM = 1500
- c. Dwell = 60
- d. Disp = Coat
- e. Time = 2

Paso Tres

- a. Ramp = 2
- b. RPM = 0
- c. Dwell = 0
- d. Disp = NONE
- e. Time = 0

✓ Se retira el substrato de cuarzo con la muestra, se despega la muestra y se hornea por 5 minutos a 120°C en el hotplate con la finalidad de pegar la resina a la superficie de la muestra.

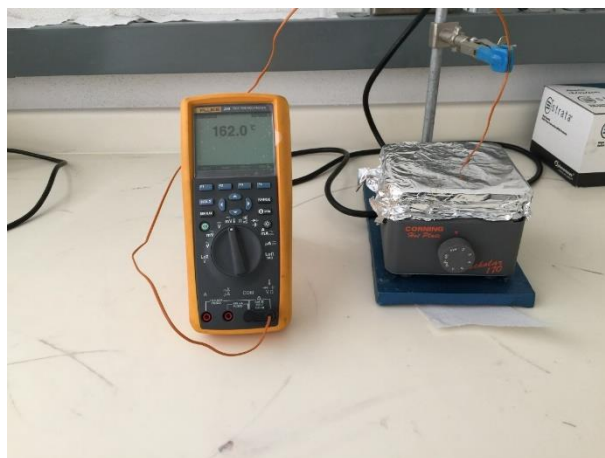


Figura 3.5.

4. Se retira la muestra del hotplate y se deja enfriar.

(c) Como parte de la tercera etapa grabaremos la muestra mediante el uso de Microscopio electrónico de barrido (SEM) Inspect F50 a partir del proceso que se describe a continuación.

INTRODUCCION Y GRABADO DE LA MUESTRA

1. Para introducir la muestra es necesario romper el vacío de la cámara que es de aproximadamente 10^{-5} mbar y para lograrlo es necesario ventilar la cámara presionando el botón de la **figura 3.6**, esto tarda alrededor de 1 minuto (hasta que la cámara de la **figura 3.6** pase de verde a gris).

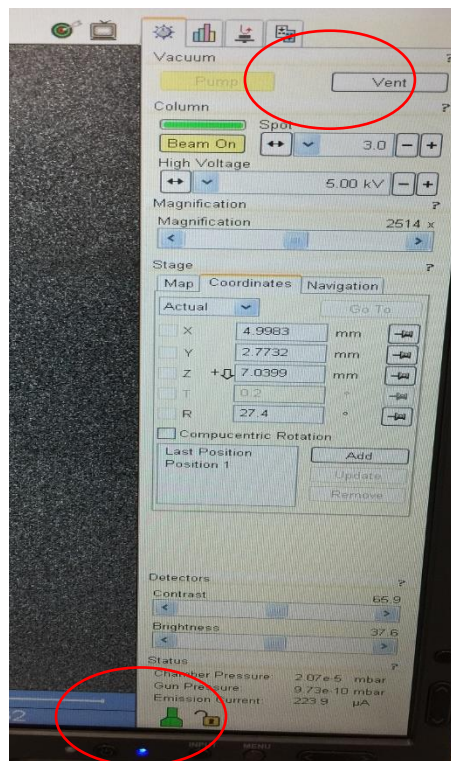


Figura 3.6.

2. Se coloca la muestra en el portamuestras como indica la **figura 3.7**.

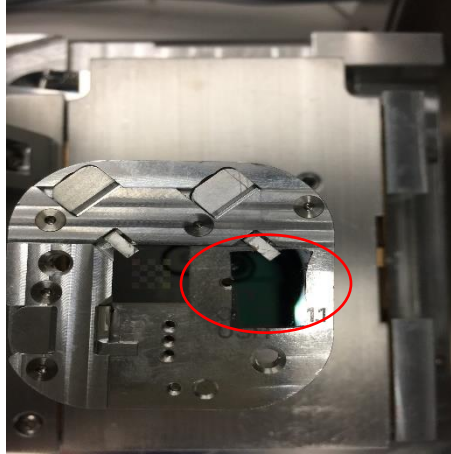


Figura 3.7.

3. Se cierra la cámara del SEM y se presiona pump para que el sistema comience a hacer vacío. El sistema llega al vacío requerido en aproximadamente 3 minutos y la cámara de la **Figura 3.8** pasa de gris a verde.

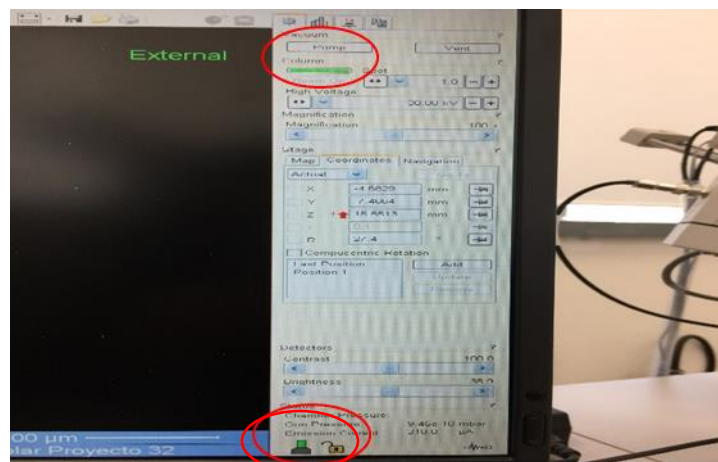
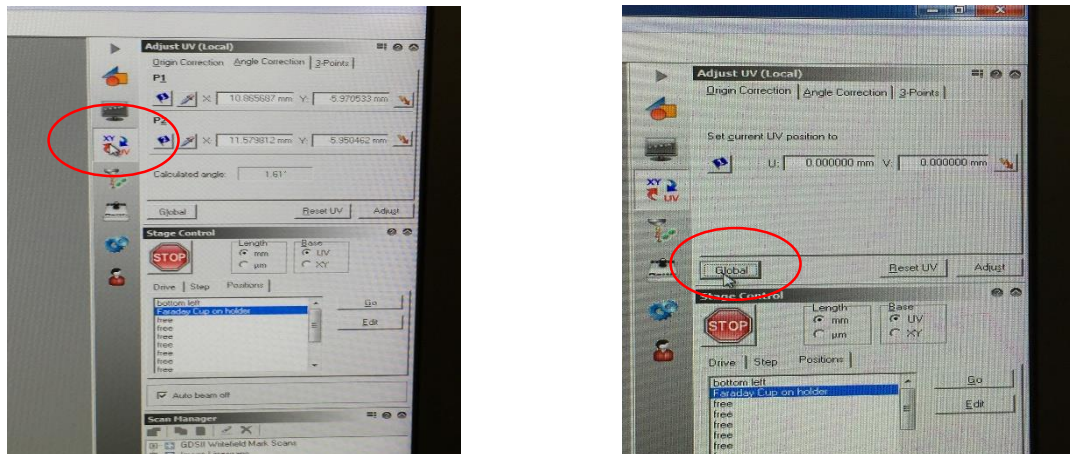


Figura 3.8.

4. Después de llegar al vacío correspondiente aproximadamente 10^{-5} mbar (la cámara de la **Figura 23** cambio a verde) se inicia el programa ELPHY QUANTUM dando doble click en el icono. **Figura 3.9.**

6. Ya que abrimos el programa lo que necesitamos hacer es fijar las coordenadas para lo cual presionamos el botón **ADJUSTMENTS** seleccionamos el cursor en la **CHESSY MAP** y presionamos el botón **GLOBAL**.



7. Fijamos un origen y presionamos ADJUST.

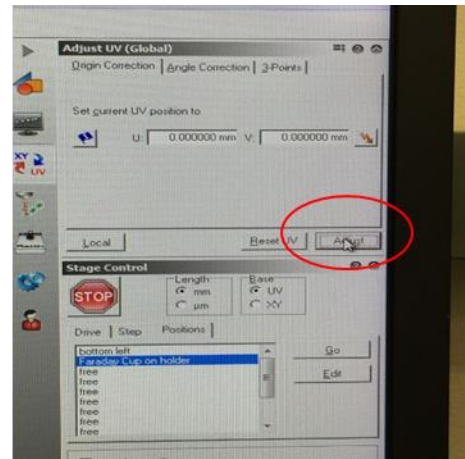
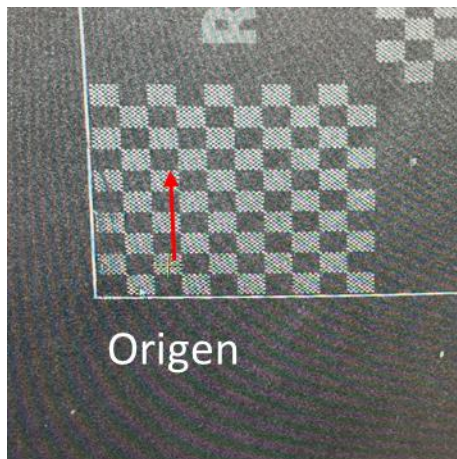


Figura 3.11.

8. Seleccionamos un punto inferior izquierdo y le damos click en leer (el icono de gotero) para que le asigne el punto 1.

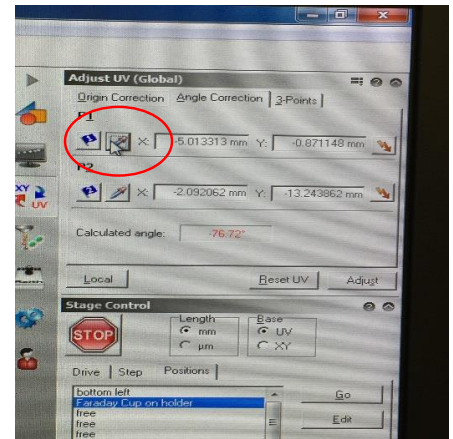
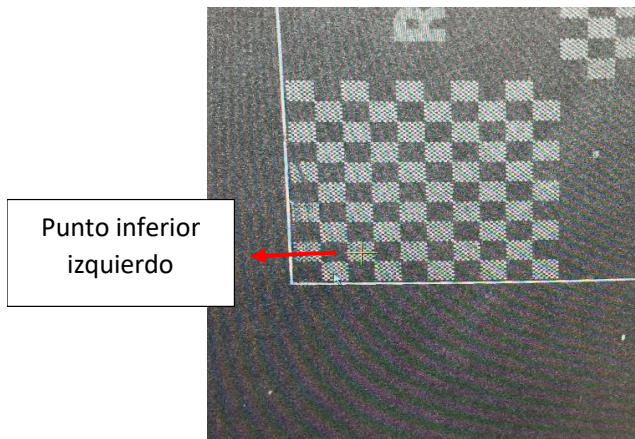


Figura 3.12.

9. Seleccionamos un punto inferior derecho y le damos click en leer (el icono de gotero) para que le asigne el punto 2.

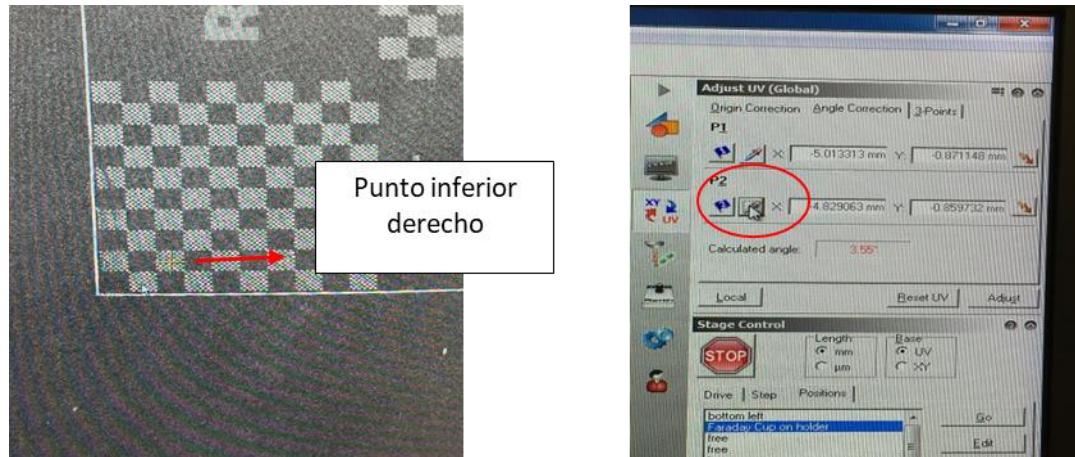


Figura 3.13.

10. A continuación, presionamos el botón ADJUST para que calcule el ángulo el cual cambia de color rojo a verde.

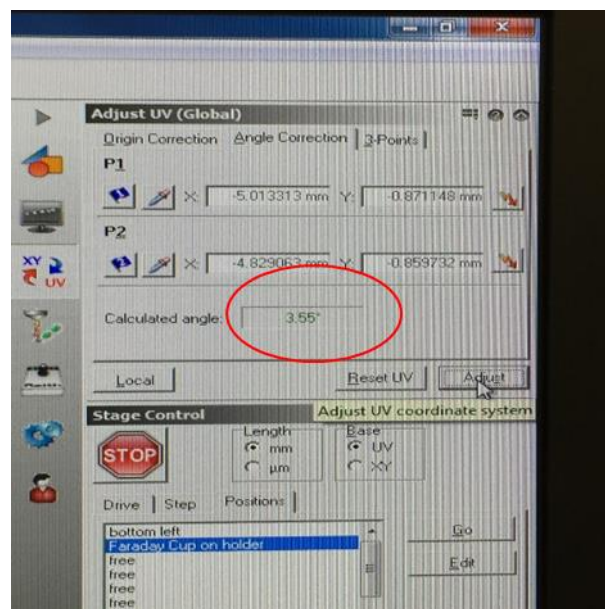


Figura 3.14.

11. Para asignar las coordenadas locales pasamos a la muestra donde grabaremos el dispositivo y presionamos el botón LOCAL.

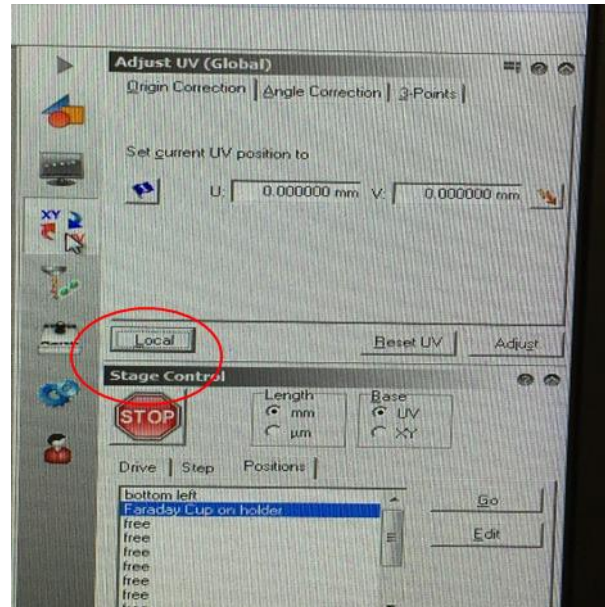


Figura 3.15.

12. De la misma manera que asignamos las coordenadas globales asignamos las coordenadas locales seleccionando un origen, un punto inferior izquierdo y un punto inferior derecho con la diferencia que ahora lo haremos en nuestra muestra a grabar.

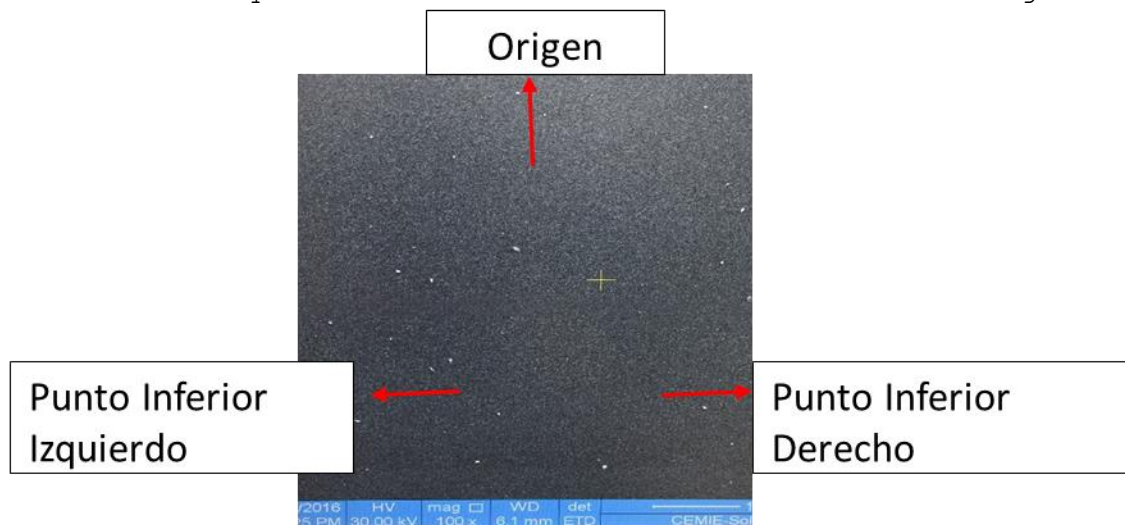


Figura 3.16.

13. Le indicamos al sistema que nos lleve a la Faraday Cup para ajustar la corriente y el tamaño del spot. Para llevar a cabo esto es necesario presionar el botón **STAGE CONTROL**. Posteriormente seleccionamos Faraday Cup Holder y presionamos el botón GO.

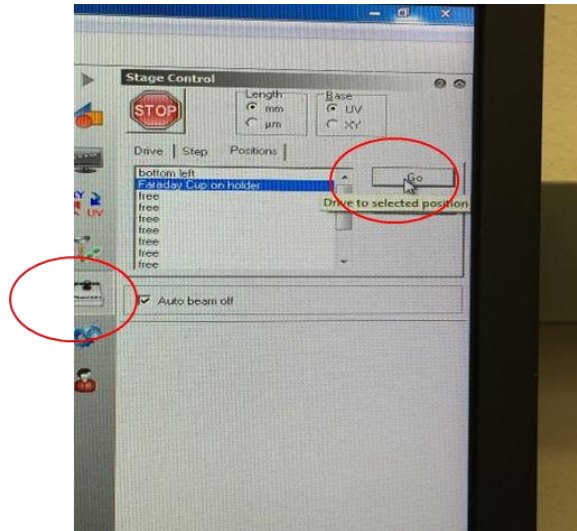


Figura 3.17.

14. El sistema nos llevará a la Faraday Cup en donde nos aparecerá una pantalla como la de la **Figura 3.17**.

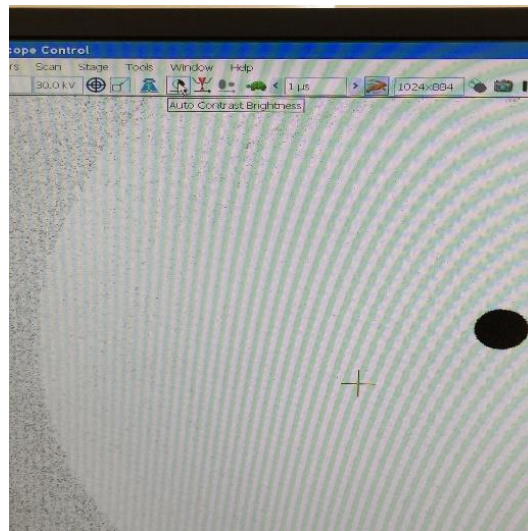


Figura 3.18.

15. Colocamos el cursor amarillo en el centro del círculo y aumentamos la magnificación para poder medir la corriente eléctrica en el PicoAmpermetro.

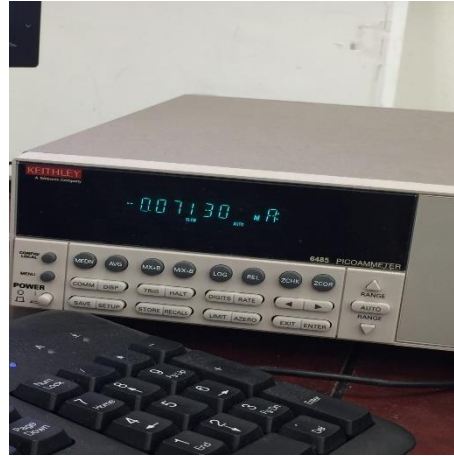
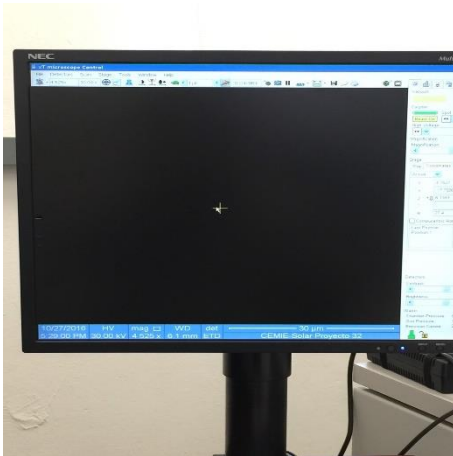


Figura 3.19.

16. Damos click en **Patterning Parameters** y damos click en la calculadora la cual nos desplegara un cuadro en donde aparecen los parámetros que tenemos que modificar.

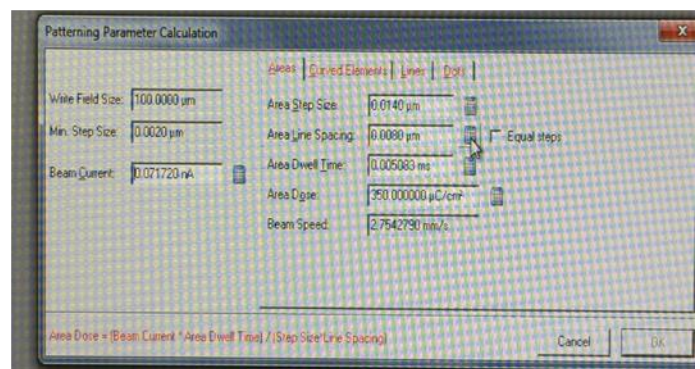
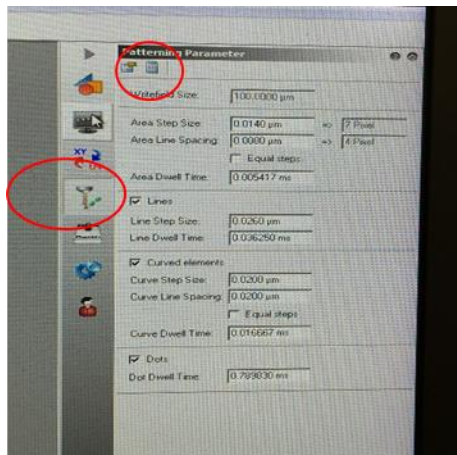


Figura 3.20.

17. Los parámetros que tomaremos en cuenta son Beam Current y Area Dose y los demás serán calculados presionando la calculadora que aparece a un lado de cada parámetro. Después de que son calculados el título que se encuentra en cada pestaña pasa de rojo a negro. Este proceso se realiza para cada pestaña hasta que todos los títulos pasen de rojo a negro. Para finalizar se presiona OK.

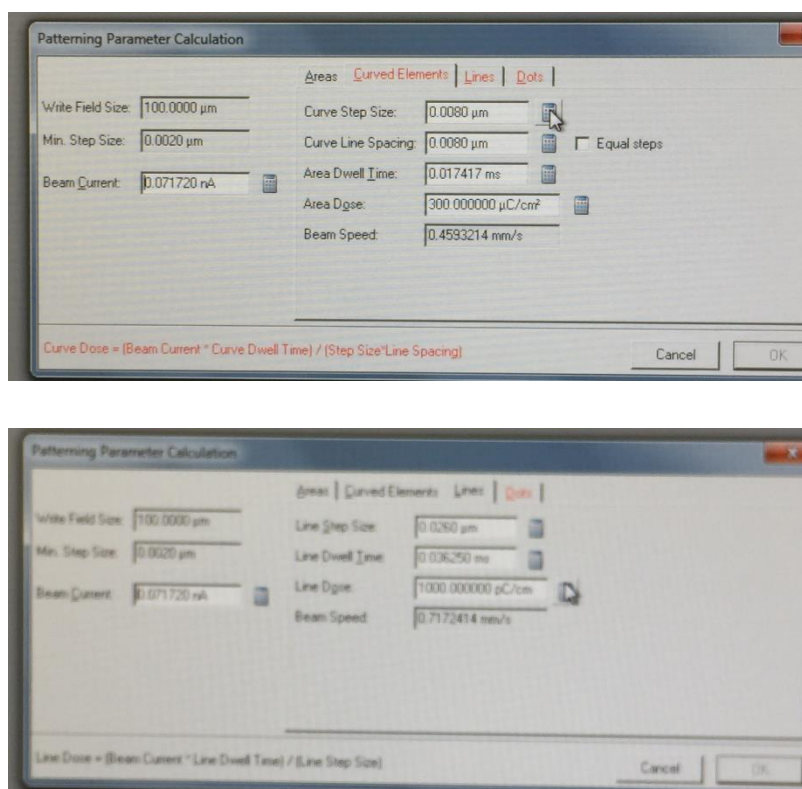


Figura 3.21.

18. En este paso se asignará el campo de trabajo para lo cual requerimos presionar el menú **Writefield alignments**, esto nos desplegará una serie de Campos de trabajo con Magnificaciones, para elegir el adecuado es necesario conocer el tamaño del dispositivo y elegir el que supere el campo de trabajo que supere las medidas del dispositivo. Posteriormente se presiona el botón de ajustar.

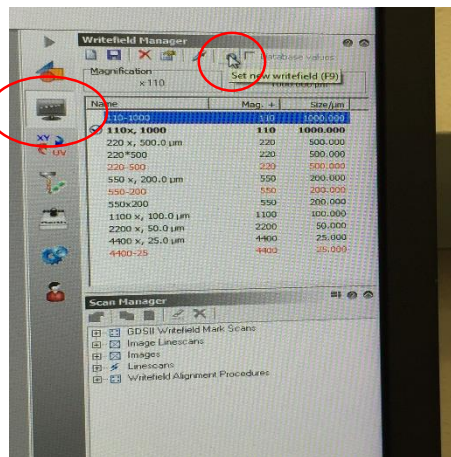


Figura 3.22.

19. Ya que se eligio el campo de trabajo (WF) presionamos el menú **Adjust** presionamos la pestaña ORIGIN CORRECTION y presionamos el relámpago con lo cual el sistema nos guiará al origen de las coordenadas locales.

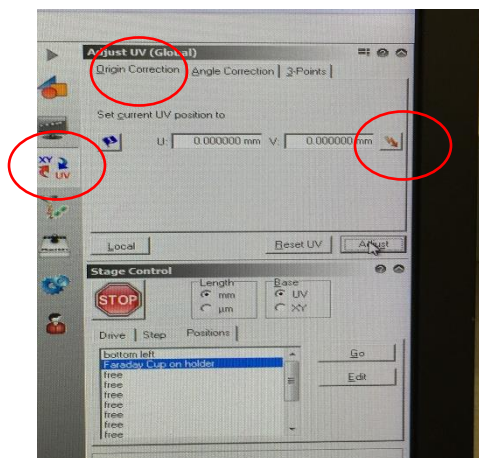


Figura 3.23.

20. Ya que nos encontramos en el ORIGEN abrimos una NEW POSITION LIST y liberamos el haz de electrones.

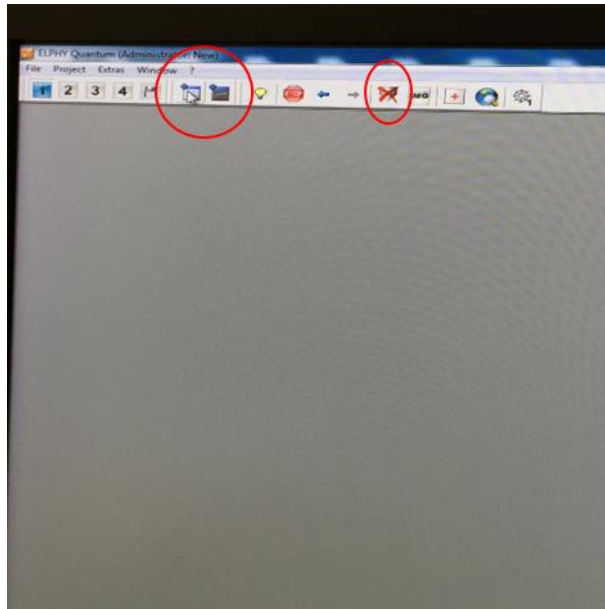


Figura 3.24.

21. Damos click en GDSII EDITOR para encontrar el diseño que deseamos grabar, seleccionamos el diseño y lo arrastramos a la NEW POSITION LIST.

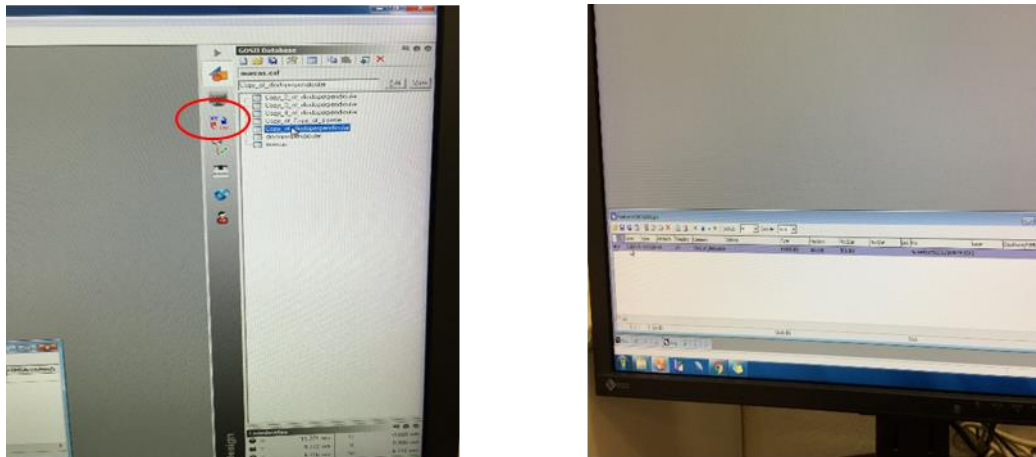


Figura 3.25.

22. Damos click en PATERING como indica la figura.

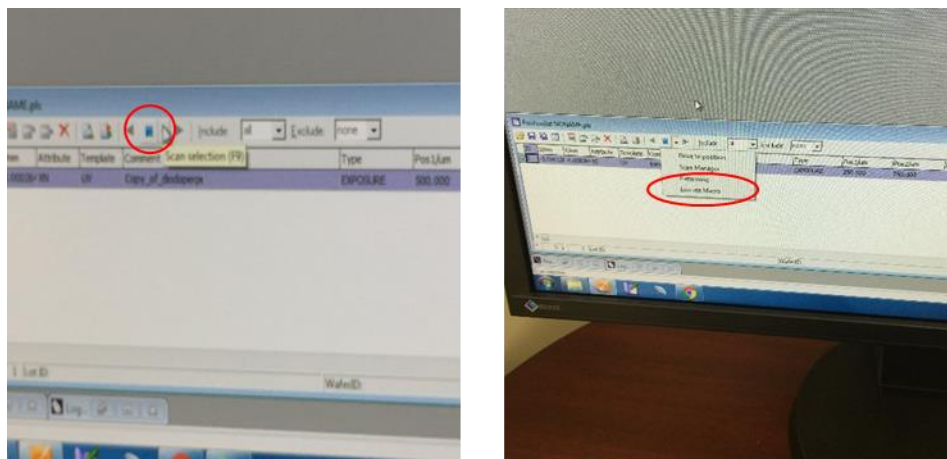


Figura 3.26.

El proceso de revelado consiste en introducir la muestra en las soluciones developer y stopper. La solución developer es una mezcla de metil isobutil cetona (MIBK) con alcohol isopropilico (IPA) en una proporción 1:3 y el stopper es alcohol isopropilico **Figura 3.27**. La muestra es introducir en ambas soluciones por 1 minuto con 30 segundos, el efecto químico de introducir la muestra en la solución developer es que los enlaces de doble ligadura de carbono ($C=C$) del PMMA que fueron debilitados por el haz de electrones se disocian para formar radicales ácidos de metilo los cuales serán neutralizados cuando la muestra es puesta en contacto con el IPA **Figura 3.28**.



Figura 3.27. Developer y stopper usados para el proceso de revelado.

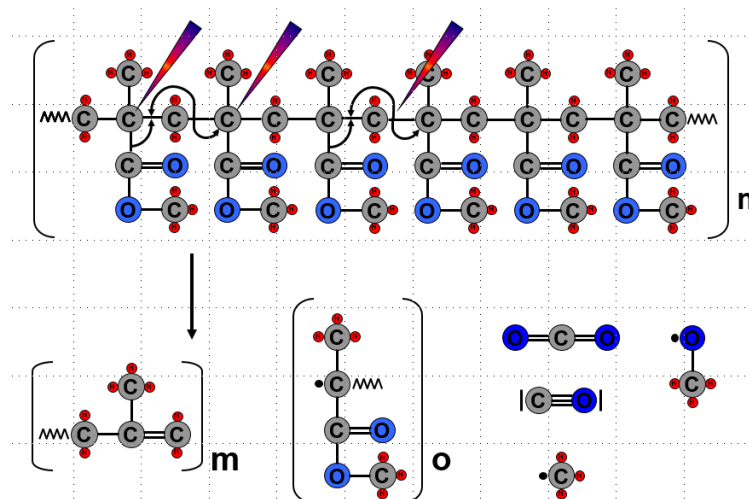


Figura 3.28. Esquematzación de la fragmentación debido al haz de electrones.

(d) La etapa final consiste en depositar metal a través de Sputtering (mencionado en la sección 2.6).

1. En este paso se lleva a cabo la deposición de un metal (se han utilizado níquel y platino) sobre la muestra, esto se puede llevar a cabo por sputtering el cual consiste en pulverizar el blanco (metal que se va a utilizar) mediante un bombardeo con iones. Esta deposición ha sido caracterizada obteniendo una velocidad de depósito $v_d=3$ nm/min **Figura 3.29.**



Figura 3.29. Sistema Sputtering para depósito de películas.

- (e) Aquí se lleva a cabo el proceso de lift off el cual consiste en sumergir la muestra en acetona para remover el PMMA y exceso de metal que se encuentre adherido a dicha resina. Este proceso tarda alrededor de dos horas **Figura 3.30.**



Figura 3.30. Proceso de lift off de la muestra.

CAPITULO 4

ANTENAS BOWTIE

Capítulo 4

En este capítulo hablaremos de las nanoantenas fabricadas con diferentes geometrías y materiales además de la caracterización de estas mediante SEM, AFM, EDX, FTIR y Caracterización eléctrica a través de un simulador solar.

El proceso de fabricación de las nanoantenas se realizó mediante litografía de haz de electrones (EBL) utilizando una resina positiva (PMMA 950K) depositada por spin coating. Esta resina fue depositada sobre una capa de 300 nm de espesor de SiO₂. El sustrato bajo la capa de SiO₂ es Si. La capa de PMMA se depositó utilizando revestimiento por centrifugación a 1500 rpm para obtener un espesor de 300 nm. Después de este proceso, la muestra se secó usando una placa caliente a 130°C durante 5 minutos.

La muestra se introdujo en SEM FEI INSPECT F50, las condiciones utilizadas para obtener la nanoantena bowtie fue, 30KeV, una corriente de 0.07550 nA y una dosis de área de 250 $\mu\text{c} / \text{cm}^2$.

4.1 Análisis AFM

Después de la exposición y el revelado, se estudió el espesor del grabado mediante el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) en donde se obtuvo el espesor de la capa de PMMA donde se observó una altura de 300nm **figura 4.1** lo cual nos indica que con la dosis utilizada penetramos la resina y llegamos hasta es sustrato.

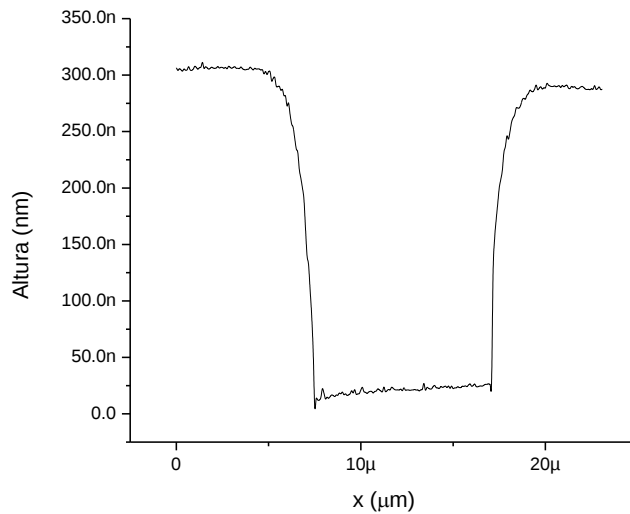


Figura 4.1. Imagen AFM de la muestra después del proceso de grabado donde se observa el espesor del grabado con respecto al substrato.

Posteriormente la estructura de la antena se metalizó usando oro (Au) mediante sputtering para obtener un espesor fabricado de 49 nm. Finalmente, el proceso de lift off se realizó usando un baño de acetona con un período corto de sonicado.

4.2 SEM

Un par de ejemplos de los dispositivos fabricados se muestran en la **figura 4.2**. En la imagen **4.2(a)** observamos las dimensiones del arreglo el cual tiene un área de $108\mu\text{m}$ de longitud por $88.11\mu\text{m}$ de largo. El arreglo consta de una matriz de 9×9 antenas conectadas en serie por bias de $1.329\mu\text{m}$ de alto. En la imagen **4.2(b)** observamos un par de antenas de donde inferimos que cada antena tiene $3.507\mu\text{m}$ de lado por $6.785\mu\text{m}$ de longitud, una separación horizontal de $8.424\mu\text{m}$ y $5.885\mu\text{m}$ de separación vertical.

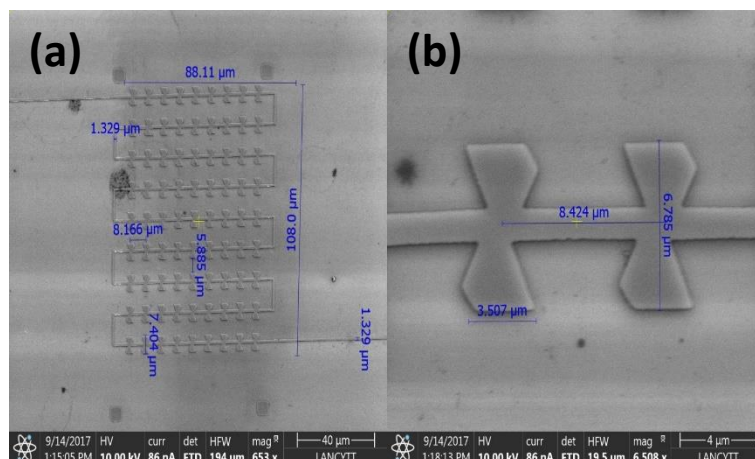


Figura 4.2. (a) observamos las dimensiones del arreglo el cual tiene un área de $108\mu\text{m}$ de longitud por $88.11\mu\text{m}$ de largo. (b) observamos un par de antenas de donde inferimos que cada antena tiene $3.507\mu\text{m}$ de lado por $6.785\mu\text{m}$ de longitud.

El proceso de fabricación nanoantenas bimetálicas se llevó a cabo mediante litografía de haz de electrones (EBL) utilizando una película de PMMA con un espesor de 300nm sobre una capa de SiO_2 de 300 nm de espesor. El sustrato bajo la capa de SiO_2 es Si. La muestra se introdujo en el microscopio electrónico de barrido Inspect F50 para su grabado, las condiciones utilizadas para obtener la mitad de la nanoantena bowtie fueron 30KeV y la dosis de área de $250\text{ }\mu\text{c} / \text{cm}^2$. Después de la exposición, la muestra se introdujo en una solución de MIBK e IPA durante 1 minuto y 15 segundos. Más tarde, la muestra se metalizó con 50 nm de Ni **figura 4.3(a)** utilizando la técnica de sputtering. Finalmente, la parte faltante de la estructura de antena bimetálica se metalizó con Pt usando GIS (Sistema de Inyección de Gas) para obtener un espesor fabricado de 50 nm . Se fabricó un arreglo de 9×9 antenas, dicho arreglo tiene un área de $108\mu\text{m}$ de longitud por $88.11\mu\text{m}$ de largo, estas antenas se conectaron en serie por medio de bias en un extremo y el otro extremo fue conectado a pads de Au. La longitud de la nanoantena bowtie es de $3,5\text{ }\mu\text{m}$, y el ángulo de es de 66° . De la misma manera y en las mismas condiciones, nanoantenas bowtie de aluminio-platino (Al-Pt) **figura 4.3(b)**.

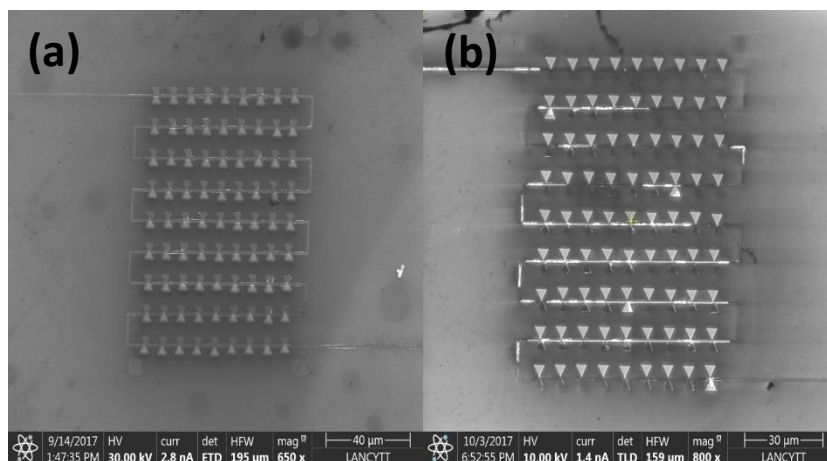
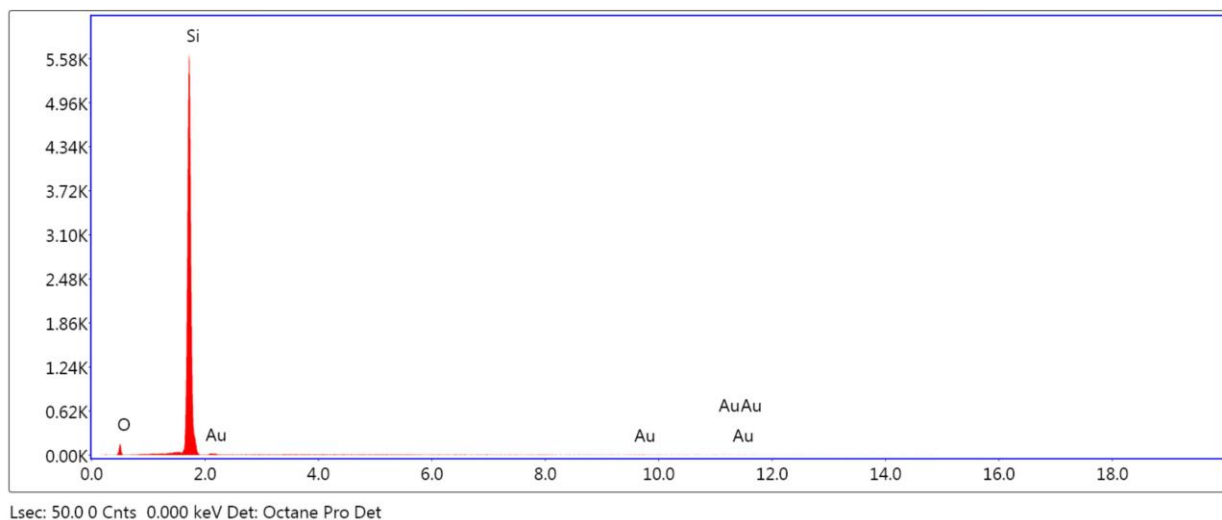


Figura 4.3. (a) observamos las dimensiones del arreglo NiPt el cual tiene un área de $108\mu\text{m}$ de longitud por $88.11\mu\text{m}$ de alto. (b) Arreglo 9×9 AlPt de nanoantenas bowtie con dimensiones $3.507\mu\text{m}$ de lado por $6.785\mu\text{m}$ de longitud.

4.3 Espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.

El análisis elemental se llevó a cabo en el SEM Inspect F50 el cual cuenta con EDS, se utilizó el software EDAX TEAM. La temperatura se disminuyó hasta 25°C mediante efecto Peltier con la finalidad de que el camino libre medio de los electrones sea más grande, se utilizó un detector Octano Pro Det, este detector tiene la finalidad de capturar los electrones secundarios desprendidos de la muestra los cuales tienen información de los elementos que forman dicha muestra.

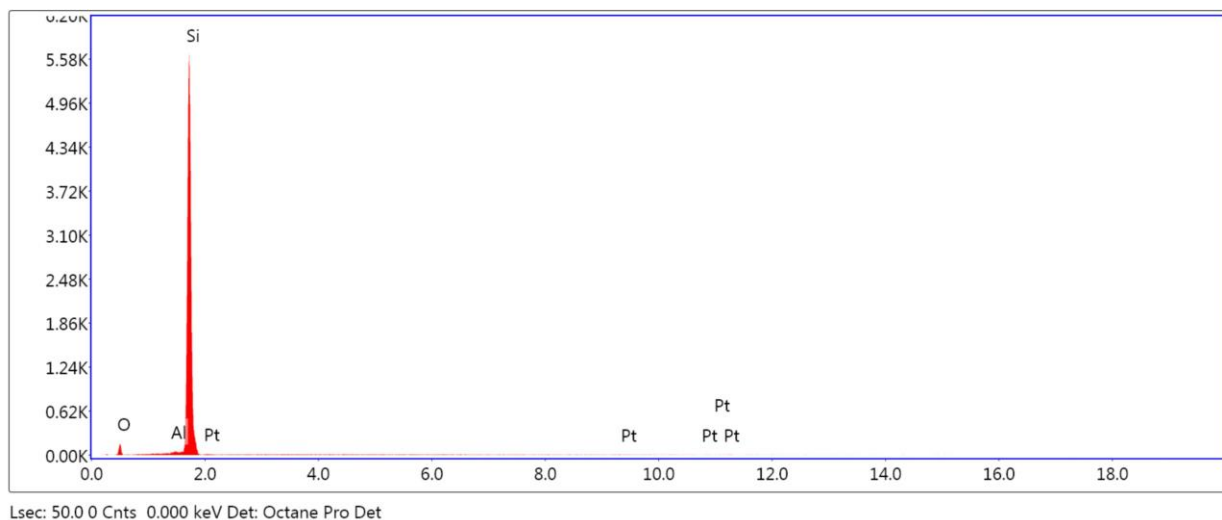
Se analizaron las muestras con la finalidad de corroborar que los depósitos correspondan a los materiales utilizados para fabricar las antenas bimetalicas. Además, se analizó la muestra que se fabricó con Au solamente para que nos sirva de referencia. En la **Figura 4.4** se observa el espectro generado al analizar la muestra de Au, en el cual podemos observar que el 82.15% en peso corresponde a SiK, el 17.68% en peso corresponde a OK esto es como consecuencia de que el substrato usado es de Silicio y contiene una capa de 300nm de SiO_2 , por ultimo 0.17% corresponde a Au con lo cual corroboramos que las antenas fabricadas son de Au.



	Weight %	Atomic %
O K	17.68	27.42
SiK	82.15	72.56
AuL	0.17	0.02

Figura 4.4. *Análisis eds de las nanoantenas fabricadas con Au.*

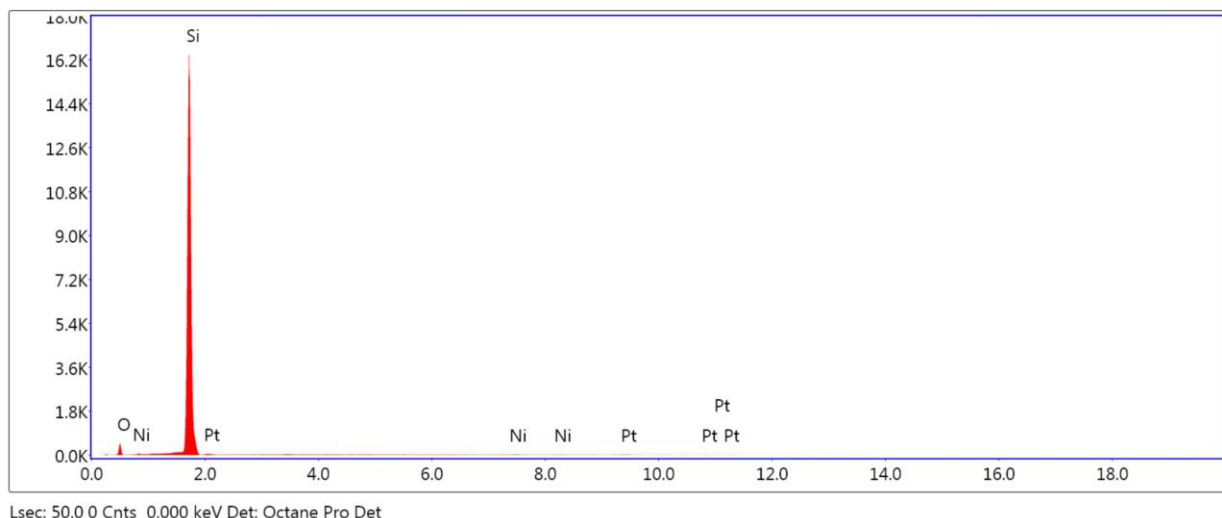
Para analizar el dispositivo AlPt **figura 4.5** se utilizó el mismo procedimiento, en donde los resultados obtenidos fueron similares a excepción de que en esta muestra no hay Au y encontramos que 0.61% del peso corresponde a Al y 0.88% corresponde a Pt, con lo cual se corrobora que la antena está fabricada a partir de dos metales.



Element	Weight %	Atomic %
O K	18.15	28.20
AlK	0.61	0.56
SiK	80.37	71.13
PtL	0.88	0.11

Figura 4.5. *Análisis eds de las nanoanetnas bimetálicas Al-Pt.*

En el tercer caso **figura 4.6** se analizó el dispositivo Ni-Pt en donde además de la presencia de Si y O se observó 0.33% de Ni y 0.89% de Pt, con lo cual corroboramos la fabricación de antenas bimetálicas.



Element	Weight %	Atomic %
O K	18.31	28.47
SiK	80.48	71.28
NiK	0.33	0.14
PtL	0.89	0.11

Figura 4.6. *Análisis elemental de la muestra Ni-Pt*

4.4 FTIR

Después de la caracterización morfológica con SEM, las propiedades ópticas de estas nanoantenas se obtuvieron utilizando un Espectrómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR), Bruker Vertex 70. Las mediciones FTIR se obtuvieron a incidencia normal y con una polarización lineal perpendicular al eje principal de las nanoantenas. (30 G.E. Jellison Jr., 1992) En la **figura 4.7** se muestra la reflectancia en función de la frecuencia (THz) de donde podemos ver que $\nu_{res}=30.35\text{THz}$, para las nanoantenas bowtie de Au lo cual corresponde con lo reportado. (31 Chung, 2011)

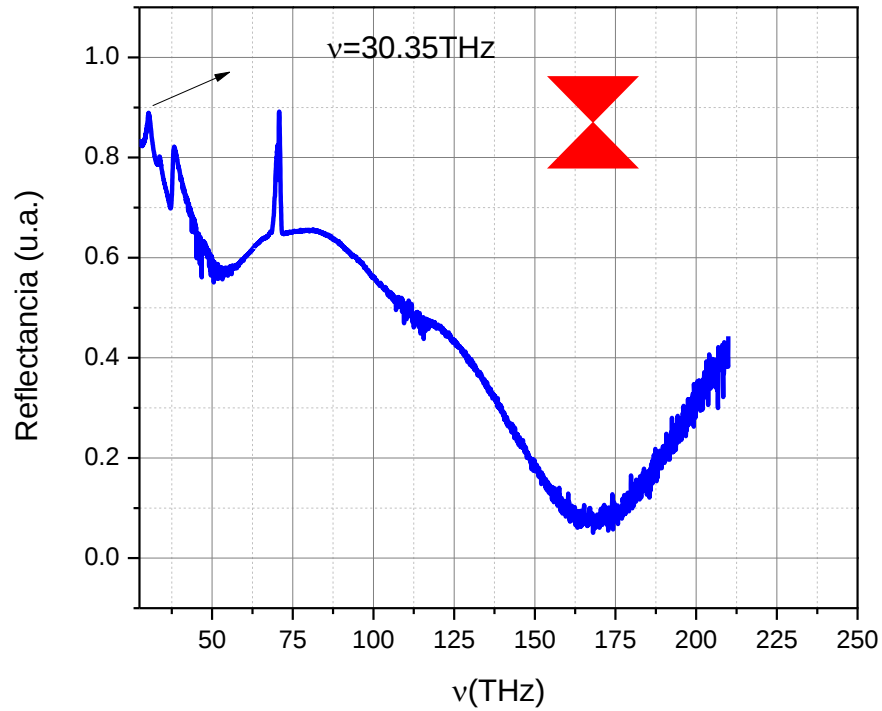


Figura 4.7. Análisis de la reflectancia en función de la frecuencia (THz), donde observamos que la ν_{res} para las nanoantenas bowtie es de 30.35THz.

4.5 Caracterización Eléctrica.

Las propiedades eléctricas de estas antenas fueron analizadas utilizando un simulador solar, que consiste en una lámpara de xenón (Xe) con 1000W / m² de irradiancia. Las condiciones experimentales en incidencia normal y polarización perpendicular a los ejes principales se usan en el sistema de medición ScienceTech Solar Photo IV SS 150. La intensidad del simulador se ajustó para establecer la corriente de corto circuito del dispositivo que se está midiendo en el simulador igual a la corriente AM1.5D. Los valores obtenidos fueron voltaje circuito abierto (V_{oc}), corriente en corto circuito (I_{sc}) y potencia máxima de salida (P_{max}), de estos valores se calcularon la eficiencia (η), voltaje de responsividad (R_v) y corriente de responsividad (R_I) mostrados en la **Tabla 1**. La curva IV en la **figura 4.8** nos muestra que el valor

máximo para la corriente es $0.36 \mu\text{A}$ y P_{max} igual a 3.324 nW , con estos parámetros obtenemos una eficiencia ($\eta_{\text{Ni-Pt}}$) de 0.0365% . (31. Gergo P. Szakmany, 2017)

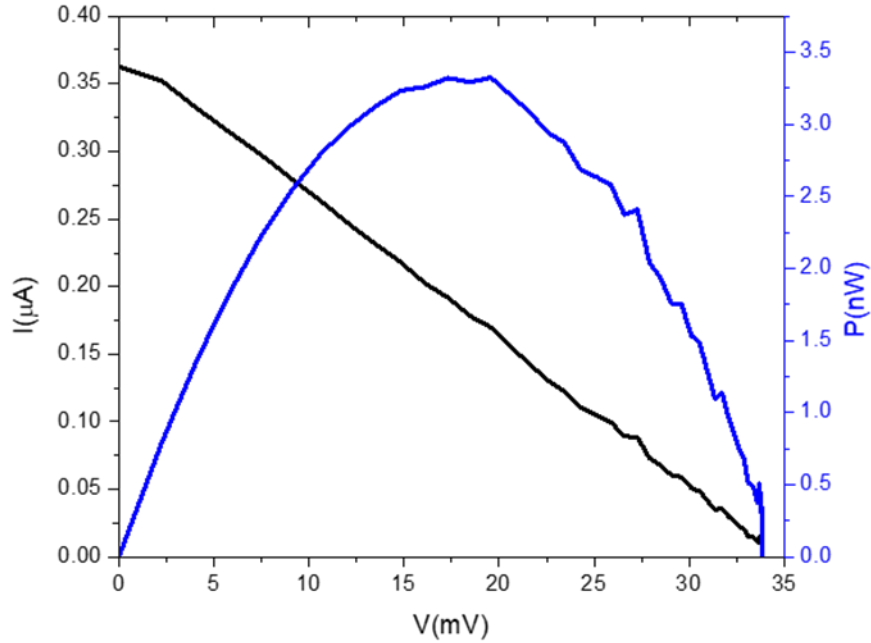


Figura 4.8. Curvas I-V medidas a un sol AM1.5 en donde se observa la corriente en función del voltaje (línea negra) y el potencial eléctrico en función del voltaje (línea azul, de las nanoantenas bowtie Ni-Pt).

En el caso del arreglo de nanoantenas bowtie de Al-Pt obtuvimos una corriente de valor máximo igual a $0.0184 \mu\text{A}$ que corresponde a 0.023 V y P_{max} igual a 0.255 nW y eficiencia ($\eta_{\text{Al-Pt}}$) de 0.00281% **figura 4.9.** (32. Jeffrey Bean) Comparando ambas eficiencias, podemos observar que la eficiencia de Ni-Pt es aproximadamente 10 veces mayor que la eficiencia de Al-Pt debido al coeficiente Seebeck. El dispositivo de nanoantenas de Au no genera curvas IV porque ambas partes están hechas con el mismo material y corresponde con el hecho de que la carga neta de los portadores es igual a 0.

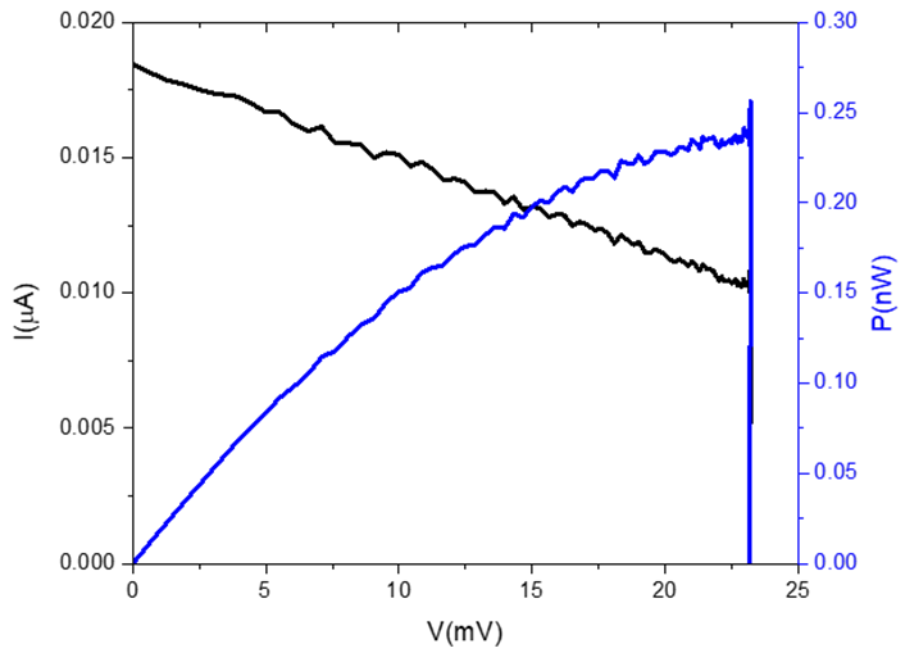


Figura 4.9. Curvas I-V de las nanoantenas bowtie Al-Pt medidas a un sol AM1.5 Direct en donde se observa la dependencia la corriente en función del voltaje (línea negra) y el potencial eléctrico en función del voltaje (línea azul).

Para estudiar el coeficiente de Seebeck (S) calentamos la muestra y medimos el voltaje generado, la transferencia de calor fue de manera radiativa, la muestra fue calentada desde 30°C hasta 140°C , en la **figura 4.10** graficamos los resultados y se observa que el valor máximo de S es igual a $1.172\text{mV} / ^{\circ}\text{C}$ cuando T es igual a 30°C y decae a $0.081\text{mV} / ^{\circ}\text{C}$ a 140°C para la muestra de Ni-Pt, los valores de S van desde 0.687 hasta 0.028 para la muestra Al-Pt, comparando ambos resultados observamos que S (Ni-Pt) es 2 veces más grande que S (Al-Pt). Este efecto se debe a la interacción del fonón en donde podemos observar que a baja temperatura predomina la interacción electrón-fonón (e-p) y a altas temperaturas predomina la interacción fonón-fonón (p-p). Esta es la razón principal porque de la disminución del coeficiente Seebeck. (34Fujita, 2000) Después, medimos la muestra de Au y observamos que está cerrada a 0, es una consecuencia de que la mayor parte de los portadores de carga tiene la misma energía y la carga neta es igual a 0. (35 N Cusac, 1958)

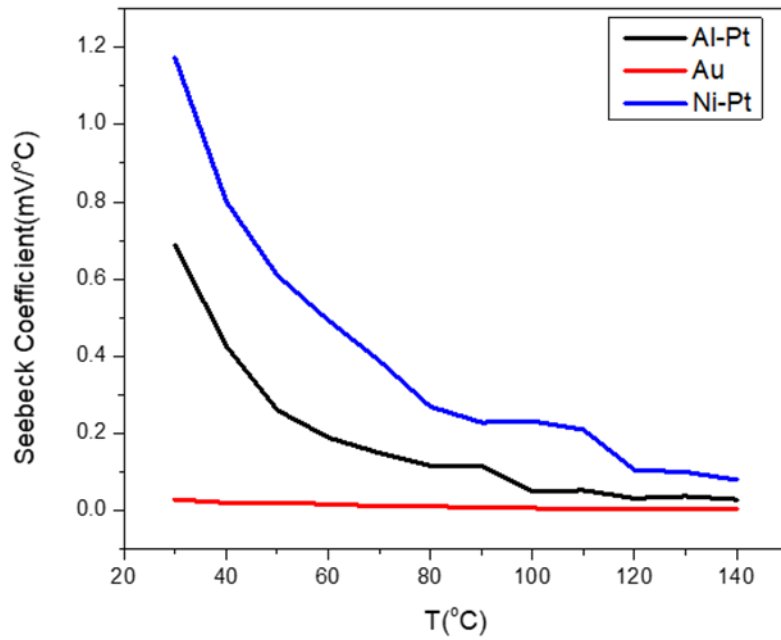


Figura 4.10. Grafica del coeficiente Seebeck en función de la temperatura en donde observamos el comportamiento del material usado para fabricar las nanoantenas.

Material	Voc (mV)	Isc (nA)	Pmax (nW)	η (%)	R_v (V/W)	R_I (A/W)
Au-Au	–	–	–	–	–	–
Al-Pt	23.15	18.46	0.256	0.002	2.4×10^3	1.9×10^{-3}
Ni-Pt	33.84	362.6	3.324	0.035	3.5×10^3	38×10^{-3}

Tabla 4.1. Mediciones electricas de los dispositivos fabricados.

4.6 Simulación.

Los dispositivos fueron evaluados numéricamente usando el software comercial COMSOL Multiphysics, la simulación consiste en la interacción de una onda plana sobre la superficie de las nanoantenas Seebeck, los parámetros usados son descritos en la **Tabla 4.2**. La corriente inducida y el incremento en temperatura debido al calentamiento Joule fueron calculados midiendo el comportamiento electromagnético y la transferencia de calor los cuales son analizados en el módulo thermoelectric effect del software.

Parámetro	Valor
Irradiancia	1000W/m ²
λ incidente	2.5 μ m
S (Ni)	-15V/m
S (Pt)	0V/m
ϵ (Ni)	16.684
ϵ (Pt)	1051

Tabla 4.2. *Parámetros usados en la simulación de las nanoantenas.*

En la **figura 4.11 (a)** se observa la distribución térmica debido al calentamiento Joule de las nanoantenas, esta distribución térmica es asimétrica como consecuencia de la conductividad de los materiales a la longitud de onda incidente (λ), esta asimetría favorece el efecto termoeléctrico y se incrementa el voltaje generado por las nanoantenas bimetálicas, la **figura 4.11 (b)** nos muestra la distribución del voltaje generado por la nanoantena.

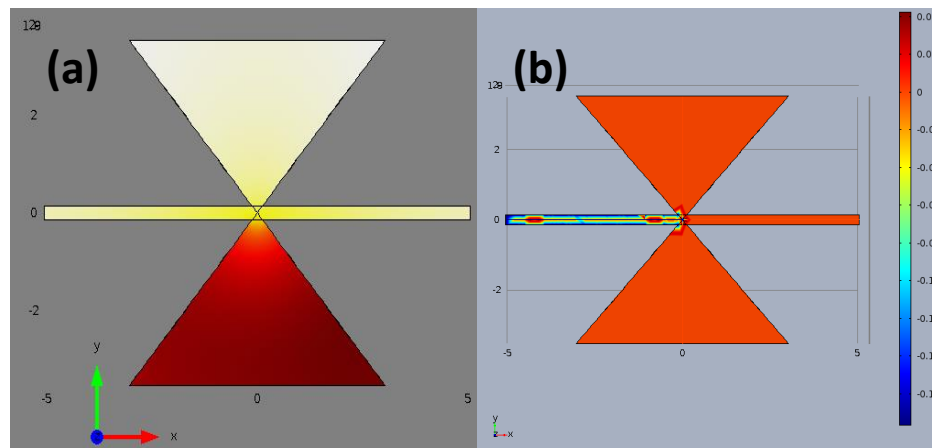


Figura 4.11. *(a) Distribución térmica de la nanoantena debido al calentamiento Joule, (b) Distribución del voltaje como resultado del efecto termoeléctrico.*

CAPITULO 5

DIPOLO EVOLUTIVO

Y

DIPOLO CLASICO

5. Dipolo Evolutivo (DE) vs dipolo clásico (DC)

5.1 SEM

El proceso de fabricación nanoantenas bimetálicas se llevó a cabo mediante litografía de haz de electrones (EBL) utilizando una película de PMMA con un espesor de 300nm sobre una capa de SiO₂ de 300 nm de espesor. El sustrato bajo la capa de SiO₂ es Si. La muestra se introdujo en el microscopio electrónico de barrido Inspect F50 para su grabado, las condiciones utilizadas para obtener la mitad de la nanoantena dipolo evolutivo y clásico fueron 30KeV y la dosis de área de 350 $\mu\text{c} / \text{cm}^2$. Después de la exposición, la muestra se introdujo en una solución de MIBK e IPA durante 1 minuto y 15 segundos. Más tarde, la muestra se metalizó con 50 nm de Ni **figura 5.1(a)** utilizando la técnica de sputtering. Finalmente, la parte faltante de la estructura de antena bimetálica se metalizó con Pt usando GIS (Sistema de Inyección de Gas) para obtener un espesor fabricado de 50 nm. Se fabricó un arreglo de 9x9 antenas, dicho arreglo tiene un área de 108 μm de longitud por 88.11 μm de largo, estas antenas se conectaron en serie por medio de bias en un extremo y el otro extremo fue conectado a pads de Au. La longitud de la nanoantena dipolo evolutivo es de 7.2 μm , y 3.5 μm de ancho. De la misma manera y en las mismas condiciones, nanoantenas dipolo clásico con 7.2 μm , y 3.5 μm de ancho **figura 5.1(b)**.

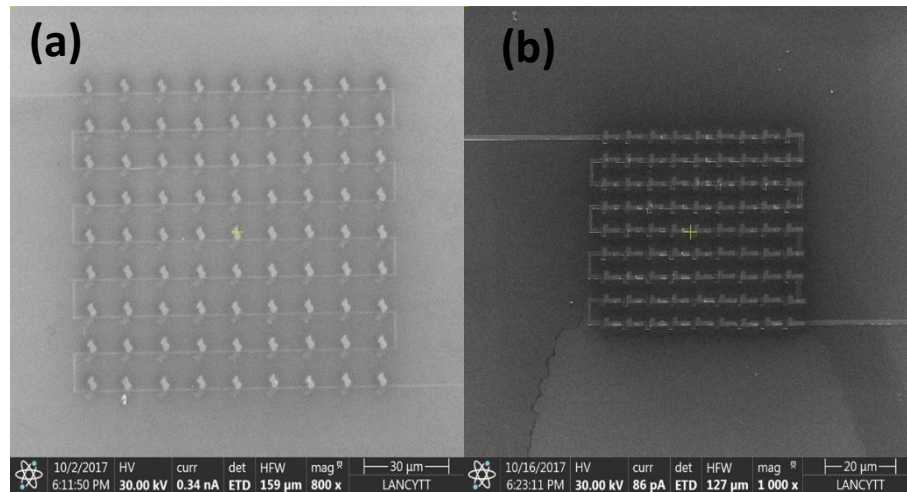


Figura 5.1. (a) observamos las dimensiones del arreglo NiPt de nanoantenas tipo dipolo evolutivo el cual tiene un área de 108 μm de longitud por 88.11 μm de ancho. (b) Arreglo 9x9 de nanoantenas tipo dipolo clásico de NiPt con dimensiones 3.507 μm de ancho por 7.2 μm de longitud.

5.2 FTIR

Después de la caracterización morfológica con SEM, necesitamos estudiar las propiedades ópticas de estas nano antenas usando FTIR (Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier) Bruker Vertex 70 en donde podemos desarrollar la frecuencia de resonancia de las nanoantenas, en esta técnica es necesario calibrar el sistema con un blanco de oro, en la **figura 5.2(a)** mostramos la Reflectancia (Coeficiente Reflexivo) de DE en función de ν y observamos que $\nu_{res} = 37.44\text{THz}$ (36 F. J. González, 2009) mientras tanto en la **figura 5.2(b)** se muestra la Reflectancia de DC en función de ν en donde encontré $\nu_{res} = 30\text{THz}$ (Staude, 2013.), (38 . Chung, 2011) y observó que DE presenta un ancho de banda de frecuencia de 20THz mientras que DC presenta un ancho de banda de frecuencia de 6THz , esta diferencia representa 12% y puede interpretarse como una mayor capacidad para capturar radiación.

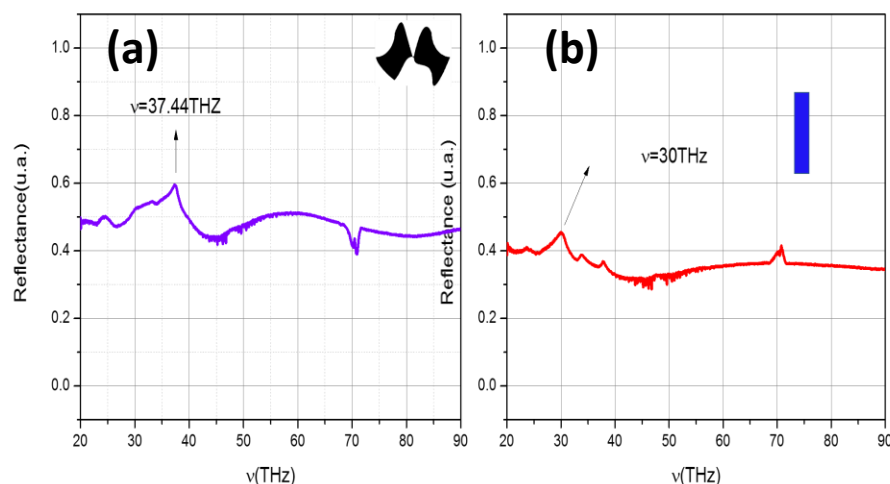


Figura 5.2. (a) Gráfico de reflectancia de DE en función de la frecuencia (ν) en donde podemos observar un valor máximo en 37.44THz y un ancho de banda de frecuencia de 20THz . (b) En esta imagen, observamos que la reflectancia de DC tiene un máximo en 30THz y tiene un ancho de banda de frecuencia de 6THz .

Para confirmar estos resultados estudiamos la absorbancia que define la captura de radiación y la forma de hacerlo es desarrollar la relación entre DE y DC y observamos que en el rango de $[10-20\text{THz}]$ es un DE 40% más eficiente que DC y 30% en el resto del

rango como podemos ver en la **Figura 5.3**. Este resultado es un efecto de resonancia plasmónica de nanoantenna (39-41).

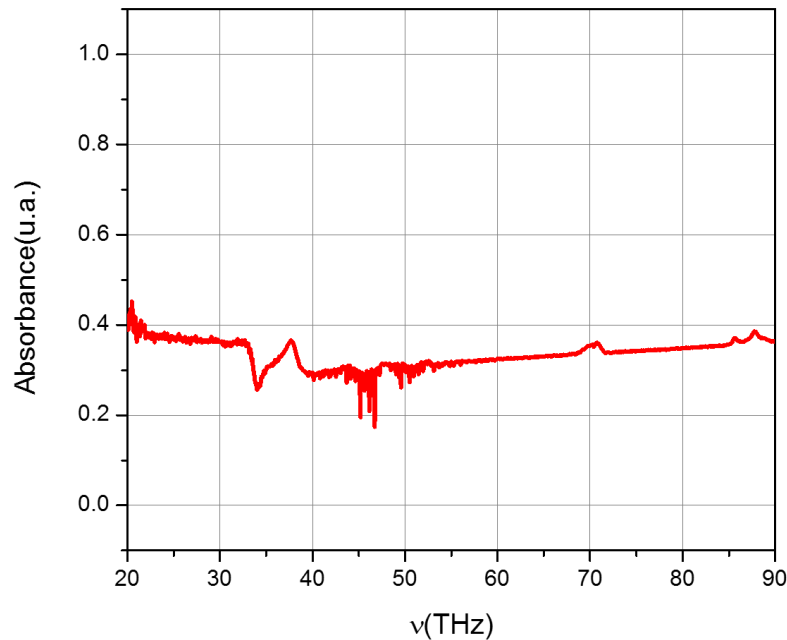


Figura 5.3. La relación entre el dipolo evolutivo y el dipolo clásico en un rango [10-20 THz] DE es un 40% más eficiente que DC y en el rango [21-90THz] es un 30% más eficiente.

5.3 Caracterización Eléctrica

Las propiedades eléctricas de estas nanoantenas fueron analizadas utilizando un simulador solar, La curva IV en la **figura 5.4** nos muestra que el valor máximo para la corriente para DE es 0.102 μ A y Pmax igual a 3.998 nW, generando 0.091V, con estos parámetros obtenemos una eficiencia (η) de 0.042%.

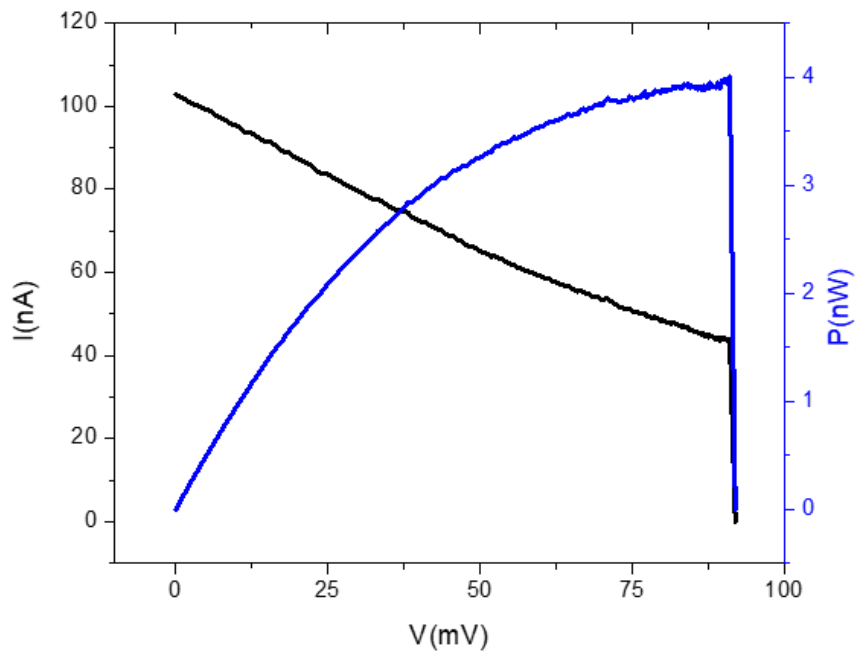


Figura 5.4. Curvas I-V de las nanoantenas dipolo evolutivo medidas a un sol AM1.5 Direct en donde se observa la dependencia la corriente en función del voltaje (línea negra) y el potencial eléctrico en función del voltaje (línea azul).

En la **Tabla 5.1** se muestran los valores obtenidos para el DC en donde se observa una corriente de valor máximo igual a $0.0409\mu\text{A}$ que corresponde a 0.030V y P_{max} igual a 3.125 nW y eficiencia (η) de 0.0328% **figura 5.5.**

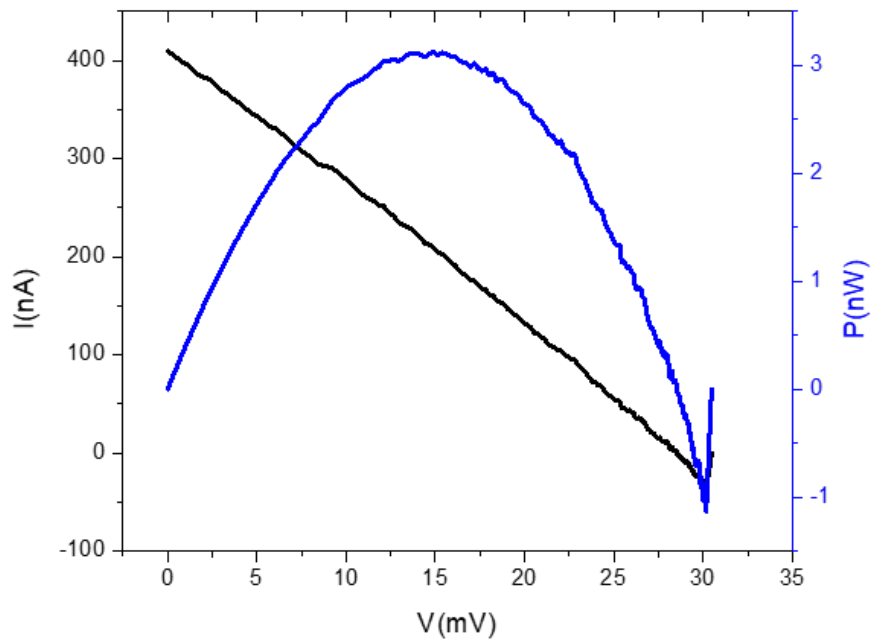


Figura 5.5. Curvas I - V de las nanoantenas dipolo clasico medidas a un sol AM1.5 Direct en donde se observa la dependencia la corriente en función del voltaje (línea negra) y el potencial eléctrico en función del voltaje (línea azul).

Morfología	Voc (mV)	Isc (nA)	Pmax (nW)	η (%)	R_v (V/W)	R_I (A/W)
Dipolo Clásico	30.47	409.5	3.125	0.032	3.2×10^3	4.3×10^{-2}
Dipolo Evolutivo	91.9	102.9	3.998	0.042	9.6×10^3	1.08×10^{-2}

Tabla 5.2. Mediciones eléctricas de los dispositivos fabricados.

5.4 Simulación.

Los dispositivos fueron evaluados numéricamente usando el software comercial COMSOL Multiphysics, la simulación consiste en la interacción de una onda plana sobre la superficie de las nanoantenas Seebeck, los parámetros usados son descritos en la **Tabla 4.2** de la sección 4.6. La corriente inducida y el incremento en temperatura debido al calentamiento Joule fueron calculados midiendo el comportamiento electromagnético y la transferencia de calor los cuales son analizados en el módulo thermoelectric effect del software.

En la **figura 5.3 (a)** se observa la distribución térmica debido al calentamiento Joule de las nanoantenas, esta distribución térmica es asimétrica como consecuencia de la conductividad de los materiales a la longitud de onda incidente (λ), esta asimetría favorece el efecto termoeléctrico y se incrementa el voltaje generado por las nanoantenas bimetálicas, la **figura 5.3 (b)** nos muestra la distribución del voltaje generado por la nanoantena.

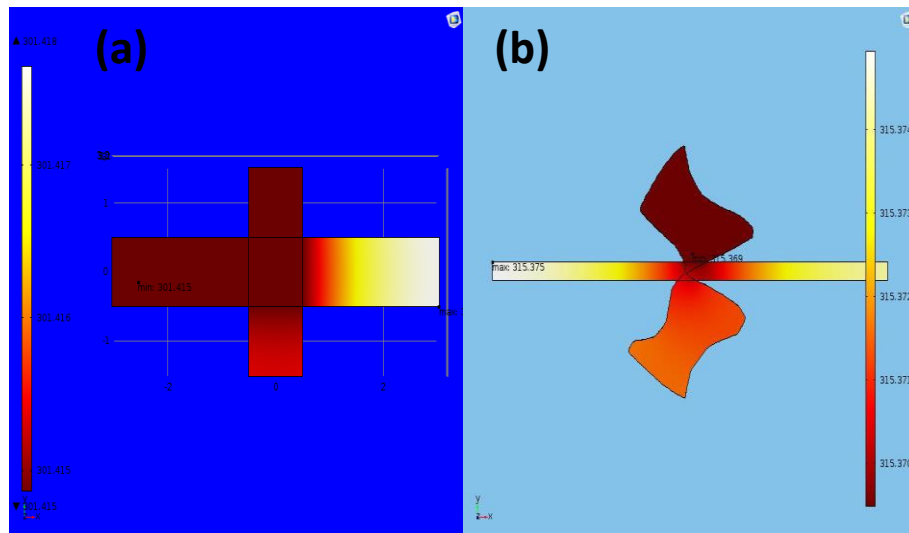


Figura 5.3. (a) Distribución térmica de la nanoantena debido al calentamiento Joule, (b) Distribución del voltaje como resultado del efecto termoeléctrico.

CAPITULO 6

ANTENAS DISCRETAS

Capítulo 6

6.1 SEM

El proceso de fabricación nanoantenas discretas se llevó a cabo mediante litografía de haz de electrones (EBL) utilizando una película de PMMA con un espesor de 300nm sobre una capa de SiO₂ de 300 nm de espesor. El sustrato bajo la capa de SiO₂ es Si. La muestra se introdujo en el microscopio electrónico de barrido Inspect F50 para su grabado, las condiciones utilizadas para fabricación de la nanoantena discreta fueron 30KeV y la dosis de área de 250 $\mu\text{c} / \text{cm}^2$. Después de la exposición, la muestra se introdujo en una solución de MIBK e IPA durante 1 minuto y 15 segundos. Más tarde, la muestra se metalizó con 50 nm de Au **figura 6.1** utilizando la técnica de sputtering.

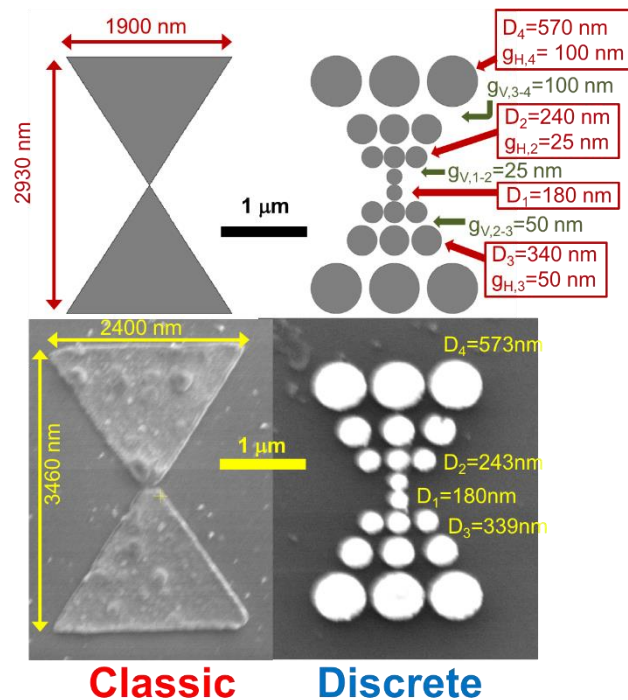


Figura 6.1. Observamos las dimensiones de las nanoantenas tipo discretas la cual está conformada por discos que tienen un diámetro desde 180nm hasta 573nm, y un gap que va desde 25nm hasta 100nm.

6.2 FTIR

Después de la caracterización morfológica con SEM, necesitamos estudiar las propiedades ópticas de estas nano antenas usando FTIR (Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier) Bruker Vertex 70 en donde podemos desarrollar la frecuencia de resonancia de las nanoantenas, en esta técnica es necesario calibrar el sistema con un blanco de oro, en la **figura 6.2** mostramos la Reflectancia (Coeficiente Reflexivo) de DE en función de λ y observamos que $\lambda_{res} = 2.15\mu\text{m}$ mientras que para las nanoantenas bowtie $\lambda_{res} = 1.75\mu\text{m}$ (36 F. J. González, 2009), (Staude, 2013.), (40 H. Chen, 2014).

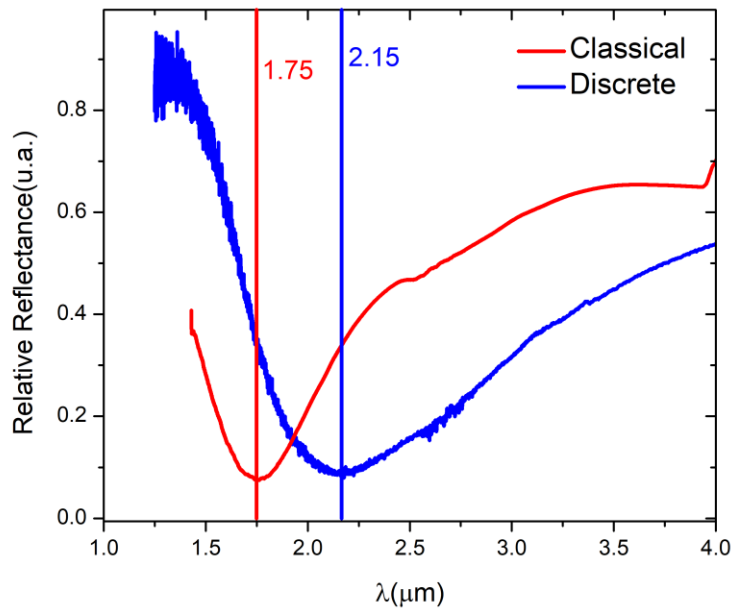


Figura 6.2. Gráfico de reflectancia de las nanoantenas discretas en comparación con las bowtie en función de la longitud de onda (λ) en donde podemos observar un valor máximo en $2.15\mu\text{m}$ para las discretas y $1.75\mu\text{m}$ para las bowtie.

6.3 Simulación.

Los dispositivos fueron evaluados numéricamente usando el software comercial COMSOL Multiphysics, la simulación consiste en la interacción de una onda plana sobre la superficie de las nanoantenas Seebeck, os parámetros usados son descritos en la **Tabla 4.2** de la sección 4.6. La corriente inducida y el incremento en

temperatura debido al calentamiento Joule fueron calculados midiendo el comportamiento electromagnético y la transferencia de calor los cuales son analizados en el módulo thermoelectric effect del software.

En la **figura 6.3** se observa la distribución del campo eléctrico **E** en función de la longitud de onda incidente (λ), **(a)** muestra un comparativo entre el campo eléctrico generado por una nanoantena bowtie y una nanoantena discreta; de aquí se observa que el **E** generado por las discretas es 30 veces más grande que el generado por las bowtie. Figura 6.3 **(b)** muestra la distribución del **E** en la nanoantena bowtie, y la figura 6.3 **(c)** muestra la distribución del **E** en la nanoantena discreta.

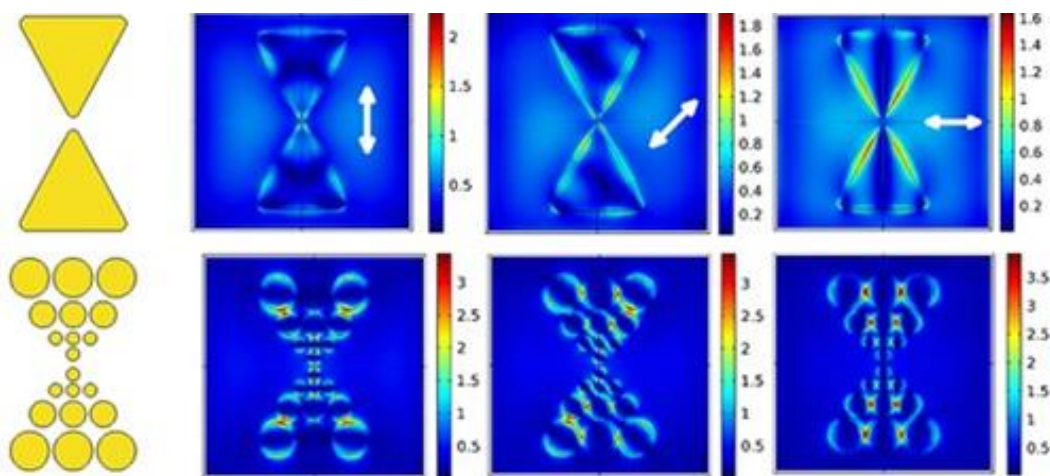


Figura 6.3. Patrón de campo *E* simulado en el plano de la nanoantena para las nanoantenas clásicas y discretas. Columnas de izquierda a derecha: estructura de nanoantena, campo *E* para polarización paralela con respecto al eje de la antena principal, campo *E* para polarización a 45 ° con respecto al eje de la antena y campo *E* para polarizaciones perpendiculares al eje principal de la antena a una frecuencia fija de 28.3 THz (10.6 μm).

6.3 Mediciones de Campo Cercano.

Las mediciones de campo cercano fueron realizadas usando microscopio de Escaneo óptico de dispersión de campo cercano personalizado(s-SNOM) que opera en el modo de detección pseudoheterodino. El principio operacional esta basado en el interferómetro de Michelson, en el que un haz colimado de un láser de CO₂ (que funciona a $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$) y polarizado linealmente a lo largo del eje z, se divide en dos por un divisor de haz (BS) ZnSe, con una trayectoria que funciona como haz de referencia y la segunda

trayectoria se dirige hacia la muestra. El espejo de referencia oscila axialmente a la frecuencia $f_{\text{mirror}} = 300$ Hz y amplitud $\Delta L = 1.13$ μm . El segundo haz se refleja en el divisor y luego se enfoca mediante un espejo parabólico fuera del eje(OAP) sobre la muestra en un ángulo de incidencia de 60° . La muestra sometida a prueba se coloca en un microscopio de fuerza atómica (AFM) que funciona en modo de extracción de manera que la punta en voladizo de Si (recubierto de Pt) oscila a una frecuencia $f_{\text{AFM}}=250\text{-}270$ kHz.

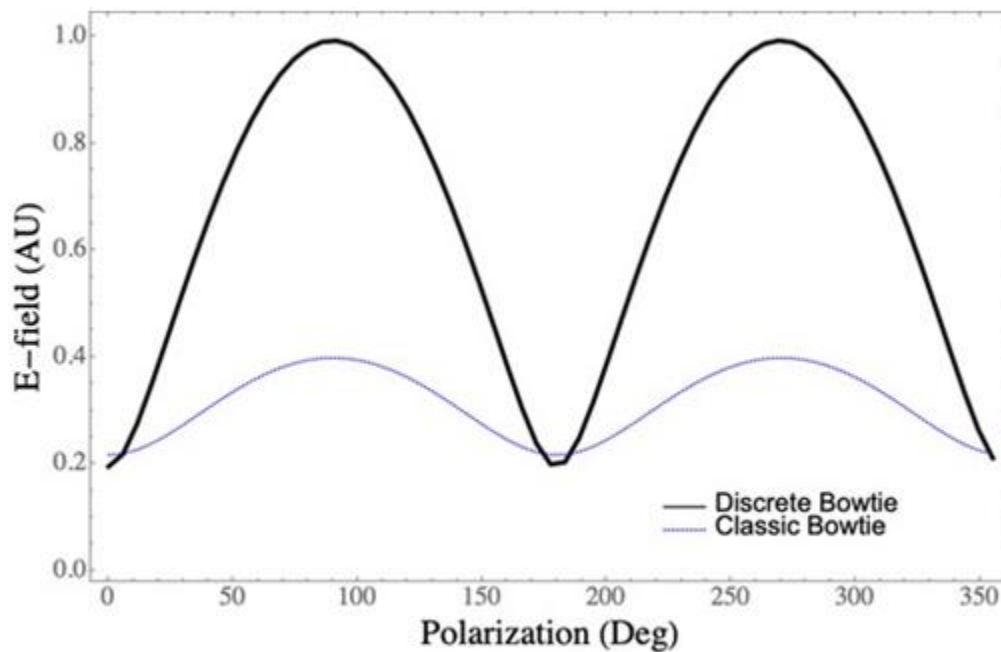


Figura 6.4. Magnitud del campo eléctrico en la brecha de nanoantenas clásicas y discretas en función del ángulo de polarización para una onda plana incidente a 28.3 THz (10.6 μm en longitud de onda).

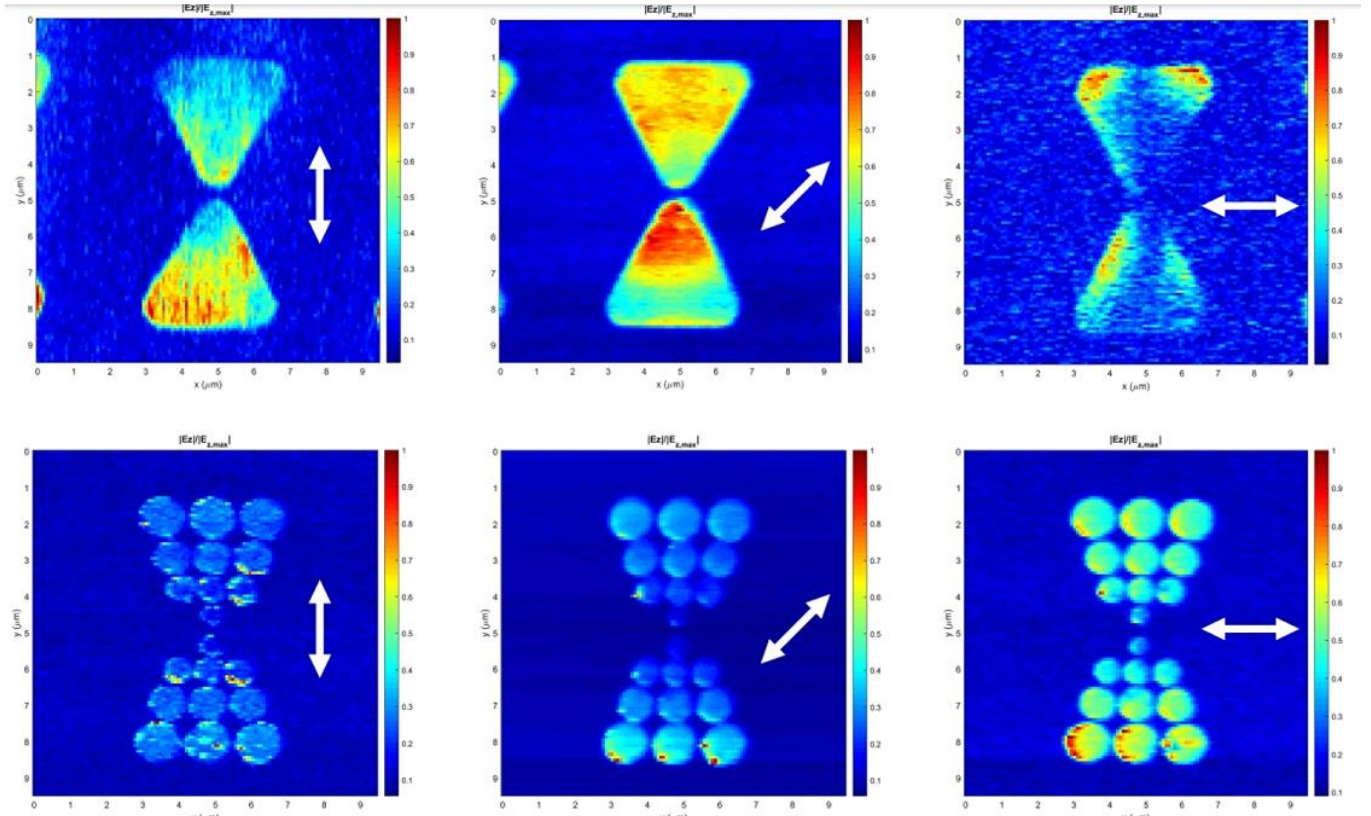


Figura 6.5. Mediciones experimentales normalizadas de s-SNOM de campo cercano para bowtie clásico (fila superior) y bowtie discreto (fila inferior). Las flechas blancas indican la orientación de la polarización para la onda incidente.

Las flechas vertical, horizontal y diagonal corresponden a la onda polarizada vertical, horizontal y 45° .

La Figura 6.4 muestra la magnitud del campo eléctrico como una función de la polarización de la onda incidente. Como se puede observar, la dependencia de la polarización es más pronunciada para la antena discreta en comparación con su contraparte clásica.

La Figura 6.3 muestra la magnitud calculada del campo E normal en la brecha de las nanoantenas y el patrón de campo E normal a 20 nm por encima de las nanoantenas para clásicos y discretos para diferentes polarizaciones de la onda incidente.

Inspeccionando el plano de la antena, se puede ver cómo las diferentes polarizaciones generan puntos calientes de campo E en

diferentes ubicaciones en la antena. Esto es especialmente notable en el nanoantenna bowtie discreta donde una gran número de puntos calientes son observados para varias polarizaciones.

La Figura 6.5 muestra la magnitud medida del campo cercano normal de la bowtie clásica y bowtie discretas que se muestran en la Fig. 6.1. Para la bowtie clásica, con iluminación con polarización vertical, la intensidad de campo es mayor cerca del espacio en la mitad superior de la antena, y tiende a ser fuerte a lo largo de los bordes. Cuando se ilumina con radiación polarizada linealmente a 45° , el campo es más fuerte predominantemente cerca del gap de la antena. Bajo polarización horizontal, el campo cercano es mayor a lo largo de los lados izquierdo y derecho de la bowtie, mientras que es más bajo a lo largo del eje longitudinal de la antena. Las mediciones de campo cercano en las bowtie discretas muestran hotspots distribuidos en un mayor número de regiones de la antena en comparación con su contraparte clásica. Cuando se ilumina con radiación polarizada verticalmente, los hotspots se encuentran predominantemente en los bordes inferiores de los discos que componen la bowtie discreta. Con radiación polarizada linealmente a 45° , la intensidad de campo cercano es mayor en la posición de las 8 en punto en varios discos y los tres en la parte inferior exhiben hotspots localizados. Con radiación polarizada horizontalmente, el campo cercano es más alto hacia el borde izquierdo de múltiples discos. En general, las mediciones de campo cercano en ambas orillas concuerdan con las predicciones de las simulaciones mostradas en la Fig. 6.3. Las diferencias entre las mediciones y las simulaciones son probablemente causadas por la resolución espacial finita del aparato de medición y por las desalineaciones residuales en el posicionamiento de los dispositivos a medir. Una característica que destacar en los datos medidos es que ambos diseños de antena tienen una respuesta residual sobre la mayoría de sus elementos metálicos. Los dispositivos discretos, en particular, tienen una distribución espacial más amplia de hotspots a través del área activa de la estructura de la antena. Mientras que las posiciones exactas de estos hotspots varían con la polarización, estos se producen de forma fiable en los espacios entre las estructuras metálicas.

Conclusiones

Para las nanoantenas bowtie se encontró por FTIR que la frecuencia de resonancia $\nu_{\text{res}}=30.35\text{THz}$.

En la caracterización eléctrica de los dispositivos Al-Pt, Ni-Pt y Au se obtuvo que el valor máximo para la corriente del dispositivo Ni-Pt es $0.36\text{ }\mu\text{A}$ y P_{max} igual a 3.324 nW , con estos parámetros obtenemos una eficiencia ($\eta_{\text{Ni-Pt}}$) de 0.0365% . En el caso del arreglo de nanoantenas bowtie de Al-Pt obtuvimos una corriente de valor máximo igual a $0.0184\mu\text{A}$ que corresponde a 0.023V y P_{max} igual a 0.255 nW y eficiencia ($\eta_{\text{Al-Pt}}$) de 0.00281% , comparando ambas eficiencias, podemos observar que la eficiencia de Ni-Pt es aproximadamente 10 veces mayor que la eficiencia de Al-Pt debido al coeficiente Seebeck. El dispositivo de nanoantenas de Au no genera curvas IV porque ambas partes están hechas con el mismo material y corresponde con el hecho de que la carga neta de los portadores es igual a 0.

Al analizar el coeficiente Seebeck se observó que S (Ni-Pt) es 2 veces más grande que S (Al-Pt). Esto se debe a que el dispositivo Ni-Pt alcanza más altas temperaturas a la misma potencia electromagnética que el dispositivo Al-Pt. Después, medimos la muestra de Au y observamos que está cerrada a 0, es una consecuencia de que la mayor parte de los portadores de carga tiene la misma energía y la carga neta es igual a 0.

De las simulaciones de los dispositivos Ni-Pt, Al-Pt y Au se observó que la distribución térmica debido al calentamiento Joule de las nanoantenas es asimétrica como consecuencia de la conductividad de los materiales a la longitud de onda incidente (λ), esta asimetría favorece el efecto termoeléctrico y se incrementa el voltaje generado por las nanoantenas bimetálicas.

Se caracterizaron por FTIR los dispositivos Dipolo Clásico (DC) y Dipolo Evolutivo (DE) y se analizó la Reflectancia (Coeficiente Reflexivo) en función de ν y observamos que $\nu_{\text{res}} = 37.44\text{THz}$ para DE y $\nu_{\text{res}} = 30\text{THz}$ para DC.

DE presenta un ancho de banda de frecuencia de 20THz mientras que DC presenta un ancho de banda de frecuencia de 6THz , esta diferencia representa 12% y puede interpretarse como una mayor capacidad para capturar radiación.

Al comparar DE y DC se observó que en el rango de [10-20THz] es un DE 40% más eficiente que DC y 30% en el resto del rango.

En la caracterización se observó que el valor máximo de la corriente para DE es $0.102\mu\text{A}$ y P_{max} igual a 3.998 nW , generando 0.091V , con estos parámetros obtenemos una eficiencia (η) de 0.042% mientras que para DC se observa una corriente de valor máximo igual a $0.0409\mu\text{A}$ que corresponde a 0.030V y P_{max} igual a 3.125 nW y eficiencia (η) de 0.0328% .

Al comparar la longitud de resonancia se encontró que $\lambda_{\text{res}} = 2.15\mu\text{m}$ para las discretas mientras que para las nanoantenas bowtie $\lambda_{\text{res}} = 1.75\mu\text{m}$.

Al analizar **E** generado se observó que para las discretas es 30 veces más grande que el generado por las bowtie. A partir de mediciones y simulaciones por computadora se observó que varios parámetros de la antena, como el ancho de banda y las ubicaciones de los hotspot, se pueden mejorar mediante la discretización de la forma de las antenas. En el caso de las antenas bowtie discretas, los resultados mostraron que el ancho de banda de la antena y el número de hotspots se puede aumentar discretizando la antena bowtie usando elementos circulares de diferentes tamaños. Estas características pueden ser de interés para aplicaciones donde un aumento de campo eléctrico se desea no solo en un solo punto sino en varios lugares en la misma estructura. Para las antenas bowtie estudiadas, donde se realizó la discretización mediante elementos circulares de diferentes tamaños, hotspots de campo eléctrico aparecen para una amplia gama de frecuencias y polarizaciones diferentes, lo que hace que estas antenas sean de interés para aplicaciones en las que regiones de mejoras en el campo eléctrico son de interés, como espectroscopia superficial Raman aumentada, biosensores y generación de plasmones.

Producción Académica

1. J. Rodríguez-Aranda, Javier Méndez-Lozoya, Francisco Gonzalez, Angel Rodriguez, "Raman spectroscopy mapping of Si (001) surface strain induced by Ni patterned micro arrays", Journal of Applied Physics, 2017/09/28, 125703-122.
2. Gabriel Gonzalez, Javier Mendez, Ramon Diaz, Francisco Javier Gonzalez, "Electrostatic simulation of the Jackiw-Rebbi zero energy state", Revista Mexicana de Física E, Vol **65**, No 1, 2019.
3. Javier Mendez-Lozoya, Ramon Diaz de León, Edgar Guevara, Gabriel Gonzalez, Francisco Javier Gonzalez, "Thermoelectric efficiency optimization of nanoantennas for solar energy harvesting", Journal of Nanophotonics, manuscript # 19013R

En revisión

4. Javier Méndez-Lozoya, Gabriel González and Francisco Javier González, "Heat detection and harvesting through Seebeck Nanoantenna Arrays", SREP-18-00216E
5. Camilo Moreno, Javier Méndez-Lozoya, Gabriel González, Francisco Javier González and Glenn Boreman, "Near-field analysis of discrete bowtie plasmonic nanoantennas", Microwave and Optical Technology Letters, MOP-19-0260

Conferencias

1. Segundo taller mexicano de nanolitografía y microscopía electrónica, "taller de Nanolitografía", LANCYTT-UASLP, 17/11/2016.
2. North Photonics, "Discrete bowtie plasmonic nano antenna for field enhancement", Ottawa, Canadá, 07/06/2017.
3. Tercera Reunión de Ciencia y Tecnología de Terahertz, "taller de Nanolitografía", LANCYTT-UASLP, 2017.

Poster

1. Primera Reunión de Ciencia y Tecnología de Terahertz, "Thermoelectric Nanostructure for the Detection Of Electromagnetic Radiation", Centro de Investigaciones en Optica, 20/10/2015.
2. José Antonio Cuevas Lara, Gabriel González, Javier Mendez, Saiful I. Khondaker and Francisco González, "Four Band Terahertz Metamaterial Absorber", North Photonics, Ottawa, Canadá, 07/06/2017.
3. Javier Méndez Lozoya, Gabriel Gonzalez Contreras, Alexander Cuadrado Conde, Francisco Javier González Contreras, "Thermoelectric Nanostructure For The Detection Of Electromagnetic Radiation", International Materials Research Congress, Cancun, México, 2017.
4. Javier Mendez Lozoya, Brhayallan Mora Ventura, Gabriel González Contreras, Francisco Javier González Contreras, "Seebeck nanoantennas array for harvesting solar energy", Tercera Reunión de Ciencia y Tecnología de Terahertz, LANCYTT-UASLP, 2017.
5. Javier Mendez Lozoya, Gabriel González Contreras, Francisco Javier González Contreras, "Seebeck nanoantennas array for harvesting solar energy", *Cosechando Ciencia Sembrando Innovación 2018*, 16/11/2018, Cuernavaca, Morelos.
6. R. Cabrera Alonso, J. Méndez-Lozoya, Edgar Guevara and F. J. González, "Surface Enhanced Raman Scattering Biosensors Designed and Fabricated via Focused Ion Beam Lithography",

International Materials Research Congress, Cancun, México, 2018.

7. Daniel Luis Noriega, Fernando Mendoza Santoyo, Jorge Mauricio Flores Moreno, Javier Méndez-Lozoya, Francisco Javier González, "Nano-antennas excitation with visible light and their observed response with a Confocal", 2018 International Symposium on Optomechatronic Technology: ISOT, Cancún, Quintana Roo, México.

Referencias

1. Ritchie, R. H., Phys. Rev. 1957, 106, 874
2. Raether, H. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings; Springer Verlag: New York, 1988.
3. Plasmonic Nanoantennas: Fundamentals and Their Use in Controlling the Radiative Properties of Nanoemitters, Vincenzo Giannini, Antonio I. Fernández-Domínguez, Susannah C. Heck, and Stefan A. Maier, Chemical Reviews 2011 111 (6), 3888-3912
4. van Hulst N F Nature 448 141 (2007)
5. Akimov A V et al. Nature 450 402 (2007)
6. Klimov V V, Phys.Usp.51839(2008)
7. Klimov V Nanoplasmonics (Singapore: Pan Stanford Publ., 2011)
8. Bharadwaj P, Deutsch B, Novotny L Adv. Opt. Photon. 1 438 (2009)
9. Giannini V et al. Chem. Rev. 111 3888 (2011)
10. Wessel J J. Opt. Soc. Am. B 2 1538 (1985)
11. Biagioni P, Huang J-S, Hecht B Rep. Prog. Phys. 75 024402 (2012)
12. Kosako T, Kadoya Y, Hofmann H F Nature Photon. 4 312 (2010)
13. Hofmann H F, Kosako T, Kadoya Y New J. Phys. 9 217 (2007)
14. Lobanov S V et al. Phys. Rev. B 85 155137 (2012)
15. Fujita, Shigeji & Suzuki, Akira. (2011). Quantum Theory of Thermoelectric Power (Seebeck Coefficient)10.5772/30498.
16. Scriven, LE (1988). "Physics and applications of dip coating and spin coating". MRS proceedings. **121**
17. Hanaor, DAH; Triani, G; Sorrell, CC (2011). "Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films". Surface and coatings technology. **205** (12): 3658-3664.
18. Parker, N. W.; et al. (2000). "High-throughput NGL electron-beam direct-write lithography system". Proc. SPIE. **3997**: 713.
19. Faster and lower cost for 65 nm and 45 nm photomask patterning

20. L. Feldman; J. Mayer (1986). *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*. **54**. pp. 130-133
21. Euronanochem. None. Retrieved on 2011-08-27.
22. Hatzakis M. J Electrochem Soc. 1969;116:1033-7.
23. ZEONREX electronic chemicals, Japan
http://www.zeon.co.jp/index_e.html
24. Nishida T, Notomi M, Iga R, Tamamura T. Jpn J Appl Phys. 1992;31:4508-14.
25. Olynick DL, Cord B, Schipotinin A, Ogletree DF, Schuck PJ. J Vac Sci Technol B. 2010;28:581-7.
26. Bilenberg B, Schøler M, Shi P, Schmidt MS, Bøggild P, Fink M, Schuster C, Reuther F, Gruetzner C, Kristensen A. J Vac Sci Technol B. 2006;24:1776-9.
27. Aktary M, Stepanova M, Dew SK. J Vac Sci Technol B. 2006;24:768-79.
28. Wu B, Neureuther AR. J Vac Sci Technol B. 2001;19:2508-11.
29. S. Bouneau; A. Brunelle; S. Della-Negra; J. Depauw; D. Jacquet; Y. L. Beyec; M. Pautrat; M. Fallavier; J. C. Poizat & H. H. Andersen (2002). "Very large gold and silver sputtering yields induced by keV to MeV energy Aun clusters (n=1-13)". Phys. Rev. B. 65 (14): 144106
30. (30 G.E. Jellison Jr., 1992)
31. (31 Chung, 2011)
32. (31. Gergo P. Szakmany, 2017)
33. (32. Jeffrey Bean)
34. (34Fujita, 2000)
35. (35 N Cusac, 1958)
36. (36 F. J. González, 2009)

- 37. (Staude, 2013.)
- 38. (38 . Chung, 2011)
- 39. (39 T. Feichtner, 2012)
- 40. (40 H. Chen, 2014)
- 41. (41 C. Rockstuhl and F. Lederer, 2006.)
- 42.