

RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES PROPAGANTES EN SISTEMAS FILM METÁLICOS UTILIZANDO LA CONFIGURACIÓN DE KRETSCHMANN

RESONANCE OF PROPAGANT SURFACE PLASMONS IN METALLIC FILM SYSTEMS USING THE KRETSCHMANN CONFIGURATION

¹ Edinson Leonardo Gélvez Rodríguez, ² Dr. Luis Alfonso Guerra Hernández
¹ Estudiante, Programa de Física y Geología, Universidad de Pamplona
² Institución Educativa Ciudadela las Américas, Medellín Colombia

RESUMEN

La resonancia de plasmones de superficie depende de varios parámetros como son: la polarización de la radiación electromagnética, el espesor de film metálico, el índice de refracción del medio dieléctrico entre otros. Los metales más usados para este propósito son el Au y la Ag por sus propiedades dieléctricas entre las cuales la más importantes es la de poder reflejar muy intensamente la luz en la región visible del espectro electromagnético. En este trabajo se verificó mediante simulaciones la incidencia de los parámetros mencionados anteriormente en la resonancia de los plasmones superficiales propagantes utilizando la configuración de Kretschmann.

PALABRAS CLAVE: plasmón, resonancia, reflectividad.

ABSTRACT

The resonance of surface plasmons depends on several parameters such as: the polarization of the electromagnetic radiation, the thickness of the metallic film, the refractive index of the dielectric medium, among others. The metals most used for this purpose are Au and Ag due to their dielectric properties, among which the most important is to be able to reflect light very intensely in the visible region of the electromagnetic spectrum. In this work it is intended to verify by simulations the incidence of the parameters mentioned above in the resonance of the propagating surface plasmons using the Kretschmann configuration.

KEY WORDS: plasmon, resonance, reflectivity.

I. Introducción

Las ondas electromagnéticas pueden quedar confinadas en un espacio o desplazarse libremente en el metal, si se encuentran en estructuras aisladas o continuas, estas se denominan respectivamente plasmones superficiales localizados LSP (por sus siglas en inglés; localized surface plasmon) y plasmones superficiales propagantes (por sus siglas en inglés, PSP; propagating surface plasmon) [1]. Un plasmón corresponde a la oscilación colectiva de los electrones libres en un metal noble. Los plasmones de superficie son oscilaciones colectivas de electrones que tienen lugar en la interfaz entre dos medios que tienen constantes dieléctricas de signos opuestos, típicamente un metal (Oro, plata) y un dieléctrico (Aire, agua). El trabajo más importante para comprender la naturaleza de los plasmones superficiales es posiblemente lo que fue presentado a mediados del siglo XX por Ritchie,



quien utilizó las ecuaciones de Maxwell para demostrar que una onda electromagnética (con polarización transversal magnética o tipo p) puede existir y confinarse a una interfaz entre un metal y un dieléctrico [2], la amplitud de esta decae exponencialmente hacia el interior del dieléctrico, la longitud de la onda de decaimiento depende de la longitud de onda del campo incidente y de las propiedades ópticas del metal. Como consecuencia, la excitación dependerá en gran medida de la constante dieléctrica (índice de refracción) del medio [3]. Las oscilaciones de plasmones superficiales pueden excitarse mediante un estímulo eléctrico (electrones) u óptico (luz). Sin embargo, la excitación no puede realizarse haciendo incidir directamente luz sobre la superficie metálica debido a que el vector de onda de los fotones es siempre menor que el de los plasmones, la curva de dispersión de los plasmones estará siempre por debajo de la curva de dispersión de los fotones propagándose en el dieléctrico y para que se produzca la excitación plasmónica es necesario que ambos vectores sean iguales. Para cumplir con la condición de resonancia se han usado diferentes técnicas, entre las que se destacan acoplamiento con prisma o bien llamada, configuración de Kretschmann [4], que consiste en hacer incidir la luz a través de un prisma dieléctrico sobre la superficie metálica. De esta forma, cuando cambie el índice de refracción del material, cambiará el ángulo en el que se debe incidir el rayo de luz para que el dispositivo entre en resonancia.

Este es el principio de los sensores de resonancia plasmónica, esencialmente miden cambios en el índice de refracción en el medio cercano a la superficie metálica que se traduce en un cambio en el ángulo de resonancia. [3] Por tanto, conocidas las condiciones de excitación de plasmones superficiales, se puede obtener el espesor (efectivo) dado el índice de refracción, o viceversa. Estas condiciones se cumplen para cualquier metal que permita el libre comportamiento de los electrones, por ejemplo, el oro, la plata, el cobre o el aluminio. Sin embargo, se usa con mayor frecuencia el film de oro o de plata.

1.1 PLASMONES SUPERFICIALES PROPAGANTES EN SISTEMAS METÁLICOS

La plasmónica es una rama de la óptica, que viene en crecimiento en los últimos años y su estudio se basa en las propiedades ópticas de los metales nobles en dimensiones nanométricas. Este crecimiento puede entenderse a partir de los avances en nanociencia y nanotecnología, especialmente en la implementación de nuevos métodos de fabricación y caracterización de muestras a escala nanométrica.

PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS METALES NOBLES

Los metales nobles como el oro y la plata son conocidos por sus particulares propiedades dieléctricas que les permiten entre otras cosas, reflejar la luz muy eficientemente en la región visible del espectro electromagnético. Esta y otras propiedades tienen su origen en la presencia de electrones libres de conducción que se mueven en un cristal de iones positivos que dan la neutralidad de carga. Este sistema de electrones libres de conducción puede, bajo ciertas condiciones comportarse como un plasma de electrones libres y su respuesta óptica es la que rige el comportamiento óptico del metal. La descripción de este sistema en primera aproximación se hace suponiendo electrones libres no interactuantes entre sí, de acuerdo con el modelo de Drude. [5, 6]. En ese sentido, cuando una onda electromagnética incide sobre un film metálico se presentan los fenómenos: de reflexión, propagación y transmisión. [7, 8] Es decir al incidir el haz de luz sobre la cara frontal del film metálico, una parte de la onda se refleja y la otra se transmite dentro del material, esta onda transmitida se propaga y nuevamente se refleja y transmite como se muestra en la Fig. 1.1.





Figura 1.1 Diagrama del fenómeno de reflexión, propagación y transmisión dentro de un material.

RESPUESTA ÓPTICA DEL METAL USANDO EL MODELO DE LORENTZ Y DRUDE

Las propiedades ópticas de un material dependen del comportamiento de los electrones dentro del mismo ante la presencia de un campo eléctrico. En el modelo de Drude el metal se modela como una nube de electrones libres, con cierta densidad N y masa del electrón sometidos a una fuerza externa producida por el campo eléctrico y a una amortiguación debido a los choques entre los electrones. El modelo de Drude nos permite visualizar que la función dieléctrica de un metal está compuesta de una parte real e imaginaria y que el tamaño de la nanopartícula a analizar tiene un efecto directo en el ancho de banda de nuestro espectro. Una gran ventaja de usar el modelo de Drude es que se puede incorporar la resolución de las ecuaciones de Maxwell a través de soluciones por métodos numéricos. La ecuación que describe el movimiento del electrón en el material se puede escribir como:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + \beta\frac{dx}{dt} + \kappa_s x = -eE_x, \tag{1.1}$$

donde m y e son la masa y la carga del electrón, β es el coeficiente de amortiguamiento que describe la pérdida de energía debido a la dispersión, κ_s es una constante que describe la fuerza recuperadora como consecuencia de la atracción electrostática entre el átomo y el electrón. Para el caso de materiales dieléctricos, los electrones llenan la banda de valencia y solo se permiten transiciones entre bandas de baja energía. Si se supone que el campo incidente es menor que el requerido para inducir una transición electrónica, el material se describe directamente mediante la Ec. (1.1). Resolviendo esta ecuación es posible encontrar la parte real (ε_1) y la parte imaginaria (ε_2) de la función dieléctrica, para ambos casos (dieléctricos y metales) de acuerdo con el siguiente procedimiento: [6, 9] dado que el campo eléctrico E_x es armónico, $E_x = E_0 e^{(-i\omega t)}$, la Ec. (1.1) se puede escribir como:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{-eE_0 e^{-i\omega t}}{m},$$
(1.2)



Donde $\beta = \gamma m$, $\kappa_s = \omega_0^2 m$, ω_0 corresponde a la frecuencia de resonancia de los electrones unidos al medio dieléctrico, ω es la frecuencia angular y γ es el factor de amortiguamiento. Para encontrar la solución, se asume una solución de la forma:

$$x(t) = Ae^{-i\omega t}.$$
(1.3)

Sustituyendo la Ec. (1.3) en la Ec. (1.2) y resolviendo se tiene que:

$$A = -\frac{eE_0}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$$
(1.4)

у

$$x(t) = -\frac{eE_0}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}.$$
(1.5)

Los electrones desplazados contribuyen a la polarización macroscópica p = -nex(t). Por tanto, la polarización total por unidad de volumen es:

$$P = -\operatorname{nex}(t) = \frac{ne^2 E_0}{m} \frac{e^{-i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \epsilon_0 E_0 e^{-i\omega t}$$
(1.6)

Donde ω_p es la frecuencia del plasma, n es la densidad de electrones y ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío.

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0}.$$
 (1.7)

La polarización está relacionada con el campo eléctrico a través de la susceptibilidad eléctrica χ ,

$$P = \chi \epsilon_0 E. \tag{1.8}$$

Entonces se tiene:

$$\chi = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \tag{1.9}$$

Luego la función dieléctrica puede ser escrita como:



$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$$
(1.10)

Donde las partes real e imaginarias para dieléctricos están dadas por:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}$$
(1.11)

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \tag{1.12}$$

Para metales, $\omega_0 = 0$ y sustituyendo este valor en las Ecs. (1.11) y (1.12), se modelan las partes real e imaginaria de la siguiente manera:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \tag{1.13}$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \tag{1.14}$$

En la Fig. 1.2 se representan gráficamente las partes real e imaginaria de la función dieléctrica, para la parametrización se utilizó la expresión:

$$\varepsilon = 1 + \frac{C_1}{1 - X^2 - iC_2 X} \tag{1.15}$$

donde $C_1 = \frac{n^2 e^2}{m\epsilon_0 \omega_0} = 0.5$, $C_2 = \frac{\gamma}{\omega_0} = 0.1$. La Ec. (1.15) es la misma expresión de Drude pero expresada en términos de C1, C2 y X. De esta figura se observa que la absorción resonante se refleja en la parte imaginaria de la función dieléctrica como un pico de absorción centrado en la frecuencia de resonancia y con un ancho proporcional al amortiguamiento.



Figura 1.2 Parte real e imaginaria de la función dieléctrica, con valores $\frac{n^2 e^2}{m\epsilon_0 \omega_0} = 0.5$, y $\frac{\gamma}{\omega_0} = 0.1$



Para bajas frecuencias (inferiores a la resonancia), la parte real tiende a una constante que refleja el hecho de que el mecanismo en cuestión es capaz de responder al campo y contribuir a la polarización del medio. Cuando hay una aproximación a la frecuencia de resonancia la parte real tiene un máximo que refleja el aumento resonante del desplazamiento. Por encima de la frecuencia de resonancia aparece una zona negativa (para lo que el índice de refracción crece con la frecuencia). A estas zonas se les llama zonas de dispersión normal, donde las ondas no pueden propagarse en el medio. Es decir, la parte real negativa de la función dieléctrica implica que el material evitará la penetración de la onda, resultando en una fuerte reflectividad. Solo entorno a la frecuencia de resonancia existe una zona de dispersión anómala en la que la derivada de la parte normal de la constante dieléctrica respecto a la frecuencia es negativa.

1.3 TIPOS DE PLASMONES SUPERFICIALES

La plasmónica es una rama de la nanofotónica que se basa en el estudio de los procesos de interacción entre la radiación electromagnética y los electrones libres de conducción en interfaces metal-dieléctrico. Los comportamientos que se observan como consecuencia de dicha interacción pueden interpretarse con base a la existencia de plasmones presentes en un metal tipo Drude que poseen características relacionadas con el metal, su geometría, sus dimensiones, la longitud de onda de iluminación y el medio circundante. Las bases de la plasmónica se cimientan a principios del siglo XX con trabajos teóricos de A. Sommerfield [10] y observaciones experimentales de R.W. Wood [11], el avance en las técnicas de fabricación a escalas de 100 nm, los métodos de caracterización de alta sensibilidad, el incremento sustancial en el poder de cálculo de las computadoras actuales y su amplio potencial de aplicaciones han motivado una expansión generalizada en el interés por este tema. [12] Existen dos tipos de plasmones superficiales que son los propagantes y los localizados. Los tipo propagantes, denotados como SPP se producen en la frontera plana entre un metal y un dieléctrico, como consecuencia de la oscilación colectiva de los electrones libres del metal próximos a su superficie. [6, 13] Esta oscilación colectiva genera una onda electromagnética que se propaga a lo largo de la interfaz entre ambos medios, generando un campo electromagnético muy intenso, cuyo máximo de intensidad se localiza en la interfaz metaldieléctrico y decae exponencialmente a ambos lados de esta. Otro tipo de plasmones superficiales son los localizados (LSP, del inglés Localized Surface Plasmon). Este tipo de plasmones se generan en nanoestructuras metálicas (nanopartículas o estructuras metálicas ordenadas, entre otros). [7, 9, 14]

1.3.1 PLASMONES SUPERFICIALES LOCALIZADOS

Como su nombre lo indica, en este caso el LSP no se propaga sino que se localiza en la región de la nanoestructura. [13] La Fig. 1.3 muestra la generación de LSP en nanopartículas metálicas. En esta puede verse como los núcleos con carga positiva permanecen estáticos. La formación de cargas de polarización en la superficie de la nanopartícula y la atracción coulombiana entre los electrones y los cationes metálicos actuán como una fuerza restauradora para los electrones cuando están desequilibrados. Un campo resonante amplificado se ubica dentro de la nanopartícula, dando como resultado una fuerte dispersión de la luz y una mejora del campo cercano en la superficie del metal. Los LSP, tienen la característica de ser sensibles al tamaño y forma de la nanopartícula o superficie metálica nanoestructurada, lo cual hace posible adaptar su energía de resonancia. [9] En adelante, solo se estudiarán los plasmones tipo SPP, que son los de interés en el presente trabajo.





Figura 1.3 Esquema de interacción de la luz con el metal y resonancia del plasmón superficial localizado, presente en la nanopartícula metálica.

1.3.2 PLASMONES SUPERFICIALES PROPAGANTES

En un conductor infinito e isotrópico, el concepto de plasmón puede entenderse desde un punto de vista clásico como oscilaciones colectivas de los electrones en el metal. [9, 15] Para el caso de una interfaz metálica se pierde una de las dimensiones y los electrones oscilan creando una variación en la densidad de carga. De las ecuaciones de Maxwell, [16] se puede encontrar que el rango posible de frecuencias de oscilación, varía de $\omega = 0$ a $\omega = \omega_p/\sqrt{2}$, es decir, los plasmones de superficie se excitan a frecuencias por debajo de ω_p . En la Fig. 1.4 se muestran las principales características del plasmón superficial propagante: a) esquema de la distribución de carga y campo eléctrico asociado con el plasmón de superficie propagante; b) distribución del campo eléctrico perpendicular a la superficie (E₂). δ_m y δ_d son la longitud de penetración del campo eléctrico en el metal y dieléctrico, que decae exponencialmente con la distancia perpendicular a la superficie. Esto corresponde a un campo evanescente con una longitud de decaimiento similar a la longitud de onda de la luz. En metales, el plasmón de superficie existe como fluctuaciones de carga con dimensión δ_m , que para una longitud de onda en el infrarrojo cercano es del orden de 20 nm (este valor cambia a medida que la frecuencia aumenta o se corre al azul). [17, 18]





Figura 1.4 Plasmón superficial propagante (SPP). a) Esquema de la distribución de carga y campo eléctrico asociado con el modelo plasmónico de superficie propagante. b) Distribución del campo eléctrico perpendicular a la superficie (Ez). δ_m y δ_d son la longitud.

Considerando la constante dieléctrica ϵ_m para el metal y ϵ_d para el dieléctrico, se encuentra el momento a lo largo de la superficie del plasmón superficial propagante: [19]

$$\kappa = \left(\frac{\omega}{c}\right) \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \tag{1.16}$$

Esta solución es dada para una onda electromagnética interactuante con la superficie del metal. La Fig. 1.5, muestra las relaciones de dispersión para el plasmón superficial propagante (curva roja sólida), para la luz en el vacío (línea negra punteada), para la luz en el vidrio (línea punteada color magenta). La línea de color verde punteada representa el valor máximo que puede alcanzar la dispersión de los SPP. Puede verse del gráfico que los SPP no se acoplan directamente a un campo electromagnético incidiendo desde el vacío, porque el vector de onda de la luz que se propaga en el aire es muy pequeño comparado con el vector de onda del plasmón. Para resolver esto se hace necesario el método de acoplamiento con un prisma, que ha sido ampliamente usado para estudiar las propiedades de los SPP. [17] Con este método la luz se refleja internamente desde la base del vidrio. En este caso, el campo electromagnético dentro del vidrio tiene mayor impulso que en el vacío, con lo cual puede excitar un modo SPP (ver el punto en el gráfico que indica el acople entre la luz y los modos SPP). [9, 18, 20] Para simular la relación de dispersión de los SPP se utilizó la Ec. (1.16) vs ω correspondiente y la relación de dispersión para la luz en el vacío y el vidrio se usó la expresión $\omega = c\kappa$, c es la velocidad de la luz en el vacío y k es el vector de onda de la luz. Para valores de κ más grandes, la dispersión del SPP tiende a un valor máximo constante de $\omega_p/\sqrt{2}$ volviéndose independiente de κ .

Revista digital de Semilleros de Investigación REDSI ISSN: 2711-3892





Figura 1.5 Relación de dispersión para plasmones superficiales propagantes (línea roja), para la luz en el vacío (línea punteada negra) y para la luz en el vidrio (línea punteada magenta).

1.4 RESONANCIA DE PLASMONES SUPEFICIALES PROPAGANTES

Como se mencionó anteriormente, la resonancia de los plasmones superficiales es un fenómeno físico que ocurre cuando se excitan los electrones libres de un film metálico, habitualmente de Au o de Ag, mediante la incidencia de luz polarizada. [21, 22] Existen dos configuraciones para este propósito, una de Otto y la otra de Kretschmann.

1.4.1 CONFIGURACIÓN DE KRETSCHMANN

En la Fig. 1.7 se muestra la configuración de Kretschmann, en esta configuración, un prisma con alto índice de refracción n_p está interconectado con una guía de onda metal-dieléctrica que está formada por un film metálico con constante dieléctrica ϵ_m y espesor d y un dieéectrico seminfinito con un índice de refracción n_d . Una condición de resonancia es que el índice de refracción del dieléctrico a medir sea menor que el índice de refracción del prisma $n_d < n_p$.

Cuando una onda de luz que se propaga en el prisma incide en el film metálico, una parte de luz es reflejada de nuevo en el prisma, actuando el film metálico como un espejo y una parte se propaga en el metal en la forma de una onda electromagnética no homogénea. [23, 25] Cuando la onda incide a través del prisma, luego en condiciones de reflexión interna total, al ir cambiando el ángulo de incidencia θ_i se encuentra cierto ángulo en el cual la reflectividad decae. Este decaimiento es debido a que los fotones de la luz con polarización electromagnética TM pueden interactuar con los electrones libres del film metálico, induciendo una oscilación en forma de onda de los electrones libres reduciendo de este modo la intensidad de la luz reflejada. Este ángulo de baja reflectividad es conocido como ángulo de resonancia de plasmón superficial y depende de las características ópticas del sistema, como son los índices de refracción de los materiales que se encuentran a ambos lados del metal. [6, 23]







Para que este decaimiento de la reflectividad pueda llevarse a cabo, la onda no homogénea decae exponencialmente en dirección perpendicular a la interfaz prisma- metal y es llamada onda evanescente. Si el metal es suficientemente delgado (~ 50 nm para la luz visible y parte del infrarrojo cercano del espectro electromagnético), la onda evanescente penetra a través del film metálico y se acopla con un plasmón de superficie en el límite exterior del film metílico. [23]

1.5 ECUACIONES DE FRESNEL EN SISTEMAS MULTICAPAS

Para realizar cálculos de la intensidad reflejada en distintos ángulos de incidencia, es necesario utilizar las ecuaciones de Fresnel en sistemas multicapas. Estas ecuaciones permiten simular la resonancia de los plasmones superficiales propagantes.

En la Fig. 1.8 se muestra un esquema del problema electromagnético asociado a la reflexión y transmisión de una onda de un medio i a un medio j. La componente paralela del vector de onda κ_x se conserva al pasar de un medio a otro y se puede calcular como:

$$\kappa_{xi} = \kappa_{xi} = \kappa_0 n_i sen(\theta_i) \tag{1.17}$$

donde $\kappa_0 = 2\pi/\lambda$ es el módulo del vector de onda en el vacío y $n_i = \sqrt{\epsilon}$ el índice de refracción del medio i. La componente κ_z en cada medio puede obtenerse a partir del teorema de pitágoras.







$$\kappa_{zi} = \sqrt{\kappa_0^2 n_i^2 - \kappa_{x_i}^2}$$
(1.18)

Teniendo en cuenta la ley de Snell $n_i sen(\theta_i) = n_j sen(\theta_j)$ en combinación con las componentes calculadas del vector de onda en cada medio, se pueden derivar las ecuaciones de Fresnel para los dos tipos de polarización: polarización TM, en el plano de incidencia, y polarización TE, perpendicular al plano de incidencia.

POLARIZACIÓN TE:

$$r_{ij}^s = \frac{\kappa_{zi} - \kappa_{zj}}{\kappa_{zi} + \kappa_{zj}},\tag{1.19}$$

$$t_{ij}^s = \frac{2\kappa_{zi}}{\kappa_{zi} + \kappa_{zj}},\tag{1.20}$$

POLARIZACIÓN TM:

$$r_{ij}^{p} = \frac{n_{j}^{2} \kappa_{zi} - n_{i}^{2} \kappa_{zj}}{n_{i}^{2} \kappa_{zi} + n_{i}^{2} \kappa_{zj}},$$
(1.21)

$$t_{ij}^{p} = \frac{2n_{i}^{2}n_{j}^{2}\kappa_{zi}}{n_{i}^{2}\kappa_{zi} - n_{i}^{2}\kappa_{zj}},$$
(1.22)

A partir de estos coeficientes, suponiendo que no hay absorción, es posible calcular la intensidad de la onda transmitida (T) y reflejada (R) como:



$$R^x = r_{ii}^{x^2} \tag{1.23}$$

$$T^x = 1 - R^x \tag{1.24}$$

donde x corresponde a cualquiera de las polarizaciones TM o TE.

II. Resonancia de plasmones superficiales propagantes

La resonancia de plasmón de superficie es la oscilación resonante de los electrones de conducción en la interfaz entre el material de permitividad negativa y positiva estimulado por la luz incidente. La forma más eficiente de generar los plasmones de superficie propagantes es la configuración de Kretschmann. Un prisma de alto índice de refracción se recubre en su base con un film de metal y los plasmones de superficie propagantes se excitan en el film metálico mediante el mecanismo de reflexión total atenuada. El campo de los plasmones de superficie propagantes decae exponencialmente por debajo y por encima del límite y la coincidencia de la condición de resonancia, que es extremadamente sensible a los cambios en el índice de refracción del medio circundante, se acompanña de una caída de la potencia transportada por la onda de luz reflejada. En consecuencia, el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie se manifiesta por cambios en la intensidad, fase, ángulo resonante o longitud de onda resonante de la onda de luz reflejada. La resonancia de plasmones de superficie es el principio fundamental de muchas aplicaciones de biosensores. Se utiliza la configuraci'on de Kretschmann, porque en dicha configuración se utiliza un prisma de acoplamiento a través del cual se hace incidir un haz de luz con polarización TM que se puede acoplar con el plasmón de superficie presente en la interfaz metal-dieléctrico debido a la excitación de los electrones libres presentes en la superficie de dicho metal especialmente Au o Ag.

2.1 SUBSTRATOS USADOS PARA LA RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES PROPAGANTES

En la configuración de Kretschmann se utiliza un prisma de acoplamiento, para el presente trabajo se emplea un prisma hecho en vidrio Bk7. El vidrio BK7 es uno de los materiales básicos para la fabricación de detalles ópticos para los láseres de rango de espectro visible e infrarrojo cercano. El índice de refracción del vidrio BK7 es de 1.515 para una longitud de onda de 632.8 nm, que son los parámetros más utilizados en las simulaciones del presente trabajo. Sobre el vidrio BK7 se deposita el film metálico para las respectivas pruebas, el film por lo general se adhiere al vidrio mediante la técnica de Spputering en la cual se deposita de forma controlada en el orden de los nms. Los substratos usados en la configuración de Kretschmann son de tipo comercial, la empresa (Platypus Technologies) es la encargada de fabricar dichos substratos.

Se utiliza como substrato un portaobjetos de vidrio BK7 (área total de Fisher Scientific 400 mm^2). [27] Originalmente, los portaobjetos de vidrio tienen un grosor de 0,1 mm, sin embargo, son demasiado frágiles para trabajar con ellos por lo tanto es conveniente utilizar portaobjetos de 0,5 mm de grosor para el substrato. [27] Para eliminar los contaminantes de la superficie del substrato que impiden aumentar la calidad de la película pulverizada, se utiliza un proceso de limpieza. El proceso de limpieza consiste en lavar el substrato en solventes utilizando un baño de ultrasonidos.



[27] Las muestras se sonican durante 20 minutos a $60^{\circ}C$ antes de lavarse con acetona, seguido de etanol, para eliminar cualquier contaminante de la superficie. Los substratos se aclaran finalmente con agua desionizada, luego se secan con nitrógeno antes de templarlos a 110°C durante 30 minutos para evaporar los disolventes restantes. La capa del film metálico se deposita sobre el substrato utilizando la técnica de pulverización catódica de RF. El Argón se filtra a la cámara de vacío a una velocidad de 4 SCCM y se utiliza corriente directa (DC) de 200 W como fuente de alimentación. La presión de vacío durante la pulverización catódica con respecto a la velocidad de pulverización, se puede controlar el espesor de la capa y se puede lograr fácilmente espesores entre 1 y 100 nm. [27]

2.1.3 PLASMONES SUPERFICIALES PROPAGANTES Y SU DEPENDENCIA DE LA POLARIZACIÓN

Para estudiar la propagación de ondas electromagnéticas con polarización (TE) y (TM) al propagarse en una interfaz metal-dieléctrico las ecuaciones de onda deben ser satisfechas por los campos que se propagan en el sistema. Para esto se supone que la onda electromagnética se propaga en una sola dirección y además la onda se propaga en la interfaz de los dos medios, así que se puede definir que la función dieléctrica solo varía al cambiar de medio, es decir, que $\varepsilon = \varepsilon(z)$ ver Fig. 2.1. [28]



Figura 2.1 Sistema por el cual se propagan las ondas electromagnéticas con polarización TE.

En la Fig. 2.2 se muestran los mapas de reflectividad para las polarizaciones a) TM y b) TE. En los mapas de reflectividad se puede apreciar con facilidad la manera como los plasmones se propagan sobre la superficie y el ángulo de incidencia donde se produce la excitación. Cuando sobre la superficie de un film metálico se hace incidir un haz de luz con polarización TM se tiene una componente del campo eléctrico paralela a la superficie la cual permite la excitación del plasmón de superficie propagante, la línea delgada que se señala en la figura indica la presencia del plasmón de superficie.

En los mapas de reflectividad se grafican tres variables: en el eje vertical se representa la longitud de onda, en el eje horizontal se representa el ángulo de incidencia y la barra de colores representa la intensidad de la señal. Para estudiar el comportamiento de los plasmones de superficie propagantes en un film metálico (Au) usando la configuración de Kretschmann con polarización TM y TE se tuvieron en cuenta los siguientes parámetros: se tomó un film de Au de 50 nm, la



función dieléctrica para la Ag, se utilizó un prisma de vidrio BK7 y como medio 3 aire y se utilizaron los coeficientes de Fresnel para la reflexión y transmisión:

$$t_{12} = \frac{2\sqrt{\mu_2\epsilon_1}}{\sqrt{\mu_2\epsilon_1} + \sqrt{\mu_1\epsilon_2}} \tag{1.25}$$

$$r_{12} = \frac{\sqrt{\mu_2 \epsilon_1} - \sqrt{\mu_1 \epsilon_2}}{\sqrt{\mu_1 \epsilon_2} + \sqrt{\mu_2 \epsilon_1}} \tag{1.26}$$

$$r_{slab} = r_{01} + \frac{t_{10}t_{01}r_{12}e^{2i\kappa_{z1}d}}{1 - r_{12}r_{10}e^{2i\kappa_{z1}d}}$$
(1.27)

$$t_{slab} = \frac{t_{01}t_{12}e^{i\kappa_{z1}d}}{1+r_{01}r_{12}e^{2i\kappa_{z1}d}}$$
(1.28)

Para la curva de reflectividad con polarización TM la escala de colores corresponde a: el color amarillo a valores máximos de reflectividad (mínimos en absorción) y en color verde a valores mínimos de reflectividad (máximos en absorción). En la polarización transversal eléctrica TE, Fig. 2.2 b) se considera que el campo magnético es paralelo al plano de incidencia y el vector del campo eléctrico E es perpendicular al vector del campo magnético, por lo tanto cuando el film metálico se ilumina con polarización TE no existe una componente del campo eléctrico que se propague a lo largo de la superficie del film por lo tanto no se produce excitación de los plasmones de superficie en esa dirección. En el mapa de reflectividad se consideró un rango de ángulos de incidencia de 0-80°. La curva de colores corresponde a la descrita en la parte a).



Figura 2.2 a) Espectro de reflectividad para la polarización TM, para $\theta i = 0 - 80^{\circ}$. El mapa corresponde a una intensidad en función de la longitud de onda de 400 - 1000 nm y un ángulo de incidencia de $\theta_i = 42^\circ$. La escala de valores corresponde a lo siguiente: el color amarillo a alta reflectividad (baja absorción) y color verde a baja reflectividad (alta absorción). La línea delgada dentro del mapa de reflectividad indica la existencia del plasmón de superficie propagante. b) Mapa de reflectividad para la polarización TE, para ángulos pequeños y longitud de onda de 400 nm existe un mínimo de reflectividad y un máximo en absorción lo cual indica que no existe excitación de plasmones de superficie propagantes.



La Fig. 2.3 representa un perfil tomado de la Fig. 2.2 a una longitud de onda de 647 nm (ver curva roja). Puede verse de la simulación la presencia de un mínimo en intensidad que corresponde a la resonancia del plasmón superficial propagante.



Figura 2.3 Se muestran los datos experimentales y el modelo teórico de las curvas de reflectividad para un film de Au de 50 nm, excitado con iluminación $\lambda = 647$ nm, para un prisma BK7, función dieléctrica $\varepsilon = -9$, 45 + 1, 12i, θ_c es el ángulo crítico, con datos experimentales y modelo teórico.

Se utilizó un film de Au de 50 nm, $\varepsilon_m = -9$, 45 + 1, 12i, con prisma BK7 de constante dieléctrica $\epsilon_d = 1,523$ y $\epsilon_a = 1$. Además en la figura se ilustra la comparación de los datos experimentales con el modelo teórico tomado del trabajo de doctorado del profesor Luis Alfonso Guerra Hernández, en la cual él obtuvo una buena aproximación entre los mismos, en este caso los valores obtenidos son: para el ángulo de plasmón teórico 44,32° y el ángulo experimental 44,21°, así como el ángulo crítico un valor teórico de 42, 03° y el ángulo experimental 42,1°, también se relacionan las posiciones exactas que tienen tanto θ_c (ángulo crítico) como θ_{sp} (ángulo de plasmón de superficie) importantes en el momento de la excitación plasmónica. En los resultados obtenidos se puede apreciar que para ángulos de incidencia mayores que el ángulo crítico θ_c , la reflectividad es menor que en el caso de reflexión interna total debido a cierta absorción en el metal y se mantiene en descenso hasta que se aproxima al ángulo de acoplamiento con los plasmones superficiales propagantes, donde la reflectividad toma el valor mínimo. Como se mencionó en secciones anteriores, los plasmones superficiales propagantes generan un campo óptico en la interfaz metaldieléctrico el cual tiene su máxima intensidad en dicha interfaz y decae exponencialmente hacia el interior del dieléctrico. Esto también sucede en el caso de la reflexión interna total. Debido al proceso de resonancia que existe entre el campo electromagnético incidente y los plasmones superficiales propagantes, se produce un incremento de la intensidad del campo evanescente sobre la superficie del film metálico.

En la Fig. 2.4 se muestra un cálculo de reflectividad: a) Para el Au y b) Para la Ag en función del ángulo de incidencia en la configuración de Kretschmann utilizando un film de 50 nm tanto para el Au como para la Ag. Este cálculo se realizó en un prisma BK7, usando una longitud de onda $\lambda = 632$ nm y una constante dieléctrica $\epsilon_a = 1,0$, n=1.523 para el medio dieléctrico adyacente al film metálico. Como se puede ver la reflectividad se mantiene muy cerca de la unidad excepto para el ángulo donde el haz de luz incidente se acopla con el plasmón de superficie propagante, entonces



la reflectividad baja bruscamente creando un valle muy estrecho y llegando a ser cero en donde el ángulo de excitación del plasmón de superficie para el Au es de $\sim 44^{\circ}$ mientras que para la Ag es de $\sim 42^{\circ}$. También se puede observar que el plasmón obtenido para la Ag es más angosto en la resonancia que el plasmón del Au, debido a que el Au es más estable químicamente que la Ag.



Figura 2.4 Curva de reflectividad: a) para el Au y b) para la Ag en función del ángulo de incidencia con polarización TM e iluminación $\lambda = 633$ nm sobre un film de Au y Ag de 50 nm desde un prisma BK7.

2.1.5 PLASMONES SUPEFICIALES PROPAGANTES Y SU DEPENDENCIA DEL ESPESOR DEL FILM METÁLICO

En la Fig. 2.5 se muestra un cálculo de reflectividad vs. el ángulo de incidencia, para varios espesores del film metálico. En a) se muestran los resultados para un film de Au y en b) para un film de Ag. Para la simulación se utilizaron los parámetros empleados en secciones anteriores. Se puede observar que existe una estabilidad en el ángulo en el cual se genera la resonancia de los plasmones, pero se aprecia la existencia de una configuración más eficiente que las demás para generar los plasmones superficiales, es decir un espesor donde la reflectividad presenta un mínimo más pronunciado que las otras, en el caso del Au el espesor óptimo es de 50 nm y para la Ag es de 46 nm. Cuando se aumenta el espesor del film metálico se presentan las siguientes situaciones: la resonancia del plasmón en el film de Au se vuelve más ancha mientras que para el plasmón del film de Ag se mantiene el mismo ancho, de la misma manera se tiene que para el film de Au la resonancia del plasmón en el film de Ag es mínimo.

Revista digital de Semilleros de Investigación REDSI ISSN: 2711-3892





Figura 2.5 Curva de reflectividad para distintos espesores del film metálico de: a) para el Au y b)para la Ag, con aire como medio dieléctrico (n=1, medio 3). Se observa que la resonancia es máxima para espesores en torno a 50 nm para el Au y 46 nm para la Ag.

2.1.5 PLASMONES SUPEFICIALES PROPAGANTES DEPENDIENTES DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DEL DIELÉCTRICO

En la Fig. 2.6 se muestra un cálculo de la reflectividad vs. el ángulo de incidencia variando el índice de refracción del medio dieléctrico: a) Curva de reflectividad para un plasmón de superficie propagante para el cual el medio dieléctrico es aire (n=1). (b) Se muestra la curva de reflectividad para un plasmón de superficie propagante en el cual el medio dieléctrico es agua (n=1.33). Como se puede observar en la figura a) el ángulo de resonancia del plasmón de superficie para el film de Au cuyo medio dieléctrico es el aire es de 43,8°, mientras que el ángulo de resonancia para el plasmón de superficie propagante del film de Au cuyo medio dieléctrico es el agua es de 71,82°, produciendo un cambio creciente de 28, 21° en el ángulo de máxima resonancia. Lo que se puede deducir entre las curvas de reflectividad de estos plasmones es que la resonancia de plasmones de superficie es susceptible a los cambios de los índices de refracción de los medios dieléctricos, para lo cual este principio se puede utilizar para el funcionamiento de un sensor de moléculas.



Figura 2.6 Curvas de reflectividad a) para un film de Au en función del ángulo de incidencia cuyo medio dieléctrico es el aire (n=1), b) para un film de Au en función del ángulo de incidencia cuyo medio dieléctrico es agua (n=1,33).



Así mismo en la Fig 2.7 a) al variar los índices de refracción del medio 3 (aire) en 0,5 % hubo un corrimiento angular en cada una de las curvas de reflectividad de 0,3°. En b) al variar el índice de refracción en el medio dieléctrico (agua, n= 1,33) en 0,5 %, el corrimiento angular en cada una de las curvas de reflectividad fue 0,96°, verificando con estas simulaciones que tanto para el aire como para el agua se observa una buena sensibilidad de la técnica usando la configuración de Kretschman, el cual si se tiene en cuenta como medio 3 el (aire) esta técnica puede servir como principio de funcionamiento para sensores de gases. Estos sensores de gases o biosensores olfativos son dispositivos de un solo sensor capaces de detectar gases que constan de un receptor acoplado a un transductor y un sistema de procesamiento de datos. En 1982, Nylanderet al, investigó la posibilidad de emplear SPR como técnica de transducción para detección de gases. La propagación de Kretschmann son muy eficientes para tales aplicaciones en la detección de gases volátiles ya sea de forma líquida o gaseosa. Si se utiliza el medio 3 (agua) este principio de funcionamiento puede servir de base para un sensor biomolecular. [29]



Figura 2.7 a) Se muestra un cálculo de la reflectividad en función del ángulo de incidencia de un film de Au con medio dieléctrico aire (n=1), donde se varía el índice de refracción en 0,5 %. b) se muestra el cálculo de reflectividad en función del ángulo de incidencia tomando como medio dieléctrico agua (n=1,33), donde se varía el índice de refracción en un 0,5 %, observándose un corrimiento creciente del ángulo de resonancia.

III. Conclusiones

En la representación gráfica de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica se parametrizó la expresión del modelo de Drude, donde se observa que la absorción resonante se refleja en la parte imaginaria de la función dieléctrica. Cuando hay una aproximación a la frecuencia de resonancia la parte real tiene un máximo que refleja el aumento resonante del desplazamiento. La parte real negativa de la función dieléctrica implica que el material evitará la penetración de la onda resultando en una fuerte reflectividad. Al realizar la simulación de las relaciones de dispersión para el plasmón superficial propagante, para la luz en el vacío y para la luz en el vidrio del gráfico obtenido se pudo comprobar que los plasmones superficiales propagantes no se acoplan directamente a un campo electromagnético incidiendo desde el vacío, de ahí la necesidad de utilizar un prisma de acoplamiento con alto índice de refracción utilizando la configuración de



Kretschmann.

En la investigación se verificó que la resonancia de plasmones superficiales depende de los tipos de polarización, esto se logró visualizar de manera asertiva en los mapas de reflectividad en la cual cuando se incide con polarización TM se tiene una componente paralela a la superficie la cual permite la excitación del plasmón superficial mientras que (para la polarización transversal eléctrica el campo magnético es paralelo al plano de incidencia) y el vector del campo eléctrico es perpendicular al vector del campo magnético lo que implica que no se produce excitación de los plasmones de superficie. En cuanto a la dependencia del film metálico se pudo apreciar la existencia de una configuración en donde la reflectividad presenta un mínimo más pronunciado que para los otros espesores en el cual para el Au el espesor óptimo es de 50 nm y para la Ag es de 46 nm. Al aumentar el espesor del film metálico el plasmón de film de Au se vuelve más ancho, mientras que para el film de Ag se mantiene el mismo ancho. También se tiene que para el film de Au la resonancia del plasmón de superficie sufre un desplazamiento para ángulos mayores mientras que el desplazamiento para el film de Ag es mínimo. En cuanto a la dependencia del índice de refracción del medio 3 se utilizó aire y agua se pudo observar un cambio creciente en el ángulo de máxima resonancia en lo que se puede deducir que la resonancia de plasmones de superficie es susceptible a los cambios de índice de refracción del medio 3 (agua y aire) para lo cual este principio se puede utilizar en el funcionamiento de un sensor.

Referencias

[1] Schasfoort, R. B., Lokate, A. M., Beusink, J. B., Pruijn, G. J., Engbers, G. H. Measurement of the analysis cycle: Scanning spr microarray imaging of autoimmune diseases. En: Handbook of Surface Plasmon Resonance, p_ags. 221{245. Royal Society of Chemistry, 2008.

[2] Knoll, Wolfgang. Interfaces and thin _lms as seen by bound electromagnetic waves. Annual review of physical chemistry, 1998.

[3] Sepúlveda, Borja and Regatos, David and Armelles Reig, Gaspar and Lechuga, Laura M and Fariña, David. Método para el análisis del índice de refracción de un medio dieléctrico adyacente a un medio plasmónico, y dispositivo correspondiente. Oficina española de patentes y marcas, 2011.

[4] Cesar Aurelio Herreño Fierro. Magnetoplasmónica de estructuras multicapa Au|Co|Au. Universidad de los Andes, 2015.

[5] Le Ru, E., Etchegoin, P. Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: and related plasmonic efects. Elsevier, 2009.

[6] Maier, S. A. Plasmonics: fundamentals and applications. Springer Science & Business Media, 2007.

[7] Rojas Bejarano, Carlos Javier and others. Resonancia de plasmones superficiales localizados en nanopartículas de oro y plata. Universidad Distrital Francisco José de Caldas, 2020.



[8] Fox, Mark. Optical properties of solids. American Association of Physics Teachers, 2002.

[9] Guerra Hernández, L. A. Antenas ópticas en la nano y micro escala. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Cuyo, 2019.

[10] Bonanca, M. V., Nazé, P., Deffner, S. Negative entropy production rates in drudesommerfeld metals. Physical Review E, 103 (1), 012109, 2021.

[11] Wood, R. W. Xlii. on a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 4 (21), 396-402, 1902.

[12] Daniel Schinca, Lucia Scafardi. Plasmónica. Centro de investigaciones ópticas, 2011.

[13] Cubillos Morales, Fabián Camilo. Resonancia de plasmón superficial en películas delgadas de ZnO. Universidad Tecnológica de Pereira, 2017.

[14] Guerra Hernández, L. A., Daza Millone, M. A., Cortés, E., Castez, M. F., Auguie_e, B., Vela, M. E., et al. Synergetic light-harvesting and near-_eld enhancement in multiscale patterned gold substrates. ACS Photonics, 2 (9), 1355-1365, 2015.

[15] Pines, D. Collective energy losses in solids. Reviews of modern physics, 28 (3), 184, 1956.[16] Jackson, J. D. Classical Electrodynamics. ed. Wiley, New York, 1999.

[17] Barker Jr, A. Optical measurements of surface plasmons in gold. Physical Review B, 8 (12), 5418, 1973.

[18] Raether, H. Surface plasmons on smooth surfaces. En: Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings, págs. 4-39. Springer, 1988.

[19] Sambles, J., Bradbery, G., Yang, F. Optical excitation of surface plasmons: an introduction. Contemporary physics, 32 (3), 173-183, 1991.

[20] Yannopapas, V., Stefanou, N. Optical excitation of coupled waveguide-particle plasmon modes: A theoretical analysis. Physical Review B, 69 (1), 012408, 2004.

[21] Goñi Olóriz, Carlos. Camino de la resonancia de plasmón superficial en fibra óptica pulida lateralmente. Universidad Pública de Navarra, 2010.

[22] Interaxn S.L. Informe de vigilancia tecnológica sobre aplicación de biosensores al diagnóstico simultáneo de enfermedades infecciosas. Tesis Doctoral, Fundación para el conocimiento madrid, 2004.

[23] Sanchez, Y. M. E. Automatización de un sistema de resonancia de plasmones de superficie para medición de índice de refracción. Tesis Doctoral, Centro de investigación óptica A. C., 2013.



[24] Sharma, A. K., Jha, R., Gupta, B. Fiber-optic sensors based on surface plasmon resonance: a comprehensive review. IEEE Sensors Journal, 7 (8), 1118-1129, 2007.

[25] Homola, J., Piliarik, M. Surface plasmon resonance (SPR) sensors. En: Surface plasmon resonance based sensors, págs. 45{67. Springer, 2006.

[26] Stenzel, O., et al. The physics of thin film optical spectra. Springer, 2015.

[27] Hma Salah, Nasih. Surface Plasmon Resonance Sensing and Characterisation of Nano-Colloids for Nanotoxicology Applications. Plymouth University, 2015.

[28] Cárdenas, M., Castiblanco, R. E., Vargas, J. H., Morales, J. Estudio de las funciones reflectancia y transmitancia de los plasmones de superficies en la configuración de kretschmann. Momento, (40), 30-55, 2010.

[29] El Kazzy, Marielle and Weerakkody, Jonathan S. and Hurot, Charlotte and Mathey, Raphael and Buhot, Arnaud and Scaramozzino, Natale and Hou, Yanxia. An Overview of Artificial Olfaction Systems with a Focus on Surface Plasmon Resonance for the Analysis of Volatile Organic Compounds. Biosensors, 2021.

[30] Estrada-Rodríguez, C. A., Parra-Vargas, C. A., & Pimentel-Junior, J. L. (2017). Propiedades estructurales, eléctricas y magnéticas en el sistema Na0.25 Ba0.75CoO3. BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, 15 (1).

[31] Cubillos-Lobo, J. A., Albarracín-Galindo, A., Ortíz-Otálora, C., & Muñoz-Prieto, E. (2016). Síntesis de nanopartículas de óxido de titanio en fase rutilo para el desarrollo de un material compuesto de espuma de poliuretano. BISTUA Revista de la Facultad de Ciencias Básicas, 14 (2), 169-181