



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES.

SELECCIÓN DE MODOS DE RESONANCIA DE PLASMÓN DE  
SUPERFICIE SOBRE SUPERFICIES NANO-ESTRUCTURADAS.

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES.**

PRESENTA:

**MARTÍN REYES GALLEGOS.**

TUTOR PRINCIPAL:

DR. MATHIEU CHRISTIAN ANNE HAUTEFEUILLE.  
FACULTAD DE CIENCIAS.

MIEMBROS DEL COMITÉ TUTOR:

DR. ALEJANDRO REYES CORONADO.  
FACULTAD DE CIENCIAS.

DR. RAÚL PATRICIO ESQUIVEL SRIVENT.  
INSTITUTO DE FÍSICA.

CIUDAD UNIVERSITARIA, Cd. MX.

17 DE OCTUBRE DEL 2019



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*Dedicado a  
mi familia*

## Agradecimientos

Al CONACyT que me apoyó económicamente a lo largo de mi estudio de maestría.

A mi tutor principal, Mathieu Hautefeuille, por su asesoramiento en este proyecto, por ser un gran amigo y guía.

Fís. Aarón Cruz Ramírez, técnico experto operador del equipo Photonic Professional GT (PPGT), de marca Nanoscribe, por su asesoramiento en el diseño y en la fabricación de las estructuras plasmónicas utilizadas para el estudio de esta tesis.

A los miembros del jurado por tomarse el tiempo de leer el presente trabajo y por los comentarios hechos al respecto: Dra. Herlinda Montiel Sánchez, Dr. Giuseppe Pirruccio, Dr. Naser Qureshi y Dr. Víctor Velázquez Aguilar.

A mis padres, Juana y Martín, por quererme y cuidar de mi. Por ser una motivación en mi vida, por formarme y guiarme en el camino.

A mis hermanos, Andrea y David, por ser un gran apoyo y ayuda incondicional.

A Naila, por comprenderme y siempre estar a mi lado.

A Roberto Salcedo, por ser una fuente de inspiración y nobleza.

A Javier Vázquez y Francisco Monter, por recordarme que siempre puedo dar mas de mi.



## Resumen

En esta tesis se estudia el fenómeno de absorción de ondas electromagnéticas, de longitudes de onda específicas, por excitación de modos de resonancia de plasmón de superficie sobre películas delgadas metálicas que tienen un patrón periódico (estructuras plasmónicas).

Se realizó el diseño y la fabricación de estructuras plasmónicas de  $200\mu m$  de lado, cuadradas con un periodo de  $0.7$  y  $0.9\mu m$ , con ayuda del equipo Photonic Professional GT (PPGT) de marca Nanoscribe, que utiliza la técnica de absorción de dos fotones para polimerizar selectivamente un polímero fotosensible (IP-Dip), enfocando un láser infrarrojo en el volumen de interés. Se caracterizaron los parámetros de fabricación, potencia de láser y velocidad de escaneo adecuados para la aplicación deseada.

Las estructuras fabricadas se recubrieron con  $30nm$  de oro vía sputtering, y se tomaron imágenes con un microscopio electrónico de barrido, SEM por sus siglas en inglés, con las que se caracterizó el tamaño de vóxel y periodicidad de las estructuras plasmónicas.

Se realizó un modelo matemático de la condición de resonancia de modos de plasmón superficial en función de la periodicidad del patrón de la estructura, de la frecuencia de luz incidente, de la función dieléctrica del oro, el índice de refracción del polímero fotosensible, y los ángulos de incidencia  $\theta$  y  $\phi$ . Se graficó la condición de resonancia de las frecuencias correspondientes a los modos excitados en función del ángulo  $\theta$ , para los casos particulares,  $\phi = 0$  y  $\phi = \pi/4$  rad.

Se realizó el montaje para la medición de los modos excitados de SPP, consistente en el acoplamiento de la fibra óptica de un espectrofotómetro al ocular de un microscopio óptico. Se iluminaron las estructuras plasmónicas con una fuente de luz blanca de halógeno, y se midió el ángulo de incidencia  $\theta$  al tiempo que se tomaba el espectro de la luz reflejada, y fotografías de las estructuras con ayuda de la cámara digital acoplada al microscopio.

Se comparó el ángulo  $\theta$  experimental y teórico que, corresponden a la longitud de onda medida como respuesta de cada medición realizada, y se comparó además, el ancho de los dips teórico y experimental resultado de la inhomogeneidad del periodo de las estructuras, provocados por las limitaciones de la técnica de fabricación empleada.

# Índice general

<b>I</b>	<b>Introducción, aspectos generales y trasfondo teórico</b>	<b>7</b>
<b>1.</b>	<b>Introducción</b>	<b>9</b>
1.1.	Motivación de estudio de tesis. . . . .	11
1.2.	Problemática. . . . .	14
1.3.	Hipótesis. . . . .	14
1.4.	Objetivo general. . . . .	14
1.5.	Objetivos específicos. . . . .	14
<b>2.</b>	<b>¿Qué es un plasmón?</b>	<b>15</b>
2.1.	Cuasi-partículas y excitaciones colectivas. . . . .	15
	Resumen. . . . .	17
<b>3.</b>	<b>Modelo de Drude-Lorentz.</b>	<b>19</b>
3.1.	Materiales dieléctricos. . . . .	19
3.2.	Materiales conductores. . . . .	23
	Resumen. . . . .	23
<b>4.</b>	<b>Derivación de relación de dispersión de SPP.</b>	<b>25</b>
	Resumen. . . . .	28
<b>5.</b>	<b>Excitación de SPP vía configuración de Kretschmann.</b>	<b>31</b>
5.1.	Montaje de medición de excitación de SPP en configuración de Kretschmann. . . . .	33
	Resumen. . . . .	36
<b>6.</b>	<b>Cristales plasmónicos. Rejillas de difracción y la anomalía de Wood.</b>	<b>37</b>
6.1.	Anomalía de Wood. . . . .	37
6.2.	Materiales cristalinos y materiales amorfos. . . . .	38
6.3.	Red de Bravais. . . . .	39
6.4.	Celda unidad. . . . .	39
6.5.	Onda de Bloch. . . . .	39
6.6.	Red recíproca. . . . .	40
6.7.	Rejillas de difracción. . . . .	41
6.8.	Brechas de plasmón superficial. . . . .	44
	Resumen. . . . .	45
<b>II</b>	<b>Técnica de fabricación y métodos experimentales.</b>	<b>47</b>
<b>7.</b>	<b>Fabricación de estructuras plasmónicas.</b>	<b>49</b>
7.1.	Equipo de litografía láser y técnica de fabricación por polimerización de dos fotones. . . . .	49
7.2.	Diseño de estructura plasmónica. . . . .	53
7.3.	Preparación de muestra. . . . .	54
7.4.	Montaje experimental para medición de modos de SPP. . . . .	57

Resumen. . . . .	58
<b>III Resultados y discusión.</b>	<b>59</b>
<b>8. Defectos en el proceso de fabricación.</b>	<b>61</b>
8.1. Efecto de la dosis aplicada en la fabricación de estructuras. . . . .	61
8.2. Efecto de la inclinación del sustrato en la fabricación de estructuras. . . . .	62
<b>9. Selección de parámetros de fabricación.</b>	<b>63</b>
<b>10.Preparación de muestra.</b>	<b>69</b>
<b>11.Caracterización de estructura.</b>	<b>71</b>
<b>12.Medición de modos de excitación de plasmón de superficie.</b>	<b>75</b>
Resumen. . . . .	87
<b>13.Discusión de resultados.</b>	<b>89</b>
<b>14.Conclusiones.</b>	<b>93</b>
<b>IV Trabajo a futuro.</b>	<b>95</b>
<b>15.Refinamiento de proceso de fabricación.</b>	<b>97</b>
<b>16.Simulación en Comsol de intensidad de luz absorbida por modos de SPP.</b>	<b>99</b>
<b>17.Actualización de montaje experimental para medición de modos de excitación de SPP.</b>	<b>101</b>

## Parte I

# Introducción, aspectos generales y trasfondo teórico



# Capítulo 1

## Introducción

De una forma muy simplificada, los plasmones son oscilaciones colectivas de electrones, los cuales ocurren en la interfase entre un conductor y un dieléctrico.

El área de la plasmónica tiene como objetivo explorar las propiedades ópticas que presentan los materiales metálicos, los cuales permiten el confinamiento y manipulación de campos electromagnéticos en escalas nanométricas.

El ejemplo más antiguo y famoso que se conoce de un fenómeno plasmónico, es la copa de Licurgo que data del siglo IV después de Cristo. Su talla en relieve representa la mitológica leyenda del rey Licurgo y el triunfo de Dionisio sobre éste. Ver fig. 1.1.



Figura 1.1: Copa de Licurgo. [1]

El cambio de color depende de que si la copa es iluminada en reflexión, se apreciará de color verde mientras que si se ilumina en transmisión, se apreciará de color rojo.

La microscopía electrónica de transmisión reveló la presencia de nanopartículas de entre 50 y 100 nm. El análisis de rayos X determinó la composición de las mismas; oro y plata en proporción 7:3. [1]

La interacción de la luz con las partículas, genera una oscilación colectiva de su nube electrónica, que absorbe longitudes de onda específicas dependiendo de la composición, concentración, forma y tamaño de las nanopartículas. Esto lo podemos observar en la fig. 1.2 donde se exhibe la dependencia de color absorbido por partículas de plata en función de su factor de forma. [2]

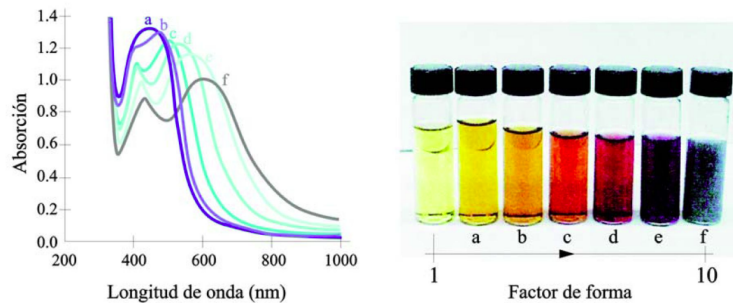


Figura 1.2: El color depende de la forma. Los recipientes contienen una solución acuosa de nanocilindros de plata, excepto el tubo de la izquierda que contiene nanopartículas esféricas de 4 nm de diámetro. El factor de forma (longitud/diámetro) aumenta hacia la derecha, hasta un valor 10. [2]

Esto explica el verde de la copa, debido a las nanopartículas de plata y el rojo a las de oro.

Una aplicación que tiene la plasmónica es sobre la técnica de espectroscopía Raman; ya que cuando las moléculas de la muestra a analizar se encuentran en la cercanía de nanopartículas metálicas o nanoestructuradas, se obtiene una amplificación de la señal hasta 10 órdenes de magnitud [4]. Ver fig. 1.3 Este mejoramiento de la técnica de Raman se conoce como Surface Enhanced Raman Scattering

La razón de este aumento de señal, es debido al aumento de fotones que son absorbidos por unidad de área mediante la excitación de plasmón de superficie, aumentando de esta forma, el número de interacciones Raman.

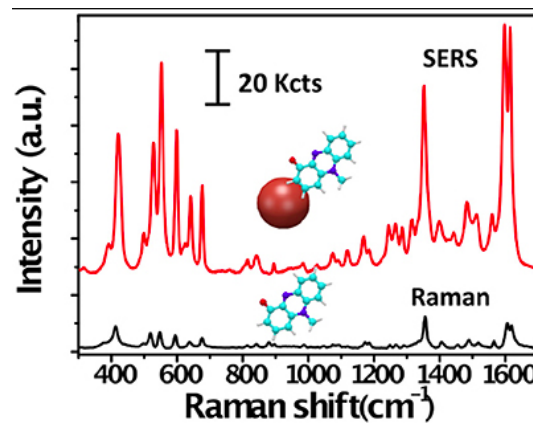


Figura 1.3: En negro señal Raman. En rojo señal Raman mejorada (SERS). [4]

## 1.1. Motivación de estudio de tesis.

El campo de estudio de plasmónica está lleno de aplicaciones interesantes y campos nuevos de investigación. Particularmente el trabajo que supone esta tesis de maestría, es el de estudiar la absorción selectiva de luz en el rango visible sobre superficie de materiales metálicos estructurados, a medida tal como se propone en el artículo que lleva por título “Polarization-independent actively tunable colour generation on imprinted plasmonic surfaces” [5].

En esta publicación del 2015 de la revista *Nature*, se presenta la fabricación de un display que selecciona el color reflejado en una superficie metálica mediante la excitación de modos de plasmón-polaritón de superficie (SPP).

El desarrollo de este tema de investigación me permitirá aprender no solo acerca del tema de resonancia de plasmón de superficie, sino además sobre el tema de técnicas de micro-fabricación para poder definir, si es posible desarrollar y fabricar con las técnicas actuales con las que contamos en el laboratorio nacional de soluciones biomiméticas para diagnóstico y terapia (LaNSBioDyT) estructuras plasmónicas a la medida.

El dispositivo descrito en el artículo, consiste en una superficie periódica, la cual está recubierta con una película de Aluminio de  $30nm$  de espesor, a la que se acopla un cristal líquido altamente birrefringente.

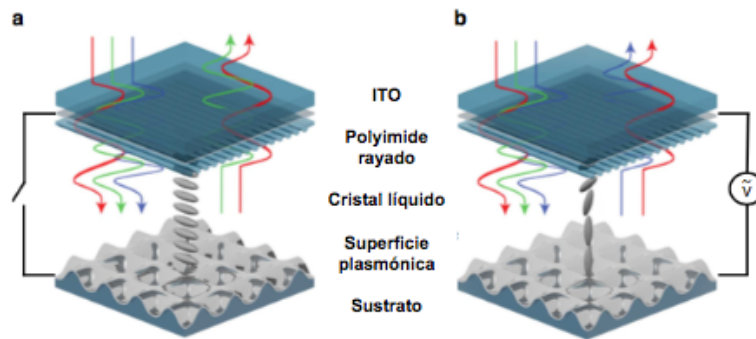


Figura 1.4: Esquema de la celda plasmónica de cristal líquido con luz blanca incidente. (a) Absorción de una longitud de onda específica correspondiente a un modo de resonancia de SPP. (b) Al aplicar un voltaje el cristal líquido se orienta cambiando su función dieléctrica y cambiando el modo resonante de SPP. [5]

La luz se transmite a través de la placa de ITO y las capas de cristal líquido para interactuar con la superficie plasmónica reflectante. La superficie absorbe selectivamente la luz al tiempo que refleja el resto de la salida del dispositivo. La longitud de onda de esta absorción depende de la orientación del cristal líquido cerca de la interfaz, que a su vez depende del campo eléctrico aplicado a través de la celda. Ver fig. 1.4



El cristal líquido comercial que utilizaron los autores de este trabajo (LCM1107, LC Matter Corp.) puede cambiar su índice de refracción en el rango de  $n_e = 1.97$   $n_o = 1.55$  dando como resultado, una birrefringencia de alrededor de 0.42s.

Los electrodos se conectan a la superficie plasmónica que está recubierta con aluminio, y con el sustrato de ITO, que es un conductor transparente. De esta forma se proporciona el campo que reorienta el cristal líquido. Ver fig. 1.5

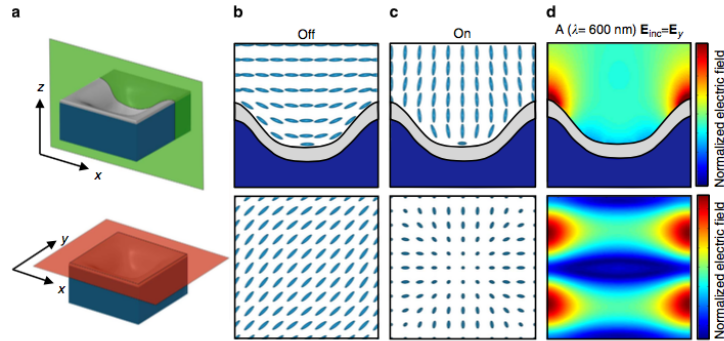


Figura 1.5: (a) Vista esquemática, superior y transversal de la celda unitaria de nanoestructura. Los planos verde y naranja representan las secciones transversales  $x - z$  y  $x - y$ , respectivamente. (b, c) Orientación de cristal líquido calculada por FEM en una nanoestructura del período de 300 nm. (b) Sin campo eléctrico aplicado (OFF) y (c) con un campo de 10 V mm<sup>-1</sup> (ON). (d) Sección transversal espacial de la intensidad de campo eléctrico ( $|E|^2$ ) calculada por FDTD de la resonancia plasmónica de primer orden a  $\lambda = 600$  nm, que muestra la penetración de los campos en la región del cristal líquido. [5]

La estructura se fabricó usando el equipo Photonic Professional GT (PPGT) de marca Nanoscribe GmbH; el cual es un equipo capaz de enfocar un láser infrarrojo de longitud de onda  $\lambda = 780 \pm 10$  nm selectivamente sobre una resina fotosensible, polimerizando los volúmenes expuestos a la luz. Ver fig. 1.6

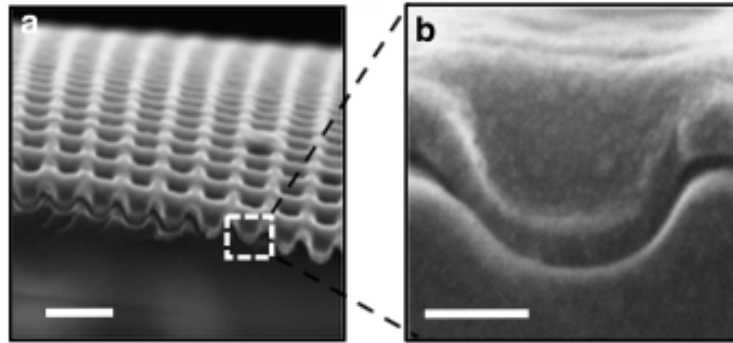


Figura 1.6: (a) Imagen de SEM de estructura fabricada con período de 300 nm. Barra de escala 500 nm. (b) Acercamiento de la estructura. Barra de escala 100 nm. [5]

A continuación la superficie plasmónica se recubrió con aluminio (30 nm de espesor), usando un sistema de evaporación por haz de electrones Temescal (FC-1800).

Para que el LC tenga una orientación a voltaje cero (apagado), es necesario depositar polyimide sobre una cara del sustrato de ITO, a continuación el polyimide se raya uniformemente para después acoplar el LC con la superficie metálica, las moléculas del cristal líquido se orientarán siguiendo el rayado del polyimide, se ubican espaciadores de 10  $\mu$ m entre la estructura plasmónica y la placa de polyimide. Finalmente se coloca encima el sustrato de ITO y se realizan las conexiones de los electrodos.

Los autores de este artículo realizaron la tabla de la paleta de color que se tiene para distintos valores de voltaje aplicado, en función de la periodicidad de la superficie plasmónica. Ver fig. 1.7

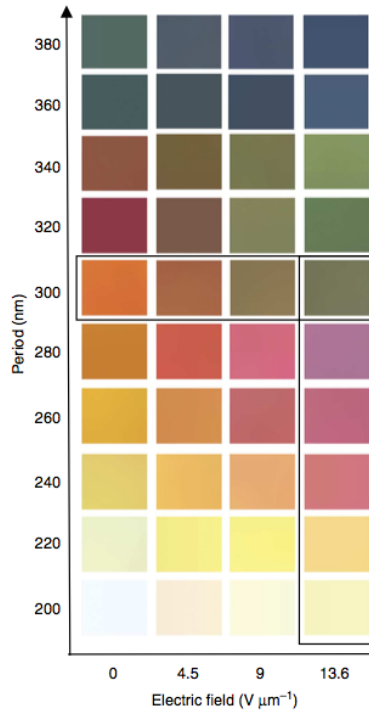


Figura 1.7: La paleta de color que se puede obtener para estructuras de período entre 200 y 380 nm en función del voltaje aplicado. [5]

La ventaja que supone esta propuesta de píxeles plasmónicos frente a las pantallas actuales, es que en éstas, cada píxel está compuesto por 3 sub-píxeles de colores primarios; rojo, verde y azul (RGB); mientras que los píxeles plasmónicos son dinámicos, es decir, que podemos seleccionar el color deseado en función del voltaje que se aplique y no es necesario dividir el píxel en colores primarios, lo que abre la posibilidad de desarrollo de pantallas con una densidad de píxeles mayor a las que contamos actualmente.

## 1.2. Problemática.

¿Existe relación entre los modos de resonancia de plasmón de superficie en rejillas de difracción metálicas, fabricadas con la técnica de polimerización por absorción de dos fotones y la periodicidad la rejilla, así como del ángulo de luz incidente?

## 1.3. Hipótesis.

Existe relación entre los modos de resonancia de plasmón de superficie en rejillas de difracción metálicas, fabricadas con la técnica de polimerización por absorción de dos fotones y la periodicidad la rejilla, así como del ángulo de luz incidente.

## 1.4. Objetivo general.

Determinar relación entre los modos de resonancia de plasmón de superficie en rejillas de difracción metálicas, fabricadas con la técnica de polimerización por absorción de dos fotones y la periodicidad la rejilla, así como del ángulo de luz incidente.

## 1.5. Objetivos específicos.

Determinar mediante un modelo matemático, la relación entre la selección de modos de resonancia de plasmón de superficie en rejillas de difracción metálicas y la periodicidad de dicho patrón así como del ángulo de luz incidente.

Caracterizar los parámetros de tiempo de pulverizado y corriente de plasma del equipo de sputtering SC7620 de la marca Quorum Technologies que nos permita obtener una película delgada metálica del espesor adecuado para la aplicación deseada.

Caracterizar parámetros de potencia y velocidad de escaneo del equipo de litografía láser Photonic Professional GT (PPGT) de marca Nanoscribe, que nos permita fabricar con suficiente precisión, estructuras a escala nanométrica con periodicidad adecuada para la aplicación deseada.

Diseñar y realizar montaje experimental, capaz de exhibir el fenómeno de excitación de modos de resonancia de plasmón de superficie, sobre las superficies metálicas nanoestructuradas, así como de mostrar experimentalmente la relación que tiene el periodo y el ángulo de incidencia, con las frecuencias absorbidas por los modos de resonancia de plasmón de superficie.

## Capítulo 2

# ¿Qué es un plasmón?

Un plasmón, según el enfoque particular de las ramas de la física de estado sólido y de física de materiales es:

### **Física del estado sólido:**

Es una cuasipartícula, resultado de la cuantización de las oscilaciones del plasma (densidad del gas de Fermi o gas de electrones libres).[6]

### **Física de materiales:**

Es la oscilación colectiva de electrones de conducción, acoplados de forma resonante en la superficie de un metal y excitados por el campo eléctrico de la luz. [7]

Es necesario entonces, para definir lo que es un plasmón, hablar de lo que es una cuasipartícula.

## 2.1. Cuasi-partículas y excitaciones colectivas.

Las cuasipartículas y las excitaciones colectivas son un fenómeno emergente en el que un sistema complejo, como en un sólido, se comporta como si contuviera diferentes interacciones débiles entre partículas en el espacio libre.

Un ejemplo de cuasipartícula es un electrón que viaja a través de un semiconductor, su movimiento se altera en una forma compleja por sus interacciones con los demás electrones y núcleos, sin embargo, aproximadamente se comporta como un electrón con una masa diferente, viajando como una partícula libre. Este electrón de masa diferente se llama cuasipartícula electrónica [8]. La solución de función de onda de una partícula libre es una onda plana, lo que simplifica enormemente la descripción del sistema.

Las cuasipartículas se relacionan con los fermiones (spin semientero y siguen la estadística de Fermi-Dirac) y las excitaciones colectivas con los bosones (spin entero y siguen la estadística de Bose-Einstein); aunque esta distinción no es universalmente aceptada.

Estos conceptos son muy importantes en la física de materia condensada, ya que es una de las pocas formas conocidas de simplificar la mecánica cuántica en problemas de muchos cuerpos.

En resumen, el concepto de cuasipartícula, es una herramienta matemática que nos ayuda en la simplificación de la descripción de los sólidos.

Algunos ejemplos son:

Los fonones, modos vibratorios en una estructura cristalina.

Los magnones, son excitaciones coherentes de los espines de los electrones en un material.

Los plasmones, conjunto de excitaciones coherentes de un plasma.

Los polaritones, son la inseparable combinación del electrón y la polarización/distorsión del campo que éste induce.

En el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie intervienen 3 tipos de cuasipartículas acopladas entre sí: fotones, plasmones y polaritones.

Podemos esquematizar el fenómeno de la siguiente forma:

Un fotón con polarización p viajando en un medio dieléctrico incide sobre la superficie de un metal de 30 nm de espesor. Ver fig. 2.1.

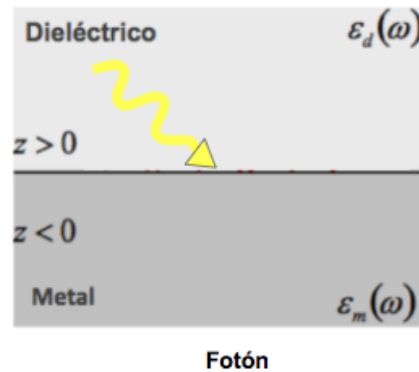


Figura 2.1: Fotón incidiendo desde un medio dieléctrico a la superficie de un metal de espesor de 30 nm con polarización p.

Un fotón al ser onda electromagnética genera una redistribución de la densidad electrónica oscilatoria y periódica de los electrones de conducción a lo largo de la superficie metálica, dependiendo de la intensidad y el signo del campo eléctrico en cada punto del espacio. Esta oscilación de electrones, es nuestra definición de plasmón. Ver fig. 2.2.

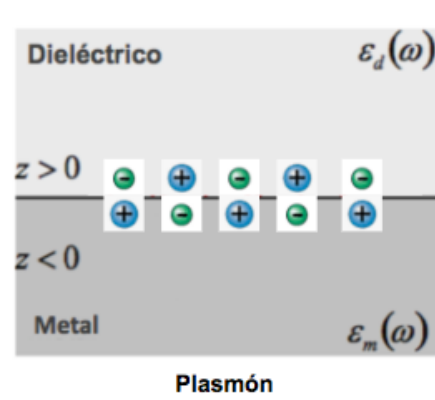


Figura 2.2: Cuasipartícula plasmón generada por el movimiento oscilatorio de electrones de la banda de conducción por su interacción con el campo eléctrico de la luz.

El movimiento de los electrones con respecto al núcleo, genera un dipolo eléctrico que es también oscilatorio, que en su colectivo, produce un campo eléctrico oscilatorio, como se puede apreciar en la fig. 2.3.

A la inseparable combinación del electrón y la polarización/distorsión del campo que éste induce se le llama polaritón [8].

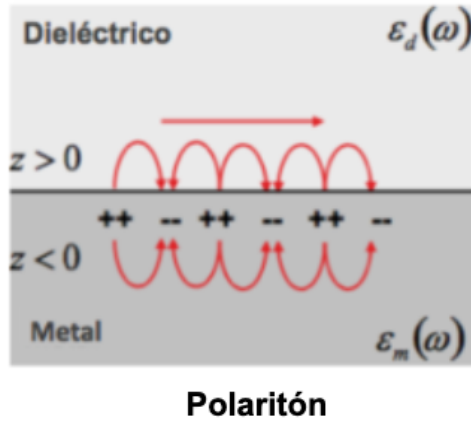


Figura 2.3: Cuasipartícula polaritón generada por la oscilación del campo eléctrico, resultado de la redistribución de densidad electrónica en la superficie del metal.

Al acoplamiento de estos tres fenómenos en películas delgadas metálicas, se le conoce como excitación de SPP (Surface Plasmon Polariton). También es conocido como SPR (Surface Plasmon Resonance). Ver fig. 2.4.

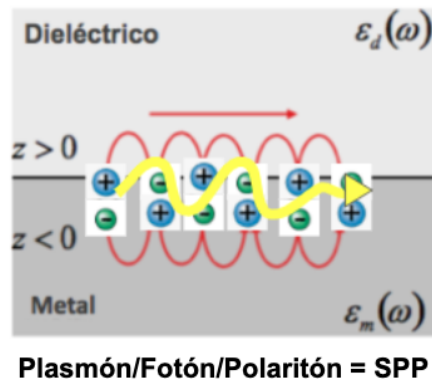


Figura 2.4: Acoplamiento de fotón, plasmón y polaritón que dan como resultado excitación de SPP.

## Resumen.

El fenómeno de resonancia de plasmón de superficie, es resultado de la oscilación colectiva de cargas eléctricas que ocurre en la superficie de un metal, provocada al incidir ondas electromagnéticas que se propagan por la superficie del metal al acoplarse con el movimiento oscilatorio de las cargas y la distorsión del campo eléctrico que éstas inducen.



## Capítulo 3

# Modelo de Drude-Lorentz.

El modelo de Drude-Lorentz para conducción eléctrica, fue desarrollado en el año de 1900 por Paul Drude, para explicar las propiedades de transporte de electrones en materiales.

En este modelo, se desprecian las interacciones del electrón con los otros electrones y se propone, que únicamente existen colisiones de electrones con los iones. Una colisión se define como un evento instantáneo que altera la velocidad del electrón. Esto implica, que en ausencia de un campo externo entre colisiones, el electrón se mueve en línea recta.

Se supone que el electrón tiene una colisión con una probabilidad por unidad de tiempo  $1/\tau$ . Se denota  $\tau$ , al tiempo de relajación que es el tiempo entre colisiones o tiempo libre medio.  $\tau$  es independiente de la posición y velocidad del electrón.

El equilibrio térmico de los electrones, solo se logra por medio de colisiones. Luego de la colisión, el electrón emerge de la misma con una velocidad que no tiene relación con su velocidad anterior. La dirección emergente es aleatoria.

### 3.1. Materiales dieléctricos.

Los materiales dieléctricos se consideran formados por pequeñas unidades polarizables. En presencia de un campo eléctrico externo, los centros de masa de las cargas positivas y negativas de estas unidades se separan a una distancia limitada, dando lugar a un dipolo. Ver fig. 3.1 a)

El modelo de Drude-Lorentz postula que el movimiento del electrón se puede describir mediante la ley de Newton:

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \sum_i \mathbf{F}_i(t) \quad (3.1)$$

donde  $m$  es la masa del electrón y  $\mathbf{F}_i$  son las fuerzas (clásicas) que actúan sobre él.



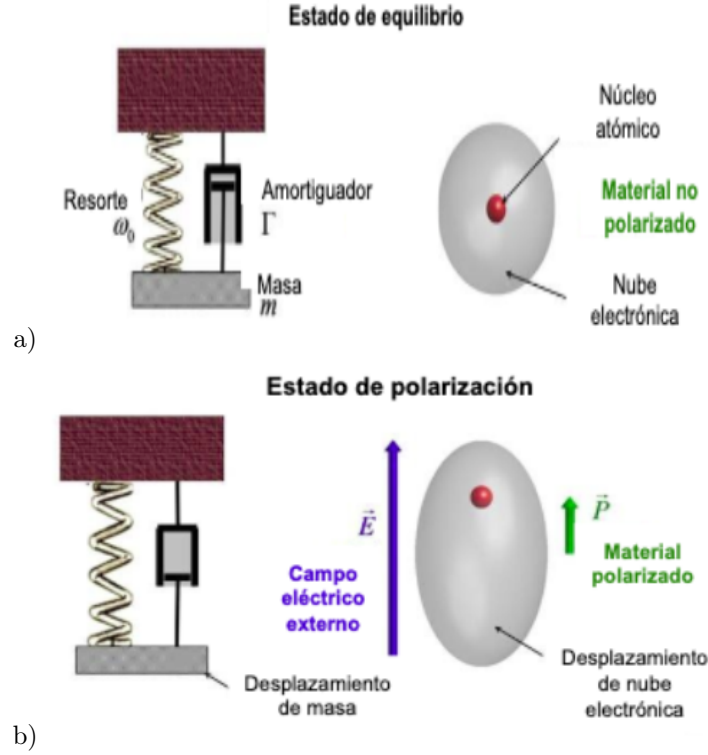


Figura 3.1: Esquema del diagrama del modelo de Drude-Lorentz para un sistema en los estados a) de equilibrio y b) en estado de polarización. [9]

La primera fuerza a tener en cuenta es la fuerza eléctrica debida al campo local: Ver fig. 3.1 b)

$$\mathbf{F}_1(t) = |e|\mathbf{E}(t) \quad (3.2)$$

Consideramos a esta fuerza, como la responsable de apartar el centro de masa del electrón de su posición de equilibrio.

En un dieléctrico hay carga ligada. Los electrones no son libres. Decimos que existe una fuerza de cohesión entre el ión positivo y la nube electrónica negativa. En el modelo de Drude-Lorentz, esta fuerza tratará de regresar al electrón a su posición de equilibrio y se modela como la fuerza restitutiva de un resorte, proporcional al desplazamiento:

$$\mathbf{F}_2(t) = -m\omega_0^2\mathbf{r}(t) \quad (3.3)$$

donde  $\omega_0$  es una constante desconocida que permite homogeneizar las unidades en esta expresión, y que en el caso de un oscilador armónico clásico, corresponde a la frecuencia natural de oscilación del sistema. El signo (-) indica que la fuerza restitutiva se opone al desplazamiento del centro de masa electrónico.

En este modelo, el electrón es sometido a estas fuerzas y se acelera, aumentando su energía cinética. Luego de un recorrido libre, experimenta una colisión con la red cristalina formada por los iones cuasi-fijos, y cede a la red toda la energía acumulada. Pensamos que la red cristalina del material, se comporta como un medio viscoso que frena al electrón. El modelo mecánico más sencillo de este proceso de "frenado", a expensas de la energía cinética, es una fuerza proporcional a la velocidad del electrón:

$$\mathbf{F}_3(t) = -m\Gamma\dot{\mathbf{r}} \quad (3.4)$$

donde nuevamente  $\Gamma$  es una constante desconocida que permite homogeneizar las unidades en la expresión; pero que clásicamente conocemos como coeficiente de atenuación y que dentro del modelo de Drude-Lorentz, es inversamente proporcional al tiempo de relajación  $\tau$ , debido a que, cuanto mas tiempo transcurra entre

colisiones, el material es mejor conductor y es menos viscoso. El signo (-) indica que la fuerza de frenado se opone al sentido de la velocidad del electrón.

Estas son todas las fuerzas que plantea el modelo y en su conjunto obtenemos la ecuación diferencial del sistema.

$$m\ddot{\mathbf{r}} = \sum_i \mathbf{F}_i(t) = |e|\mathbf{E}(t) - m\omega_0^2\mathbf{r}(t) - m\Gamma\dot{\mathbf{r}} \quad (3.5)$$

Esta ecuación corresponde a la de un oscilador armónico forzado. Consideremos el caso unidimensional.

$$\ddot{x}(t) + \Gamma\dot{x}(t) + \omega_0^2x(t) = \frac{|e|}{m}E(t) \quad (3.6)$$

La solución general, es la suma de la solución general de la ecuación homogénea y la solución particular de la ecuación completa.

$$x(t) = x_h(t) + x_p(t) \quad (3.7)$$

La solución de la ecuación homogénea, es una ecuación eureka elemental, cuya solución es una exponencial del tipo  $x_h(t) = x_0e^{\lambda t}$

$$\ddot{x}(t) + \Gamma\dot{x}(t) + \omega_0^2x(t) = 0 \quad (3.8)$$

Sustituyendo, obtenemos la ecuación característica:

$$\lambda^2 + \Gamma\lambda + \omega_0^2 = 0 \quad (3.9)$$

Cuya solución para  $\lambda$  es:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{\Gamma}{2} \pm \frac{\sqrt{\Gamma^2 - 4\omega_0^2}}{2} \quad (3.10)$$

Debido a que en general  $\omega_0 \gg \Gamma$  tenemos que:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{\Gamma}{2} \pm i\omega_0 \quad (3.11)$$

Lo que implica que:

$$x_h(t) = x_{01}e^{-\frac{\Gamma}{2}t}e^{i\omega_0 t} + x_{02}e^{-\frac{\Gamma}{2}t}e^{-i\omega_0 t} = x_{0h}e^{-\frac{\Gamma}{2}t}\cos(\omega_0 t + \psi) \quad (3.12)$$

es un término transitorio, ya que al decaer exponencialmente después de un tiempo finito, esta contribución se vuelve despreciable.

Resolvamos ahora la ecuación no homogénea.

Para hallar una solución particular de una ecuación diferencial no homogénea, es necesario conocer la dependencia funcional del segundo miembro, en este caso, del campo eléctrico local  $E(t)$ . Como todo campo físicamente posible se puede expresar como una integral de Fourier, tomaremos un campo armónico como representante de una componente cualquiera del espectro de Fourier:

$$E(t) = E_0e^{i\omega t} \quad (3.13)$$

$$\ddot{x}(t) + \Gamma\dot{x}(t) + \omega_0^2x(t) = \frac{|e|}{m}E(t) = \frac{|e|}{m}E_0e^{i\omega t} \quad (3.14)$$

Proponemos como solución particular :

$$x_p(t) = x_{0p}e^{i\omega t} \quad (3.15)$$

Sustituyendo obtenemos:

$$(-\omega^2 + i\omega\Gamma + \omega_0^2)x_{0p}e^{i\omega t} = \frac{|e|}{m}E_0e^{i\omega t} \quad (3.16)$$

del que despejamos la amplitud de la solución particular

$$x_{0p} = \frac{|e|/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} E_0 \quad (3.17)$$

lo que implica que:

$$x_p = \frac{|e|/m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} E_0 e^{i\omega t} = \frac{|e|}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\Gamma^2} E(t) \quad (3.18)$$

Debido a que el momento dipolar de un electrón está dado por  $\mathbf{p} = -|e|\mathbf{r}$ , entonces:

$$\mathbf{P}_0 = \frac{e^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} \mathbf{E}_0 \quad (3.19)$$

En una región con densidad atómica  $N$  y asumiendo que  $\mathbf{E}_0$  es constante, la polarización total está dada por:

$$\mathbf{P}_0 = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} \mathbf{E}_0 \quad (3.20)$$

Considerando la relación del vector de desplazamiento con el vector de polarización y el campo eléctrico aplicado,  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_r \epsilon_0 \mathbf{E}$  obtenemos que:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (3.21)$$

donde hemos definido la frecuencia  $\omega_p$  como:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}} \quad (3.22)$$

La función dieléctrica tiene la siguiente forma en su parte real e imaginaria.

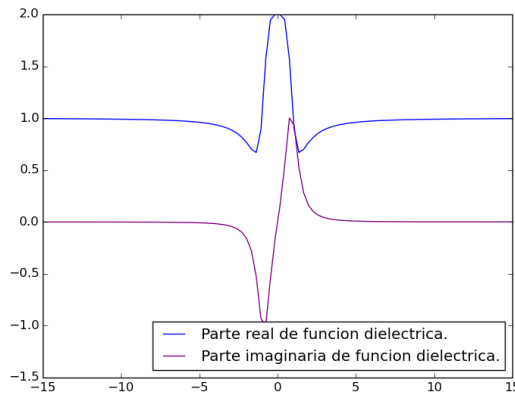


Figura 3.2: Gráfica de la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de un material dieléctrico. [11]

### 3.2. Materiales conductores.

Consideremos ahora el caso de un metal, donde la función dieléctrica es la de un gas de electrones libres. En este caso no hay una fuerza restauradora; por lo que  $\omega_0 = 0$ , de modo que

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\omega\Gamma} \quad (3.23)$$

Separando la parte real e imaginaria  $\epsilon_r(\omega) = \epsilon_r'(\omega) + i\epsilon_r''(\omega)$ . Para una frecuencia  $\omega \ll \Gamma = 1/\tau$ .

$$\epsilon_r'(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\omega\Gamma} \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (3.24)$$

$$\epsilon_r''(\omega) = \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \approx \frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega^3} \quad (3.25)$$

La relación de dispersión de plasmón polaritón en un metal en bulto muestra el siguiente comportamiento:

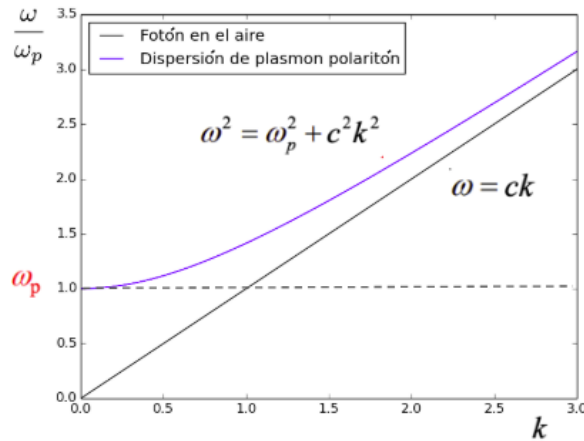


Figura 3.3: Dispersión de plasmón polaritón. [11]

Notamos que la relación de dispersión para ondas electromagnéticas dentro del metal en bulto y un fotón viajando en el vacío, nunca son iguales, por lo que no existe propagación de las mismas a través del material, cuando una onda electromagnética incide desde fuera en él.

### Resumen.

Se realizó el desarrollo del modelo de Drude-Lorentz para materiales dieléctricos y metálicos, obteniendo la función dieléctrica de ambos tipos de materiales. Para el caso particular de los materiales eléctricos, se obtiene la relación de dispersión de plasmón polaritón y se encuentra que, no existen modos propagantes dentro del metal en bulto cuando se hace incidir una onda electromagnética desde el aire hacia el material.



## Capítulo 4

# Derivación de relación de dispersión de SPP.

Sabemos que un plasmón, es una oscilación colectiva de electrones de conducción en la superficie de un metal, excitados por el campo eléctrico de la luz. Una condición necesaria para observar excitación de SPP, es que la luz tenga una polarización p (campo eléctrico paralelo al plano de incidencia).

Consideremos que la excitación de SPP es un fenómeno que ocurre cuando la oscilación electromagnética que viaja a través de un material dieléctrico, se acopla con la oscilación de cargas eléctricas de un metal.

Debido a que el fenómeno de resonancia de SPP implica un acoplamiento de una oscilación colectiva de los electrones de conducción a una onda electromagnética de longitud de onda  $\lambda_{SP}$ , existe una distribución igualmente oscilatoria de densidad de carga en la superficie del material, que tiene además, misma longitud de onda. Ver fig. 4.1

Eligiendo el sistema de coordenadas como en la figura 4.1, tenemos que la función de campo eléctrico en el material es de la siguiente forma.

$$\mathbf{E}_{SP} = \mathbf{E}_0^\pm e^{i(k_x x \pm k_z z - \omega t)} \quad (4.1)$$

Los números de onda  $k_x$  y  $k_z$  en general, son cantidades complejas, particularmente  $k_x$  lo podemos expresar con la suma de una parte real y una parte imaginaria. La parte real del numero de onda  $k_x$  está relacionado con la longitud de onda de dicha oscilación, como ya habíamos mencionado antes, tiene una longitud de onda igual al de la luz incidida.

$$\begin{aligned} k_x &= k'_x + ik''_x \\ k'_x &= \frac{2\pi}{\lambda_{SP}} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Las componentes x y z del campo magnético son iguales a cero por la condición de polarización de la luz, y por esta misma razón, la componente y del campo eléctrico es igual a cero.

$$\begin{aligned} E_y &= 0 \\ H_x = H_z &= 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

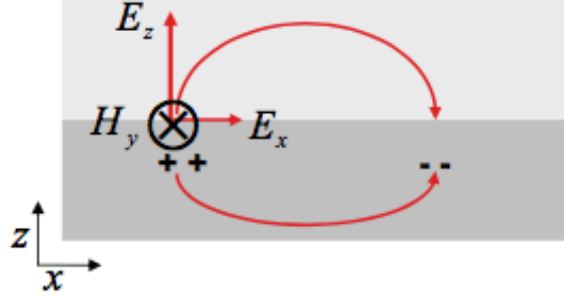


Figura 4.1: Campo eléctrico oscilatorio resultante generado en la superficie del metal una vez acoplado los campos eléctricos del fotón y polaritón.

Los campos eléctrico y magnético en el material dieléctrico y metálico tienen la siguiente forma.

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_d &= (0, H_{yd}, 0)e^{i(k_{xd}x+k_{zd}z-\omega t)} \\ \mathbf{E}_d &= (E_{xd}, 0, E_{zd})e^{i(k_{xd}x+k_{zd}z-\omega t)} \end{aligned} \quad (4.4)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_m &= (0, H_{ym}, 0)e^{i(k_{xm}x-k_{zm}z-\omega t)} \\ \mathbf{E}_m &= (E_{xm}, 0, E_{zm})e^{i(k_{xm}x-k_{zm}z-\omega t)} \end{aligned} \quad (4.5)$$

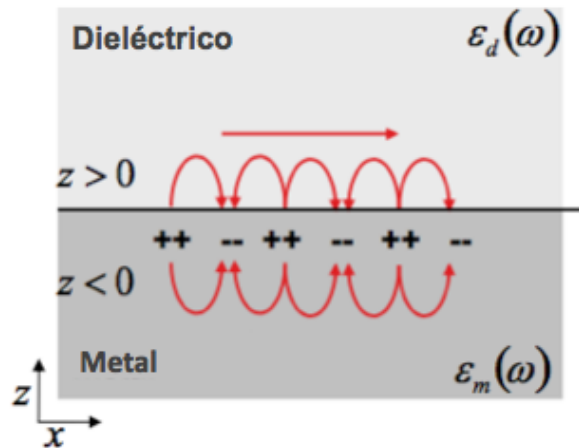


Figura 4.2: Propagación del campo eléctrico.

Por continuidad y conservación de energía las condiciones de frontera para ( $z = 0$ ) son:

$$\begin{aligned}\epsilon_m E_{zm} &= \epsilon_d E_{zd} \\ E_{xm} &= E_{xd} \\ H_{ym} &= H_{yd}\end{aligned}\tag{4.6}$$

$$k_{xm} = k_{xd}\tag{4.7}$$

Aplicando la ley de Ampere sin fuentes a los campos eléctrico y magnético propuestos obtenemos que:

$$\mathbf{rot} \mathbf{H} = \epsilon \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}\tag{4.8}$$

$$\begin{aligned}\begin{pmatrix} \partial_x \\ \partial_y \\ \partial_z \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ 0 \end{pmatrix} &= \epsilon \frac{1}{c} \partial_t \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} -\partial_z H_y \\ 0 \\ \partial_x H_y \end{pmatrix} \times &= -\epsilon \frac{\omega}{c} \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix}\end{aligned}$$

Componente X  
Metal:

$$\begin{aligned}-\partial_z H_{ym} &= +k_{zm} H_{ym} \\ \rightarrow k_{zm} H_{ym} &= -\epsilon_m \frac{\omega}{c} E_{xm}\end{aligned}\tag{4.9}$$

Dieléctrico:

$$\begin{aligned}-\partial_z H_{yd} &= -k_{zd} H_{yd} \\ \rightarrow +k_{zd} H_{yd} &= +\epsilon_d \frac{\omega}{c} E_{xd}\end{aligned}\tag{4.10}$$

Componente Z  
Metal:

$$+k_{xm} H_{ym} = -\epsilon_m \frac{\omega}{c} E_{zm}\tag{4.11}$$

Dieléctrico:

$$+k_{xd} H_{yd} = -\epsilon_d \frac{\omega}{c} E_{zd}\tag{4.12}$$

Dividiendo las ecuaciones (4.9)/(4.10) obtenemos que:

$$\frac{k_{zm} H_{ym}}{k_{zd} H_{yd}} = -\frac{\epsilon_m E_{xm}}{\epsilon_d E_{xd}}\tag{4.13}$$

Aplicando las condiciones de frontera (ec. 4.6)

$$\frac{k_{zm}}{k_{zd}} = -\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d}\tag{4.14}$$

Lo que implica que:

$$\frac{k_{zd}}{\epsilon_d} + \frac{k_{zm}}{\epsilon_m} = 0\tag{4.15}$$



De forma general:

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2 = \epsilon \frac{\omega^2}{c^2} \quad (4.16)$$

sabemos también que:

$$k_y^2 = 0 \quad (4.17)$$

y sabemos que en la interface se cumple:

$$k_{xd} = k_{xm} \quad (4.18)$$

Tenemos que en el dieléctrico:

$$k_x^2 + k_{zd}^2 = \epsilon_d \frac{\omega^2}{c^2} \quad (4.19)$$

y en el metal:

$$k_x^2 + k_{zm}^2 = \epsilon_m \frac{\omega^2}{c^2} \quad (4.20)$$

despejamos  $k_x$ ,  $k_{zd}$  y  $k_{zm}$

$$\begin{aligned} k_x^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \\ k_{zd}^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_d^2}{\epsilon_m + \epsilon_d} \\ k_{zm}^2 &= \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \frac{\epsilon_m^2}{\epsilon_m + \epsilon_d} \end{aligned} \quad (4.21)$$

La relación de dispersión de plasmón polaritón de superficie muestra el siguiente comportamiento:

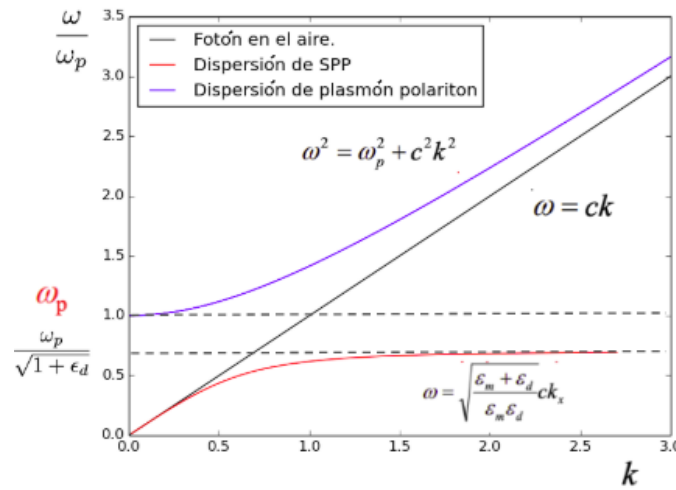


Figura 4.3: Dispersión de SPP. [11]

Notamos que la relación de dispersión de SPP y la relación de dispersión de un fotón en el aire nunca son iguales; por lo que no hay modos propagantes para esta configuración, a no ser que se usen técnicas especiales para excitar plasmones superficiales y un medio dieléctrico distinto al aire como veremos en el siguiente capítulo.

## Resumen.

Se realizó el modelo matemático de la relación de dispersión de ondas electromagnéticas en la interfase de un material dieléctrico y un material metálico.

Se encontró que no existen modos propagantes para una configuración de aire-metal. Para este fin se requiere usar un medio forzosamente distinto al aire y se estudiará la técnica de excitación de SPP vía configuración de Kretschmann en el capítulo siguiente.



## Capítulo 5

# Excitación de SPP vía configuración de Kretschmann.

La configuración más usual para observar resonancia de SPP es la de Kretschmann [10]. Consiste en una película delgada metálica de espesor  $\sim 30nm$  acoplada a un prisma altamente refractivo y de función dieléctrica conocida  $\epsilon_0$  y acoplada a otro medio de función dieléctrica también conocida  $\epsilon_d$ . Ver fig. 5.1.

Se tomará en cuenta que por comodidad, a partir de este momento obviaremos el subíndice “r” y se sobreentiende que estamos hablando de funciones dieléctricas relativas.

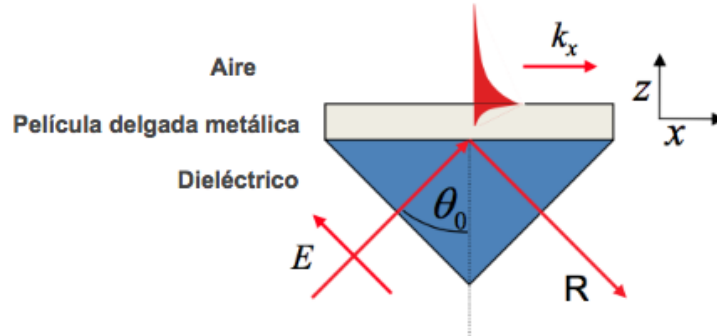


Figura 5.1: Configuración de Kretschmann para medir resonancia de plasmón de superficie. [11]

La relación de dispersión de un fotón propagándose en el vacío es bien conocida:

$$k_0 = \frac{\omega}{c} \quad (5.1)$$

La componente en x de la relación de dispersión de un fotón propagándose del material dieléctrico es:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_0} \sin(\theta) \quad (5.2)$$

De la derivación de la relación de dispersión de SPP tenemos que la componente x es:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (5.3)$$

Se hace un barrido en ángulo de incidencia del haz de luz. Si ocurre que para algún ángulo  $\theta_0$  la relación de dispersión tanto del fotón propagándose en el medio dieléctrico, como en la superficie del metal, son las mismas, las excitaciones (fotón, plasmón, polarón) en ambos materiales se acoplan. Ver fig. 5.2.

Esta es la condición de resonancia de excitación de SPP.

$$k_{SPP} = k_0 \sqrt{\epsilon_0} \sin(\theta_0) = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} k_0 \quad (5.4)$$

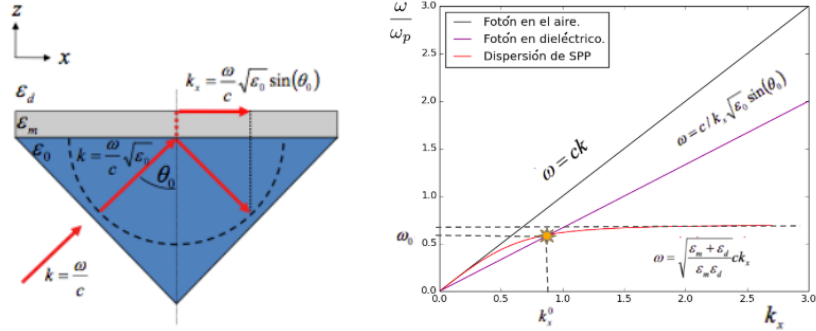


Figura 5.2: Condición de excitación de SPP. [11]

Es importante hacer notar que no es posible excitar un SPP usando interfaces de aire-metal-aire, debido a que la relación de dispersión de SPP y la de un fotón viajando en el aire; o más propiamente en el vacío, nunca coincidirán.

Además, otra condición necesaria para que pueda excitarse un plasmón de superficie mediante ondas electromagnéticas es que debemos hacer incidir luz con polarización p (paralelo al plano de incidencia).

Esto es necesario para excitar SPP, porque se requiere generar una distribución de carga con dinámica en la superficie del material; y esto solo se logra polarizando los electrones de conducción perpendicularmente a la superficie del metal. Ver fig. 5.3.

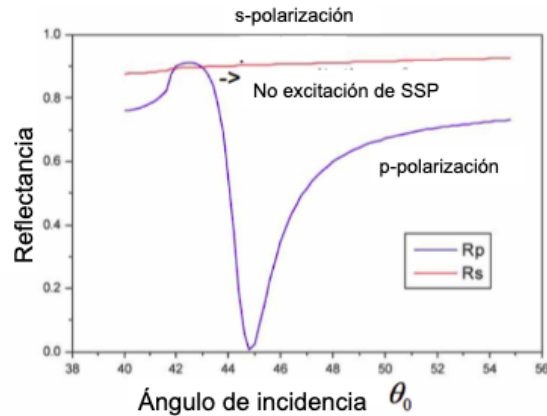


Figura 5.3: Señal de resonancia de plasmón de superficie en reflexión sobre películas delgadas de oro usando polarización s y p. Para polarización s notamos que no se excita SPP mientras que para polarización p sí medimos resonancia de SPP. [11]

Además, para lograr observar el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie, el espesor de la película delgada de oro debe estar en el rango de 20 nm a 90 nm [13], el espesor de la película delgada influye en la intensidad de la señal que se puede medir. Ver fig. 5.4.

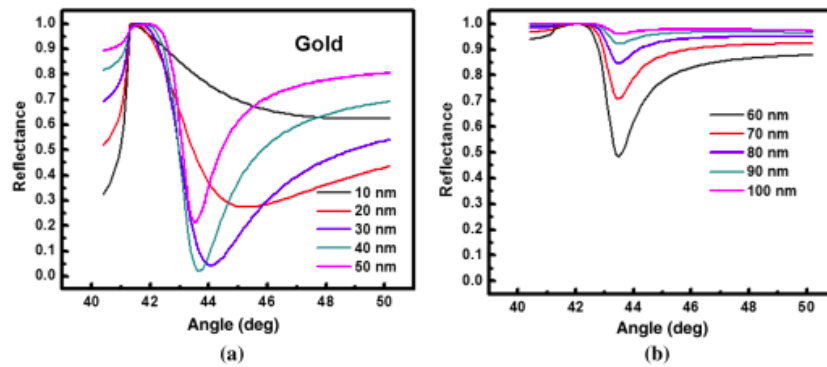


Figura 5.4: a) Curvas de reflectancia SPR teóricamente simuladas para interfaz prisma / metal / aire para espesores variables de 10 a 50 nm de película de oro y b) curvas de reflectancia SPR simuladas teóricamente para espesores variables de 50 a 100 nm. [13]

## 5.1. Montaje de medición de excitación de SPP en configuración de Kretshmann.

Con el fin de entender la naturaleza del fenómeno de resonancia de plasmón de superficie, se construyó un aparato que mide excitación de SPP en configuración de Kretshmann. Ver fig. 5.5.

El aparato consiste en un motor a pasos de la marca EPSON, el cual tiene una resolución de 960 pasos por revolución o 0.375 grados por paso, el cual fue programado con ayuda de una placa Arduino Uno en configuración de medio paso, con lo que se obtenía una resolución de 0.1875 grados por medio paso.

Se colocó en la base del motor alineado al eje de rotación, un prisma de geometría triangular fabricado de polidimetilsiloxano (PDMS); el cual se fabricó usando una relación de prepolímero y agente curante en proporción 10:1 y fue curado en una hornilla a 50 grados centígrados por 40 minutos. Se conoce el índice de refracción del PDMS que es  $n=1.4$ .

Un segundo motor de marca desconocida pero del cual se determinó que tenía una resolución de 96 pasos por revolución, fue acoplado a un goniómetro metálico de la marca ThorLabs y posteriormente se determinó que en su conjunto tenía una resolución de 1828 pasos por revolución.

Al goniómetro se adaptó un soporte de mesa óptica y un vástago, en el que se colocó un fotodiodo OPT101 de la marca Texas Instruments [12], un dispositivo que da una señal de voltaje en función de la intensidad de luz que incide en él. Esta señal de voltaje es recolectada por la misma placa de Arduino Uno, guardada como un documento de datos y graficada en la pantalla de la interfase gráfica.

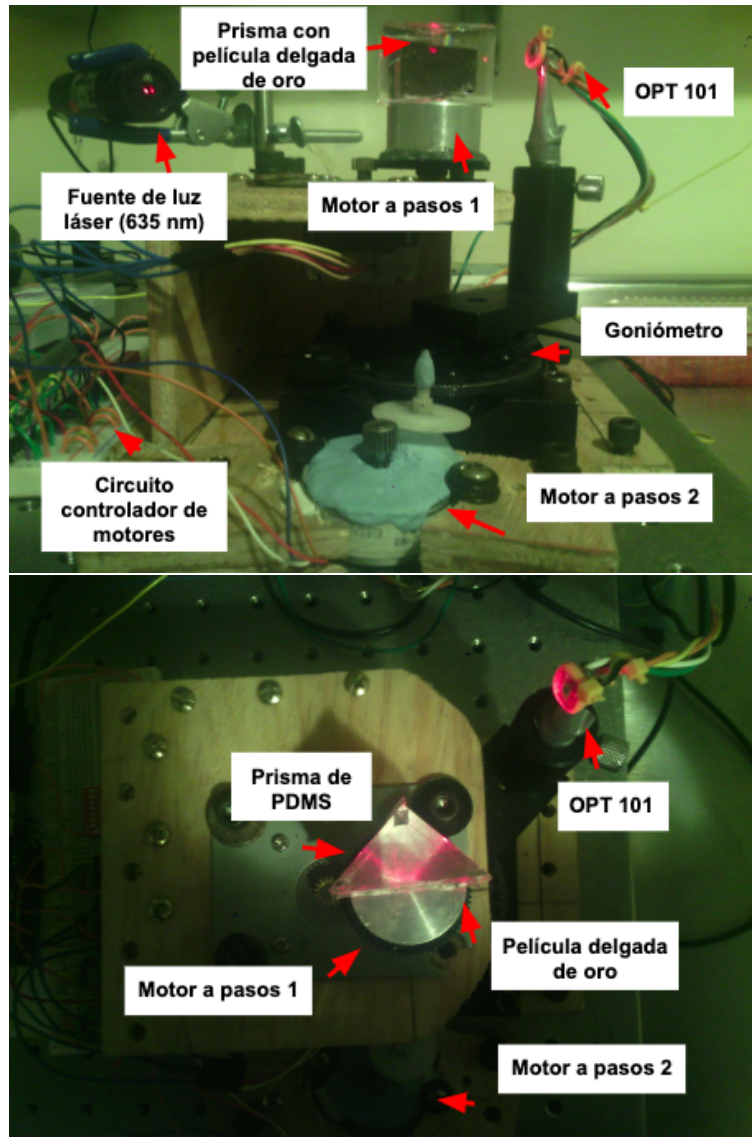


Figura 5.5: Vista lateral y aérea del montaje de aparato para medir excitación de SPP.

En la base del prisma de PDMS se colocó una película delgada metálica de oro de 30 nm de espesor, depositado por sputtering. Se usó un láser rojo de  $630\text{nm}$  y se hizo incidir sobre el metal a través del prisma. Sincronizando el movimiento de ambos motores con ayuda del Arduino Uno, se graficó la intensidad de la luz reflejada en función del ángulo de incidencia.

A continuación se presenta gráfica de lectura de excitación SPP medido con el montaje antes descrito.

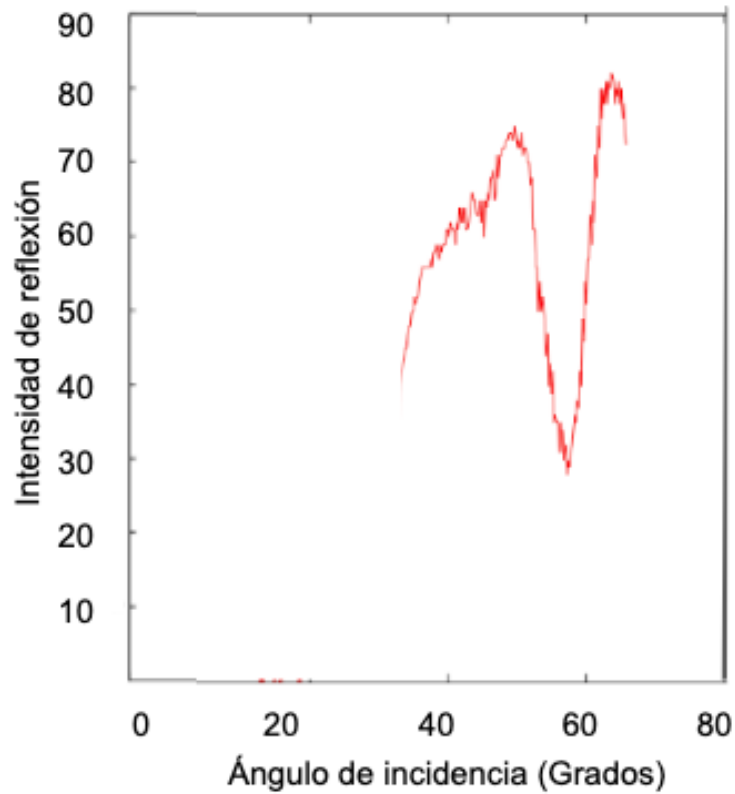


Figura 5.6: Medición de excitación de SPP.

Se encontró el mínimo de intensidad de luz reflejada en 58 grados con una absorción del 70%. Muy lejos del valor esperado para resonancia de plasmón de superficie. Esto es debido a dos problemas que no se pudieron resolver:

- La sincronización de los motores de forma que el haz reflejado siempre incidiera en el centro del OPT101 para recorridos de ángulos grandes.
- La dificultad de definir un cero o un ángulo de referencia para hacer medición del ángulo de resonancia con exactitud.



## Resumen.

Fue posible realizar el desarrollo matemático de la relación de dispersión de SPP, y se dedujo la condición para la excitación de plasmones de superficie, la cual ocurre cuando la relación de dispersión en el eje X de una onda electromagnética viajando a través de un medio dieléctrico, es igual a la relación de dispersión en el eje X de excitación de SPP en la superficie de un material metálico.

Se realizó el montaje experimental de un aparejo capaz de exhibir el fenómeno de excitación de SPP sobre la interfase de una película delgada de oro y un prisma de PDMS midiendo la reflexión de un haz de luz polarizada p de 635 nm (rojo), en función del ángulo de incidencia.

El montaje de este experimento mide la intensidad del láser reflejado sobre la superficie metálica, en función del ángulo de incidencia, exhibiendo una absorción máxima para un ángulo de 58 grados, la cual se explica mediante la teoría previamente desarrollada correspondiente a la excitación de SPP sobre películas delgadas planas.

Por falta de tiempo, no pudo solucionarse la problemática de definir un cero o ángulo de referencia, con el fin de realizar mediciones repetibles. Esto hubiera sido útil para poder exhibir un cambio en el ángulo de resonancia de plasmón, cambiando el medio de la interface con el metal sin embargo, se dejará como trabajo que puede desarrollarse a futuro.

Los parámetros que afectan el fenómeno de excitación de SPP, son la longitud de onda del haz incidente y su polarización, el ángulo de incidencia, el espesor de la película metálica y la función dieléctrica de los medios que están en la interfase con el metal.

## Capítulo 6

# Cristales plasmónicos. Rejillas de difracción y la anomalía de Wood.

### 6.1. Anomalía de Wood.

En el año de 1902 Robert Wood publicó un artículo del espectro de reflexión de rejillas de difracción, en el que exhibió inusuales bandas de absorción.

Wood observó que estas bandas de absorción únicamente aparecían cuando la rejilla era iluminada con luz polarizada TM (campo magnético transversal), o polarización p (campo eléctrico paralelo al plano de incidencia) [14] [15]. Estas bandas de absorción fueron referidas como “Anomalía de Wood”.

El editor de este artículo fue Lord Rayleigh, quien usando una teoría escalar de difracción, mostró que las bandas ocurren cuando el ángulo de incidencia y la longitud de onda son tales que, uno de los órdenes difractados se propaga por la horizontal y se vuelve evanescente [16]. Él sugirió que la anomalía de Wood, es el resultado de una redistribución de energía en los órdenes propagantes restantes, y que esta redistribución de energía podría remover casi toda la energía del orden cero sobre un estrecho rango de longitudes de onda. Esta explicación no fue completamente satisfactoria, ni tampoco era de hecho correcta por una razón fundamental: si la energía del modo evanescente fuera redistribuido sobre los modos propagantes restantes, deberíamos esperar que su energía incrementara, no por el contrario. Además que la teoría propuesta por Lord Rayleigh, no explica la falta de anomalías con polarización s (campo eléctrico perpendicular al plano de incidencia) de la luz ya que en una teoría escalar de difracción no son tomados en cuenta efectos de polarización de luz.

Lo que realmente estaba ocurriendo, es que la anomalía de Wood no fue entendida hasta que este fenómeno fue identificado como la excitación de ondas superficiales. La anomalía de Wood, es debida a la excitación de plasmón de superficie.

La explicación se dió, al entender que la rejilla de difracción permite el acople de momento, vía dispersión de Bragg. De esta forma, el vector de la rejilla en el espacio recíproco se acopla con el vector de onda del fotón incidente. [10] Ver fig. 6.1.

De modo que:

$$\mathbf{k}_{SPP} = \mathbf{k}_i + \mathbf{K}_{grating} \quad (6.1)$$

Donde  $\mathbf{K}_{grating}$  es el vector de la red recíproca de la rejilla de difracción.

En el capítulo 6 encontramos que un fotón propagándose en el vacío no podía excitar un SPP debido a que las relaciones de dispersión nunca coincidían y la condición de propagación de ondas en la superficie del metal no se cumplía.

En el caso de una rejilla de difracción, el vector de onda de un fotón propagándose en el vacío, puede recibir un múltiplo entero del vector en la red recíproca de la rejilla de difracción, y coincidir con la magnitud de un vector de onda correspondiente a la dispersión de plasmón de superficie y en consecuencia cumplir con la condición de excitación de SPP en el material.

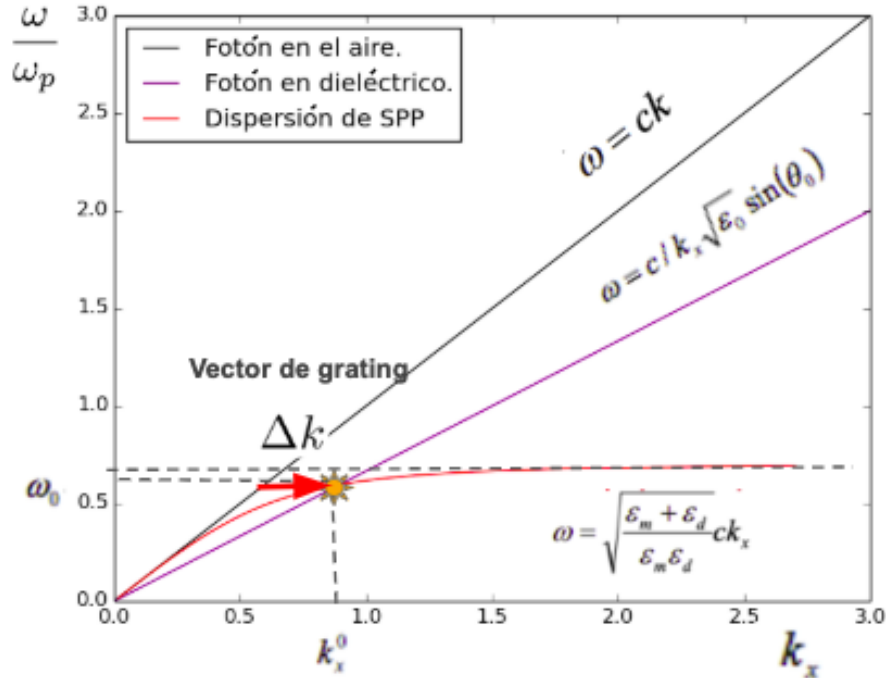


Figura 6.1: Acoplamiento del vector de onda de la red de una rejilla de difracción con el vector de onda de un fotón propagándose por un medio. [10]

Para explicar esto apropiadamente, es necesario definir conceptos importantes de las redes cristalinas.

## 6.2. Materiales cristalinos y materiales amorfos.

En los **materiales cristalinos**, las partículas que los forman, como lo son: átomos, moléculas o iones, se encuentran distribuidos espacialmente en una disposición regular y repetitiva, que se extiende por muchas distancias atómicas, típicamente mucho mayores a  $1\mu m$

Los **materiales amorfos** por otra parte, son materiales cuyos componentes, como son: átomos, moléculas o iones, no tienen un orden a largo alcance. En el mejor de los casos, el arreglo espacial se extiende únicamente a primeros vecinos y en cuyo caso se conoce como orden de corto alcance. [17]

En lo posterior de esta discusión me centraré en hablar del tipo de materiales cristalinos.

### 6.3. Red de Bravais.

Las redes de Bravais, son una disposición infinita de puntos discretos, cuya estructura es invariante bajo cierto grupo de traslaciones. Estas propiedades hacen que desde todos los nodos de una red de Bravais, se tenga la misma perspectiva de la red. Se dice entonces que los puntos de una red de Bravais son equivalentes.

Las posiciones de los puntos que conforman una red de Bravais, puede definirse en función de una combinación lineal de vectores base de la red  $\mathbf{a}_i$

$$\mathbf{R} = \left\{ \sum_{i=1}^n \nu_i \mathbf{a}_i \mid \nu_i \in \mathbb{Z} \right\} \quad (6.2)$$

De forma que, todo el conjunto de las posiciones representadas como combinación lineal de los vectores de la base, reproducen la totalidad de la red.

### 6.4. Celda unidad.

Es el volumen mínimo que trasladado a todos los puntos de una red de Bravais, llena todo el espacio sin vacíos ni solapamientos, es decir, genera el cristal completo. [18] Ver fig. 6.2.

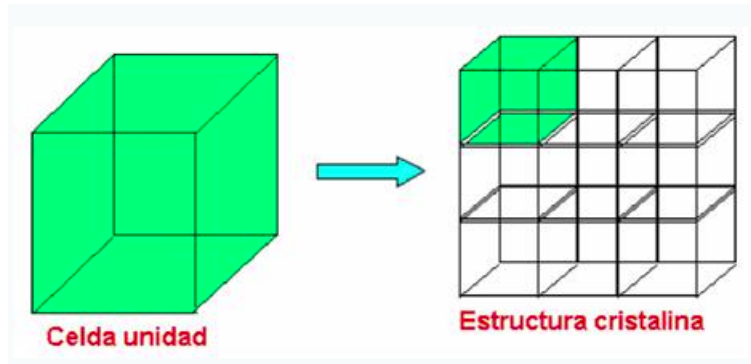


Figura 6.2: Celda unidad. Reproduce la totalidad del cristal al trasladarla a todos los puntos de una red de Bravais. [18]

### 6.5. Onda de Bloch.

Una Onda de Bloch, es un tipo de función de onda de una partícula en un medio periódico.

$$\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u(\mathbf{r}) \quad (6.3)$$

Donde  $\mathbf{r}$  es vector de posición,  $u$  es una función periódica, digamos de periodicidad  $\mathbf{R}$ , y  $\mathbf{k}$  es un número real, llamado el vector de onda del cristal. En otras palabras, si se multiplica una onda plana por una función periódica, se obtiene una onda de Bloch. [6]

Esta condición de periodicidad implica que las propiedades físicas de un punto cualquiera del espacio  $\mathbf{r}$ , son idénticas a las de otro punto relacionado por una translación de un vector de la red de Bravais. Es decir que:

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r} + \mathbf{R})} u(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} u(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r}) \quad (6.4)$$

lo cual implica que:

$$e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = 1 \longrightarrow \mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi n \quad (6.5)$$

Donde  $n$  es un número entero.

## 6.6. Red recíproca.

La red recíproca, es un concepto usado en física y matemáticas para denotar a la transformada de Fourier de una red en el espacio real.

Sean  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  los vectores base de una red cristalina, tal que cualquier punto de la red se puede expresar como una combinación lineal de estos vectores. Los vectores base de la correspondiente red recíproca  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  se definen como:

$$\mathbf{a}^* = 2\pi \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}}; \mathbf{b}^* = 2\pi \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{b} \cdot \mathbf{c} \times \mathbf{a}}; \mathbf{c}^* = 2\pi \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{c} \cdot \mathbf{a} \times \mathbf{b}}; \quad (6.6)$$

De esta forma siempre se cumplen las relaciones

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{a} = 2\pi; \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{b} = 2\pi; \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{c} = 2\pi \quad (6.7)$$

$$\mathbf{a}^* \cdot \mathbf{b} = 0; \mathbf{a}^* \cdot \mathbf{c} = 0; \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{a} = 0; \mathbf{b}^* \cdot \mathbf{c} = 0; \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{a} = 0; \mathbf{c}^* \cdot \mathbf{b} = 0 \quad (6.8)$$

Lo cual quiere decir, que los vectores  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  son perpendiculares a los planos definidos por los vectores  $\mathbf{bc}$ ,  $\mathbf{ac}$ ,  $\mathbf{ab}$  respectivamente.

Además los vectores  $\mathbf{a}^*$ ,  $\mathbf{b}^*$ ,  $\mathbf{c}^*$  y  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  son mutuamente recíprocos, es decir, la red recíproca de una red recíproca es la red cristalina original.

## 6.7. Rejillas de difracción.

Consideremos una rejilla de difracción cuadrada de lado  $p$ . Ver fig. 6.3.

Los vectores de la rejilla en el espacio real son:

$$\mathbf{a} = p\hat{x}; \mathbf{b} = p\hat{y} \quad (6.9)$$

En consecuencia los vectores base de la red recíproca en el espacio  $k$  son:

$$\mathbf{a}^* = \frac{2\pi}{p}\hat{x}; \mathbf{b}^* = \frac{2\pi}{p}\hat{y} \quad (6.10)$$

Y el vector de la rejilla de difracción en el espacio  $k$  es:

$$\mathbf{K}_{grating} = \left(s\frac{2\pi}{d}, t\frac{2\pi}{d}\right) \quad (6.11)$$

donde  $s$  y  $t$  son números enteros.

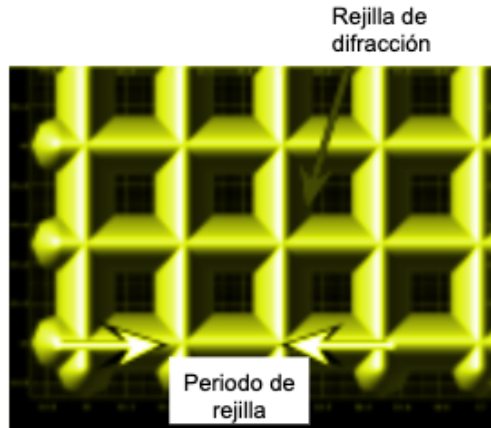


Figura 6.3: Rejilla de difracción cuadrada de periodicidad  $p$ .

En el capítulo 6, encontramos la condición de excitación de SPP para una película delgada metálica.

$$k_{SPP} = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} k_0 = k_0 \sqrt{\epsilon_0} \sin(\theta_0) \quad (6.12)$$

Consideremos que una onda plana incide en una rejilla de difracción con un ángulo polar  $\theta$  y azimutal  $\phi$  dados en una rejilla de difracción cuadrada de periodo  $p$ . Ver fig. 6.4.

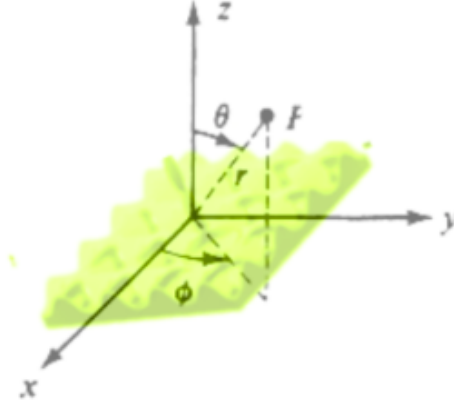


Figura 6.4: Una onda plana incide en una rejilla de difracción con un ángulo polar  $\theta$  y azimutal  $\phi$  dados.

El vector de onda del fotón incidente  $\mathbf{k}_i$  puede acoplarse con el vector de la red recíproca de la rejilla de difracción, de modo que se produce un aumento o disminución de su momento en una cantidad igual a un múltiplo entero del vector de la rejilla.

$$\mathbf{k}_{SPP} = \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} k_0 \hat{k}_{SPP} = \sqrt{\epsilon_0} k_0 [(\sin\theta \cos\phi) \hat{x} + (\sin\theta \sin\phi) \hat{y}] + \frac{2\pi s}{p} \hat{x} + \frac{2\pi t}{p} \hat{y} \quad (6.13)$$

$$\sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} k_0 \hat{k}_{SPP} = \sqrt{\epsilon_d} k_0 \left[ \left( \sin\theta \cos\phi + \frac{2\pi s}{k_0 p} \right) \hat{x} + \left( \sin\theta \sin\phi + \frac{2\pi t}{k_0 p} \right) \hat{y} \right] \quad (6.14)$$

Obteniendo la norma al cuadrado:

$$\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} = \epsilon_0 \left[ (\sin\theta \cos\phi)^2 + \left( \frac{s\lambda}{p} \right)^2 + 2 \frac{s\lambda}{p} \sin\theta \cos\phi + (\sin\theta \sin\phi)^2 + \left( \frac{t\lambda}{p} \right)^2 + 2 \frac{t\lambda}{p} \sin\theta \sin\phi \right] \quad (6.15)$$

$$\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} = \epsilon_0 \left[ \sin^2\theta + (s^2 + t^2) \left( \frac{\lambda}{p} \right)^2 + 2 \sin\theta \frac{\lambda}{p} (s \cos\phi + t \sin\phi) \right] \quad (6.16)$$

Para el caso particular de  $\phi = 0$  y a primer orden de difracción ( $s = t = 1$ ) tenemos que:

$$\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} = \epsilon_0 \left[ \sin^2\theta + 2 \left( \frac{\lambda}{p} \right)^2 + 2 \sin\theta \frac{\lambda}{p} \right] \quad (6.17)$$

Para el caso particular de  $\phi = \pi/4$  y a primer orden de difracción ( $s = t = 1$ ) tenemos que:

$$\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} = \epsilon_0 \left[ \left( \sin\theta + \sqrt{2} \frac{\lambda}{p} \right)^2 \right] \quad (6.18)$$

lo que implica que:

$$\pm \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} = \sqrt{\epsilon_0} \sin\theta + \sqrt{2\epsilon_0} \frac{\lambda}{p} \quad (6.19)$$

Las ecs. 6.17 y 6.19 son la condición de excitación de SPP para una rejilla cuadrada de periodo  $p$ , para los casos particulares de una onda plana incidiendo con un ángulo  $\theta$  y  $\phi$  de 0 y 45 grados respectivamente.

Cuando se busca excitar modos de SPP usando una rejilla de difracción, es necesario que el haz incidente tenga una componente de polarización que sea perpendicular a los surcos.

En una rejilla como la que se propuso anteriormente, siempre se cumple esta condición, debido a que los surcos hacen un arreglo cuadrado con ángulo de 90 grados, uno con respecto al otro. Además, para un ángulo de incidencia azimutal entre 0 y 90 grados, algo de la luz polarizada TE se convierte en luz de polarización TM, generando excitación de SPP por medio de la rejilla de difracción, debido a la ruptura en la simetría superficial de la superficie plasmónica [19] [20]. Ésta es importante, ya que una superficie plasmónica formada por una rejilla de difracción cuadrada, la excitación de SPP, será independiente de la polarización de la luz que se utilice.



## 6.8. Brechas de plasmón superficial.

Una estructuración periódica puede dar lugar a la formación de una brecha, cuando el periodo  $p$  es igual al la mitad de la longitud de onda de haz incidente. [21] Ver fig. 6.5.

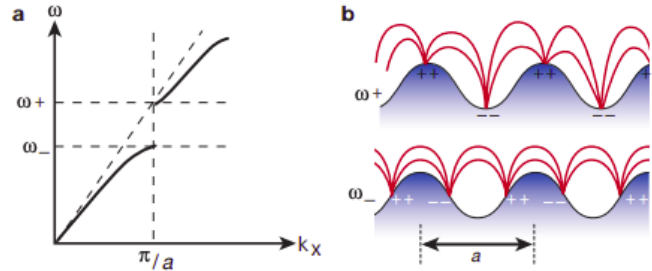


Figura 6.5: Brechas de plasmon superficial. [21]

Existen dos SPP soluciones de onda, cada una con la misma longitud de onda, pero, debido a sus diferentes distribuciones de carga de campo y superficie, son de diferentes frecuencias. La solución de frecuencia superior,  $\omega_+$ , es de mayor energía, debido a la mayor distancia entre las cargas superficiales y la mayor distorsión del campo, como se muestra esquemáticamente en b. Los modos de SPP, con frecuencias entre los dos bordes de la banda,  $\omega_+$  y  $\omega_-$ , no pueden propagarse, por lo que este intervalo de frecuencia se conoce como “stop gap”. Al proporcionar textura periódica en dos dimensiones, la propagación de SPP en todas las direcciones en el plano se puede bloquear, lo que lleva al intervalo de banda completo para SPS. En los bordes de la banda, la densidad de los estados SP es alta, y hay un incremento en el campo asociado.

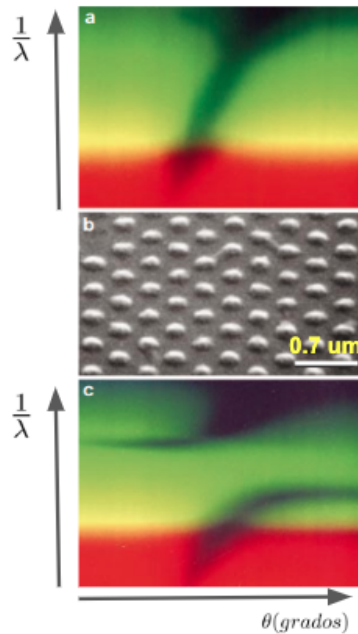


Figura 6.6: Brecha de SPP fotónico. [21]

La relación de dispersión SPP que se muestra en la fig. 6.6, fue fotografiada directamente usando una técnica modificada de acoplamiento de prismas. [21]

En la fig. 6.6 a), la curva de dispersión que se muestra, corresponde a la de una superficie plana. Aquí las regiones oscuras corresponden al acoplamiento de la luz incidente y el modo de SPP. Los colores se producen

en una película fotográfica por la longitud de onda de la luz utilizada.

En la fig. 6.6 b), la superficie metálica está texturizada utilizando métodos de microfabricación de alta resolución, con un patrón bidimensional de protuberancias en un escala de longitud apropiada (aproximadamente la mitad la longitud de onda de la luz), como se muestra en la imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Se introduce un bandgap en la curva de dispersión de la modos de SPP. Barra,  $0,7\mu m$ .

En la fig. 6.6 c), el bandgap se ve claramente en la imagen inferior donde hay una región del espectro en la que no hay modo SP (indicado por las regiones oscuras).

## Resumen.

El fenómeno de absorción de luz en rejillas de difracción, fue reportado por primera vez en 1902 por Robert Wood y poco entendido en su momento hasta que fue interpretado como un efecto de excitación de plasmón de superficie.

Se realizó el desarrollo matemático de la modificación que tiene la condición de excitación de SPP, para una rejilla de difracción, debido al aumento de momento del vector de onda del fotón incidente con el vector  $\mathbf{k}_{grating}$  de la red recíproca de la rejilla.

El fenómeno de excitación de SPP en rejillas de difracción, depende de variables como: el ángulo polar y azimutal de incidencia, la longitud de onda del haz, la forma y la periodicidad de la rejilla y el medio dieléctrico que esté en contacto con la rejilla. Además, dependiendo de la geometría y el ángulo azimutal del haz incidente, puede o no, depender de la polarización de las ondas electromagnéticas. Así mismo la superficie plasmónica periódica puede presentar brechas en los modos, que puede excitar cuando la longitud de onda del haz incidente, es igual a la mitad del periodo de la rejilla, lo cual da lugar a brechas de plasmón superficial.



## Parte II

# Técnica de fabricación y métodos experimentales.



## Capítulo 7

# Fabricación de estructuras plasmónicas.

### 7.1. Equipo de litografía láser y técnica de fabricación por polimerización de dos fotones.

El equipo Photonic Professional GT (PPGT) de marca Nanoscribe es un equipo de  $\mu$ -impresión 3-D por litografía láser [24]. Ver fig. 7.1.

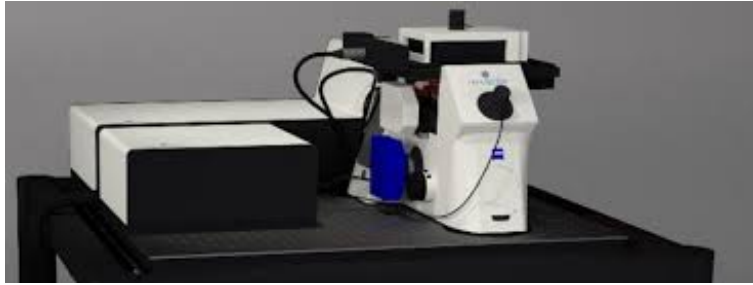


Figura 7.1: Equipo Photonic Professional GT de marca Nanoscribe. [24]

El equipo enfoca un láser pulsado (aproximadamente 100 fs) infrarrojo ( $\lambda = 780nm$ ), sobre un polímero fotosensible al ultravioleta (fotorresist), que polimeriza localmente el volumen donde se ubica el foco del haz incidente. Ver fig. 7.2 a).

La unidad mínima de volumen de fotorresist que se polimeriza por el foco del láser infrarrojo, se llama vóxel, análogo a la unidad mínima de luz que forma una imagen en una pantalla (pixel).

Por la forma en que se enfoca el láser sobre el fotorresist, el vóxel tiene una geometría de ovoide, con un diámetro mayor y menor  $d_z$  y  $d_{xy}$  respectivamente Ver fig. 7.2 b).

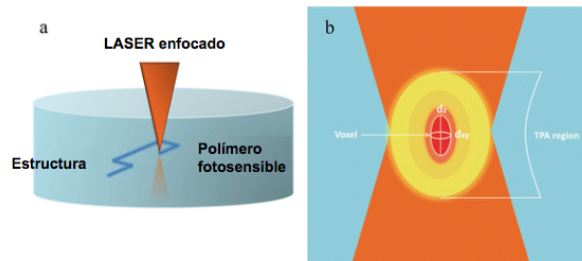


Figura 7.2: (a) Esquema de funcionamiento en que el equipo PPGT polimeriza la resina fotosensible. (b) Vóxel de fotorresist polimerizado. [24]

La técnica empleada en este proceso de litografía láser, es conocida como "polimerización por absorción de dos fotones". Su nombre, se debe a que en este proceso sucede la absorción de dos fotones de frecuencias idénticas o diferentes para excitar una molécula, de un estado fundamental a una energía más alta. La diferencia de energía entre los estados involucrados: inferior y superior de la molécula, es igual a la suma de las energías de los dos fotones absorbidos. Ver fig. 7.3.



Figura 7.3: Niveles energéticos en el proceso de absorción de dos fotones. [24]

La absorción de dos fotones, es un proceso de tercer orden de magnitud más débil que la absorción lineal a bajas intensidades de luz. Se diferencia de la absorción lineal en que la velocidad de transición óptica debido a TPA, depende del cuadrado de la intensidad de la luz, por lo tanto, es un proceso óptico no lineal, y puede dominar a la absorción lineal a altas intensidades.

La polimerización es posible entonces, enfocando fuertemente los pulsos de láser de femtosegundo en un polímero fotosensible. La fotopolimerización provocada por los pulsos láser, está fuertemente confinado al volumen focal. Como consecuencia, la solidificación del material se encuentra en el pequeño volumen focal. [25]

## 7.1. EQUIPO DE LITOGRAFÍA LÁSER Y TÉCNICA DE FABRICACIÓN POR POLIMERIZACIÓN DE DOS FOTONES.5

Observando la curva de absorbancia con respecto a la longitud de onda de luz incidente del polímero fotosensible SU-8, notamos que tiene su pico de absorción en el ultravioleta sin embargo, para propósitos de fabricación de litografía láser, se usa un láser infrarrojo (780 nm), con el fin de propiciar el fenómeno de absorción de dos fotones de forma localizada en su volumen focal. Ver fig. 7.4.

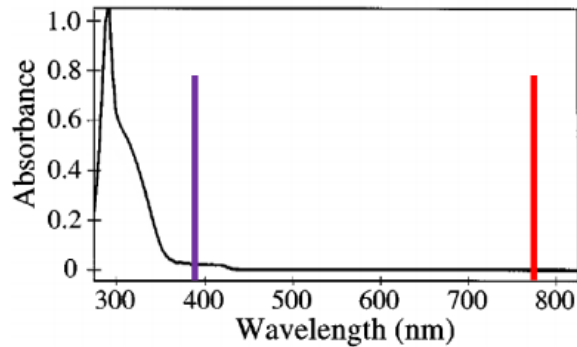


Figura 7.4: Gráfica de absorbancia en función de longitud de onda del material fotosensible SU8. [26]

Los pasos para la realización de una estructura usando el equipo PPGT se describen a continuación: Ver fig. 7.5.

- 1) Se realiza el diseño por computadora de la estructura deseada utilizando el software *DeScribe*, propiedad de la marca *NanoScribe*.
- 2) Se coloca fotorresist sobre un sustrato plano de vidrio.
- 3) Se determina el modo de operación (piezo o galvo).
- 4) Se calibran valores de intensidad de láser y velocidad de escaneo.
- 5) Se realiza el grabado polimerizando selectivamente el volumen de la estructura deseada.
- 6) Una vez terminada la estructura, se retira el polímero que no fue curado dejando únicamente la estructura deseada.

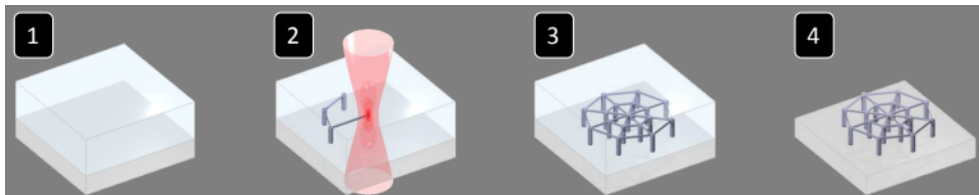


Figura 7.5: Esquema típico de pasos para la fabricación de estructuras usando el equipo PPGT. [24]



El tamaño de vóxel depende de los parámetros de intensidad del láser y el tiempo de exposición. Los tamaños de vóxel en su diámetro menor y mayor van de 0.25 a 0.75  $\mu\text{m}$  y 0.5 a 2.5  $\mu\text{m}$ , como se puede apreciar en la fig. 7.6. [27]

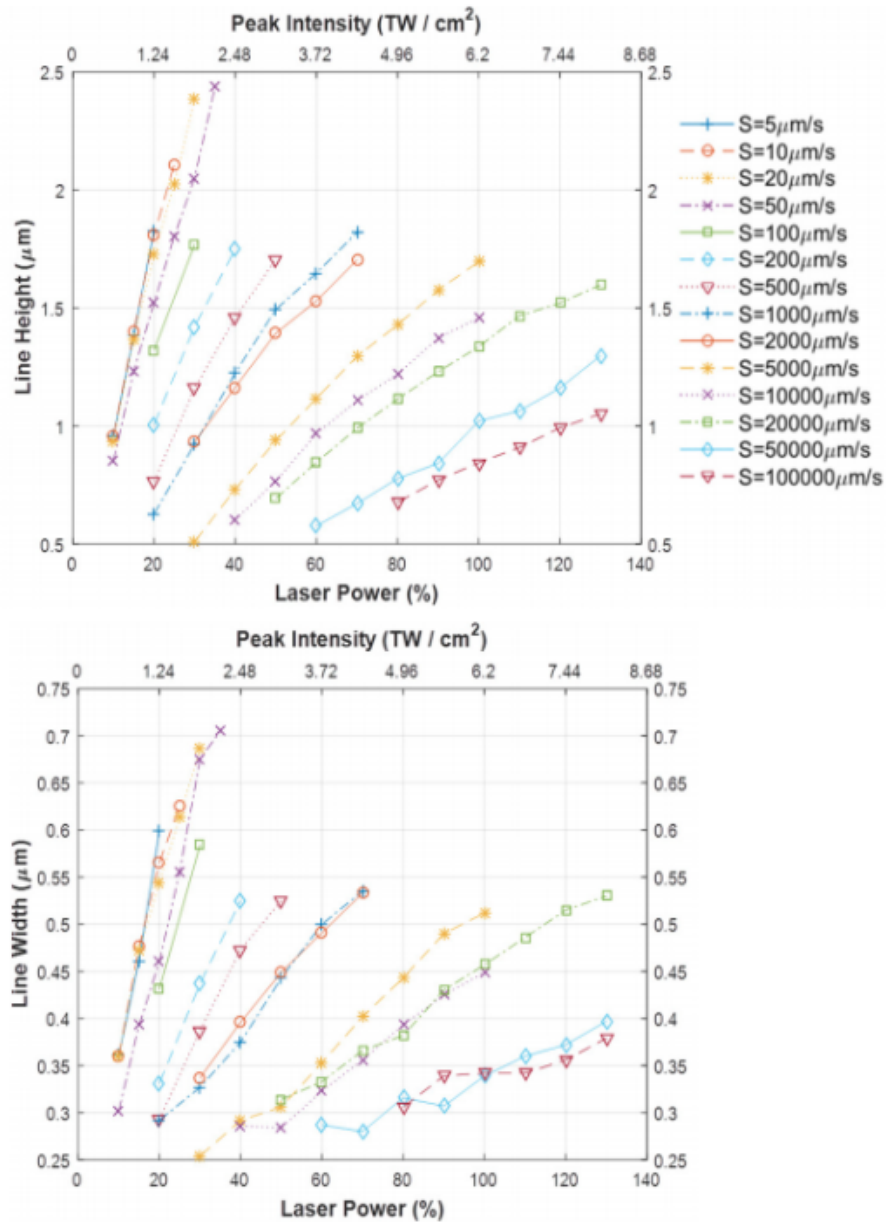


Figura 7.6: Arriba y abajo, gráfica del tamaño diametral menor y mayor respectivamente de vóxel con respecto a la potencia del láser y velocidad de escaneo (tiempo de exposición). [27]

El equipo PPGT tiene dos modos de operación: modo piezo y modo galvo. Ver fig. 7.7.

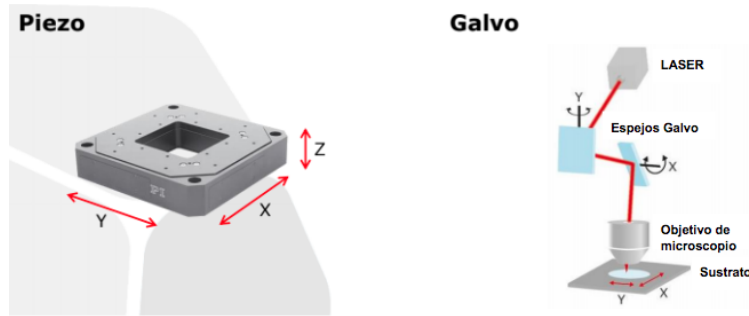


Figura 7.7: Esquema de los modos de operación piezo y galvo del equipo PPGT. [24]

En el modo galvo, el láser se alinea con ayuda de unos espejos, cuya orientación determinan la dirección en x y en y en el sustrato para posteriormente, ser enfocado en el sustrato con ayuda de un objetivo de microscopio.

Cabe recalcar que los espejos galvo únicamente posicionan el láser en X y en Y.

Para realizar una estructura 3-Dimensional, debe realizarse por capas, barriendo el eje z, con ayuda de la base móvil en la se coloca el sustrato.

Usando este modo de fabricación se obtiene una velocidad de grabado  $< 200\text{mm/s}$ , una exactitud de  $< 10\mu\text{rad}$  y un área de impresión de hasta  $400\mu\text{m}$

En el modo piezo el láser se enfoca sobre el sustrato quedando fijo y con ayuda de piezoeléctricos acoplados a los ejes X, Y y Z desplazan la base donde se coloca el sustrato permitiendo realizar el escaneo del diseño de la estructura deseada.

Usando este modo de fabricación se obtiene una velocidad de grabado  $< 300\mu\text{m/s}$ , una exactitud de  $< 10\text{nm}$  y un volumen de impresión de hasta  $300\mu\text{m}^3$ .

## 7.2. Diseño de estructura plasmónica.

**Agradecimiento:** Quiero agradecer especialmente, al técnico experto operador del equipo Photonic Professional GT (PPGT), de marca Nanoscribe, Aarón Cruz Ramírez por su asesoramiento en el diseño y en la fabricación de las estructuras plasmónicas utilizadas para el estudio de esta tesis.

Por lo anterior, para poder obtener el efecto deseado, es necesario contar con una técnica de fabricación que alcance la resolución requerida, con alta precisión y reproducibilidad, permitiendo así obtener la interacción luz-materia de estructuras plasmónicas. La siguiente sección presenta la estrategia seleccionada en este trabajo.

Como en todo buen trabajo de fabricación, se requiere previamente, mediante un modelado 3D, definir la geometría de la estructura a fabricar, tomando en cuenta las características y propiedades que queremos estudiar, la viabilidad y tiempo de fabricación, la reproducibilidad y la resistencia de la estructura.

Se tomó la decisión de fabricar estructuras consistentes en líneas paralelas y perpendiculares entre sí, separadas a una distancia periódica  $p$ . Este diseño, al ser muy simple, permite fabricar una estructura periódica de gran resistencia, periodicidad reproducible, en un tiempo relativamente pequeño.

Usando el software DeScribe, se programó una rutina en un script, programando la posición que sigue el foco del láser en el volumen que se desea polimerizar para formar la estructura, como se explicará detalladamente mas adelante.

El programa DeScribe descompone la totalidad de la estructura deseada en un mapa de vóxeles, que es la unidad mínima de volumen polimerizable, como se muestra a continuación. Ver fig. 7.8.

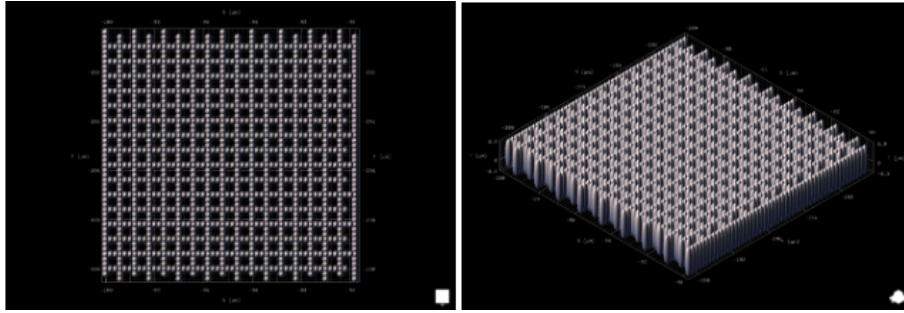


Figura 7.8: Diseño 3D de estructura plasmónica de  $50 \mu\text{m}$  de lado, periodicidad de  $900 \text{ nm}$ , usando el software DeScribe.

### 7.3. Preparación de muestra.

La estructura fabricada debe recubrirse con  $30 \text{ nm}$  de oro vía sputtering, para observar el fenómeno deseado. Se caracterizó el espesor que se obtiene de pulverizar un blanco de oro durante 4 minutos a una corriente de plasma de  $18 \text{ mA}$  usando el equipo SC7620 Mini Sputter Coater, ya que el fabricante reporta que, para estos parámetros de pulverizado se obtiene un depósito de  $28 \text{ nm}$ . Ver fig. 7.9.

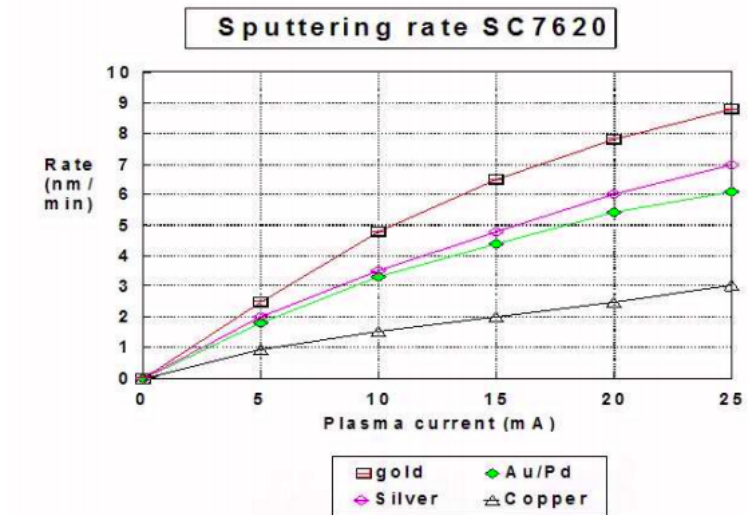


Figura 7.9: Gráfica reportada por el fabricante del SC7620 Mini Sputter Coater de la razón de espesor de recubrimiento en nanómetros por minuto, en función de la corriente de plasma empleada para diferentes blancos.

La uniformidad y reproducibilidad del recubrimiento depende, no solo del tiempo de pulverizado y la corriente de plasma, si no que depende también, del nivel de vacío en la cámara de sputtering, así como de la limpieza general dentro de la misma, que evite la presencia de fugas reales y virtuales, y también del grado de pureza del gas Argón.

Por esta razón, para cerciorarnos de obtener un recubrimiento uniforme y repetible de  $30 \text{ nm}$  de espesor en cada depósito de oro sobre las estructuras fabricadas, se caracterizó el espesor del recubrimiento que se obtiene al pulverizar un blanco de oro durante 4 minutos a una corriente de plasma de  $18 \text{ mA}$  y se compararon los resultados con lo reportado por el fabricante.

Se utilizaron sustratos de vidrio ultraplano de la marca Ossila, los cuales tienen unas dimensiones de  $20 \times 15 \times 1.1 \text{ mm}^3$ . El fabricante reporta que dichos sustratos son planos con una variación de  $50 \text{ nm}$  cada  $20 \text{ mm}$  y una rugosidad de  $1 \text{ nm RMS}$ .

Es necesario usar portaobjetos de este grado de planitud, ya que los recubrimientos que esperamos obtener serán de alrededor de 10 - 100 nm.

Se colocó sobre cada sustrato ultra plano, un cubreobjetos estándar de microscopio como se muestra en la fig. 7.10, con el fin de obtener sobre el sustrato ultraplano un borde con el que podamos caracterizar el espesor del depósito por medio de perfilometría.

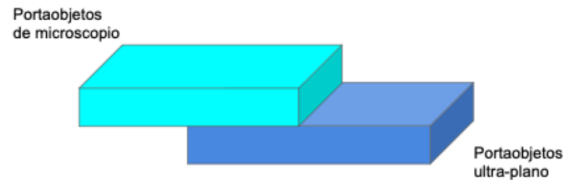


Figura 7.10: Disposición de cubreobjetos estándar de microscopio sobre portaobjetos ultraplano para realización de sputtering.

Una vez realizado el proceso de sputtering quedará un recubrimiento en ambos portaobjetos. Ver fig. 7.11.

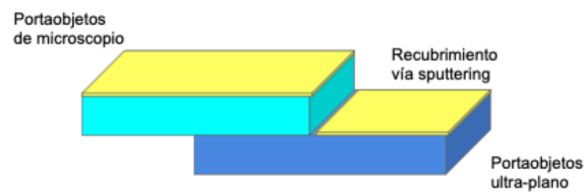


Figura 7.11: Recubrimiento de oro sobre los sustratos de vidrio.

Retirando el portaobjetos de microscopio, queda sobre el portaobjetos ultraplano un recubrimiento con un límite definido. Ver fig. 7.12.

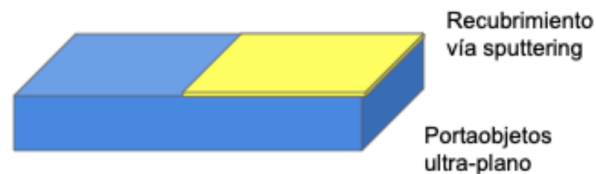


Figura 7.12: Recubrimiento sobre sustrato ultraplano con límite definido.

Se realizó la caracterización del espesor de recubrimiento usando el equipo KLA Tencor 600 perfilómetro. Únicamente se necesita medir el escalón que se forma entre el área recubierta y el área sin recubrir del sustrato ultraplano. Se sabe que el perfilómetro KLA Tencor 600, puede medir alturas con máxima resolución del orden de 5nm.

También se conoce, que este equipo puede variar la fuerza con la que la punta escanea las superficies en un rango de 0.03 a 15 mg. Es importante que el escaneo se realice con una fuerza pequeña y siempre desplazando la punta del área recubierta hacia el área que no lo está, para evitar desprendimientos de la película delgada de oro. Ver fig. 7.13.

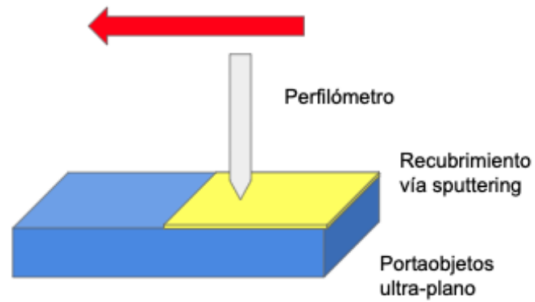


Figura 7.13: Dirección en la que debe realizarse el escaneo de la punta del perfilómetro.

Con el fin de obtener información de la uniformidad del recubrimiento, se realizaron 7 mediciones del escalón del perfil del espesor del depósito de oro separadas cada una a un séptimo de la distancia en la línea de la interfaz de sustrato con el recubrimiento. Ver fig. 7.14.

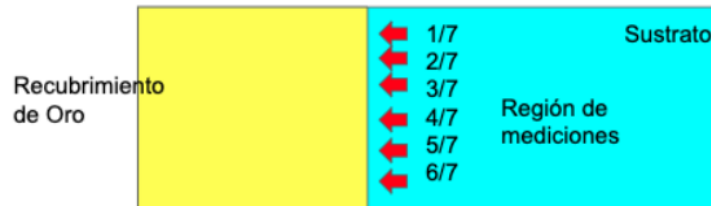


Figura 7.14: Regiones en las que se realizó análisis de perfilometría del espesor de los recubrimientos, aumentando la cantidad de mediciones mejorando la estadística.

## 7.4. Montaje experimental para medición de modos de SPP.

Las estructuras plasmónicas que se fabricaron tienen una longitud de  $200\mu\text{m}$  de lado, por lo que para ser observadas individualmente se utilizó un microscopio óptico. Además nos interesa medir el espectro de longitudes de onda de la luz reflejada por lo que se realizó el diseño, fabricación y montaje de un acoplador de fibra óptica con el ocular de un microscopio óptico de la marca Nikon eclipse, para recolectar la luz que ésta sea analizada con ayuda de un espectrofotómetro.

El diseño 3D del acoplador se realizó con ayuda del software libre OpenScad, con las medidas de diámetro de la fibra óptica y del ocular del microscopio. Posteriormente fue impreso en PLA con ayuda de una impresora 3D comercial. Ver fig. 7.15.

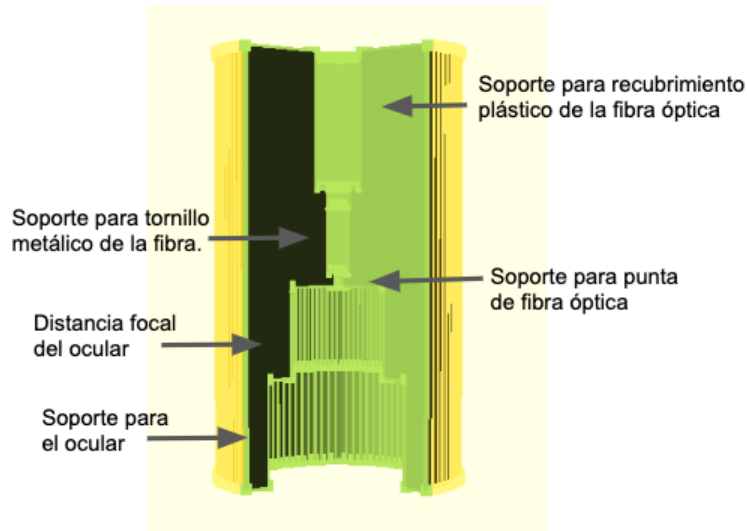


Figura 7.15: Diseño 3D del acoplador para fibra y ocular de microscopio.

El acoplador se inserta en el ocular y a su vez la fibra óptica se inserta dentro del acoplador para después guiar la luz hacia el espectrofotómetro.

Esta propuesta de montaje nos supone 3 ventajas importantes, ya que permite medir simultáneamente el espectro de luz reflejado por las estructuras plasmónicas, que es captada por el ocular de un microscopio óptico, así mismo, es posible realizar fotografías con una cámara digital Nikon, y además observar a ojo la muestra magnificada percibiendo el color que dichas estructuras reflejan. Ver fig. 7.16.

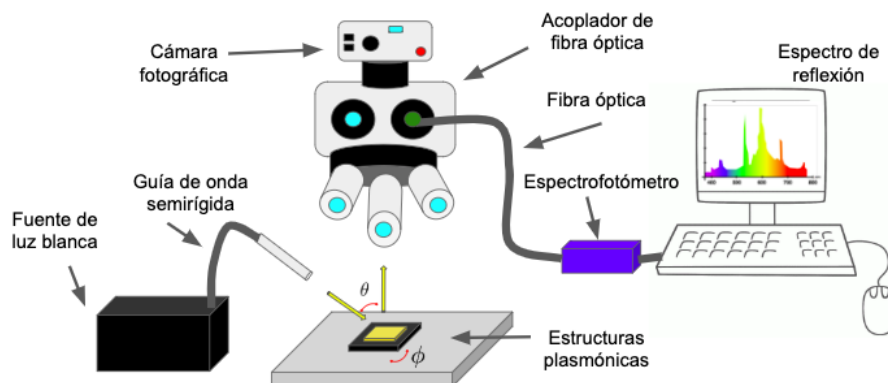


Figura 7.16: Esquema del montaje propuesto para medición de modos de excitación de SPP.

El montaje propuesto para la medición de modos SPP se muestra a continuación:

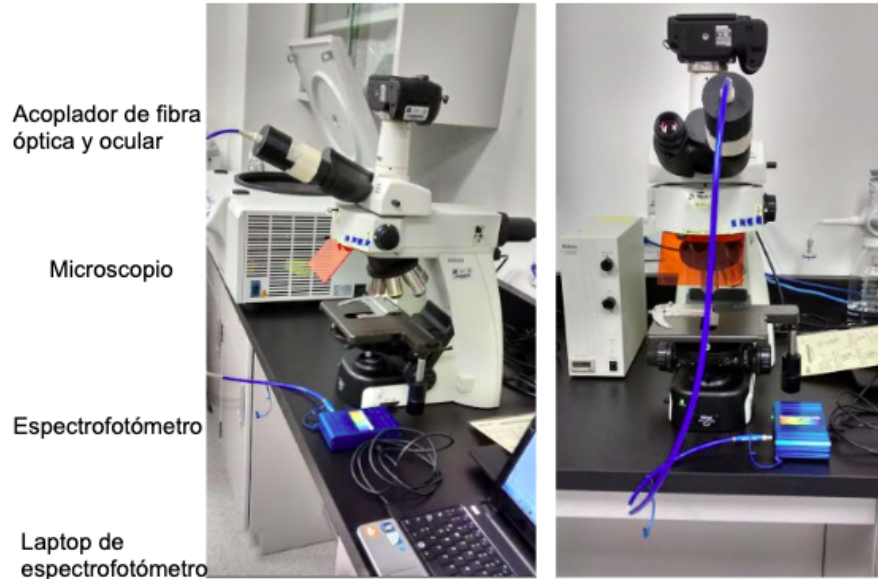


Figura 7.17: Montaje para medición de modos de excitación de SPP.

## Resumen.

Se realizó el diseño de la estructura plasmónica deseada, usando el software DeScribe de la marca NanoScribe, parametrizando el valor de periodicidad.

Se caracterizó el espesor del recubrimiento que se obtiene de pulverizar el blanco de oro del equipo de sputtering SC7620 Mini Sputter Coater durante 4 minutos a una corriente de plasma de 18 mA, obteniendo un valor de  $30 \pm 15\text{nm}$ . Conocer esta información es necesaria, debido a que se conoce que el fenómeno de excitación de SPP, ocurre en el caso del oro sobre películas delgadas de espesor de entre 20 y 90 nm.

Se ideó un montaje experimental, capaz de medir simultáneamente el espectro de luz reflejado por las estructuras plasmónicas, que es captada por el ocular de un microscopio, óptico a la vez que es posible, realizar fotografías con una cámara digital, y además observar a ojo la muestra magnificada, percibiendo el color que dichas estructuras reflejan.

## Parte III

# Resultados y discusión.





## Capítulo 8

# Defectos en el proceso de fabricación.

### 8.1. Efecto de la dosis aplicada en la fabricación de estructuras.

La dosis durante el proceso de fabricación, es la cantidad de luz del láser enfocado, que incide sobre un volumen por unidad de tiempo, lo cual se traduce en la cantidad de energía absorbida en un vóxel por unidad de tiempo. Esta dosis puede controlarse, variando los parámetros de velocidad de escaneo y la potencia de láser.

Una dosis muy alta se traduce, en una sobre-exposición del fotorresist provocando ablación de la resina, y en consecuencia imperfecciones en forma de burbujas. Ver fig. 8.1 a).

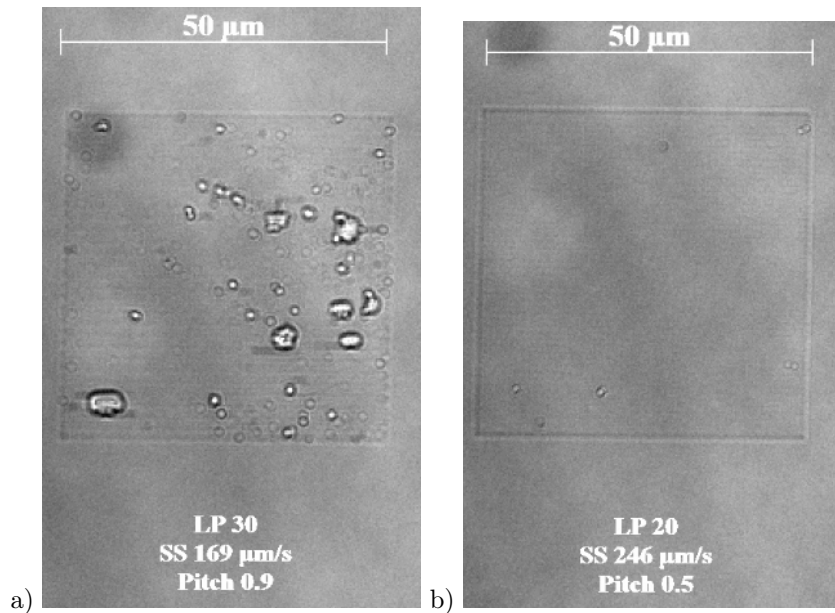


Figura 8.1: a) Ejemplo de fabricación de estructura plasmónica con sobre-dosis. b) Ejemplo de fabricación de estructura plasmónica con una dosis muy baja.

Una dosis muy baja, por otro lado, no lograría polimerizar correctamente el fotorresist, y en consecuencia, la estructura no se fabricaría en su totalidad ni con los detalles diseñados. Ver fig. 8.1 b).

## 8.2. Efecto de la inclinación del sustrato en la fabricación de estructuras.

Es crítico ser consciente de la inclinación del sustrato, ya que las diferencias en la altura, con respecto al plano del sustrato, repercuten en la adhesión de la estructura. Es posible calcular la inclinación del sustrato con el comando TiltMeasurement ON, con el cual se realizan varias mediciones de búsqueda de interfase en diferentes puntos, para obtener los ángulos de compensación de inclinación.

El modo PiezoScan permite hacer correcciones en la inclinación de manera automática, sin embargo, el tiempo de fabricación es prolongado por la baja velocidad de escaneo. Por otra parte, el modo GalvoScan supone una velocidad de fabricación mayor pero no permite hacer la corrección de inclinación, por lo que, para compensar la diferencia de altura por dicha inclinación, es necesario realizar una base que compense la inclinación del sustrato. Ver fig. 8.2.

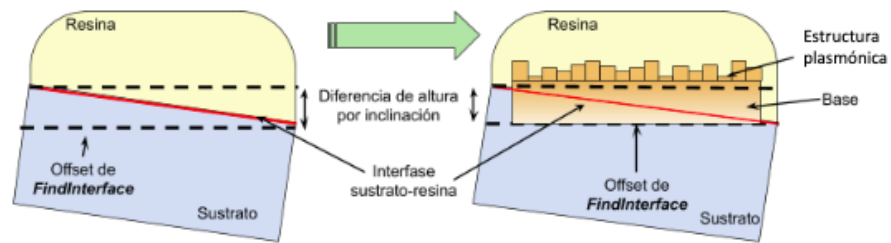


Figura 8.2: Efectos de la inclinación del sustrato y cómo se compensa agregando una base y ajustando el valor de FindInterface.

A continuación, incluyen imágenes de ejemplos en las que la inclinación del sustrato hacia la derecha, provoca defectos de fabricación, impidiendo la polimerización de la resina en la región mas alta del sustrato. Ver fig. 8.3.

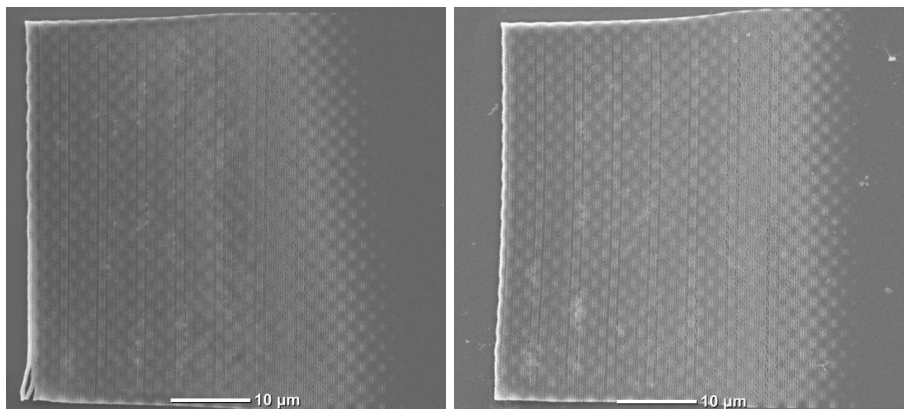


Figura 8.3: Efecto de la inclinación del sustrato en la fabricación de estructuras.

## Capítulo 9

# Selección de parámetros de fabricación.

Teniendo en cuenta los aspectos antes mencionados, y con el fin de conocer los parámetros adecuados de velocidad de escaneo y potencia de láser que permiten la fabricación de las estructuras para la aplicación deseada, se usaron diferentes valores de potencia (LP), separación de líneas (pitch), y velocidad de escaneo (Perfect Shape) para los modos de operación piezo y galvo para fabricar un arreglo de estructuras separadas  $250 \mu m$  entre si.

Se definieron para el modo piezo, velocidades de escaneo con el comando Perfect Shape: Intermediate =  $169 \mu m/s$ , Fast =  $246 \mu m/s$ , y para el modo galvo una velocidad fija de  $10000 \mu m/s$ .

Los parámetros que se usaron para fabricar cada una de las estructuras están condensados a continuación:  
PiezoScan.

LP 40, Pitch 0.9, Perfect Shape Intermediate.  
LP 30, Pitch 0.9, Perfect Shape Intermediate.  
LP 25, Pitch 0.9, Perfect Shape Intermediate.  
LP 30, Pitch 0.9, Perfect Shape Fast.  
LP 20, Pitch 0.9, Perfect Shape Fast.  
LP 20, Pitch 0.7, Perfect Shape Fast.  
LP 20, Pitch 0.5, Perfect Shape Fast.  
LP 20, Pitch 0.7, Perfect Shape Fast.  
LP 20, Pitch 0.9, Perfect Shape Fast.

GalvoScan.

LP 40, Pitch 0.7, Scan Speed 10k.  
LP 40, Pitch 0.6, Scan Speed 10k.  
LP 40, Pitch 0.5, Scan Speed 10k.  
LP 40, Pitch 0.7, Scan Speed 10k.

La distribución de las estructuras se muestra en la fig. 9.1.

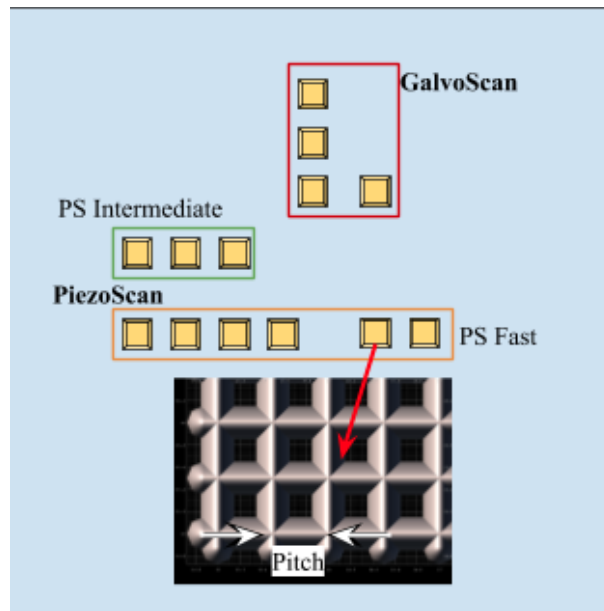


Figura 9.1: Diagrama de distribución de las estructuras fabricadas.

Según Guney y Fedder (2016) [27], por las velocidades de escaneo y potencia del láser, se espera que el ancho de las líneas se encuentre en un rango  $0.3\text{-}0.5\mu\text{m}$ , por esta razón, la separación entre líneas (Pitch), se modificó con tres valores:  $0.5$ ,  $0.7$  y  $0.9\mu\text{m}$ .

Las estructuras fabricadas se muestran a continuación en las siguientes fotomicrografías. Ver fig. 9.2.

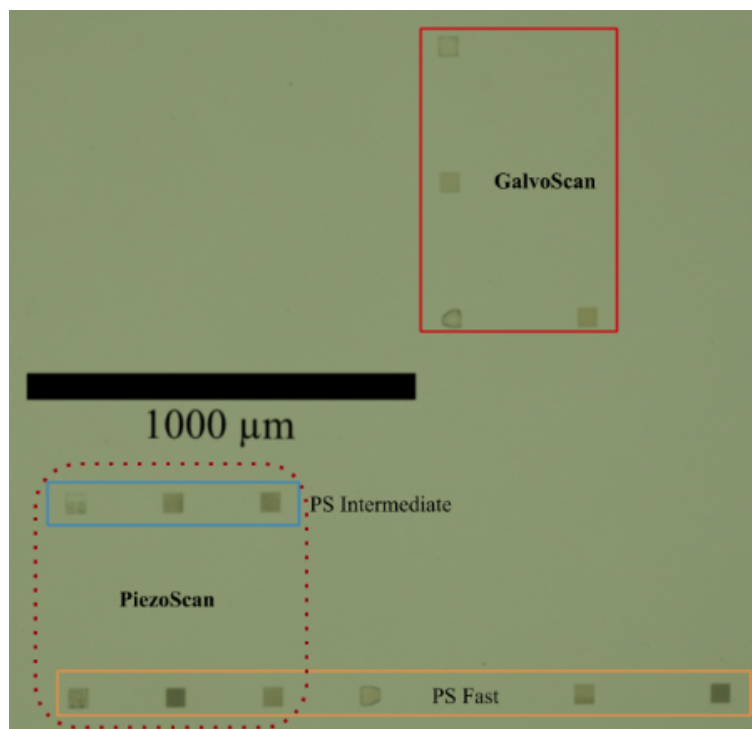


Figura 9.2: Fotomicrografía de las estructuras plasmónicas fabricadas.

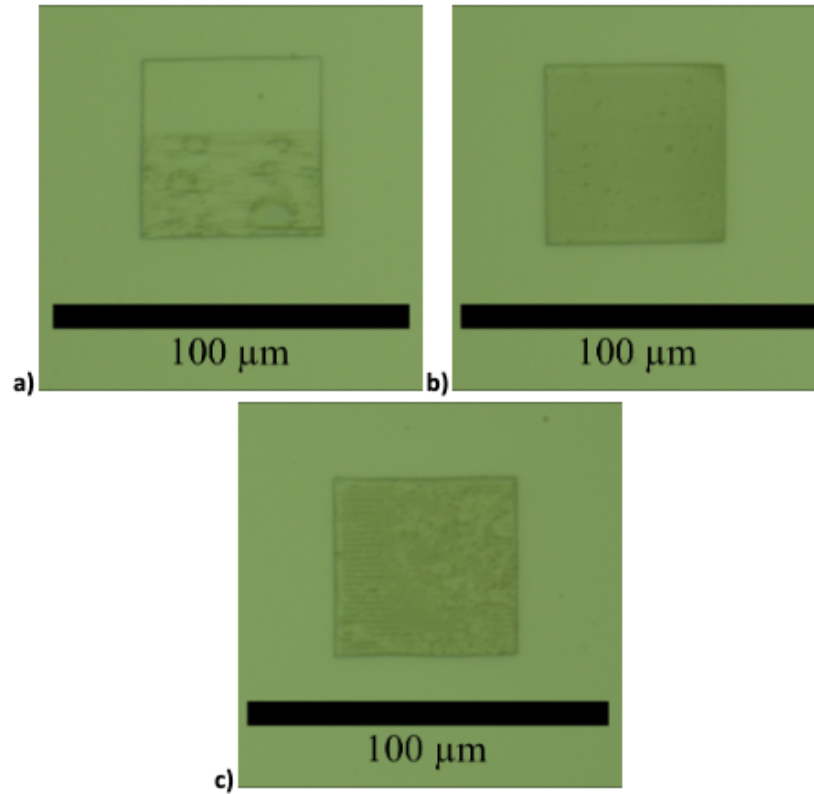


Figura 9.3: Perfect Shape Intermediate  $169\mu m/s$ , Pitch  $0.9\mu m$ , LP %: a) 40, b) 25, c) 30.

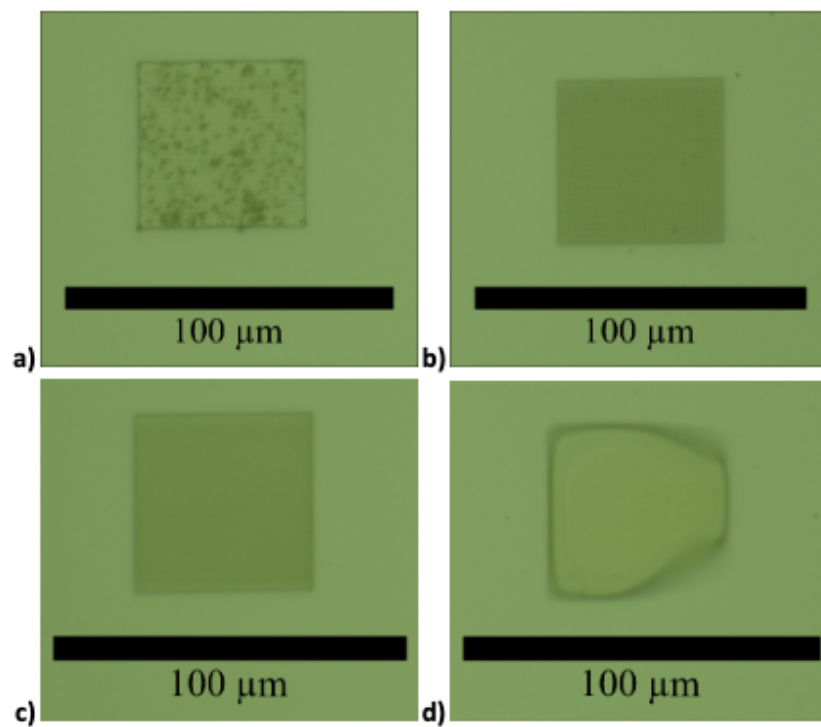


Figura 9.4: Perfect Shape Fast  $246\mu m/s$ , LP %: 30, 20, Pitch: a)  $0.9\mu m$ , b)  $0.9\mu m$ , c)  $0.7\mu m$ , d)  $0.5\mu m$ .

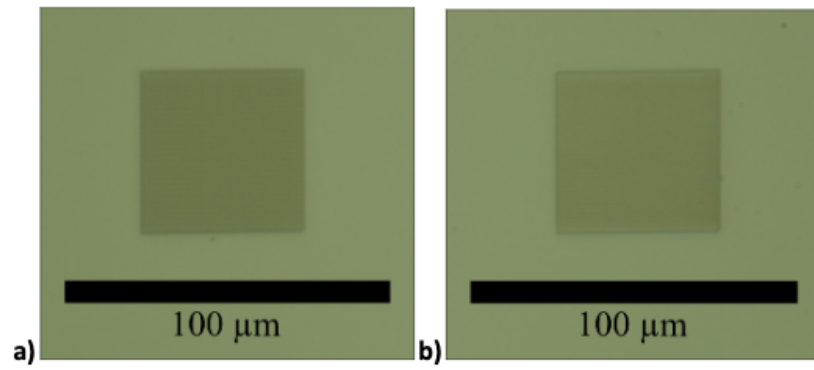


Figura 9.5: Perfect Shape Fast  $246\mu\text{m}/\text{s}$ , LP %: 20, Pitch: a)  $0.7\mu\text{m}$ , b)  $0.9\mu\text{m}$ .

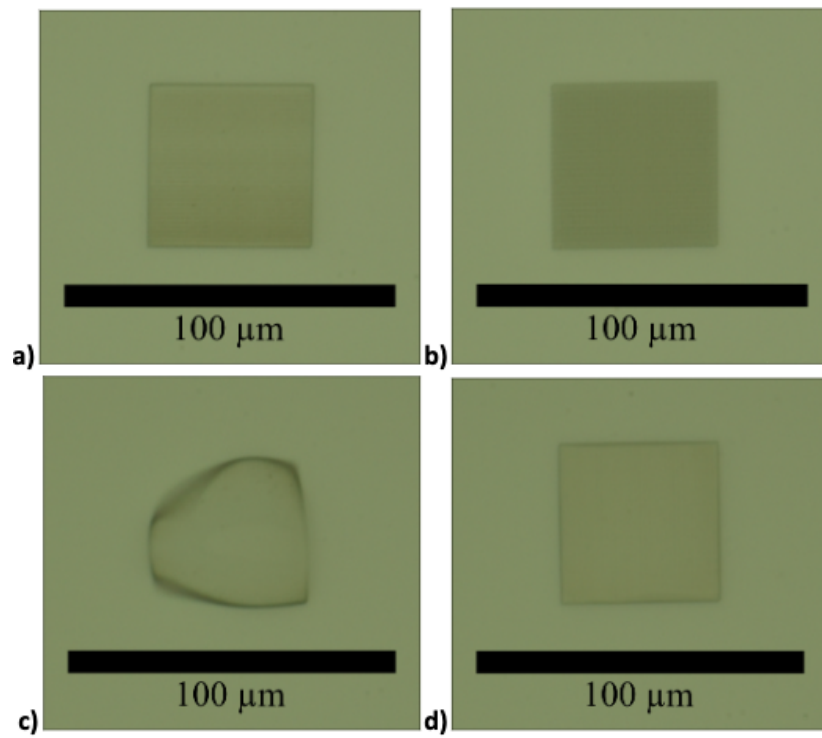


Figura 9.6: GalvoScan  $10000\mu\text{m}/\text{s}$ , LP %: 40, Pitch: a)  $0.9\mu\text{m}$ , b)  $0.7\mu\text{m}$ , c)  $0.5\mu\text{m}$ , d)  $0.9\mu\text{m}$ .

Con la información anterior, se decidió fabricar estructuras de  $200\mu m$  de lado, con periodos de  $0.9\mu m$  y  $0.7\mu m$  en modo galvo, con una potencia de láser de 40%, debido a que, el modo galvo tiene la velocidad de escaneo superior a la del modo piezo y observando que en las pruebas preliminares de fabricación se obtuvo que para estos parámetros, las estructuras parecen ser fabricadas correctamente.

A continuación se presenta el arreglo de las estructuras fabricadas observadas con un microscopio óptico, usando el ocular de 4X. Ver fig. 9.7.

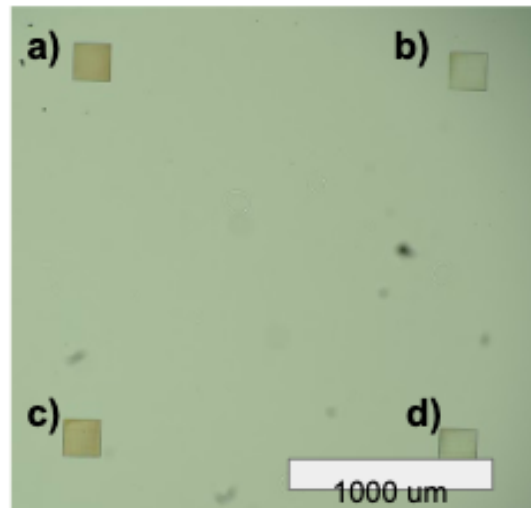


Figura 9.7: Arreglo de estructuras fabricadas en modo Galvo  $1000\mu m/s$ , LP % 40, Pitch a)  $0.7\mu m$ , b)  $0.9\mu m$ , c)  $0.7\mu m$ , d)  $0.9\mu m$ .

A continuación se presentan de forma individual, las estructuras fabricadas usando el ocular 10X del microscopio óptico.

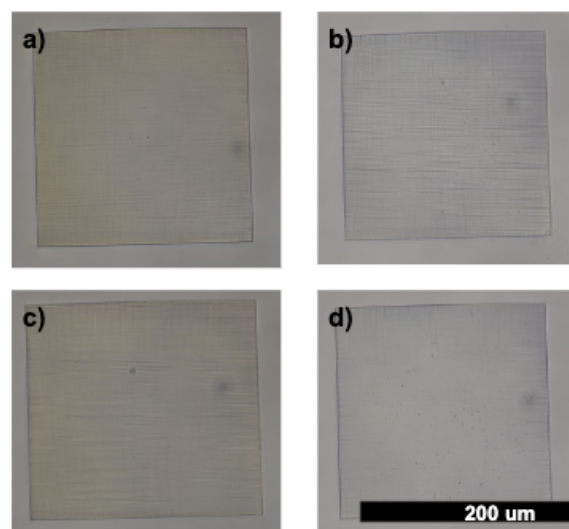


Figura 9.8: Close up de estructuras fabricadas en modo Galvo  $1000\mu m/s$ , LP % 40, Pitch a)  $0.7\mu m$ , b)  $0.9\mu m$ , c)  $0.7\mu m$ , d)  $0.9\mu m$ .





# Capítulo 10

## Preparación de muestra.

Del análisis del espesor de los recubrimientos por perfilometría, se obtuvieron los siguientes resultados:

Muestra	Espesor ( <i>nm</i> )	Desviación estándar ( <i>nm</i> )
LANSBIO/SPR/RGM/0519/01	32.8	6.9
LANSBIO/SPR/RGM/0519/02	37.2	2.7
LANSBIO/SPR/RGM/0519/03	19.4	5.6
LANSBIO/SPR/RGM/0519/04	28.3	2.3

Cuadro 10.1: Promedio en nanómetros del espesor de los recubrimientos realizados y desviación estándar.

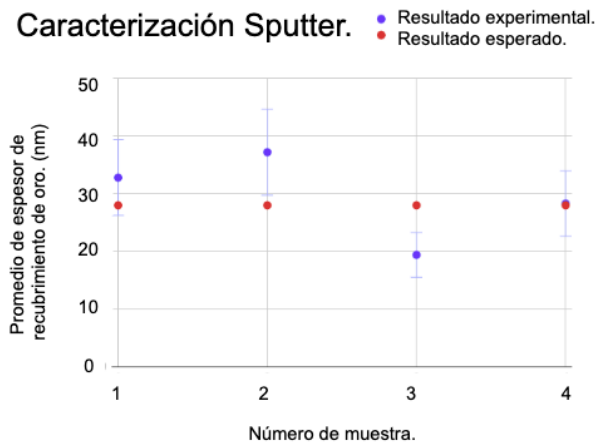


Figura 10.1: Resultados de medición de perfil de espesor de recubrimientos de oro realizados uno por día, en comparación de los resultados esperados reportados por el fabricante.

Notamos que los resultados experimentales con respecto al valor esperado reportado por el fabricante, no caen dentro de la desviación estándar de las mediciones en todos los casos, sin embargo, sabemos que el fenómeno de excitación de SPP, es observable para películas delgadas metálicas de entre 20 y 90 nm; Tenemos que para nuestros propósitos podemos utilizar recubrimientos depositados con estos valores de tiempo de pulverizado y corriente de plasma, ya que sabemos que se obtendrá un espesor en el recubrimiento en un rango de  $30 \pm 15nm$ .



# Capítulo 11

## Caracterización de estructura.

Una inspección en microscopio electrónico de barrido permitió conocer con mayor detalle la uniformidad de las líneas fabricadas de la rejilla, así como defectos por sobreexposición y deficiencias durante el proceso de revelado.

En la fig. 11.1 a) se muestra la totalidad de la estructura fabricada, la cual corresponde a la estructura de periodo  $0.9\mu m$  mostrada en la fig. 9.8 b).

Notamos dos regiones de interés: el borde y el centro de la estructura. En la fig. 11.1 b) las líneas de la rejilla se observan definidas y espaciadas una de otra, mientras que en la fig. 11.1 c) observamos que los recuadros son menos definidos y menos rectangulares.

Este defecto en la fabricación, es debido a que el solvente que se utiliza para remover la resina IP-Dip se volatilizó de forma no homogénea, dejando material entre recuadros en el área central de la estructura.

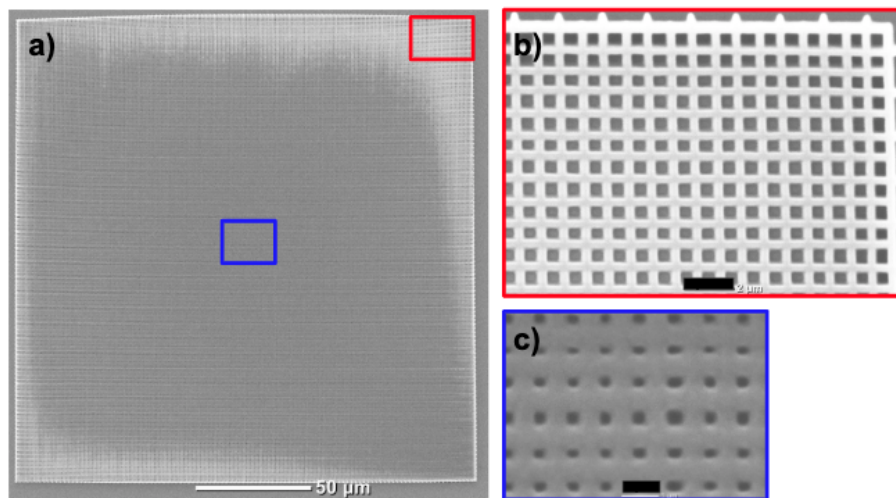


Figura 11.1: a) SEM de estructura plasmónica, lado:  $200\mu m$ , periodo:  $0.9\mu m$ , barra de escala:  $50\mu m$ , b) Borde superior derecho de la estructura, barra de escala:  $2\mu m$ , c) Región central de la estructura, barra de escala:  $1\mu m$ .

Usando el software de análisis de imágenes “Image J” se midió el ancho de la línea, el periodo en el eje X y en el eje Y de las estructuras fabricadas. La población muestral de cada parámetro medido fue de 50 mediciones. Ver cuadro 11.1.

	Ancho de línea $\mu m$	Periodo X $\mu m$	Periodo Y $\mu m$
Promedio	0.4038	0.8673	0.8459
Desviación Estándar	0.0326	0.0344	0.0520
Valor Mínimo	0.3342	0.7917	0.7423
Valor Máximo	0.4584	0.9529	0.9405

Cuadro 11.1: Tabla de valores de ancho de línea, periodo en el eje X y en el eje Y de la muestra correspondiente a la fig. 9.8 b).

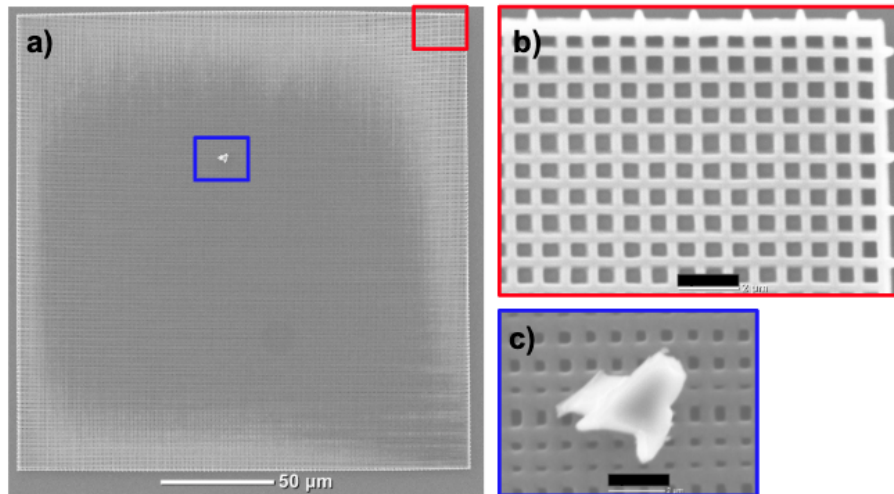


Figura 11.2: a) SEM de estructura plasmónica, lado:  $200\mu m$ , periodo:  $0.9\mu m$ , barra de escala:  $50\mu m$ , b) Borde superior derecho de la estructura, barra de escala:  $2\mu m$ , c) Región central de la estructura, barra de escala:  $1\mu m$ .

	Ancho de línea $\mu m$	Periodo X $\mu m$	Periodo Y $\mu m$
Promedio	0.3818	0.8967	0.8762
Desviación Estándar	0.0366	0.0302	0.0492
Valor Mínimo	0.2918	0.8084	0.7668
Valor Máximo	0.4586	0.9500	0.9750

Cuadro 11.2: Tabla de valores de ancho de línea, periodo en el eje X y en el eje Y de la muestra correspondiente a la fig. 9.8 d).

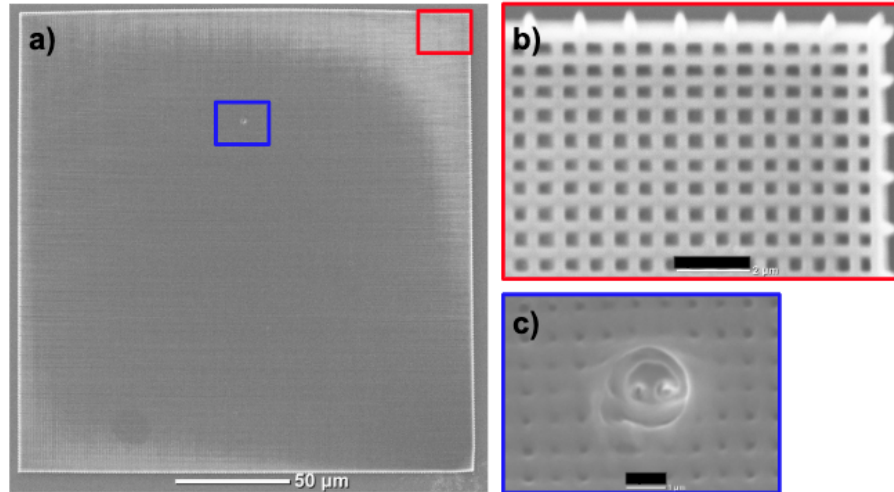


Figura 11.3: a) SEM de estructura plasmónica, lado:  $200\mu m$ , periodo:  $0.7\mu m$ , barra de escala:  $50\mu m$ , b) Borde superior derecho de la estructura, barra de escala:  $2\mu m$ , c) Región central de la estructura, barra de escala:  $2\mu m$ .

	Ancho de línea $\mu m$	Periodo X $\mu m$	Periodo Y $\mu m$
Promedio	0.2976	0.6755	0.6508
Desviación Estándar	0.0177	0.0379	0.0436
Valor Mínimo	0.2600	0.5881	0.5625
Valor Máximo	0.3367	0.7543	0.7287

Cuadro 11.3: Tabla de valores de ancho de línea, periodo en el eje X y en el eje Y de la muestra correspondiente a la fig. 9.8 a).

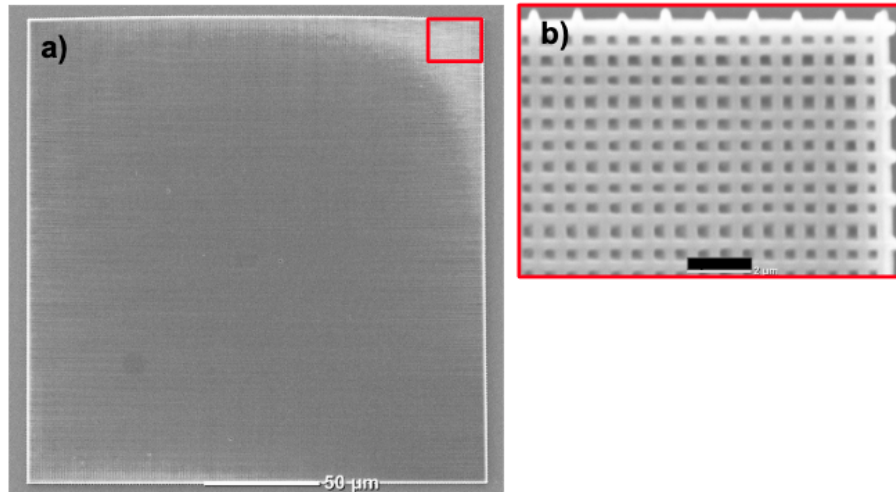


Figura 11.4: a) SEM de estructura plasmónica, lado:  $200\mu m$ , periodo:  $0.7\mu m$ , barra de escala:  $50\mu m$ , b) Borde superior derecho de la estructura, barra de escala:  $2\mu m$ .

	Ancho de línea $\mu m$	Periodo X $\mu m$	Periodo Y $\mu m$
Promedio	0.3433	0.6566	0.6657
Desviación Estándar	0.0223	0.0303	0.0654
Valor Mínimo	0.2875	0.5747	0.5626
Valor Máximo	0.3997	0.7120	0.8002

Cuadro 11.4: Tabla de valores de ancho de línea, periodo en el eje X y en el eje Y de la muestra correspondiente a la fig. 9.8 c).

## Capítulo 12

# Medición de modos de excitación de plasmón de superficie.

Se utilizó el microscopio óptico Nikon eclipse, para observar la muestra con aumento de 4X y se iluminó en reflexión de forma externa usando una fuente de halógeno. La fuente de la marca Nikon modelo NI-150, tiene incorporadas dos fibras ópticas semi-rígidas, de modo que el ángulo de incidencia puede modificarse y fijarse a voluntad sobre la muestra.

La fibra óptica de la fuente utilizada tiene una abertura de  $\psi = 0.0977$ . Esto supone una ventaja y una desventaja, como veremos próximamente. La desventaja es que al tener un cono de incidencia, no se pudo muy precisos al determinar exactamente a qué ángulo de incidencia estamos observando una excitación de modo de SPP, mientras que la ventaja es que es más fácil alinear la fibra óptica de forma tal, que se excite algún modo de SPP mientras que los ángulos que no correspondan a alguna resonancia simplemente no se excitarán.

Habíamos encontrado la ecuación general de la condición de excitación de SPP para una rejilla cuadrada de periodo  $p$  (ec. 6.16). Usando esta ecuación en su forma general, es muy complicado predecir las longitudes de onda que corresponden a un modo de SPP, ya que que la función dieléctrica de un material depende de la longitud de onda particular que se esté considerando, y en general esta relación nunca es lineal. Además, se deben usar ángulos  $\theta$  y  $\phi$  adecuados, tales que la igualdad se satisfice.

$$\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} = \epsilon_0 [\sin^2 \theta + (s^2 + t^2) \left(\frac{\lambda}{p}\right)^2 + 2 \sin \theta \frac{\lambda}{p} (s \cos \phi + t \sin \phi)] \quad (12.1)$$

Por estas razones, que se decidió simplificar la ecuación general, considerando dos casos de interés: la ecuación para cuando  $\phi = 0 \text{ rad}$  y  $\phi = \pi/4 \text{ rad}$ .

Estos dos casos los considero especiales, debido a que conservan simetría en un plano de reflexión con respecto al vector  $k$  del haz incidente. Además, se consideraron únicamente primeros órdenes de difracción:  $s = t = 1$ .

Otra consideración que tomé, fue decidir que el medio en contacto con la superficie plasmónica sería aire de modo que tengamos una configuración IP-Dip/metal/aire lo que implica que podemos considerar  $\epsilon_d \approx 1$ .

Se midió el espectro de la fuente de luz de halógeno de la marca Nikon modelo NI-150. De este modo podemos comparar los cambios en el espectro cuando se esté iluminando cada una de las muestras estructuradas. Ver fig. 12.1.



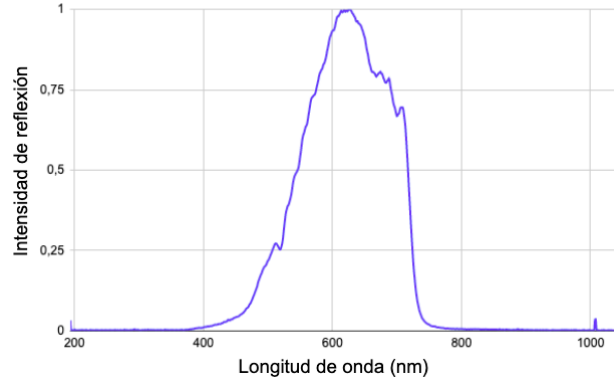


Figura 12.1: Espectro de la fuente de luz de halógeno de la marca Nikon modelo NI-150.

Para estudiar el caso  $\phi = 0$ , se colocó la muestra en la platina del microscopio y se barrieron los ángulos  $\theta$  hasta observar un cambio en el color de luz reflejado, manteniendo la dirección del haz incidente a un ángulo  $\phi = 0$ . El ángulo de incidencia del haz de la fuente de halógeno fue medido con ayuda de un goniómetro e igual a  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977rad$ .

Se tomaron fotomicrografías del espectro de luz reflejado por la superficie plasmónica. Ver fig. 12.2.

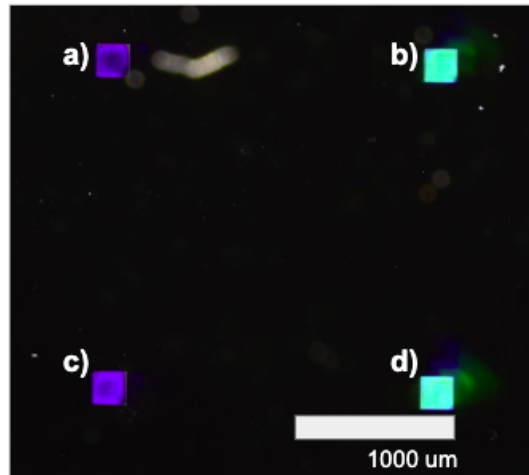


Figura 12.2: Fotomicrografía de estructuras plasmónicas recubiertas con 30 nm de oro, siendo excitadas con luz blanca a un ángulo de incidencia  $\phi = 0$  y  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977rad$ . a) y c) son estructuras con  $0.7\mu m$  de periodicidad mientras que b) y d) tienen periodo  $0.9\mu m$ .

El espectro de reflexión de las muestras a) y c) fue el siguiente. Ver fig. 12.3.

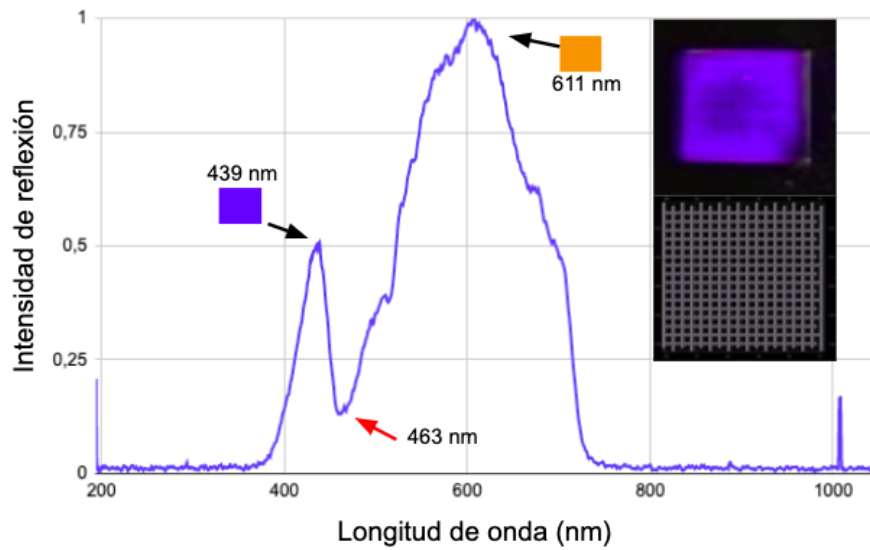


Figura 12.3: Espectro de reflexión de estructuras plasmónicas recubiertas con 30 nm de oro de periodo  $0.7\mu m$  siendo excitadas con luz blanca a un ángulo de incidencia  $\phi = 0$  y  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977 rad$ .

Observamos un mínimo local en  $\lambda = 463nm$  con un ancho de  $\delta = 85.5nm$ .

Para el caso particular de  $\phi = 0$  y a primer orden de difracción, tenemos que la condición de excitación de SPP es:

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + 1} = n_{IP-Dip}^2 \left[ \sin^2 \theta + 2 \left( \frac{\lambda}{p} \right)^2 + 2 \sin \theta \frac{\lambda}{p} \right] \quad (12.2)$$

El ajuste del índice de refracción tipo ec. de Cauchy que proponen los autores de [28], en función de la longitud de onda es:

$$n_{IP-Dip} = n(\lambda)_{TPP} = 1.52266 + \frac{0.00733}{\lambda^2} + \frac{-0.484 \times 10^{-4}}{\lambda^4} \quad (12.3)$$

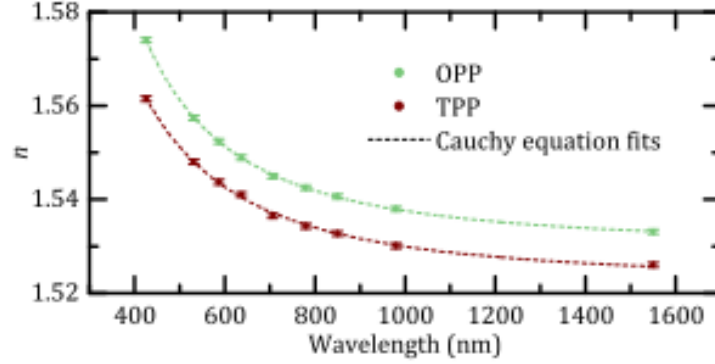


Figura 12.4: Índice de refracción de película de resina IP-Dip en función de longitud de onda. [28]

Los valores de función dieléctrica del oro en función de la longitud de onda fueron tomados de la base de datos de Johnson y Christy. [29]

Se probaron los valores de índice de refracción de IP-Dip, función dieléctrica del oro y longitud de onda para las longitudes de onda absorbidas.

Los valores de índice de refracción del IP-Dip y función dieléctrica, que dan soluciones reales al valor teórico de ángulo de incidencia  $\theta$ , para esta longitud de onda son:

$$\lambda = 463nm; n_{IP-Dip} = 1,5558; \epsilon_m = -1.7259 \quad (12.4)$$

Lo que da solución para un ángulo de incidencia de  $\theta = 0.0767rad$ .

Se realizó un programa en Python con una rutina que toma las constantes dieléctricas del oro y el índice de refracción de la resina IP-Dip fotosensible para cada longitud de onda, y las evalúa en la ecuación de condición de excitación de SPP correspondiente para los casos de ángulo  $\phi$  de incidencia, y de periodo  $p$  de la rejilla. Cuando la ecuación es satisfecha, la rutina grafica los valores de longitud de onda y de ángulo  $\theta$  incidente correspondientes.

El mapa de valores de longitud de onda y ángulo  $\theta$  que satisfacen la condición de resonancia es, para  $\phi = 0$ : Ver fig. 12.5.

El recuadro punteado delimita los puntos de las parejas de longitud de onda y ángulo  $\theta$  que se encuentran dentro del intervalo  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977rad$ , que pueden ser excitados por la luz de halógeno incidente.

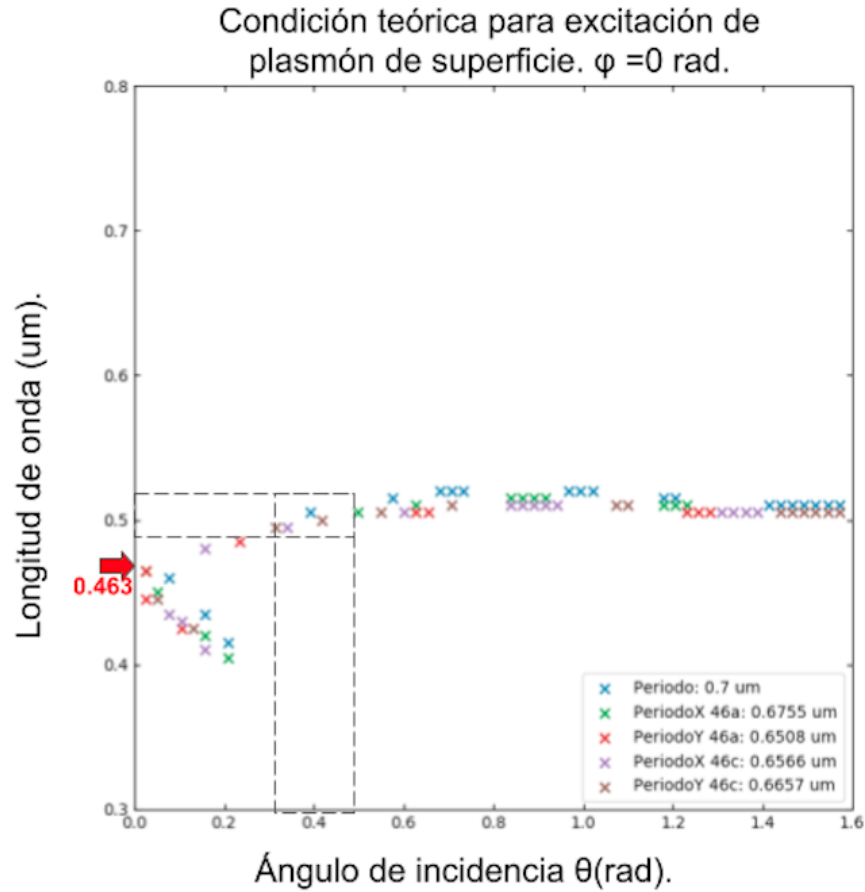


Figura 12.5: Mapa de valores de longitud de onda y ángulo de incidencia  $\theta$  que cumplen la condición de excitación de SPP para una rejilla cuadrada de periodo  $p = 0.7\mu m$  y ángulo de incidencia  $\phi = 0$ .

El ancho de longitudes de onda que entran dentro del rango correspondiente del ángulo de incidencia  $\theta$  es de  $\delta_{teorico} = 30nm$

El espectro de reflexión de las muestras b) y d) fue el siguiente: Ver fig. 12.6.

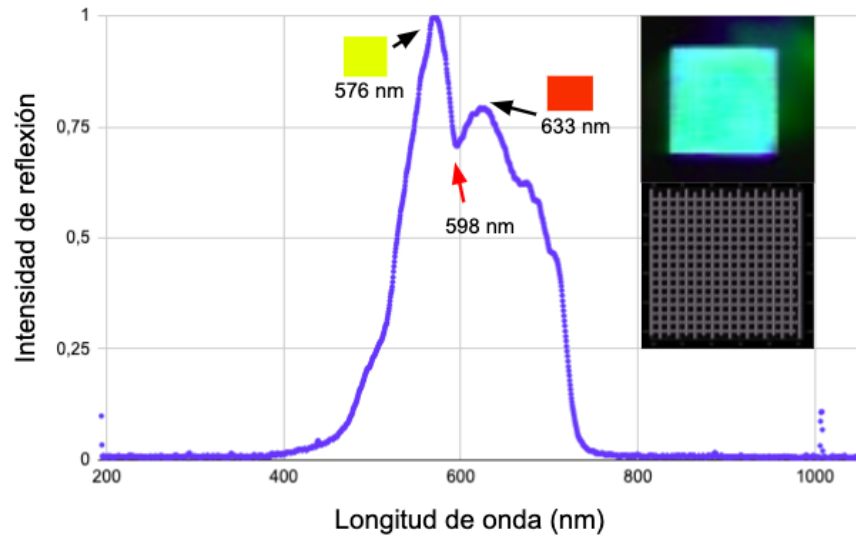


Figura 12.6: Espectro de reflexión de estructuras plasmónicas recubiertas con 30 nm de oro de periodo  $0.9\mu m$  siendo excitadas con luz blanca a un ángulo de incidencia  $\phi = 0$  y  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977rad$ .

Observamos un mínimo local en  $\lambda = 598nm$  con un ancho de  $\delta = 41nm$ .

Los valores de índice de refracción del IP-Dip y función dieléctrica, que dan soluciones reales al valor teórico de ángulo de incidencia  $\theta$ , para esta longitud de onda son:

$$\lambda = 598nm; n = 1.5427; \epsilon_m = -9.2408 \quad (12.5)$$

Lo que da solución para un ángulo de incidencia de  $\theta = 0.5145rad$ .

El mapa de valores de longitud de onda y ángulo  $\theta$  que satisfacen la condición de resonancia es, para  $\phi = 0\text{rad}$ . Ver fig. 12.7.

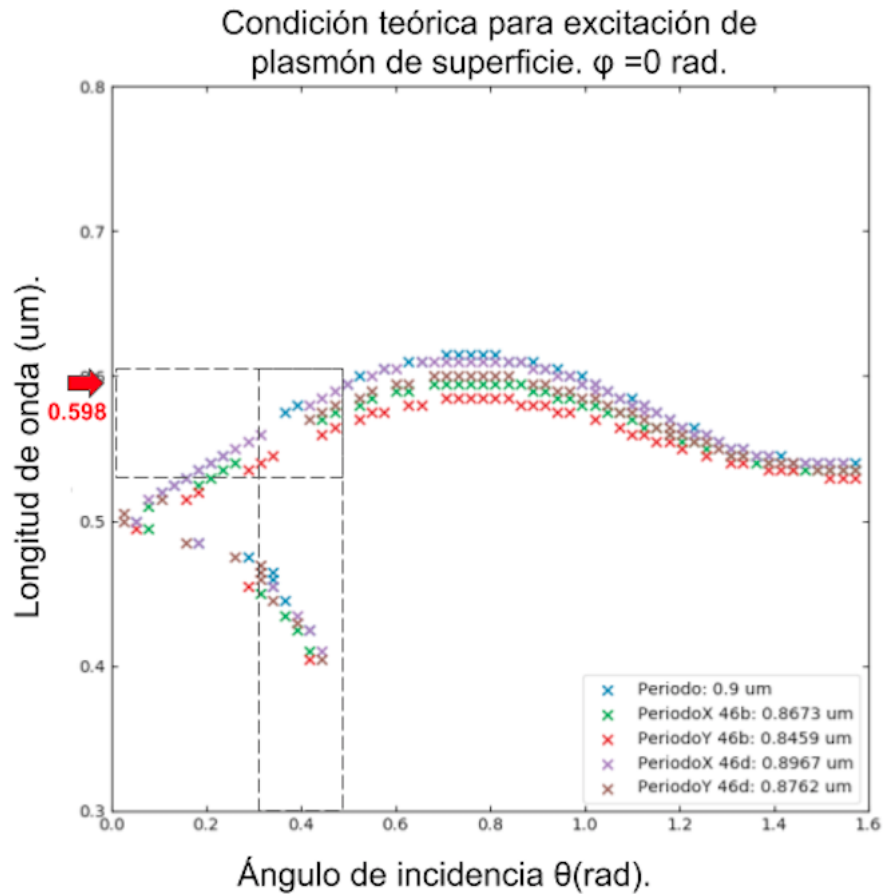


Figura 12.7: Mapa de valores de longitud de onda y ángulo de incidencia  $\theta$  que cumplen la condición de excitación de SPP para una rejilla cuadrada de periodo  $p = 0.9\mu\text{m}$  y ángulo de incidencia  $\phi = 0$ .

El ancho de longitudes de onda que entran dentro del rango correspondiente del ángulo de incidencia  $\theta$  es de  $\delta_{teorico} = 77\text{nm}$

Sin modificar el ángulo  $\theta$ , se rotó la muestra un ángulo de  $\frac{\pi}{4}rad$ . Se tomó fotografía de las muestras. Ver fig. 12.8.

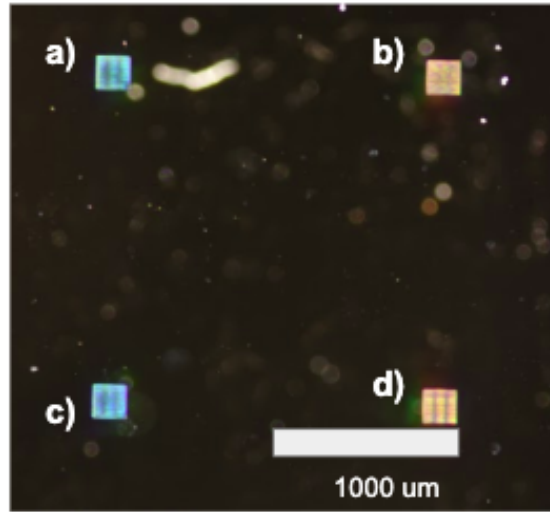


Figura 12.8: Fotomicrografía de estructuras plasmónicas recubiertas con 30 nm de oro, siendo excitadas con luz blanca a un ángulo de incidencia  $\phi = 90$  y  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977rad$ . a) y c) son estructuras con  $0.7\mu m$  de periodicidad mientras que b) y d) tienen periodo  $0.9\mu m$ .

Para el caso particular de  $\phi = \frac{\pi}{4}rad$  y a primer orden de difracción tenemos que la ecuación de condición de excitación de SPP es:

$$\frac{\epsilon_m}{\epsilon_m + 1} = n_{IP-Dip}^2 \left[ \left( \sin\theta + \sqrt{2} \frac{\lambda}{p} \right)^2 \right] \quad (12.6)$$

El espectro de reflexión de las muestras a) y c) fue el siguiente. Ver fig. 12.9.

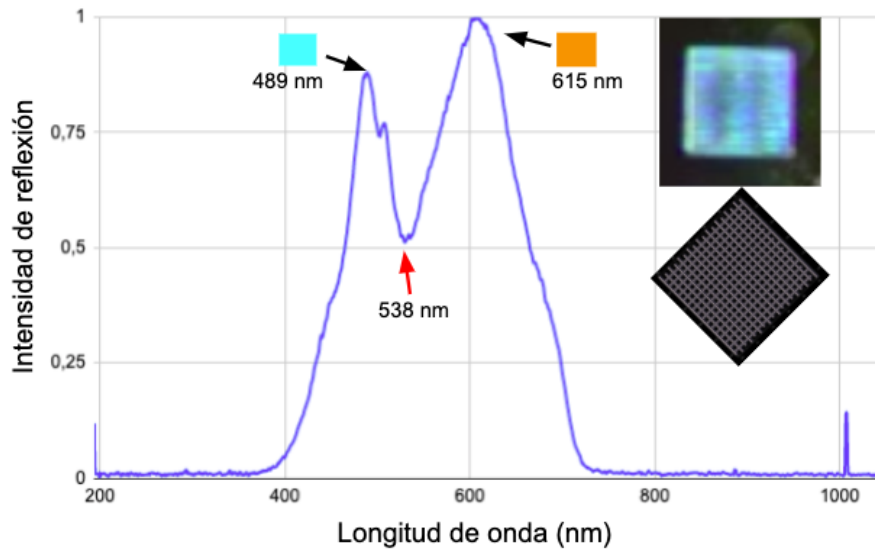


Figura 12.9: Espectro de reflexión de estructuras plasmónicas recubiertas con 30 nm de oro de periodo  $0.7\mu m$ , siendo excitadas con luz blanca a un ángulo de incidencia  $\phi = \frac{\pi}{4}$  y  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977 rad$ .

Observamos un mínimo local en  $\lambda = 538nm$  con un ancho de  $\delta = 95nm$ .

Los valores de índice de refracción del IP-Dip y función dieléctrica, que dan soluciones reales al valor teórico de ángulo de incidencia  $\theta$ , para esta longitud de onda son:

$$\lambda = 538nm; n = 1.5474; \epsilon_m = -5.0921 \quad (12.7)$$

Lo que da solución para un ángulo de incidencia de  $\theta = 0.3747$ .



El mapa de valores de longitud de onda y ángulo  $\theta$  que satisfacen la condición de resonancia es, para  $\phi = \pi/4 \text{ rad}$ : Ver fig. 12.10.

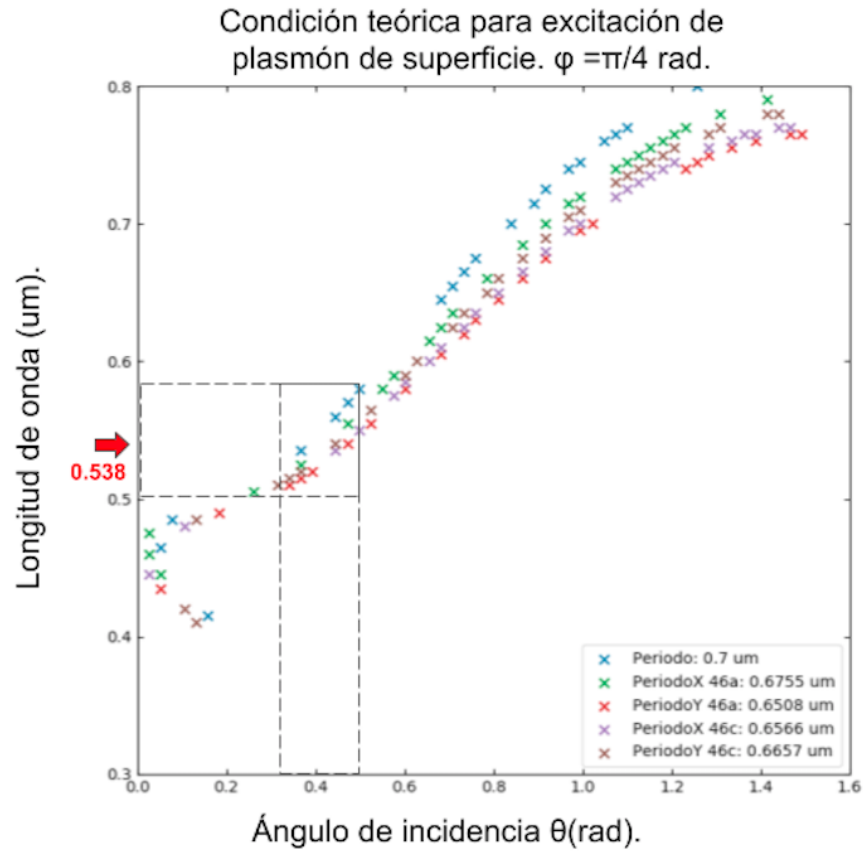


Figura 12.10: Mapa de valores de longitud de onda y ángulo de incidencia  $\theta$  que cumplen la condición de excitación de SPP para una rejilla cuadrada de periodo  $p = 0.7 \mu\text{m}$  y ángulo de incidencia  $\phi = \pi/4$ .

El ancho de longitudes de onda que entran dentro del rango correspondiente del ángulo de incidencia  $\theta$  es de  $\delta_{teorico} = 91 \text{ nm}$

El espectro de reflexión de las muestras b) y d) fue el siguiente. Ver fig. 12.11.

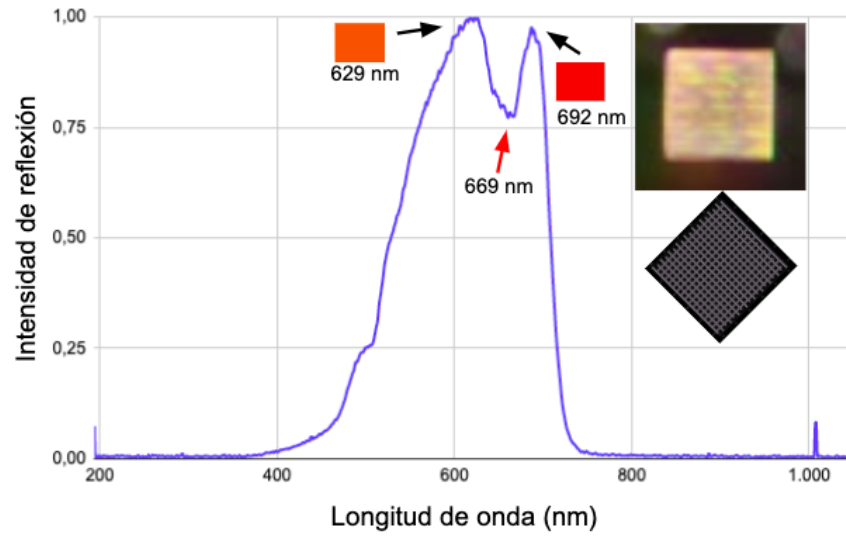


Figura 12.11: Espectro de reflexión de estructuras plasmónicas recubiertas con 30 nm de oro de periodo  $0.9\mu m$  siendo excitadas con luz blanca a un ángulo de incidencia  $\phi = \frac{\pi}{4}rad$  y  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977rad$ .

Observamos un mínimo local en  $\lambda = 669nm$  con un ancho de  $\delta = 62nm$ .

Los valores de índice de refracción del IP-Dip y función dieléctrica, que dan soluciones reales al valor teórico de ángulo de incidencia  $\theta$ , para esta longitud de onda son:

$$\lambda = 669nm; n = 1.55387; \epsilon_m = -14.29 \quad (12.8)$$

Lo que da solución para un ángulo de incidencia de  $\theta = 0.3869rad$ .

El mapa de valores de longitud de onda y ángulo  $\theta$  que satisfacen la condición de resonancia, para  $\phi = \pi/4 \text{ rad}$  es: Ver fig. 12.12.

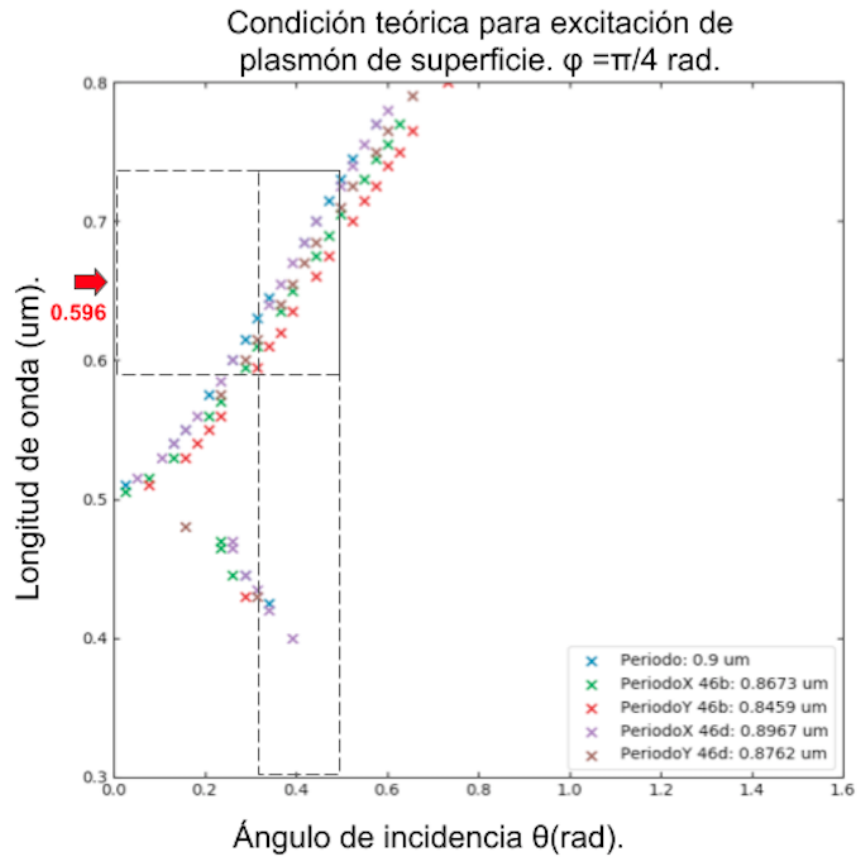


Figura 12.12: Mapa de valores de longitud de onda y ángulo de incidencia  $\theta$  que cumplen la condición de excitación de SPP para una rejilla cuadrada de periodo  $p = 0.9\mu\text{m}$  y ángulo de incidencia  $\phi = \pi/4$ .

El ancho de longitudes de onda que entran dentro del rango correspondiente del ángulo de incidencia  $\theta$  es de  $\delta_{teorico} = 145\text{nm}$

## Resumen.

Se realizó la fabricación de estructuras plasmónicas de periodicidad de  $0.7$  y  $0.9\mu m$ , usando el equipo de litografía láser PPGT por la técnica de polimerización por absorción de dos fotones sobre resina IP-Dip. Con el fin de conocer los parámetros óptimos de fabricación se usaron valores de potencia de láser y velocidad de escaneo para controlar la dosis de luz infrarroja, para así garantizar la resolución más alta posible requerida, en este tipo de aplicación.

Para el modo piezo, los valores de potencia de láser que se usaron fueron de 20, 25, 30 y 40 por ciento de la potencia máxima y velocidades de escaneo de  $169\mu m/s$  y  $246\mu m/s$ .

Para el modo galvo se usó únicamente potencia de láser de 40 por ciento y una velocidad de escaneo de  $1000\mu m/s$ .

Se consideró también la inclinación del sustrato, y se corrigió fabricando una base debajo de cada estructura, con el fin de asegurar una buena adhesión y fabricación del diseño total.

Una vez realizadas las pruebas de fabricación preliminares, se fabricaron satisfactoriamente, dos estructuras de  $200\mu m$  de lado con periodicidad de  $0.9\mu m$  y dos de  $0.7\mu m$  usando el modo piezo, el cual, permite la velocidad de fabricación mas alta de  $1000\mu m/s$ . El tiempo de fabricación de cada estructura fue de 3 minutos.

Se preparó la muestra, realizando un depósito de oro de 30 nm de espesor, y por medio de espectroscopia electrónica de barrido, se caracterizó el ancho de la línea de vóxel de cada estructura, así como la periodicidad en los ejes X y Y.

Las superficies plasmónicas se iluminaron con una fuente de luz blanca de halógeno, y con ayuda del montaje experimental, fue posible seleccionar modos de excitación de SPP para ángulos  $\theta$  y  $\phi$  específicos. Se utilizó un ángulo  $\theta_{inc} = 0.4188 \pm 0.0977 rad$  fijo, se consideraron dos casos particulares para el ángulo de incidencia azimutal  $\phi = 0$  y  $\phi = \pi/4$ , se tomaron microfotografías de la luz reflejada por las estructuras, se midió el espectro de reflexión de cada caso y se determinaron las longitudes de onda absorbidas correspondientes a modos de excitación de SPP.

Utilizando la información de la base de datos del handbook Johnson and Christy [29] de la función dieléctrica del oro, en función de la longitud de onda, y del ajuste al índice de refracción de la resina IP-Dip polimerizada por técnica de absorción de dos fotones propuesta en [28], se realizó una rutina en Python que evalúa esta información dentro de las ecuaciones de la condición de excitación de SPP para los casos de ángulo de incidencia azimutal  $\phi = 0$  y  $\phi = \pi/4$ , y para los valores de periodicidad teórico y experimental en cada caso, grafica los puntos correspondientes a longitud de onda y ángulo  $\theta$  para los cuales las ecuaciones son satisfechas. De esta forma, obtenemos un mapa de longitudes de onda correspondientes a los modos de plasmón excitados en función del ángulo de incidencia, lo cual nos permite conocer de forma global, el comportamiento plasmónico esperado del sistema.

Este mapa únicamente, nos da la información de los valores de longitud de onda y de ángulo de incidencia, que son solución a las ecuaciones de condición de excitación de SPP sin embargo, no nos dice la intensidad de la luz que es absorbida por cada modo de SPP en particular.

Se ha mostrado la capacidad de fabricación de estructuras plasmónicas a medida, usando la técnica de fabricación de litografía láser de polimerización por absorción de dos fotones, así como de la caracterización de los modos excitados de plasmón de superficie, en función de los parámetros de periodo de la rejilla y de los ángulos  $\theta$  y  $\phi$  de la onda incidente.



# Capítulo 13

## Discusión de resultados.

El resumen de las mediciones de los ángulos  $\theta$  de incidencia, teórico y experimental, que se obtienen de la absorción de longitud de onda por excitación de modos de SPP, así como el ancho del dip, teórico y experimental, se encuentra a continuación en la siguiente tabla:

Caso	$\phi$	$\theta$ experimental $\pm 0.0977$ (rad)	$\theta$ teórico (rad)	Longitud SPP experimental (nm)	Ancho experimental (nm)	Ancho teórico (nm)
1	0	0.4188	0,0767	463	85,5	30
2	0	0.4188	0,5145	598	41	77
3	$\pi/4$	0.4188	0,3747	538	95	91
4	$\pi/4$	0.4188	0,3869	669	62	154

Cuadro 13.1: Tabla de valores del ángulo teórico y experimental para las longitudes de onda absorbidas por excitación de modos de SPP, así como los anchos, teórico y experimental de los dips del espectro de reflexión para los casos estudiados.

Podemos notar que las longitudes de onda, que son solución para la condición de excitación de SPP, en los modelos teóricos realizados, para periodo de  $0.7\mu m$ , resultan dentro del rango visible del espectro electromagnético mientras que para periodo de  $0.9\mu m$  las longitudes de onda absorbidas se encuentran predominantemente en el rango rojo-infrarrojo del espectro electromagnético. Dicha tendencia se comprueba de forma experimental con las mediciones realizadas en los casos estudiados.

Notamos que las frecuencias para las que se excitaron modos de SPP, experimentalmente corresponden, dentro del margen de error al ángulo de incidencia  $\theta$  teórico dado por la condición de resonancia en cada caso particular. Excepto el primer caso. Ver fig. 13.1.

El caso 1 es singular, ya que, observando el mapa de valores de longitud de onda y ángulo de incidencia  $\theta$  que cumplen la condición de excitación de SPP para una rejilla cuadrada de periodo  $p = 0.7\mu m$  y ángulo de incidencia  $\phi = 0$ , notamos que la gráfica es aproximadamente constante a un valor central estimado de  $480nm$ , lo cual nos indica que existe una discrepancia en la medida del ángulo experimental y el teórico pero que, coinciden dentro del rango del ancho del dip de reflexión tanto teórico como experimental.

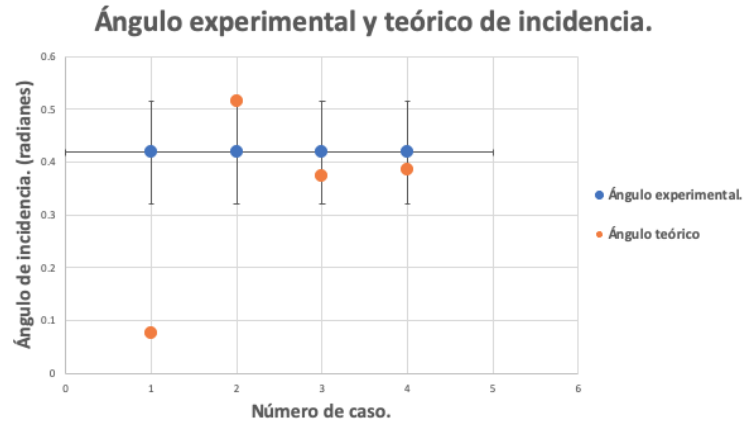


Figura 13.1: Gráfica de la relación de ángulo  $\theta$  de incidencia, teórico con respecto al experimental, para los casos estudiados.

En el caso ideal en que la rejilla de difracción fuera perfectamente homogénea y repetitiva, las frecuencias que excitarían modos de SPP serían únicas y la distribución que observaríamos sería una delta de Dirac. Sin embargo debido a las limitaciones de fabricación del equipo y la técnica empleada, existe, una no uniformidad de la periodicidad de las estructuras plasmónicas fabricadas lo que se traduce en la aparición, teórica y experimentalmente, de anchos en los dips de reflexión. Ver fig. 13.2.

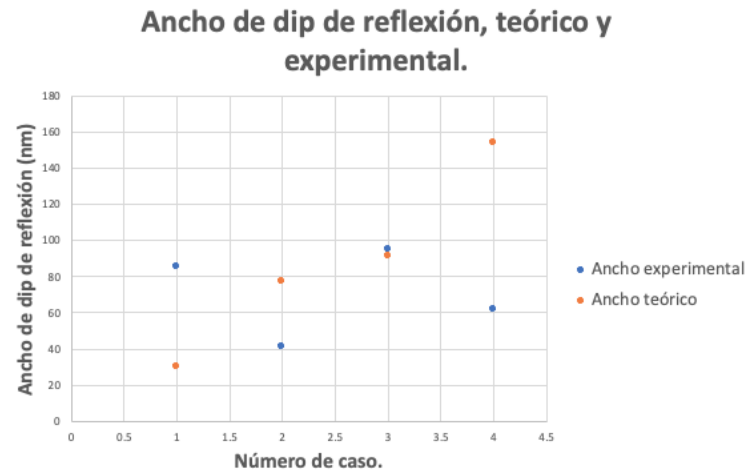


Figura 13.2: Gráfica de la relación del ancho de dip de reflexión teórico y experimental, para los casos estudiados.

Cabe mencionar que aunque se sabe que el tamaño del ancho de los dips de reflexión depende de la no homogeneidad de la periodicidad de las rejillas fabricadas, la función exacta de esta relación depende de parámetros no lineales y otros factores no tomados en cuenta, lo cual se refleja en la discrepancia de los valores obtenidos.





## Capítulo 14

# Conclusiones.

Los resultados obtenidos en el trabajo de investigación de esta tesis, confirman la hipótesis propuesta ya que se determinó, mediante un tratamiento matemático, la relación existente entre los modos excitados de SPP sobre estructuras plasmónica cuadradas y la periodicidad de la rejilla, así como del ángulo de luz incidente.

Se caracterizaron los parámetros de velocidad de escaneo y potencia de láser del equipo PPGT, que nos permitió fabricar estructuras plasmónicas de  $200\mu m$  de lado, periodo de  $0.7$  y  $0.9\mu m$  de forma repetible y consistente con un tiempo de fabricación de 3 minutos.

Se construyó un montaje experimental que permitió la medición de modos de excitación de SPP acoplado la fibra óptica de un espectrofotómetro al ocular de un microscopio óptico y se tomaron fotografías de la respuesta plasmónica observada.

Se comprobó de forma cualitativa que las estructuras de periodo comparable con  $0.7\mu m$  de periodo presentan resonancias en el rango visible del espectro electromagnético mientras que estructuras de periodo comparable a  $0.9\mu m$ , las presentan próximas al rango rojo-infrarrojo del espectro electromagnético.

Fue posible fabricar estructuras plasmónicas cuadradas usando la técnica de litografía láser por polimerización de dos fotones, se caracterizó la homogeneidad de la periodicidad y se relacionó con el ancho de los dips de reflexión de forma teórica y experimental.



## Parte IV

# Trabajo a futuro.



## Capítulo 15

# Refinamiento de proceso de fabricación.

Con el fin de ampliar el catálogo de estructuras plasmónicas a medida, que puedan ser fabricadas usando las técnicas y equipos disponibles en el LaNSBioDyt, se pretende ser capaces de fabricar estructuras plasmónicas de periodo inferior a  $0.7\mu m$ , caracterizando los parámetros de potencia de láser y de velocidad de escaneo para la correcta fabricación de dichas estructuras así como caracterizar la uniformidad de las estructuras en periodo y espesor de las líneas que se obtienen en función del tiempo de revelado, de modo que la fabricación final, sea óptima para la aplicación deseada.

Además, se pretende investigar la excitación de modos de SPP sobre rejillas de diferentes geometrías, como por ejemplo: geometría triangular o hexagonal las cuales cuentan con vectores del espacio recíproco, diferentes a la rejilla cuadrada, y en consecuencia, una respuesta plasmónica diferente.



## Capítulo 16

# Simulación en Comsol de intensidad de luz absorbida por modos de SPP.

Con el fin de ser capaces de simular no solo los valores de frecuencia y ángulo  $\theta$  incidente que son solución a las ecuaciones de condición de excitación de SPP, sino que además estimar la intensidad de luz absorbida por cada uno de los modos, y de esta forma saber cuáles mas importantes, se pretende desarrollar una simulación usando el software Comsol, que nos permita simular dicha respuesta plasmónica.





## Capítulo 17

# Actualización de montaje experimental para medición de modos de excitación de SPP.

Con el fin de obtener una caracterización completa de superficies de naturaleza plasmónica, se propone actualizar el montaje experimental que mide la resonancia de plasmón de superficie sobre películas delgadas planas en función del ángulo  $\theta$  de incidencia, descrito en el capítulo 7, de modo que pueda ser capaz de medir la absorción de luz por excitación de modos plasmónicos, en función del ángulo de incidencia y la longitud de onda.

Para lograr esto, el fotodiodo OPT 101, debe ser reemplazado por una fibra óptica acoplada a un espectrofotómetro, el láser rojo por una fuente de halógeno, y debe programarse una rutina que en cada paso del motor que posiciona la muestra en un ángulo específico, guarde la información de la intensidad de la luz reflejada, medida por el espectrofotómetro.

Naturalmente, debe solucionarse el problema de definir un cero o ángulo de referencia, para asegurar la repetibilidad de las mediciones, y debe además solucionarse el problema de sincronización de los motores que mueven la posición de la muestra y la fibra óptica, con la finalidad de que el haz reflejado sea captado en su totalidad por la apertura de la fibra.



# Bibliografía

- [1] IAN FREESTONE ET AL, *The Lycurgus Cup- A Roman Nanotechnology*, Gold Bulletin. 2007, 40/4
- [2] MANUEL ELICES CALAFAT, *Nanomateriales: El tamaño de los materiales tiene importancia*, Dep. Ciencia de Materiales - UPM el 20 abril, 2012
- [3] PRASHANT K JAIN, MOSTAFA A EL-SAYED, IVAN H EL-SAYED, *Plasmonic PTT therapy (PPTT) using gold nanoparticles.*, Lasers in Medical Science 23:217–228 August 2008 DOI 10.1007/s10103-007-0470-x
- [4] G. BODELÓN ET AL., *Surface-Enhanced Raman Scattering Spectroscopy for Label-Free Analysis of P. aeruginosa Quorum Sensing.*, Front. Cell. Infect. Microbiol., 11 May 2018 | <https://doi.org/10.3389/fcimb.2018.00143>
- [5] D. FRANKLIN, Y. CHEN, A. VAZQUEZ-GUARDADO, S. MODAK, J. BOROUHAND, D. XU, S. WU AND D. CHANDA, *Polarization-independent actively tunable colour generation on imprinted plasmonic surfaces*, Nature, DOI: 10.1038/ncomms8337 (2015)
- [6] C. KITTEL, *Introduction to solid physics*, Eighth edition, John Wiley and sons, Inc, USA, 2005.
- [7] STEFAN A. MAIER, *Plasmonics: Fundamentals and applications*, Springer, New York, USA, 2007.
- [8] A. P. SUTTON, *Electronic structure of materials*, Oxford science publications, USA, 1993, Reprinted 2004.
- [9] RAYMOND C. RUMPF, *Electromagnetic properties of materials*, <https://www.youtube.com/watch?v=MBH5-oHqzp4>, 2014.
- [10] SARID, D. AND CHALLENGER, *Modern introduction to surface plasmons : theory, Mathematica modeling, and applications*, Cambridge University Press, Cambridge ; New York; 2010).
- [11] A. V. ZAYATS, I. I. SMOLYANINOW, A. A. MARADUDIN, *Nano-optics of surface plasmon polaritons*, Physics reports 408 (2005) 131-314.
- [12] TEXAS INSTRUMENTS, *OPT101 Monolithic Photodiode and Single-Supply Transimpedance Amplifier*, <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/opt101.pdf> Jan 1994. Última revisión en 2015
- [13] AYUSHI PALIWAL; MONIKA TOMAR; VINAY GUPTA, *Table top surface plasmon resonance measurement system for efficient urea biosensing using ZnO thin film matrix*, J. of Biomedical Optics, 21(8), 087006 (2016).
- [14] R.W. WOOD, *On the remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction gratin spectrum*, Philos. Mag. 4 (1902) 396
- [15] R. W. WOOD, *Anomalous diffraction gratings*, Phys. Rev. 48 (1935) 928
- [16] LORD RAYLEIGH, *Note on the remarkable case of diffraction spectra described by prof. Wood*, Philos. Mag. 14 (1907) 60.
- [17] R. J. BORG AND G. J. DIENES, *The physical Chemistry of solids*, Academic Press, San Diego, 1992.

- [18] N. W. ASHCROFT AND N. D. MERMIN, *Solid State Physics*, Thomson Learning, 1976.
- [19] S. J. ELSTON ET AL., *Surface resonance polarization conversion mediated by broken surface symmetry.*, Phys. Rev. B 44 (1991) 3483
- [20] S. J. ELSTON ET AL., *Polarization conversion from diffraction gratings.*, Phys. Rev. (1991) 6393
- [21] W. L. BARNES, A. DEREUX, T. EBBESEN, *Surface plasmon subwavelength optics.*, Nature Vol 424, August 2003.
- [22] H. RAETHER, *Surface plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*, Springer Tracts in modern physics, Berlin, 1988.
- [23] V. SUKHOTSKIY, N.C. CADY, E. CHOU, I.V.A.K REDDY, E.P. FURLANI, *Numerical modelling of a sinusoidal grating-based surface plasmon coupled emission biosensor*, ResearchGate, 325206746 (2018)
- [24] E. LOZANO, *3D  $\mu$ -printing by Direct Laser Writing. Introduction and applications*, <https://www.nanoscribe.de/en/downloads/>. 25/06/2016
- [25] SÖNKE STEENHUSEN, *Two-photon polymerization. Femtosecond laser pulses as a tool for true 3D micromachining*, Fraunhofer Institute for Silicate Research ISC 97082 Würzburg, Germany.
- [26] G. WITGALL ET AL., *Absorbance of unexposed SU-8*, Opt. Lett 23, 1745 (1998)
- [27] M. G. GUNAY AND G. K. FEDDER, *Estimation of line dimensions in 3D direct laser writing lithography*, Published 7 September 2016 2016 IOP Publishing Ltd, Journal of Micromechanics and Microengineering, Volume 26, Number 10
- [28] S. DOTTERMUSCH ET. AL, *Exposure-dependent refractive index of Nanoscribe IP-Dip photoresist layers*, Vol. 44, No. 1 / 1 January 2019 / Optics Letters
- [29] JOHNSON AND CHRISTY, *Refractive index database*, Johnson and Christy 1972