

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ
ESCUELA DE POSGRADO



PONTIFICIA
UNIVERSIDAD
CATÓLICA
DEL PERÚ

Resonancia de plasmones superficiales (SPR) en películas delgadas de oro y plata detectadas por interrogación de longitud de onda

Tesis para optar el Título de Magister en Ciencia e Ingeniería de los Materiales, que presenta:

Manuel Augusto Yarlequé Medina

ASESOR: Dr. Francisco Aurelio Rumiche Zapata

LIMA -- PERÚ

2015



RESUMEN

En el presente trabajo de tesis se desarrolla un sistema de detección de resonancia de plasmones superficiales en películas delgadas de oro y plata por interrogación de ángulo. Con este propósito, en esta tesis se explica los fundamentos físicos para la generación de superficies plasmónicas, revisando conceptos básicos como incidencia oblicua, reflexión total interna y onda evanescente. Es importante conocer y establecer que los metales a frecuencias cercanas y alrededor del rango visible presentan dispersión en la permitividad dieléctrica mostrando coeficientes negativos para la permitividad dieléctrica real. Esto establece las condiciones para la generación de una resonancia u oscilación de las cargas libres en el metal cuando una luz con el vector de onda correspondiente incide sobre ella, a esto se conoce como resonancia plasmónica. Esta resonancia plasmónica se puede detectar por interrogación de ángulo o por interrogación de longitud de onda. En la presente tesis, se desarrolla el segundo método por longitud de onda, utilizando la configuración de Krestchmann. Por otro lado, en la última década se ha venido aplicando las técnicas de resolución de las Ecuaciones de Maxwell, convencionalmente utilizada sólo hasta la banda milimétrica, en problemas de estructuras plasmónicas en el rango de frecuencias de luz visible. Esto por cuanto todavía se puede despreciar la naturaleza cuántica de la luz en estos casos. Bajo este enfoque se desarrollan en esta tesis modelos simples para estructuras vidrio-película delgada metálica-aire que puedan ser simuladas con métodos computacionales de Electromagnetismo. Finalmente, en esta tesis, se describe el sistema de detección de resonancia plasmónica por longitud de onda, utilizando una fuente de luz blanca, dispositivos ópticos de polarización y enfoque, espectrómetro, y prisma recubierto con película delgada metálica. Este último elemento es el más crítico en el sistema, por cuanto se requiere un espesor óptimo de 50 nm para el oro y la plata. Sin embargo este espesor sólo se puede conseguir con técnicas de sputtering, no habiendo muchas de estas facilidades en nuestro medio. Se pudo estimar en forma analítica las longitudes de onda de resonancia de las películas de oro y plata, así como vía modelo o simulación electromagnética, y se contrastó con las mediciones de estos recubrimientos, obteniendo una desviación máxima del valor de longitud de onda de resonancia en 5.8% para el oro, y 27% para el caso de la plata, considerando el parámetro S11.

Dedicatoria

A mis padres y a L.M.N.P.



ÍNDICE

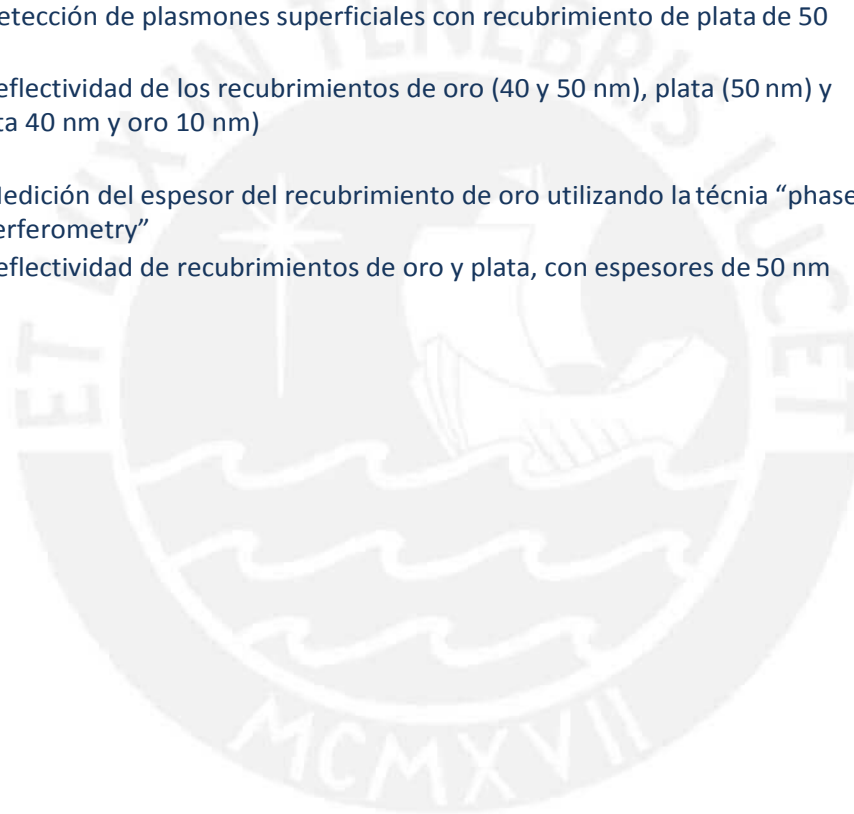
RESUMEN	I
INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO 1: FUNDAMENTO TEÓRICO	3
1.1 La onda evanescente.....	3
1.2 Plasmón superficial	4
1.2.1 Ecuación de dispersión del plasmón superficial y resonancia.....	4
1.2.2 Generación de plasmones superficiales	6
1.2.3 Mínimo de reflectancia en resonancia	9
1.3 Parámetros de rendimiento	13
1.4 Superficies plasmónicas basados en fibra óptica.....	14
CAPITULO 2: ANÁLISIS DE MATERIALES EN PLASMONES SUPERFICIALES UTILIZANDO TÉCNICAS DE SIMULACIÓN ELECTROMAGNÉTICA	19
2.1. Modelamiento físico, diferencias básicas	19
2.1.1 Frecuencia.....	19
2.2.2 Corrientes volumétricas	19
2.2.3 Características del material.....	20
2.2 Técnicas de modelamiento.....	21
2.2.1 Técnicas basadas en ecuaciones diferenciales.....	21
2.2.2 Técnicas basadas en ecuaciones integrales	22
2.3 Modelamiento de plasmones superficiales con recubrimiento de película delgada de oro	23
2.4 Modelamiento de plasmones superficiales con recubrimiento de película delgada de plata	27
2.5 Modelamiento de plasmones superficiales con recubrimiento de película delgada de aluminio.....	28
2.6 Modelamiento de plasmones superficiales con recubrimiento bimetalico	29
CAPITULO 3: DETECCIÓN DE RESONANCIA EN PLASMONES SUPERFICIALES	31
3.1 Técnicas de testeo SPR	31
3.2 Fuente de luz blanca (policromática).....	33
3.3. Dispositivos ópticos.....	33
3.4. Prisma Óptico y recubrimiento metálico.....	34
3.5 Detectores.....	36
3.6 Pruebas del sistema	37
CONCLUSIONES	45
BIBLIOGRAFÍA	47



TABLA DE FIGURAS

Figura	Pag.
Fig. 1. 1 Refracción de la luz en una interfase entre dos materiales distintos.	4
Fig. 1. 2 Relación de dispersión para plasmones superficiales	7
Fig. 1. 3 Por difracción de un haz de luz incidente	8
Fig. 1. 4 Generación de plasmones superficiales en la configuración de Kretschmann (a) y Otto (b)	9
Fig. 1. 5 Dependencia espectral del índice de refracción de un plasmón superficial en una interfase oro-agua	10
Fig. 1. 6 Reflectividad y fase de la luz reflejada en función del ángulo de incidencia para cuatro espesores distintos de película delgada y polarización TM	12
Fig. 1. 7 Reflectividad y fase de la luz reflejada en función de la longitud de onda para cuatro espesores distintos de película delgada y polarización TM.	13
Fig. 1. 8 El desplazamiento en ángulo de resonancia ($\delta\theta_{res}$) con un cambio del índice de refracción del material	14
Fig. 1. 9 Configuración típica de un plasmón superficial basado en fibra óptica	15
Fig. 1. 10 Variación de la SNR y la sensibilidad con el porcentaje de plata en un recubrimiento bimetalico para dos tipos de aplicación de luz a la fibra	16
Fig. 1. 11 sensor SPR de fibra óptica estructurada con núcleos heterogeneos	17
Fig. 2. 1 Valores de la parte real e imaginaria de la permitividad del cobre y la plata	20
Fig. 2. 2 Constante de permitividad relativa del oro (ϵ'_r) versus frecuencia en GHz, obtenida a partir de los datos tabulados en	24
Fig. 2. 3 Modelo utilizado para la simulación de la resonancia de un plasmón superficial en una película delgada de oro	25
Fig. 2. 4 Resultados de la simulación del modelo desarrollado N-BK7/oro/aire, con 50 nm de espesor de oro, coeficiente de reflexión S11 a) y distribución del campo eléctrico	26
Fig. 2. 5 Resultados de la simulación del modelo desarrollado N-BK7/oro/aire, con 40 nm de espesor de oro, coeficiente de reflexión S11 a) y distribución del campo eléctrico	27
Fig. 2. 6 Constante de permitividad relativa de la plata (ϵ'_r) versus frecuencia en GHz	27
Fig. 2. 7 Resultados de la simulación del modelo desarrollado N-BK7/plata/aire, con 50 nm de espesor de plata, coeficiente de reflexión S11 a) y distribución del campo eléctrico b)	28
Fig. 2. 8 Constante de permitividad relativa del aluminio (ϵ'_r) versus frecuencia en GHz	29
Fig. 2. 9 Resultados de la simulación del modelo desarrollado N-BK7/plata/oro/aire, con 40 nm de espesor de plata, y 10 nm de oro, coeficiente de reflexión S11 a) y distribución del campo eléctrico b)	30
Fig. 3. 1 sistema de sensado basado en guía de onda óptica (a) y en fibra óptica (b)	31

Fig. 3. 2 Diagrama del sistema de detección de SPR desarrollado en configuración Kretschmann con interrogación por longitud de onda	32
Fig. 3. 3 Lámpara halógena de Tungsteno, Thorlabs, QTH10 (a) y su respuesta de emisión de luz (b)	33
Fig. 3. 4 Diagrama del sistema desarrollado para detección de plasmones superficiales	34
Fig. 3. 5 Prismas ópticos equilátero (izquierda) y de ángulo recto (derecha) a), coeficiente de transmitancia para el prisma de ángulo recto b)	35
Fig. 3. 6 Instalaciones del laboratorio de películas delgadas de la universidad de Chile, cámara de vacío del DC magnetron sputtering a), sputtering para muestras de microscopio SEM b)	36
Fig. 3. 7 Sistema desarrollado para detección de plasmones superficiales, vista frontal a), vista de planta b)	37
Fig. 3. 8 Detección de plasmones superficiales con recubrimiento de oro de 50 nm	38
Fig. 3. 9 Detección de plasmones superficiales con recubrimiento de oro de 40 nm	39
Fig. 3. 10 Detección de plasmones superficiales con recubrimiento de plata de 50 nm	40
Fig. 3. 11 Reflectividad de los recubrimientos de oro (40 y 50 nm), plata (50 nm) y bicapa (plata 40 nm y oro 10 nm)	41
Fig. 3. 12 Medición del espesor del recubrimiento de oro utilizando la técnica “phase shifting interferometry”	42
Fig. 3. 13 Reflectividad de recubrimientos de oro y plata, con espesores de 50 nm medidos	43



INTRODUCCIÓN

La resonancia plasmónica superficial (SPR) tiene lugar cuando un modo resonante superficial del tipo plasmónico de una película metálica delgada es excitado por una onda de luz incidente. Esto se puede visualizar en la onda reflejada como una fuerte atenuación de la onda para un ángulo o longitud de onda específica.

Las técnicas de bio-sensado basado en resonancia plasmónica superficial han concitado mucha atención en los últimos años, debido a su mayor sensibilidad a los cambios de índice de refracción del medio. A diferencia de otras técnicas de sensado, en las técnicas SPR no es necesario el etiquetamiento fluorescente de las moléculas antes del proceso de detección, se puede medir en tiempo real la dinámica de la interacción biomolecular, y no sufre de interferencia electromagnética. Debido a esto, es que se propone este trabajo de tesis que desarrolla un primer prototipo para la detección de plasmones superficiales

Para este propósito, la fuente de luz tiene que cumplir dos requerimientos para que produzca una SPR. Primero, ésta tiene que estar polarizada como Transversal Magnético (TM), y luego cumplir un acoplamiento de número de onda o constantes de fase. Los métodos utilizados para detectar resonancias superficies plasmónicas son basadas en interrogación por ángulo, y por longitud de onda, principalmente. De esta evaluación, por ejemplo, se puede extraer la información de variación de índice de refracción del medio cuando hay ausencia y presencia de un agente externo. Las configuraciones convencionales para detección están basadas en acoplamiento por prisma y guía de onda óptica integrada. Estos sistemas normalmente emplean una película delgada continua de espesor uniforme hecha principalmente de plata y oro.

La resonancia de los plasmones superficiales presentan aplicaciones en muchas áreas, sin embargo éstas se podrían agrupar en mediciones de cantidades físicas, sensado de variables químicas, y biosensado. Ejemplos del primer grupo de aplicaciones, tenemos la medición de desplazamiento [1-2], posición angular [3], humedad [4], y temperatura [5-6]. Para el segundo grupo de medición de variables químicas, tenemos la medición o monitoreo del proceso de destilación [7], y detección de gases [8-12]. Para el tercer grupo en biosensado, tenemos el estudio de interacciones proteína-proteína, proteína-DNA [12], detección de DNA [13-14], bacterias [15-17], herbicidas[18], y toxinas proteicas [19].



CAPITULO 1

FUNDAMENTO TEÓRICO

El principio esencial para la generación de plasmones superficiales (SP) es la presencia de electrones libres en la interfase de dos materiales, esto implica generalmente que uno de los materiales sea un metal donde hay una abundancia de electrones libres. En ese sentido, los plasmones superficiales pueden ser considerados como la propagación de una onda de electrones ocurriendo en la interfase entre un metal y un dieléctrico. Alternativamente, se puede considerar como una onda electromagnética fuertemente ligada a una interfase, y cuya intensidad se puede hacer muy alta en la interfase.

Lo que se presenta a continuación son los principios físico básicos relacionados con la generación de plasmones superficiales.

1.1 La onda evanescente

Una onda electromagnética que se propaga en un medio con índice de refracción n puede ser matemáticamente descrita por un campo eléctrico E ,

$$E = E_0 \exp(j\omega t - jk \cdot r) = E_0 \exp(j\omega t - jk_x x - jk_y y - jk_z z) \quad (1.1)$$

Donde E_0 es la amplitud del campo eléctrico, ω es la frecuencia angular, k es el vector de onda, y $r = (x, y, z)$ es el vector de posición. La dirección del vector de onda k es paralela al de la propagación de la onda, y su magnitud está dada por

$$k = \sqrt{k_x^2 + k_y^2 + k_z^2} \quad (1.2)$$

Ahora consideremos la refracción de esta onda en la interfase entre dos medios 1 y 2 con índices de refracción n_1 y n_2 , respectivamente (ver Fig. 1.1). Sin perder generalidad, podemos asumir la dirección del haz de luz tal que $k_z=0$, convirtiéndose el esquema en un problema bidimensional.

Por la ley de Snell se conoce:

$$n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta \quad (1.3a)$$

o equivalentemente:

$$k_{x_1} = k_{x_2} = k_{x_3} \quad (1.3b)$$

Usando ecuaciones (1.2) y (1.3b), se puede encontrar una expresión para la componente de vector de onda k_y perpendicular a la interfase:

$$k_{y_2}^2 = n_1^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \left(\frac{n_2^2}{n_1^2} - \sin^2 \alpha\right) \quad (1.4)$$

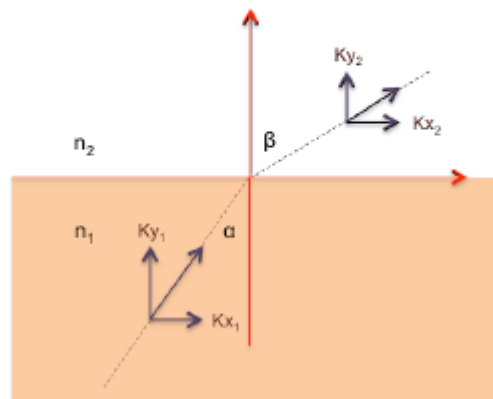


Fig. 1. 12 Refracción de la luz en una interfase entre dos materiales distintos.

Considerando que $n_1 > n_2$, de la ecuación (1.4), se nota que para $\sin \alpha > n_2/n_1$, la parte derecha de la ecuación es negativa, y por lo tanto k_y es puramente imaginario. Retomando la ecuación (1.1), se concluye que para este caso en el medio 2 hay sólo una onda viajera paralela a la interfase:

$$E = E_0 e^{-k_{y_2} y} \exp(j\omega t - jk_x x) \quad (1.5)$$

con la amplitud del campo eléctrico decayendo en forma exponencial a lo largo de la dirección y con una distancia característica $1/k_{y_2}$. Por razones obvias, este campo en el medio 2 se conoce como evanescente. La ecuación (1.4) se puede usar para calcular su profundidad superficial, el cual está en el orden de media longitud de onda. Esto explica la sensibilidad de la interfase de la onda evanescente, sólo cerca a la interfase está presente el campo EM, por lo tanto cambiando las propiedades dieléctricas (por ejemplo el índice de refracción) alrededor de la interfase, influirá en la onda evanescente.

1.2 Plasmón superficial

1.2.1 Ecuación de dispersión del plasmón superficial y resonancia

Existen varias aproximaciones para determinar la relación de dispersión (ω vs k) de un plasmón superficial. Un método sencillo es el planteado por Cardona [21], el cual se basa en la ecuación de Fresnel para el coeficiente de reflexión Γ_p de una onda transversal magnética (TM) en una interfase de dos medios. En ésta, se establece que:

$$\Gamma_p = \frac{E_i}{E_r} = |\Gamma_p| e^{j\phi} = \frac{|\tan(\alpha - \beta)|}{|\tan(\alpha + \beta)|} e^{j\phi} \quad (1.6)$$

donde E_i y E_r son los campos eléctricos incidentes y reflejados, respectivamente, y los ángulos α y β han sido definidos en la Fig. 1.1. Estos ángulos se relacionan por la ley de Snell, ecuación

(1.3a), y el desfase Φ de la onda reflejada con respecto a la incidente depende de los índices de refracción de los materiales involucrados.

La reflectancia R_p se define como el cuadrado del módulo del coeficiente de reflexión Γ_p

Dos casos especiales se presentan para R_p , si $\alpha + \beta = \pi/2$, entonces R_p se convierte en cero, lo cual describe el caso del ángulo de Brewster, donde no hay reflexión para luz polarizada en TM (-p). El segundo caso especial es cuando $\alpha - \beta = \pi/2$, lo cual resulta en R_p igual a infinito, esto es hay una componente reflejada finita para una componente incidente muy pequeña. Esto corresponde a una resonancia. De esta relación entre α y β , se puede establecer que $\cos\alpha = -\sin\beta$, y $\tan\alpha = k_{x1}/k_{y1} = -n_2/n_1$. De las componentes del vector de onda $k=(k_x, k_y)$, se puede escribir

$$k_x^2 = k_1^2 - k_{y1}^2 = k_1^2 - k_x^2 \left(\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right) \quad (1.7)$$

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad \text{y} \quad k_{yi} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_i^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (1.8)$$

donde ϵ_1 y ϵ_2 son las constantes dieléctricas del material 1 y 2, e $i=1,2$. La ecuación (1.8) es la ecuación de dispersión de un plasmón superficial para una interfase entre dos medios semi-infinitos [32].

Considerando el caso que el segundo medio es un metal, la constante de permitividad para frecuencias angulares $\omega < \omega_p$ toma valores negativos:

$$\epsilon_2(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.9a)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e}} \quad (1.9b)$$

donde ω_p es la frecuencia de plasma, n_e es la densidad de electrones libres, e y m son la carga y masa del electrón.

Esto implica que para $\omega < \omega_p$ no hay propagación de onda electromagnética en el metal. Teniendo en cuenta que normalmente $\epsilon_2 > -\epsilon_1$, entonces k_x es real y k_{yi} es imaginario. Esto corresponde al comportamiento de la onda descrita en la ecuación (1.5), esto es que se propaga a lo largo de la interfase, con amplitudes evanescentes en ambos lados de la interfase.

Para tener una referencia de los valores involucrados, consideremos $\lambda=700$ nm, esto es $\omega=2.69 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$, y una interfase oro/agua. A esta longitud de onda, $\epsilon_{\text{oro}} \approx -16$ y $\epsilon_{\text{agua}} \approx 1.77$. Lo cual resulta en una profundidad superficial para el agua de $1/k_{y,\text{agua}} = 238$ nm y para el oro de $1/k_{y,\text{oro}} = 26$ nm.

1.2.2 Generación de plasmones superficiales

Sustituyendo las ecuaciones (1.9a) y (1.9b) en la ecuación (1.8) se puede obtener la representación gráfica de las relaciones de dispersión como se muestra en la figura 1.2 (línea l). En esta misma figura, la relación de dispersión para la luz en un medio dieléctrico se observa (línea a). Esta relación se establece a partir de

$$K_1 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \quad (1.10)$$

Puesto que $\epsilon_2 < 0$ (metal) y $\epsilon_1 > 0$ (dieléctrico), la constante de propagación del plasmón superficial es mayor que el de la luz en el medio dieléctrico. Esto implica que la luz directamente no puede generar plasmones superficiales en la interfase metal-dieléctrico. Por lo tanto, para generar los plasmones superficiales se requiere que el vector de onda (K) en el medio dieléctrico se incremente. Una manera de realizar esto, es introduciendo una segunda interfase, como se muestra en la figura 1.2 (normalmente un prisma constituye el medio adicional) . La capa delgada metálica, con constante ϵ_m , es dispuesta entre dos materiales dieléctricos 1 y 3, con constantes dieléctricas ϵ_1 y ϵ_3 ($\epsilon_1 > \epsilon_3$). Aplicando las ecuaciones de Fresnel a ambas interfaces, se puede encontrar las ecuaciones de dispersión. En este caso existen dos ecuaciones de dispersión, una para cada interfase. Se puede observar de la Fig. 1.2 que ahora la relación de dispersión de la luz en el medio 1 (línea b) interseca ahora la línea de dispersión del plasmón superficial de la interfase metal/medio 3. Esto indica que la luz incidente del medio 1 puede excitar plasmones superficiales adecuando correctamente al ángulo de incidencia α de tal forma que el vector correspondiente a la componente horizontal $K_x = K n_1 \sin \alpha$ coincida con el vector de onda para la generación del plasmón superficial (ver Ec. 1.11)

$$\frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1} \sin \alpha = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_3}{\epsilon_m + \epsilon_3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.11)$$

Esto es cualquier K_x entre las dos líneas a y b de la Fig. 1.2 se puede utilizar, por ejemplo la línea c, correspondiente a una frecuencia y estado de polarización similar en ambos vectores, si la línea cambia la frecuencia de resonancia cambia. Este modo se conoce como la técnica de reflexión total atenuada (ATR), que primero fue demostrada por Kretschmann y Raether, y constituye la configuración más utilizada para generar plasmones superficiales (**configuración de Kretschmann**) .

Una configuración similar es la conocida como **configuración de Otto**, en este caso el vector de onda de la luz (incrementada por el dieléctrico, prisma) incide sobre la superficie dieléctrica de la interfase dieléctrica/metal. Normalmente el dieléctrico utilizado en la interfase es aire, la onda evanescente generada en la interfase prisma-aire promueve la generación de plasmones superficiales en la interfase aire-metal. Esta configuración es poca utilizada, por que es difícil su realización práctica, puesto que el metal tiene que ubicarse aproximadamente 200 nm de la superficie del prisma.

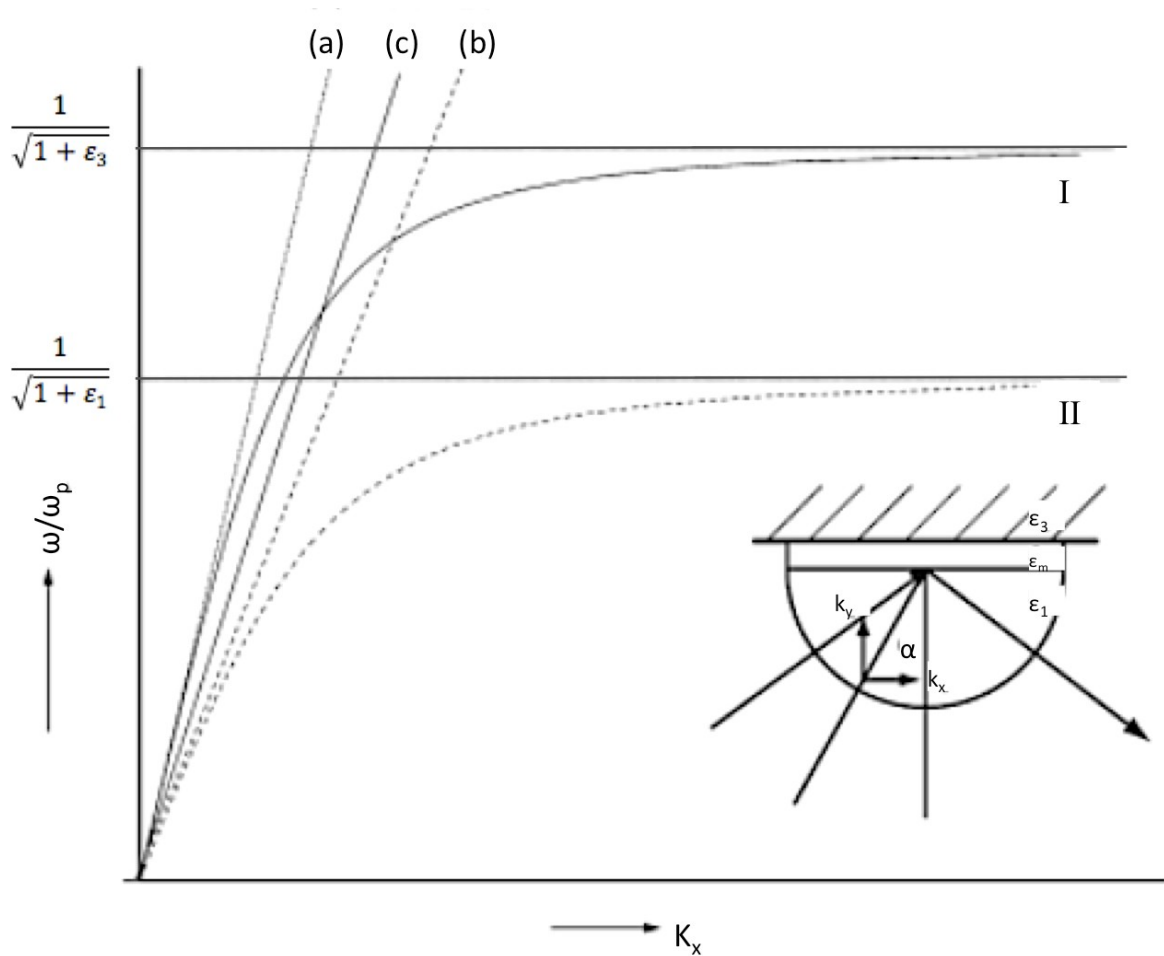


Fig. 1. 13 Relación de dispersión para plasmones superficiales. Las curvas I y II representan las dispersiones para las interfases ϵ_3/ϵ_m y ϵ_1/ϵ_m respectivamente. Las líneas a y b son las relaciones de dispersión para la luz en el medio ϵ_3 y ϵ_1 respectivamente, los cuales dependen del ángulo de incidencia α , variando este ángulo cualquier línea entre a y b se puede obtener [32].

En la ecuación (1.11) se ha considerado que la parte imaginaria de la permitividad del metal es cero, sin embargo si este valor no es nulo y se cumple que el valor absoluto de la parte real de la permitividad es mucho mayor que la parte imaginaria, $|\epsilon'_m| \gg \epsilon''_m$, entonces la constante de propagación del plasmón superficial se puede expresar como [24]:

$$\beta = \beta' + \beta'' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon'_m \epsilon_3}{\epsilon'_m + \epsilon_3} \right)^{\frac{1}{2}} + i \frac{\epsilon''_m}{2(\epsilon'_m)^2} \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon'_m \epsilon_3}{\epsilon'_m + \epsilon_3} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.12)$$

donde β' y β'' denotan la parte real e imaginaria de la constante de propagación β

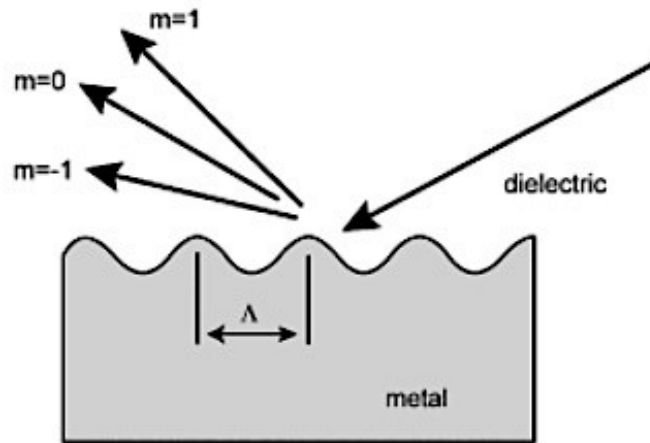


Fig. 1. 14 Por difracción de un haz de luz incidente, la rejilla genera luz reflejada con constantes K_x mayores que el de la luz incidente. Ajustando el ángulo de incidencia este vector de onda incidente se puede sintonizar a un valor K_x requerido para producir un plasmón superficial [32].

Otra forma de proveer una vector de onda apropiado para generación de superficies plasmónicas es por medio del uso de una capa de metal en el cual una estructura periódica (rejilla) es grabada como se muestra en la Fig. 1.3. Cuando la luz con vector de onda $K_x = (2\pi/\lambda)n_i \sin\alpha$ incide sobre esta estructura, esta actúa como una **rejilla de difracción** y componentes de ordenes de difracción $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots$ son generadas en la luz reflejada. El vector de onda generado $K_{x,net}$ paralelo a la interfase se puede definir como:

$$k_{x,net} = K_x + m \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (1.13)$$

donde Λ es el espaciado periódico de la rejilla. A partir de esta ecuación se puede observar el incremento del valor del vector de onda. El vector de onda $K_{x,net}$ puede ser sintonizado al vector de onda del plasmón superficial dado por la ecuación (1.8) cambiando el ángulo de incidencia y la longitud de onda de la luz incidente. La condición de acoplamiento se puede establecer como:

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_i \sin\alpha + m \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_3}{\epsilon_m + \epsilon_3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.14)$$

$$n_i \sin\alpha + m \frac{\lambda}{\Lambda} = \pm \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_3}{\epsilon_m + \epsilon_3} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.15)$$

A diferencia del acoplamiento por prisma, donde la dirección del plasmón superficial es la misma del vector de onda incidente, cuando se utiliza un acoplamiento por rejilla de difracción, las componentes de difracción tiene distintos ordenes que pueden ser positivos o negativos, los cuales se acoplan a plasmones superficiales propagándose en direcciones opuestas (hacia delante y atrás), esto corresponde a los signos \pm de la ecuación 1.15 [33]

1.2.3 Mínimo de reflectancia en resonancia

La excitación de plasmones superficiales en la interface metal-dieléctrico resulta de la transferencia de energía de los fotones incidentes a los plasmones superficiales, lo cual reduce la energía de la luz reflejada.

Considerando nuevamente la configuración de Kretschmann, indicada en la Fig. 1.4a, se tiene un prisma, con índice de refracción alto n_p , en contacto con una interfase metal-dieléctrico, el metal con índice de refracción ϵ_m , espesor q , y un dieléctrico con índice de refracción ϵ_m ($n_d < n_p$).

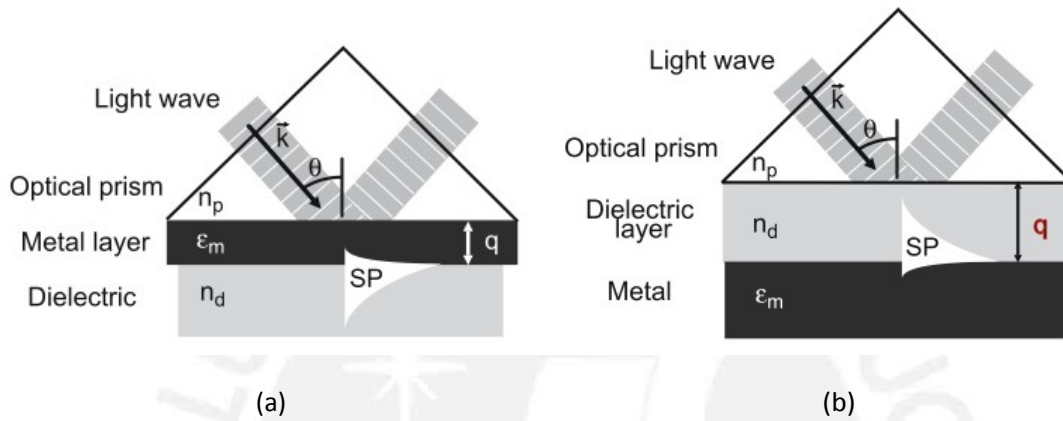


Fig. 1. 15 Generación de plasmones superficiales en la configuración de Kretschmann (a) y Otto (b)

Cuando la luz se propaga dentro del prisma e incide en la película de metal, parte de la luz se refleja y parte se propaga en el metal, en forma de onda evanescente, decae en forma exponencial en la dirección perpendicular a la interfase. Si la película de metal es lo suficientemente delgada (menor a 100 nm para el rango visible e IR cercano), la onda evanescente penetra a través de la película delgada y se acopla con un plasmon superficial en la interfase externa de la película delgada ($\epsilon_m - n_d$)

La constante de propagación del plasmon superficial propagándose a lo largo de la película delgada β^{SP} se desvía del valor original de la constante β^{SPo} en la interfase con constantes $\epsilon_m - n_d$ (ec. 1.11), debido a la presencia del prisma y al espesor finito de la película de metal, estableciéndose la siguiente ecuación:

$$\beta^{SP} = \beta^{SPo} + \Delta\beta = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{\frac{1}{2}} + \Delta\beta \quad (1.16)$$

Para que el acoplamiento entre la onda evanescente y el plasmón superficial ocurra, sus constantes de propagación β^{EW} y β^{SP} tienen que ser iguales,

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_p \sin\theta = K_x = \beta^{EW} = Re\{\beta^{SP}\} = Re \left\{ \frac{2\pi}{\lambda} \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{\frac{1}{2}} + \Delta\beta \right\} \quad (1.17)$$

En términos de índice de refracción, la condición de acoplamiento se puede establecer como,

$$n_p \sin \theta = n_{ef}^{EW} = n_{ef}^{SP} = \operatorname{Re} \left\{ \left(\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d} \right)^{\frac{1}{2}} \right\} + \Delta n_{ef}^{SP} \quad (1.18)$$

Donde n_{ef}^{EW} es el índice efectivo de la onda evanescente, n_{ef}^{SP} es el índice efectivo del plasmón superficial, y $\Delta n_{ef}^{SP} = \operatorname{Re}\{\Delta\beta\lambda/2\pi\}$. La condición de acoplamiento entre la onda de luz y el plasmón superficial se muestra en la Fig 1.5, se muestra la dependencia espectral de los índices efectivos del plasmón superficial en la interfase oro/agua y una onda de luz evanescente producido por una onda de luz incidente en la película de oro desde el prisma de vidrio BK7. Para cada longitud de onda, la condición de acoplamiento se satisface para un único ángulo de incidencia, el ángulo de acoplamiento, el cual se incrementa con la reducción de la longitud de onda.

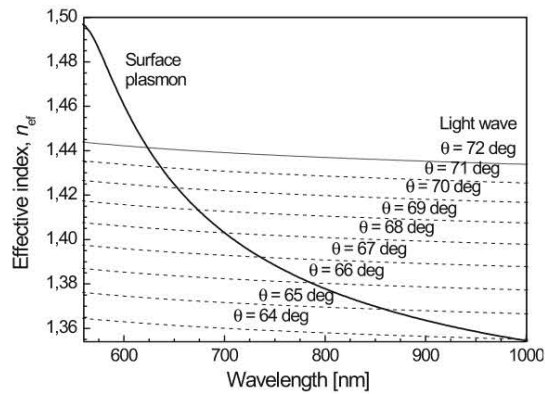


Fig. 1. 16 Dependencia espectral del índice de refracción de un plasmón superficial en una interfase oro-agua e índice efectivo de la onda evanescente producida por una onda de luz plana incidente sobre una película de oro desde un prisma óptico (vidrio BK7) para nueve ángulos distintos de incidencia [24]

La interacción entre la onda de luz y el plasmón superficial en el método ATR puede ser investigado usando la teoría de reflexión multicapa de Fresnel. Considerando una configuración de Kretschmann, una onda incidente plana y una estructura prisma-metal-dieléctrico infinita en el plano y-z (Fig. 1.4), se puede expresar la luz reflejada como:

$$A_R = \Gamma_{pmd} A_I = |\Gamma_{pmd}| e^{i\phi} A_I \quad (1.19)$$

donde A_I es la amplitud de la luz incidente, Γ_{pmd} es el coeficiente de reflexión, y ϕ es el desplazamiento de fase. El coeficiente de reflexión se determinará a partir de:

$$\Gamma_{pmd} = \frac{\Gamma_{pm} + \Gamma_{md} \exp(2ik_{mx}q)}{1 + \Gamma_{pm} \Gamma_{md} \exp(2ik_{mx}q)} \quad (1.20)$$

donde:

$$k_{ix} = \sqrt{\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 \epsilon_i - k_z^2} \quad (1.21)$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{\epsilon_j k_{ix} - \epsilon_i k_{jx}}{\epsilon_j k_{ix} + \epsilon_i k_{jx}} \quad \text{para TM} \quad (1.22)$$

$$\Gamma_{ij} = \frac{k_{ix} - k_{jx}}{k_{ix} + k_{jx}} \quad \text{para TE} \quad (1.23)$$

donde los sub-índices i y j son p, m, o d. La reflectividad de la estructura se define como

$$R = |\Gamma_{pmd}|^2 \quad (1.24)$$

En la Fig. 1.6 se muestra la respuestas típica de la reflectividad y fase en función del ángulo de incidencia calculado para cuatro espesores distintos de película metálica.

El espectro de reflectividad angular presenta mínimos (resonancias) asociados a la transferencia de energía de la onda de luz incidente hacia el plasmón superficial y su disipación en la película metálica. La interacción entre la onda de luz incidente y el plasmón superficial también afecta la fase de la luz reflejada, el cual presenta un cambio abrupto de fase. Para el caso de polarización TE no se presenta resonancia alguna.

Como se muestra en la fig. 1.6, el ángulo de incidencia resonante decrece con el incremento del espesor de la película delgada y se aproxima al ángulo correspondiente a un sistema aislado metal-dieléctrico (eq. 1.15, $q \rightarrow \infty, \Delta\beta=0$). También se puede observar que la profundidad de la reflectividad depende del espesor de la película metálica. El acoplamiento más alto ($R=0$) ocurre para un valor particular de espesor (para la geometría y longitud de onda considerada, esto corresponde al valor de 50 nm). El ancho y asimetría del pico de resonancia se incrementa con la disminución del espesor de la película metálica.

La característica del pico de absorción no sólo se observa en el dominio angular, sino también cuando el ángulo de incidencia se mantiene constante y la longitud de onda se varía, ver Fig. 1.7. La reflectividad espectral se describe también por la ecuación 1.20.

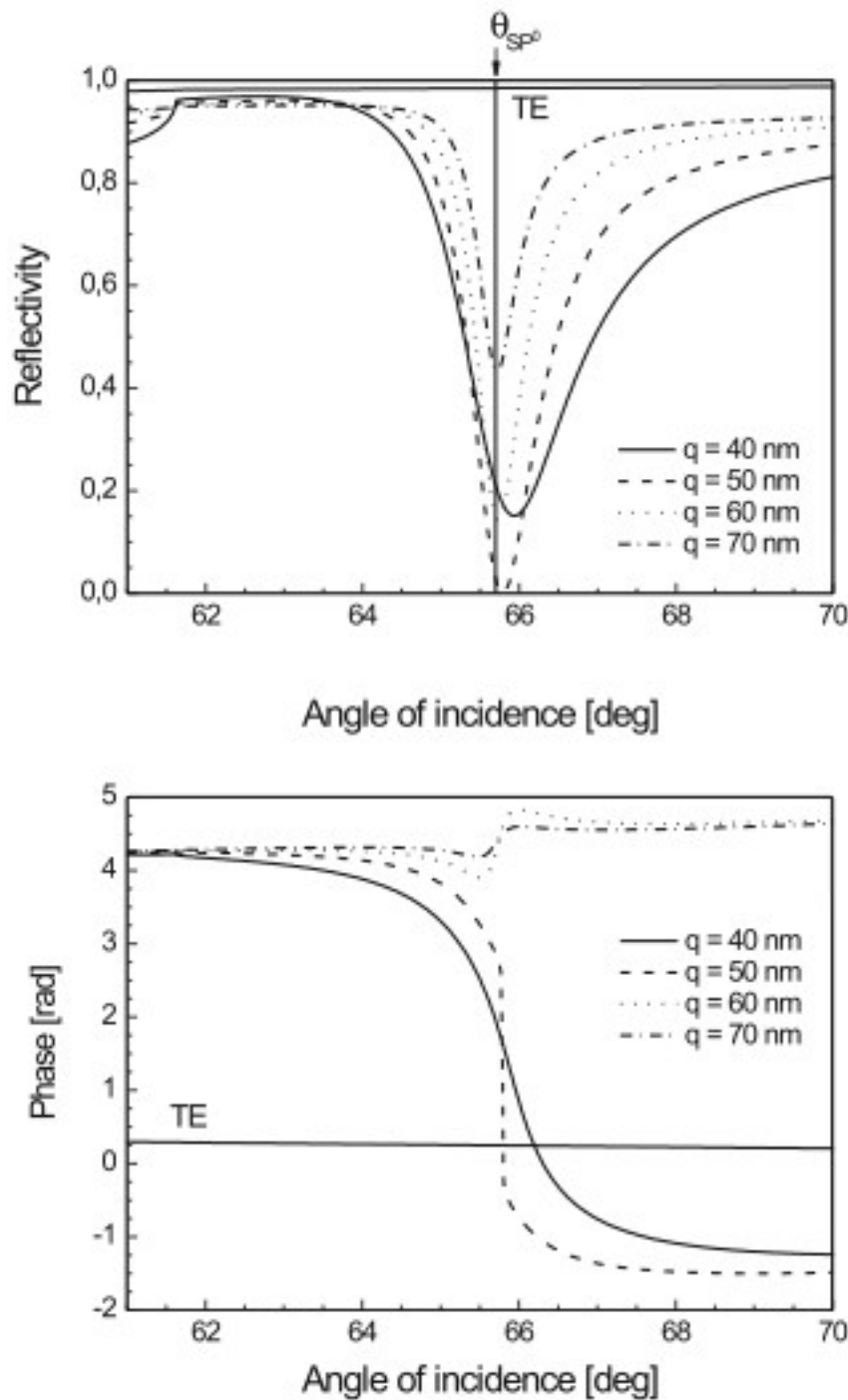


Fig. 1. 17 Reflectividad y fase de la luz reflejada en función del ángulo de incidencia para cuatro espesores distintos de película delgada y polarización TM. Configuración, vidrio BK7 ($n_p=1.51$), película de oro ($\epsilon_m=-25+1.44i$), agua ($n_d=1.51$), longitud de onda=800 nm. Se muestra reflectividad y fase para polarización TE (líneas planas) como comparación [24]

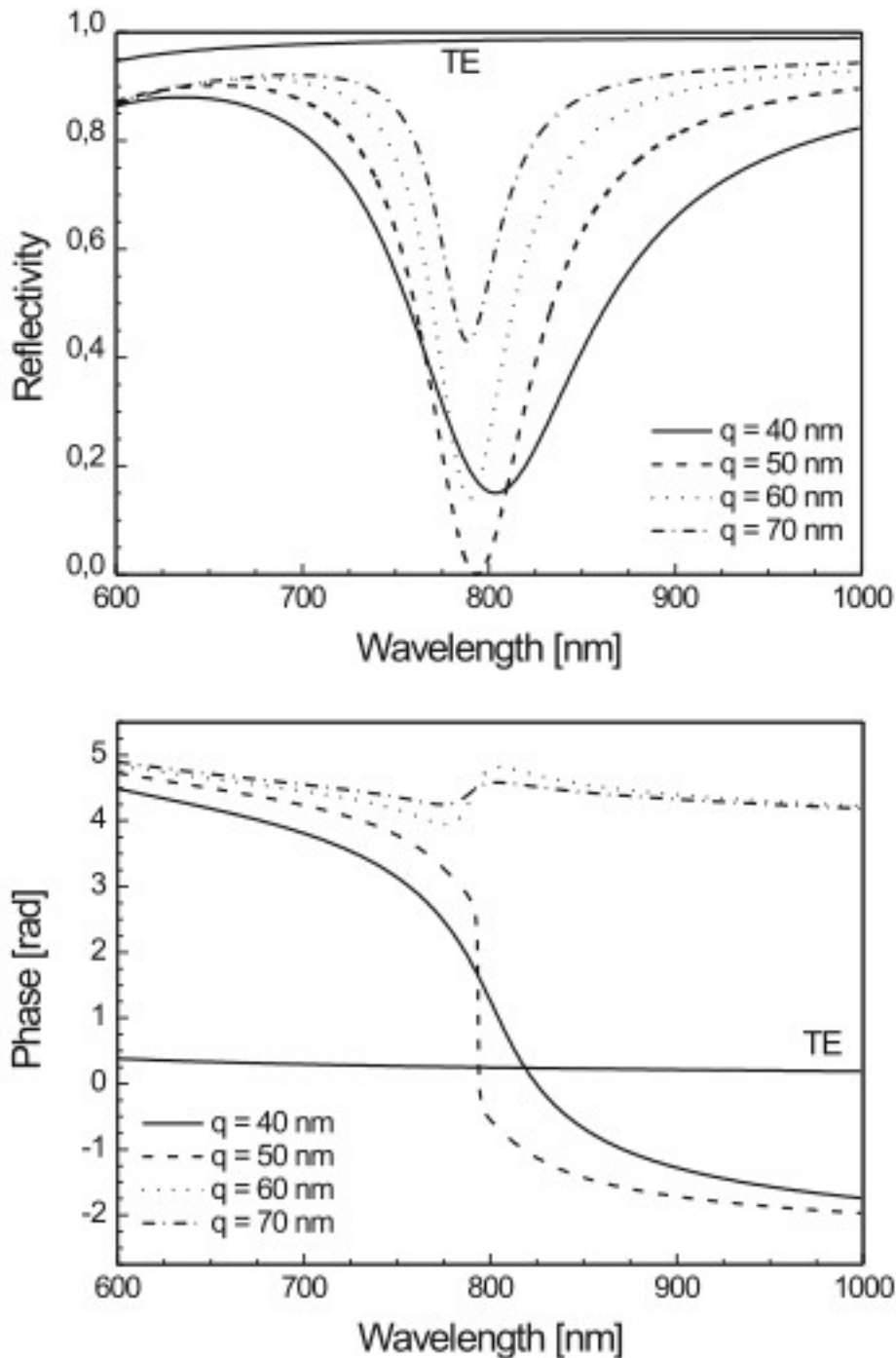


Fig. 1. 18 Reflectividad y fase de la luz reflejada en función de la longitud de onda para cuatro espesores distintos de película delgada y polarización TM. Configuración, vidrio BK7 ($n_p=1.51$), película de oro ($\epsilon_m=-25+1.44i$), agua ($n_d=1.51$), ángulo de incidencia= 66° . Se muestra reflectividad y fase para polarización TE (líneas planas) como comparación [24]

1.3 Parámetros de rendimiento

El rendimiento de un sensor basado en SPR es analizado a partir de dos parámetros: la sensibilidad y la precisión de detección o relación señal a ruido (SNR). Para el mejor

rendimiento del sensor, ambos parámetros deben ser lo más alto posible para obtener un procedimiento de sensado óptimo. La sensibilidad del SPR depende en cuanto el ángulo de resonancia se desplaza con el cambio del índice de refracción del material. Si el desplazamiento es grande, la sensibilidad es también alta. En la Fig 1.8 se muestra una gráfica de la reflectancia en función del ángulo del haz de luz incidente para materiales con índices de refracción n_s y $n_s + \delta n_s$. Un incremento del índice de refracción en δn_s desplaza la curva de resonancia un ángulo $\delta\theta_{res}$. La sensibilidad del sensor SPR con interrogación por ángulo se define como

$$S_n = \frac{\delta\theta_{res}}{\delta n_s} \quad (1.25)$$

La precisión de detección o SNR depende de que tan exacto el sensor puede detectar el ángulo de resonancia, y por lo tanto, el índice de refracción del material. Este parámetro depende directamente del ancho de la curva de reflectancia del SPR. Curva SPR más angosta conlleva a mayor precisión en la exactitud de la detección. Por lo tanto, si $\delta\theta_{0.5}$ es el ancho angular de la curva de respuesta del SPR correspondiente al 50% de reflectancia, la precisión de detección del sensor se puede asumir inversamente proporcional a $\delta\theta_{0.5}$. La SNR del sensor SPR con interrogación angular, entonces, se puede definir como

$$SNR = \frac{\delta\theta_{res}}{\delta\theta_{0.5}} \quad (1.26)$$

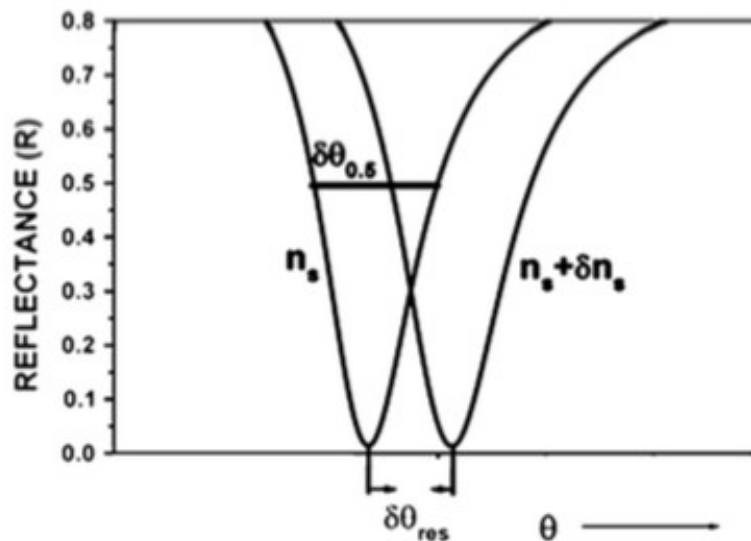


Fig. 1. 19 El desplazamiento en ángulo de resonancia ($\delta\theta_{res}$) con un cambio del índice de refracción del material (n_s) por δn_s . $\delta\theta_{0.5}$ es el ancho angular de la curva al 50% de reflectancia para un material con índice de refracción n_s [25]

1.4 Superficies plasmónicas basados en fibra óptica

El esquema convencional de generación de oscilaciones plasmónicas superficiales en la interfase dieléctrico-metal de un prisma recubierto, por una película delgada conductora, es posible debido al fenómeno de reflexión total interna. Las transmisiones de luz por fibra óptica

siguen el mismo principio de reflexión total interna (RTI) para su propagación, por lo tanto también se podría usar este medio dieléctrico para generar superficies plasmónicas, toda vez que se provea o recubra la fibra óptica con una película delgada metálica.

Existen ventajas de utilizar fibra óptica en lugar de prismas como por ejemplo diseño flexible, sistema compacto, posibilidad de sensado remoto.

La fibra óptica está formada por un núcleo y un revestimiento de diferentes valores de permitividad dieléctrica. Por lo tanto, se requiere remover el revestimiento para obtener un medio dieléctrico uniforme y con un único valor de permitividad. Luego de remover el revestimiento, el núcleo de la fibra tiene que ser recubierto con una película metálica (ver Fig. 1.9). En este caso el método de interrogación es por longitud de onda, lo cual implica aplicar una fuente de luz blanca en uno de los extremos de la fibra óptica. Esta luz se propaga dentro de la fibra óptica por reflexión total interna, lo cual genera una onda evanescente, y ésta a la vez genera plasmones superficiales en la interfase núcleo dieléctrico-recubrimiento metálico. El acoplamiento de la onda evanescente con los plasmones superficiales depende de la longitud de onda, los parámetros de la fibra, la geometría de la fibra, y las propiedades del metal. Por ejemplo, los mecanismos de acoplamiento de la fibra monomodo y multimodo serán distintos debido al número distintos de modos de propagación en la fibra. Por otro lado, a diferencia de la topología con prisma, donde ocurre sólo una reflexión de la luz, en la fibra óptica se presentan múltiples reflexiones dependiendo de la longitud del recubrimiento metálico, y del diámetro del núcleo de la fibra. El número de reflexiones afecta directamente el ancho de la curva de reflectividad, y por lo tanto, los parámetros de rendimiento (SNR, sensibilidad).

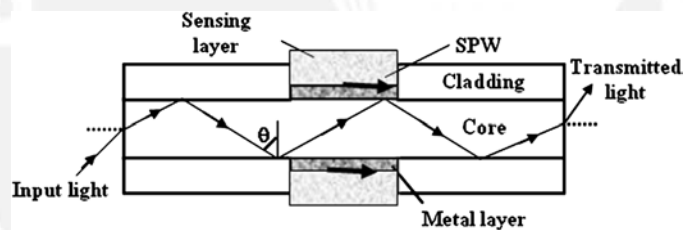


Fig. 1. 20 Configuración típica de un plasmón superficial basado en fibra óptica [25]

La intensidad de la luz transmitida después de pasar a través de la región de sensado del SPR es detectado al otro extremo de la fibra en función de la longitud de onda. El espectro obtenido es similar al mostrado en la figura 1.7. El sensado se obtiene observando la longitud de onda correspondiente al mínimo en el espectro, conocido como longitud de onda de resonancia.

Los plasmones superficiales inherentemente interactúan con ondas polarizadas TM, sólo estos modos de la fibra pueden intervenir en el proceso de generación de plasmones superficiales, mientras que los modos de polarización ortogonal (TE) se atenúan debido a las pérdidas óhmicas de la película de metal.

Los sensores basados en fibra óptica monomodo se consideran más sensitivos, precisos y contienen menos ruido en comparación de los basados en fibra óptica multimodo. Sin

embargo, su fabricación es mucha más compleja y sofisticada que el de las fibras multimodo [25].

Para el recubrimiento metálico de los sensores SPR basados en prisma o núcleo de fibra, la plata o el oro es utilizando usualmente. El oro presenta la máxima sensibilidad, es decir, el máximo desplazamiento de la resonancia con el cambio del índice de refracción de la superficie de sensado, y además que es químicamente estable. La plata, por otro lado, muestra curvas de resonancia más angostas, por ende mayor SNR o precisión de detección. La agudeza de la curva de resonancia depende de la parte imaginaria de la constante dieléctrica del metal (ϵ''), y puesto que la plata tiene el más alto valor de ϵ'' presenta la más alta precisión de detección. Por otro lado, el desplazamiento de la curva de resonancia depende de la parte real (ϵ') de la constante dieléctrica del metal. Puesto que el oro presenta el más alto valor de ϵ' entonces presenta mayor corrimiento de la curva de resonancia con el cambio del índice de refracción. La estabilidad química de la plata es pobre debido a la oxidación. La oxidación de la plata ocurre tan pronto se expone al aire y especialmente al agua, lo cual hace difícil obtener resultados reproducibles y por lo tanto no es práctico en muchas aplicaciones. Esta es la razón por la que se desarrolló recubrimientos bimetalógicos, donde se recubre una película delgada de plata con otra de oro, inicialmente implementado en prisma con interrogación por ángulo [26]. Esta nueva configuración presentaba grandes desplazamientos de ángulo de resonancia como las películas de oro, a la vez de curvas de resonancias más angostas debido a la película de plata. La misma estructura con interrogación por longitud de onda se implementó en sensores de fibra óptica SPR. Como se muestra en la Fig 1.10 [27], la SNR aumenta con el porcentaje de plata en la combinación bimetalógica, y la sensibilidad disminuye con el incremento del porcentaje de la plata o la disminución del espesor de la película de oro.

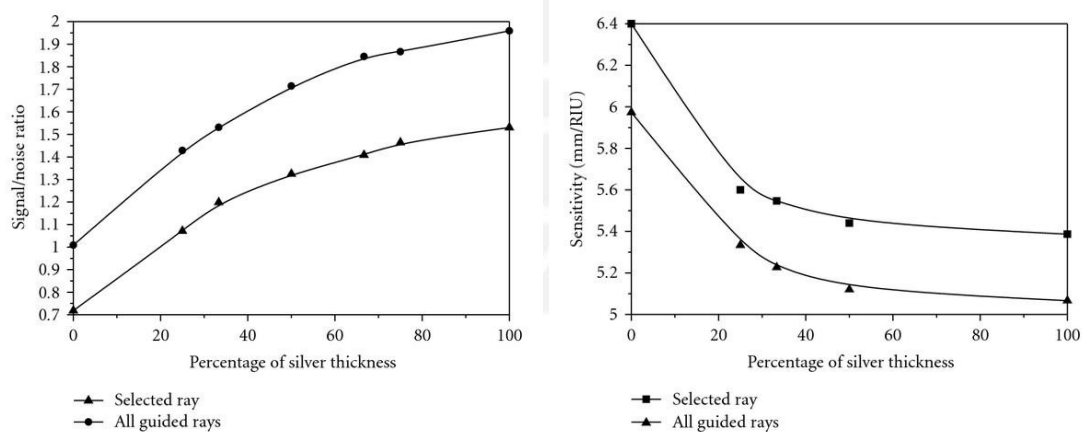


Fig. 1. 21 Variación de la SNR y la sensibilidad con el porcentaje de plata en un recubrimiento bimetalógico para dos tipos de aplicación de luz a la fibra [27]

Debido a la dificultad de remover el revestimiento de la fibra óptica para obtener sólo el núcleo y realizar el recubrimiento metálico, se desarrolló una nueva estructura de sensor SPR basado en fibra óptica que consiste en dos fibra óptica de diferentes diámetros de núcleo empalmadas por arco fusión (ver Fig 1.11) este se conoce como fibra óptica estructurada con núcleos heterogeneos [28]. Como se observa en la figura 1.11, todas las fibras ópticas tienen el

mismo diámetro de revestimiento y su empalme es posible. La fibra de menor diámetro de núcleo va entre las dos de mayor diámetro de núcleo, el recubrimiento metálico se aplica sobre el revestimiento de la fibra central de menor diámetro de núcleo, ya no es requerida la remoción del revestimiento de esta fibra. Cuando la luz se aplica en una terminación de la fibra, parte de la onda electromagnética que viaja a través del núcleo de la primera fibra se acopla en el revestimiento de la segunda, de menor diámetro, induciendo ondas evanescentes requeridas para la generación de plasmones superficiales en la interface dieléctrico-película de metal. El método de interrogación por longitud de onda es utilizado en este caso para sensar el índice de refracción. Para el recubrimiento metálico del primer trabajo en fibra estructurada con núcleos heterogeneos se utilizó plata con un espesor típico de 50 nm.

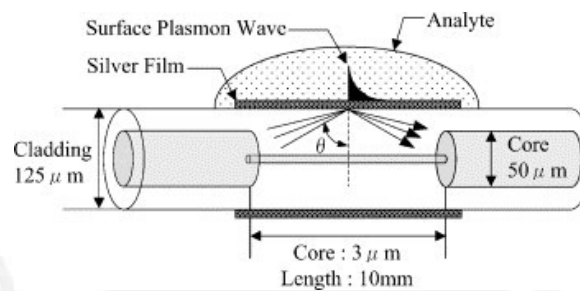


Fig. 1. 22 sensor SPR de fibra óptica estructurada con núcleos heterogeneos [28].





CAPITULO 2

ANÁLISIS DE MATERIALES EN PLASMONES SUPERFICIALES UTILIZANDO TÉCNICAS DE SIMULACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

En este capítulo se busca revisar los aspectos relacionados al análisis de los plasmones superficiales desde el punto de vista electromagnético, utilizando herramientas computacionales. Esto es muy importante por cuanto permite estimar o predecir la generación o no de plasmones superficiales en estructuras con distintas geometrías y compuesta por distintos materiales dieléctricos y conductores.

Los métodos computacionales en electromagnetismo se han venido desarrollando y aplicando con éxito en las dos últimas décadas para el diseño de distintos componentes en la banda de microondas y ondas milimétricas, así como en antenas (frecuencias hasta 300 GHz). Sin embargo su aplicación al análisis de plasmones superficiales (frecuencias por encima de los 200 THz) es relativamente nueva y conlleva a resolver ciertos aspectos no considerados en el análisis tradicional de las aplicaciones de microondas. Estos factores, las técnicas de modelamiento, el análisis electromagnético de la configuración de Kretschmann y con fibra óptica se desarrollan a continuación en las siguientes secciones.

2.1. Modelamiento físico, diferencias básicas

2.1.1 Frecuencia

Es importante establecer que la interacción entre la luz y la estructura plasmónica en las bandas de frecuencia correspondientes (aproximadamente 100 THz-1000 THz) pueden todavía ser analizadas con buena precisión utilizando la teoría electromagnética clásica. Aunque la frecuencia en plasmones superficiales es mucho ordenes de magnitud mayor que en el caso de microondas, las leyes de Maxwell se aplican igualmente. Estas son lineales, y por lo tanto escalables. Los efectos cuánticos no se toman en cuenta, por cuanto las estructuras para plasmones superficiales no son tan pequeñas para que estos efectos sean considerados [29]. Esta observación es crítica pues valida todavía el concepto de objeto dispersador, un dispositivo capaz de ser excitado por una onda electromagnética, en vez de partículas.

2.2.2 Corrientes volumétricas

En el rango de frecuencias de microondas, es posible generar estructuras 2D donde el espesor de las mismas es varios ordenes menor que las dimensiones de la sección más grande, en ese caso se puede considerar que distribuciones de corriente es en 2D. Sin embargo para estructuras plasmónicas no es el caso pues el espesor de éstas está en el orden de la profundidad superficial ("skin effect") por lo tanto no se puede considerar corrientes planares, en su lugar se tiene que estudiar como corrientes volumétricas.

2.2.3 Características del material

En la banda de frecuencia de microondas, las propiedades de los materiales son aproximadamente constante sobre las bandas de frecuencias consideradas. En la mayoría de los metales, aparte de sus pérdidas, se puede considerar que se comportan igual, es decir buenos conductores. Sin embargo en el rango de frecuencias de luz visible e infrarrojo, donde se generan los plasmones, la mayor parte de metales presenta propiedades dispersivas. La permitividad y conductividad puede variar en varios ordenes de magnitud sobre las distintas bandas. La parte real de la permitividad, como se ha mostrado en el capítulo 1, puede ser inclusive negativa. En la figura 2.1, se muestra la parte real e imaginaria de la permitividad del cobre y la plata. Estos datos fueron obtenidos experimentalmente mediante elipsometría. Se puede notar una gran diferencia entre los valores de ambos metales. Por lo tanto, es importante tener en cuenta la variación de la permitividad de los metales para un correcto análisis de las estructuras plasmónicas.

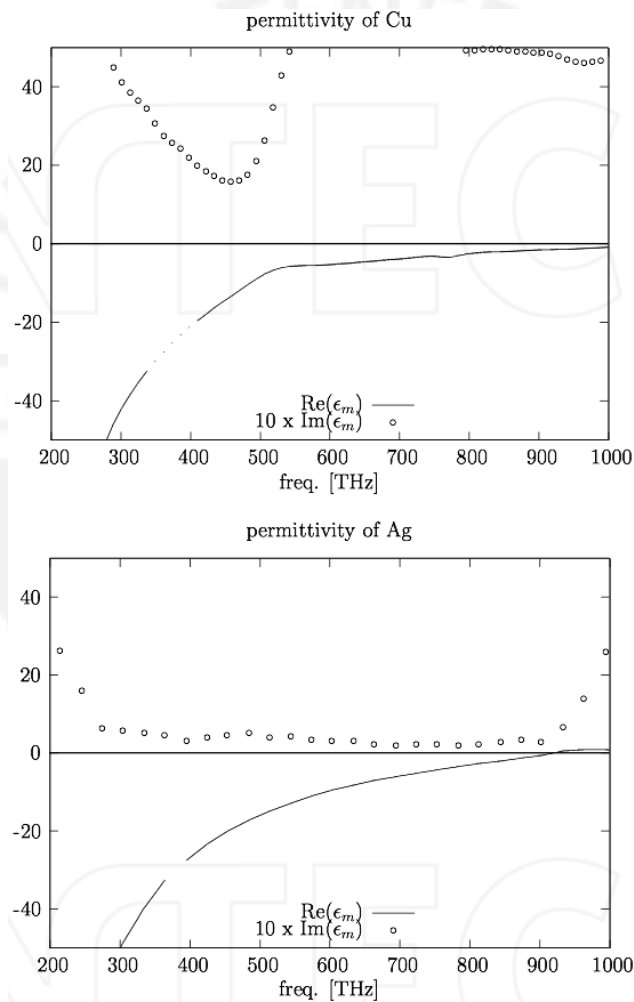


Fig. 2. 10 Valores de la parte real e imaginaria de la permitividad del cobre y la plata [30]

2.2 Técnicas de modelamiento

2.2.1 Técnicas basadas en ecuaciones diferenciales

En el dominio del tiempo, las ecuaciones de Maxwell se establecen como:

$$\nabla \times E = -\frac{dB}{dt} \quad (2.1)$$

$$\nabla \times H = \frac{dD}{dt} + J \quad (2.2)$$

donde E y B son la intensidad de campo eléctrico y densidad de flujo magnético (inducción magnética) respectivamente, H y D son la intensidad de campo magnético y densidad del flujo eléctrico (inducción eléctrica) respectivamente, y J la corriente eléctrica que fluye. En espacio libre, y en un medio homogéneo, isotrópico, invariante en el tiempo, y lineal (como es el caso de los materiales en el rango de microondas), las siguientes relaciones se establecen:

$$D = \epsilon E \quad (2.3)$$

$$B = \mu H \quad (2.4)$$

Estas se conocen como relaciones constitutivas, con ϵ y μ la permitividad y permeabilidad del medio alrededor del punto de observación considerado. Es importante destacar que para superficies plasmónicas en general las relaciones (2.3) y (2.4) no se pueden utilizar directamente, debido a las propiedades dispersivas de los metales en las frecuencias de luz visible e IR.

En el dominio del tiempo, las variaciones temporales tienen que ser determinadas. En el dominio de la frecuencia, se asume que todos los campos están variando en forma sinusoidal. Esto significa que la variación temporal es conocida, y sólo la variación de los campos en el espacio tiene que ser determinada. Las ecuaciones de Maxwell en el dominio de frecuencia se pueden establecer como:

$$\nabla \times E = -j\omega B \quad (2.5)$$

$$\nabla \times (\mu^{-1} B) = j\omega \epsilon E + J \quad (2.6)$$

con $\omega = 2\pi \cdot$ frecuencia de oscilación. Notar que en (2.5) y (2.6) se ha utilizado ϵ y μ . En general, estos son dependientes de la frecuencia, y por lo tanto las características de dispersión ya se toman en cuenta. Para la resolución de plasmones superficiales, esta es una diferencia importante entre las herramientas computacionales en el dominio del tiempo y la frecuencia. Herramientas computacionales en el dominio de la frecuencia pueden utilizar directamente los conceptos de permitividad y permeabilidad, a pesar que ellos son dependientes de la frecuencia. Las herramientas computacionales en el dominio del tiempo no pueden usar estos conceptos directamente.

Las ecuaciones diferenciales, las cuales son válidas en cualquier punto del espacio e instante de tiempo, son resueltas aproximando éstas por ecuaciones de diferencias, válidas también en puntos discretos de espacio-tiempo. Esta discretización se realiza particionando el espacio (y tiempo si se considera en el dominio del tiempo) en pequeñas celdas en el cual la variación del

campo tiene un perfil pre-descrito. Esto convierte el problema de continuo a discreto. La diferencia entre los distintos métodos basado en ecuaciones diferenciales radica en la forma que el espacio (y tiempo si corresponde) es particionado.

Puesto que el número de variables es proporcional al volumen y al resolución considerada, los métodos basados en ecuaciones diferenciales son particularmente convenientes para objetos de pequeñas dimensiones y medios no homogéneos. Esto quiere decir que no es apropiado para volúmenes abiertos o de gran tamaño. En el caso de problemas cerrados el espacio es limitado, sin embargo corresponde a un espacio infinito en el caso de problemas abiertos. En la práctica, este problema se ha resuelto utilizando técnicas como la condición de frontera absorbente (Absorbing Boundary Conditions), y las capas perfectamente acopladas (Perfectly Matched Layer). Estos simulan la onda llegando a la frontera como si viajara hasta el infinito.

Los métodos más populares basados en ecuaciones diferenciales, son el método de elementos finitos (FEM), el de diferencia finitas en el dominio del tiempo (FDTD), y el de integraciones finitas (FIT). Este último podría llevar a pensar que su implementación es basado en ecuaciones integrales, sin embargo su discretización se hace basado en ecuaciones diferenciales, pudiendo en muchos casos, ser parecido a la técnica FDTD.

2.2.2 Técnicas basadas en ecuaciones integrales

Este método hace uso de las ecuaciones de Maxwell en forma de integrales para formular el problema en términos de variables de corrientes que fluyen a través de los objetos a ser analizados. Estas corrientes son inducidas a partir del campo incidente en el objeto. Este campo incidente puede ser una onda electromagnética viajando en el espacio, o una onda EM guiada por una línea de transmisión.

La solución basada en ecuaciones integrales está basada en la combinación de dos ecuaciones. En el caso del campo eléctrico, la primera ecuación se puede establecer como:

$$E^{sca}(r) = \int_{V'} G(r, r') \cdot J^{ind}(r') dV' \quad (2.7)$$

El cual da el campo eléctrico dispersado E^{sca} y generado en punto de observación arbitrario r en términos de la distribución de corriente volumétrica inducida J^{ind} que fluye dentro del volumen V' del objeto considerado. El kernel $G(r, r')$ es una función de Green diádica, el cual es un tensor, y relaciona una corriente tipo impulso Dirac fluyendo en r' con el campo eléctrico que genera. La principal ventaja de la técnica con ecuaciones integrales es que en muchos casos la función de Green puede ser calculado analíticamente, como en el caso de los medios homogéneos, o utilizando un tipo de Transformada Inversa de Fourier de una función analítica, como en el caso de medio con varias capas. Es importante remarcar que la función de Green es en realidad una solución de las ecuaciones de Maxwell y rigurosamente considera el medio que podría estar formado por un conjunto de dieléctricos. Esto significa que las variables de corrientes sólo se consideran para objetos embebidos dentro del medio. Esto resulta en una gran reducción de variables en comparación con las técnicas basadas en ecuaciones diferenciales, el cual tiene que modelar estas capas dieléctricas en la misma forma que los objetos embebidos en ellas. En este caso, la formulación del problema automáticamente cubre todo el espacio de fondo sin realizar ninguna aproximación. Como consecuencia, la solución correspondiente es válida en todos los puntos del medio.

En el caso de superficies plasmónicas, la segunda ecuación se establece como:

$$\begin{aligned} J^{ind}(r') &= j\omega(\varepsilon(r') - \varepsilon_0)E^{ind}(r') \\ &= j\omega(\varepsilon(r') - \varepsilon_0)(E^{inc}(r') + E^{sca}(r')) \end{aligned} \quad (2.8)$$

Esta expresa la condición de frontera que se tiene que cumplir dentro del objeto en consideración. Es una relación entre el campo eléctrico total, el cual es la suma del incidente más el campo dispersado, y las corrientes eléctricas volumétricas, el cual puede ser considerado como parcialmente corriente de conducción (debido a la parte imaginaria de la permitividad), y la corriente de polarización (debido a la parte real de la permitividad).

Combinando las ecuaciones (2.7) y (2.8) las corrientes eléctricas se pueden resolver. Esto se realiza particionando el objeto (sólo el objeto, no el espacio entero) en pequeñas partes en el cual la variación de corriente tiene un perfil pre-descrito (conocido como funciones base). Esto reduce el problema de corrientes variando sobre el objeto a un problema discreto (matriz) que puede ser manejado en un computador.

El método más conocido con ecuaciones integrales es el método de momentos (MoM).

2.3 Modelamiento de plasmones superficiales con recubrimiento de película delgada de oro

La primera configuración de plasmón superficial que se va a analizar es aquella compuesta por un prisma hecho de vidrio N-BK7, una película delgada de oro de 50 nm y un dieléctrico de aire.

El vidrio N-BK7 es un vidrio de borosilicato, de alta calidad, libre de arsénico y plomo, utilizado en la fabricación de recipientes para equipos de laboratorio en química y óptica. Su coeficiente de transmisión (90%) cubre todo el rango visible desde los 350 nm y llega hasta las 2 μm [31]. Los prismas que se van a utilizar para la parte experimental son hechos de este tipo de vidrio.

En un ensayo de resonancia de un plasmón superficial sobre una superficie metálica de oro, el coeficiente de reflexión es mínimo, es decir máximo acoplamiento entre la onda electromagnética incidente y el plasmón superficial, cuando el espesor de esta última es de 50 nm [4,17] y es el espesor que se va a utilizar para este análisis.

Se puede realizar una estimación inicial de la longitud de onda de resonancia bajo el método de interrogación por longitud de onda, para esto se deberá tomar en cuenta la expresión analítica indicada en la ecuación 1.11. El índice de refracción del vidrio N-BK7 es de 1.5168, por lo tanto su constante de permitividad dieléctrica relativa es 2.3 (ε_1). La constante de permitividad del aire es uno (ε_3), quedando por determinar la constante de permitividad del oro, cuyo valor es negativo. Reemplazando estos valores se obtiene ε_m

$$\sqrt{2.3} \text{sen}45^\circ = \left(\frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_m + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \Rightarrow \varepsilon_m = -7.6 \quad (2.9)$$

Con este valor y utilizando los datos tabulados [32] o la gráfica de constante de permitividad relativa del oro versus frecuencia (ver figura 2.2) se puede determinar la frecuencia de

resonancia para este modelo, esto resulta en una frecuencia de 539.93 THz, correspondiente a una longitud de onda de 555.6 nm (rango visible).

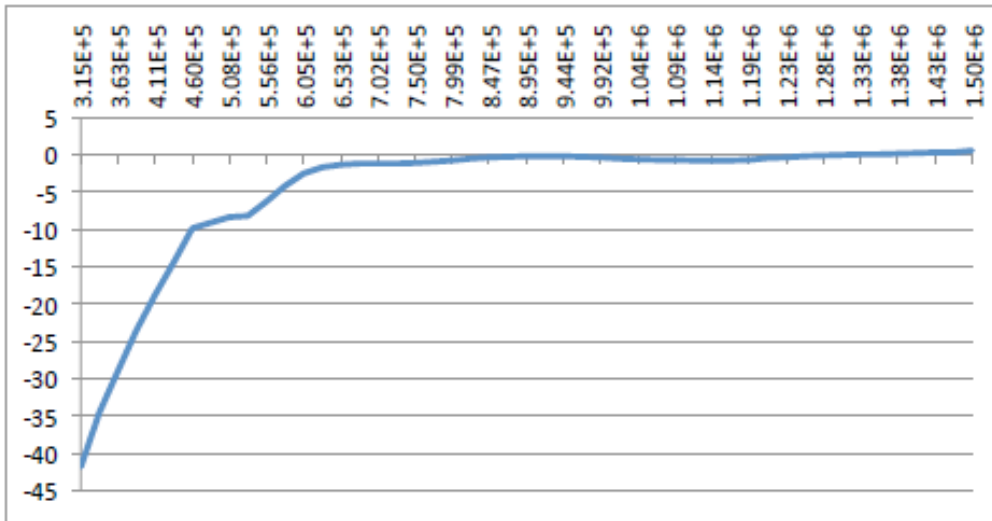


Fig. 2. 11 Constante de permitividad relativa del oro (ϵ'_{2}) versus frecuencia en GHz, obtenida a partir de los datos tabulados en [32]

Dentro de las herramientas de software comerciales para la resolución de problemas electromagnéticos tenemos el HFSS (FEM), COMSOL multiphysics (FEM), JCMSuite (FEM), y CST (FIT). De estos, se trabajó con el último, CST Microwave Studio (CST MWS) por ser muy estable, alta convergencia en la solución en problemas de estructuras plasmónicas, y está disponible en el laboratorio de la PUCP. Este software está basado en la técnica de integraciones finitas (FIT), y presenta solucionadores en régimen transitorio, modos propios (eigenmode), y en el dominio de la frecuencia. Este último es el que se utiliza para el presente análisis, por cuanto se requiere realizar el análisis sobre rangos específicos de frecuencia para analizar la resonancia del SPR.

El modelo desarrollado se puede observar en la figura 2.3. Como se observa está compuesto por una capa de material de vidrio N-BK7, de dimensiones 1000 nmX1000 nm X400 nm. No es necesario construir un prisma de este material, pues lo importante es que el vector K de la onda EM proveniente del aire, aumente su valor, al atravesar este material, antes de interactuar con la interfase metal-aire. El siguiente material es la película delgada de oro de dimensiones 1000 nmX1000 nmX50nm, y finalmente la capa de aire, 1000 nmX1000 nmX 250nm.

Para la simulación se estableció condiciones de frontera abiertas en las secciones transversales XY, y condición de frontera de celdas periódicas en las secciones transversales YZ y XZ (ver Fig. 2.3). Esto último por cuanto permite simular una estructura repetitiva en el plano YZ a partir de la celda unitaria

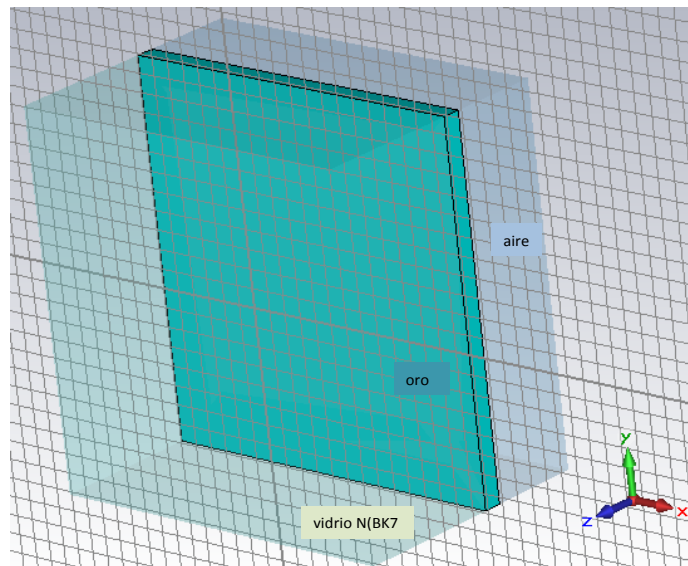


Fig. 2. 12 Modelo utilizado para la simulación de la resonancia de un plasmón superficial en una película delgada de oro [Fuente: Elaboración propia]

Una vez establecido correctamente el modelo y las condiciones de frontera, lo siguiente es establecer la señal o puerto de entrada. No se puede utilizar puertos discretos, por cuanto no hay terminales metálicos conductores donde definirlos, entonces lo que queda son frentes de onda electromagnéticos. Para este propósito, se definen los puertos de Floquet, cuya definición va enlazada a la utilización de celdas unitarias. Estos puertos se definen cada vez que se trabaja con modelos de estructura periódica. Se definen dos puertos de Floquet, uno frente a la capa de vidrio, puerto 1, y el otro frente a la capa de aire, puerto 2. Las dimensiones de este puerto coinciden con las dimensiones de la sección transversal XY del modelo. Para el análisis es suficiente utilizar el modo fundamental de cada uno de los puertos. Se establece un rango de frecuencia de análisis desde 315.789 THz (950 nm) hasta 789.473 THz (380 nm) con 20 puntos de análisis en ese rango. Este rango cubre el rango visible, donde normalmente resuenan los plasmones superficiales en una película de oro, y de acuerdo al análisis previo debería estar alrededor de los 540 THz para 50 nm de espesor.

Para la definición de las celdas de simulación y malla de análisis se utilizan tetrahedros, resultando un total de 78721 de estas geometrías. La simulación se realiza en un servidor virtual con 4 núcleos Intel(R) Xeon(R) CPU X5675 @ 3.07GHz , 12M Cache y 32 GB de memoria RAM, tomando un tiempo aproximado de seis horas y 20 minutos en resolver esta estructura para 20 puntos de análisis de frecuencia.

Se puede detectar la presencia de resonancia plasmónica en esta estructura observando el coeficiente de reflectividad o su equivalente en parámetros scattering S11. Si este coeficiente es cercano a 1 (ó 0 dB) entonces se interpreta que la onda EM no se absorbe en la estructura para la frecuencia de análisis en particular, en cambio si esta se atenúa por debajo de 0.1 (-10 dB) entonces gran parte de la energía de la onda EM está siendo empleada en mantener la oscilación de los electrones en la película delgada de oro (plasmón superficial) y por lo tanto poca energía regresa al puerto 1 y el valor del parámetro scattering S11 es pequeño. Esto se puede observar en los resultados de la simulación para el coeficiente de reflexión S11 (ver Fig. 2.4a).

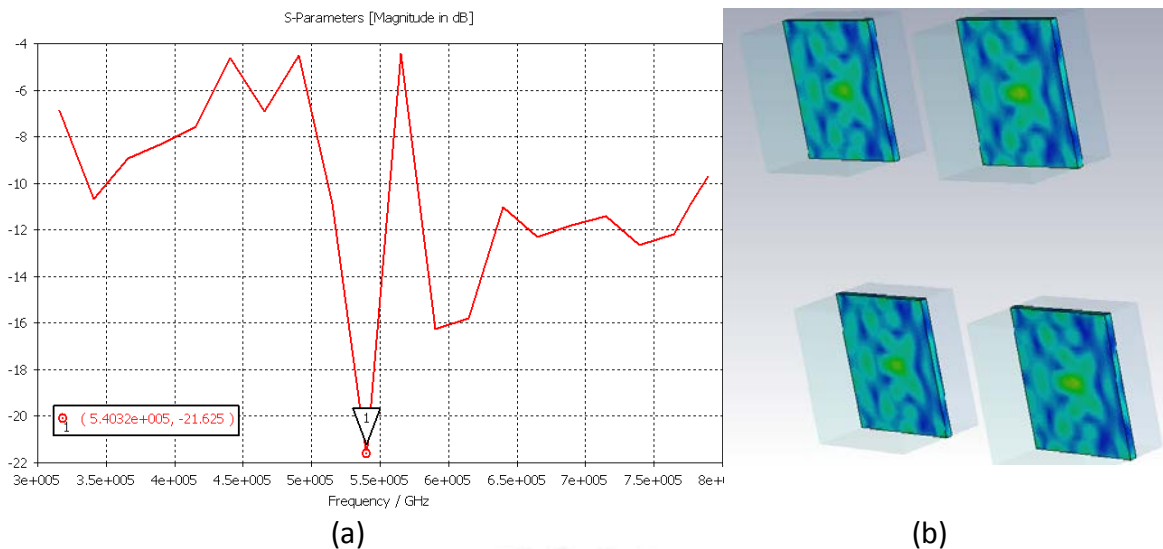


Fig. 2. 13 Resultados de la simulación del modelo desarrollado N-BK7/oro/aire, con 50 nm de espesor de oro, coeficiente de reflexión S11 a) y distribución del campo eléctrico

Como se observa esto ocurre para la frecuencia de 540.32 THz (555.226 nm), que se diferencia con la frecuencia estimada inicial en menos de 1%. Igualmente en la Fig. 2.4b, se observa la distribución del campo eléctrico total en la película delgada metálica de oro cuando una onda polarizada TM incide haciendo 45 con la normal. En la misma figura, se observa el efecto de las condiciones de frontera celda unitaria, pues se produce una repetición periódica de esta unidad en los ejes X e Y.

Para observar el efecto del espesor de la película delgada de oro en la frecuencia de resonancia, se va a realizar una simulación con el mismo modelo anterior, sólo que ahora el espesor de la película de oro va a ser 40 nm. Los resultados se presentan en la figura 2.5, como se observa la frecuencia de resonancia ha variado ligeramente a un nuevo valor de 540.09 THz (555.463 nm), lo cual se corresponde con el comportamiento mostrado en la Fig. 1.7, es decir la longitud de onda de resonancia aumenta. Es importante notar que el efecto del espesor de la película delgada no está considerado en la fórmula 1.11, esto por cuanto el análisis del cual se desarrolla esta fórmula no toma en cuenta la distancia de propagación de la onda evanescente en la película metálica.

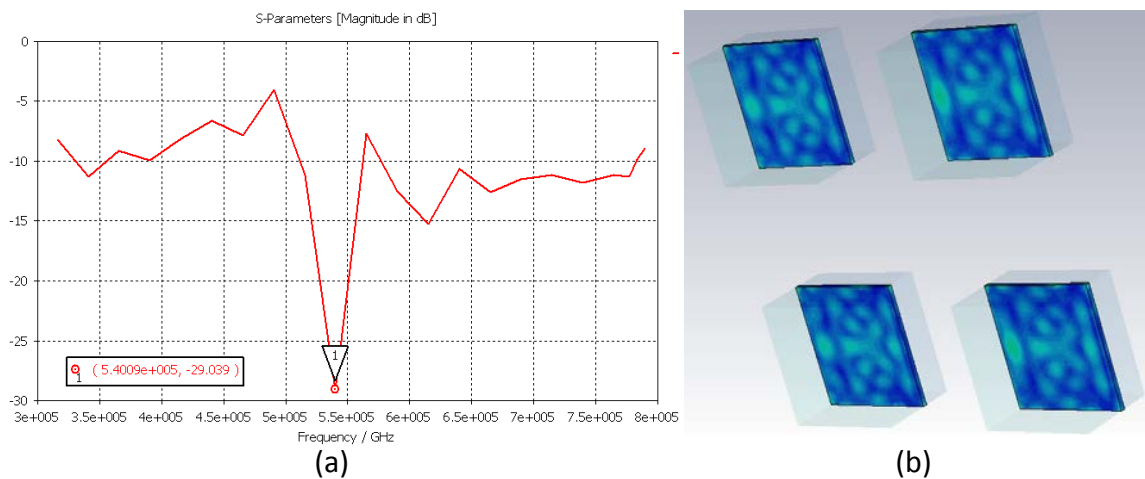


Fig. 2. 14 Resultados de la simulación del modelo desarrollado N-BK7/oro/aire, con 40 nm de espesor de oro, coeficiente de reflexión S11 a) y distribución del campo eléctrico

2.4 Modelamiento de plasmones superficiales con recubrimiento de película delgada de plata

Para este análisis el modelo desarrollado es similar al mostrado en la figura 2.3 y descrito en la sección anterior para la película de oro, sólo que en este caso se ha considerado una película delgada de plata con 50 nm de espesor. Las características de dispersión (permitividad dieléctrica) es distinta a la del oro sobre el rango visible e infrarrojo cercano, como se puede observar en la figura 2.6.

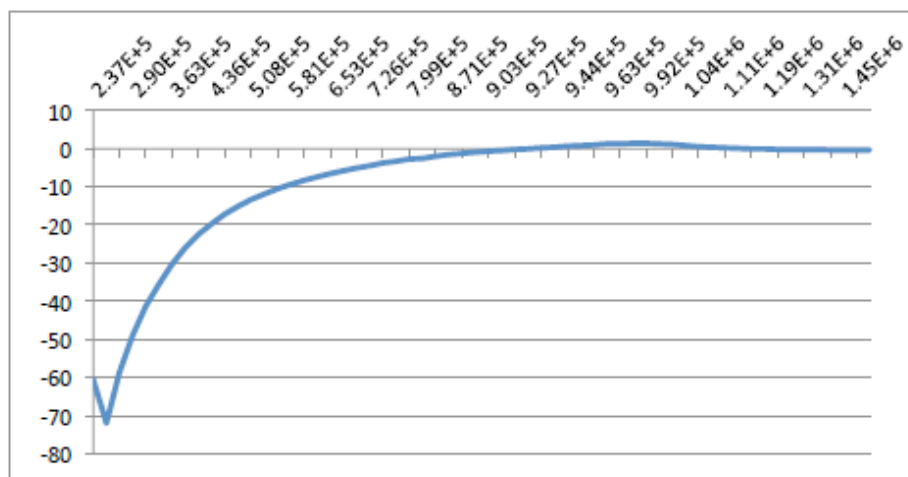


Fig. 2. 15 Constante de permitividad relativa de la plata (ϵ'_r) versus frecuencia en GHz, obtenida a partir de los datos tabulados en [32]

Las dimensiones del modelo, los materiales, las condiciones de frontera, los puertos de entrada/salida se mantienen como en modelo anterior, sólo que se reemplaza el oro por la plata. Basado en esto, se puede hacer una estimación inicial de la frecuencia de resonancia,

como en el caso de la película de oro, utilizando la ecuación 1.11, obteniéndose el mismo resultado descrito en la ecuación 2.9, es decir la permitividad relativa de la plata debería ser -7.6 (ϵ_m). A partir de este valor y utilizando los datos en [32] o la gráfica de permitividad relativa de la plata versus frecuencia (ver figura 2.6) se puede determinar la frecuencia de resonancia para este caso, resultando en una frecuencia de 623 THz, correspondiente a una longitud de onda de 481 nm (rango visible).

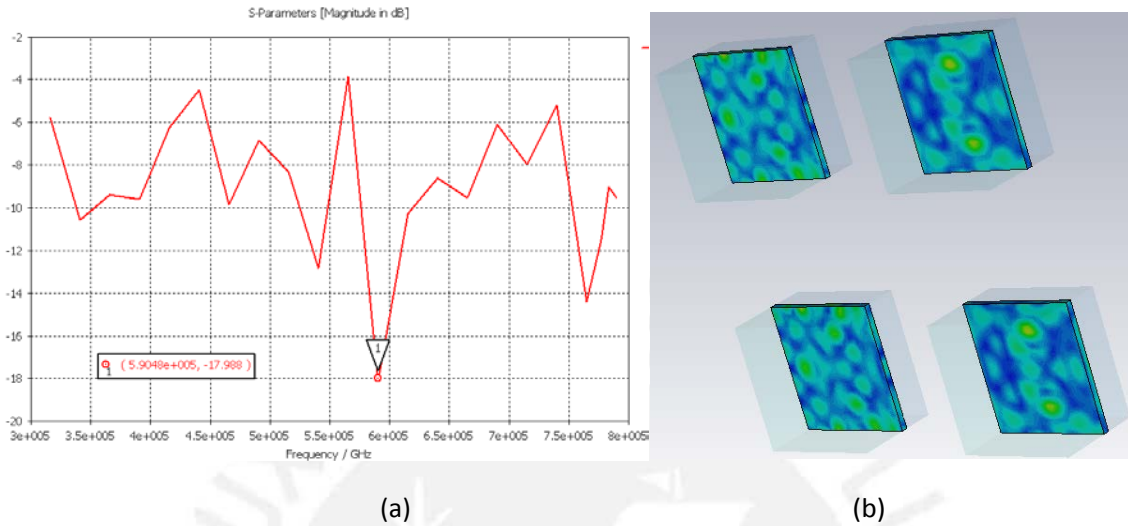


Fig. 2. 16 Resultados de la simulación del modelo desarrollado N-BK7/plata/aire, con 50 nm de espesor de plata, coeficiente de reflexión S11 a) y distribución del campo eléctrico b)

Una vez establecido estos datos iniciales, se procede a realizar la simulación en CST Microwave Studio, se establece otra vez un rango de frecuencia de análisis desde 315.789 THz (950 nm) hasta 789.473 THz (380 nm) con 20 puntos de análisis en ese rango. Esto da como resultado una cantidad similar de tetrahedros (78721) al caso del oro, pero con un tiempo de simulación mayor. Nuevamente se va a observar el coeficiente de reflexión S11 como referencia para detectar la resonancia de los plasmones superficiales en el modelo descrito. Los resultados de la simulación se muestran en la figura 2.7. La frecuencia de resonancia detectada en este caso es de 590.48 THz (508.06 nm), que comparada con la estimada inicialmente, se diferencia en 5.2%, valor mucho mayor que en el caso del oro. En la Fig. 2.7b se puede observar la distribución del campo eléctrico cuando un frente de onda polarizado en TM incide sobre la estructura haciendo un ángulo de 45° con respecto a la normal.

2.5 Modelamiento de plasmones superficiales con recubrimiento de película delgada de aluminio

El otro tipo de plasmón superficial que se va a modelar y simular es el correspondiente a una película de aluminio de 50 nm de espesor. El modelo a construir es similar a los dos modelos anteriores, sólo que el material conductor es aluminio. Las dimensiones, condiciones de frontera, puertos de entrada/salida, modo de polarización y ángulo de incidencia se mantienen. Igualmente, se puede hacer una estimación de la frecuencia de resonancia de este plasmón superficial, teniendo en cuenta la característica de dispersión de su permitividad dieléctrica mostrada en la figura 2.8, considerando además la ecuación (1.11) y el cálculo mostrado en la ecuación (2.9).

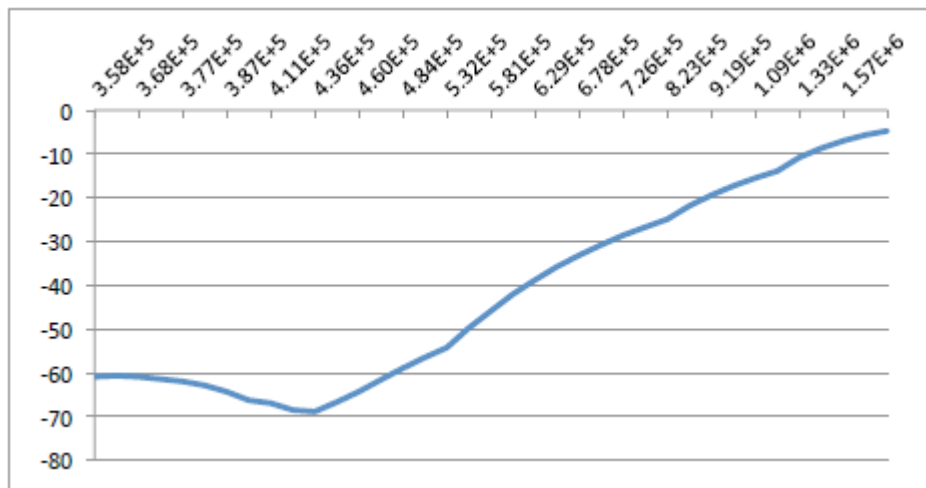


Fig. 2. 17 Constante de permitividad relativa del aluminio (ϵ'_r) versus frecuencia en GHz, obtenida a partir de los datos tabulados en [32]

Para una permitividad relativa del material conductor de -7.6 (ϵ_m), la frecuencia de resonancia resultante es de 1284.34 THz, esto corresponde a una longitud de onda de 233 nm. Esta longitud de onda de resonancia esta fuera del rango de detección del sistema desarrollado en el presente trabajo, asimismo fuera del rango de emisión de la fuente de luz blanca (ver Fig. 3.3) y del rango de transmisión del vidrio del prisma (ver Fig. 3.5) por lo tanto no se va a evaluar experimentalmente este tipo de recubrimiento dado estas restricciones.

2.6 Modelamiento de plasmones superficiales con recubrimiento bimetalico

Los plasmones superficiales generados en una superficie de oro presentan una longitud de onda de resonancia que cambia marcadamente con el cambio del medio dieléctrico, es decir presentan una mayor sensibilidad [33]. En cambio los plasmones superficiales basado en plata presentan menor sensibilidad pero mayor relación señal a ruido (SNR), es decir la respuesta de la curva de reflectividad es más angosta, la longitud de onda de resonancia se puede detectar con mayor precisión. Esto por cuanto el ancho de la curva de resonancia (SNR) depende de la parte imaginaria de la constante de permitividad (ϵ''), mientras mayor sea este valor, mayor es la SNR, más angosta es la curva. La sensibilidad, en cambio, depende del valor de la parte real de la constante de permitividad (ϵ').

Cuando estos plasmones superficiales basado en oro y plata son usados como dispositivos de sensado, el oro es más estable químicamente que la plata. La plata tiende a oxidarse, especialmente en agua, lo cual hace que los resultados no sean reproducibles. Esto restringe el uso de la plata como material de sensado usando SPR. Sin embargo los sensores SPR basado en plata proveen mayor precisión, entonces para aprovechar esta característica, se desarrolló un esquema donde la plata es recubierta por una capa delgada de oro que evite su oxidación [34]. Este esquema basado en un prisma con interrogación por ángulo obtiene las dos características mejores del oro y plata, buena sensibilidad debido al oro y buena precisión debido a la plata. Esta configuración bimetal también se aplicó a sensores SPR basado en fibra óptica por interrogación de longitud de onda [35] obteniéndose similares resultados. La

mejora en sensibilidad está en proporción al espesor de oro, y la mejora en SNR en proporción al espesor de plata.

Debido a los beneficios de los esquemas bimetalícos descritos, también se desarrollará en este capítulo un modelo de película delgada bimetalíca compuesta de una capa de plata de 40nm de espesor y un recubrimiento de oro de 10 nm de espesor que protege a la plata de la oxidación. Las condiciones de frontera, puertos de entrada/salida, datos de dispersión de los materiales, y rango de frecuencias de simulación será las mismas que los modelos anteriormente explicados. Los resultados de la frecuencia de resonancia y distribución del campo electromagnético del modo resonantes se muestran en la figura 2.9. Como se puede observar la frecuencia de resonancia es de 590.48 THz (508.06 nm), que coincide con la configuración de 50 nm de plata, esto puede deberse a dos factores, la mayor proporción de material de plata en la estructura, y la resolución de la simulación. De todas formas, con esta configuración se puede tener una superficie plasmónica resonante con mayor resistencia a la oxidación debido a la capa de oro.

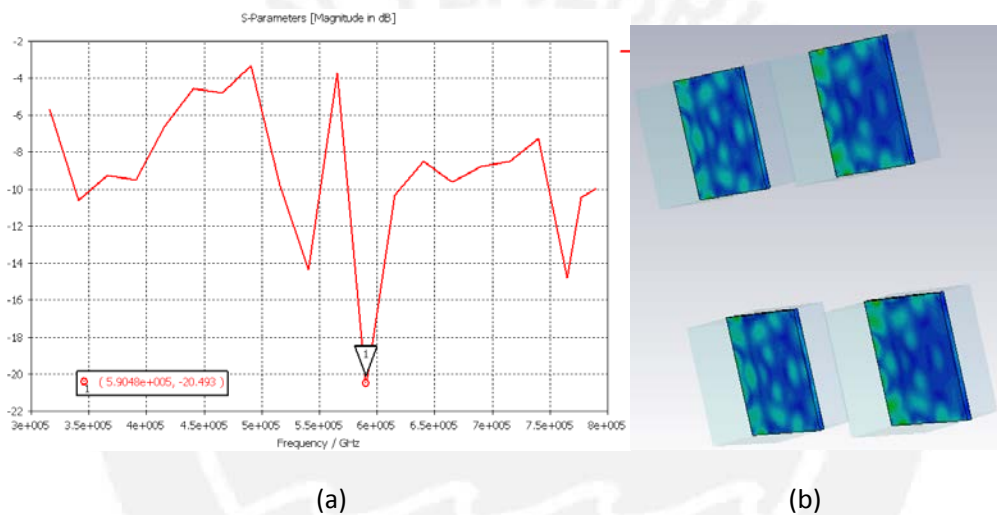


Fig. 2. 18 Resultados de la simulación del modelo desarrollado N-BK7/plata/oro/aire, con 40 nm de espesor de plata, y 10 nm de oro, coeficiente de reflexión S11 a) y distribución del campo eléctrico b)

CAPITULO 3

DETECCIÓN DE RESONANCIA EN PLASMONES SUPERFICIALES

En este capítulo se revisarán las principales configuraciones y técnicas para el sensado de SPR, así como se describirá el sistema desarrollado para la presente tesis.

3.1 Técnicas de testeo SPR

Convencionalmente, los sistemas de sensado basado en SPR se pueden clasificar en cuatro tipos [36]

- De fuente de luz con longitud de onda fija (monocromática) y ángulo de incidencia variable, en este caso, la intensidad normalizada de la luz reflejada es grabada conforme el ángulo de incidencia va cambiando, cuando la intensidad alcanza un mínimo, el ángulo correspondiente se identifica con el ángulo de resonancia.
- De fuente de luz policromática y ángulo de incidencia fijo, la reflectividad se va registrando en función de la longitud de onda, cuando la reflectividad alcanza un mínimo para una longitud de onda, esta constituye la longitud de onda de resonancia
- De fuente de luz monocromática y ángulo de incidencia fijo, en este caso se analiza la variación del índice de refracción en el tiempo midiendo la reflectividad del sistema.
- De fuente de luz monocromática y ángulo de incidencia fijo, en este caso se analiza la diferencia en fase de la luz reflejada con respecto a la luz incidente

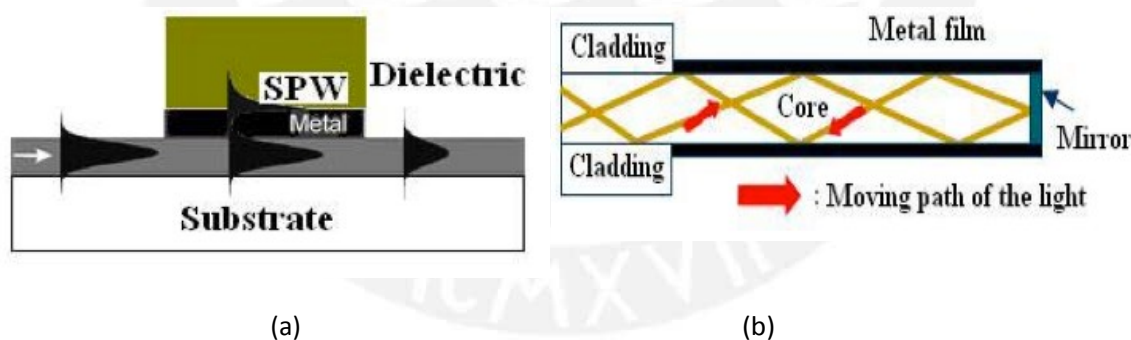


Fig. 3. 12 sistema de sensado basado en guía de onda óptica (a) y en fibra óptica (b) [36].

De los métodos descritos, los dos primeros son los más utilizados en la práctica. Alternativamente, esta clasificación se puede redefinir ahora considerando la estructura del sistema de acoplamiento óptico, de la siguiente forma

- Basado en acoplamiento por prisma óptico, se tiene las configuraciones de Otto y Kretschmann, los cuales ya han sido descritos en el capítulo 1. Esta configuración es ampliamente utilizada por su simplicidad, sensibilidad y relativa facilidad de construcción.

- b) Basado en guías de onda óptica, en este caso los plasmones superficiales son generados por los modos que aparecen en una guía de onda dieléctrica (ver Fig. 3.1). Un modo de la guía de onda dieléctrica se propaga en la guía de onda interactuando con una región que ha sido metalizada, excitando el plasmón superficial de esta región. La ventaja de esta configuración es su fácil miniaturización y aceptable estabilidad.
- c) Basado en fibra óptica, en este caso se remueve el revestimiento de una fibra multimodo de gran diámetro y se deposita en su lugar una capa delgada metálica. El plasmón superficial se genera debido a los modos de las ondas electromagnéticas en la fibra óptica. Sensando la luz reflejada, el índice de refracción de un material de relleno alrededor de la fibra puede ser determinado.

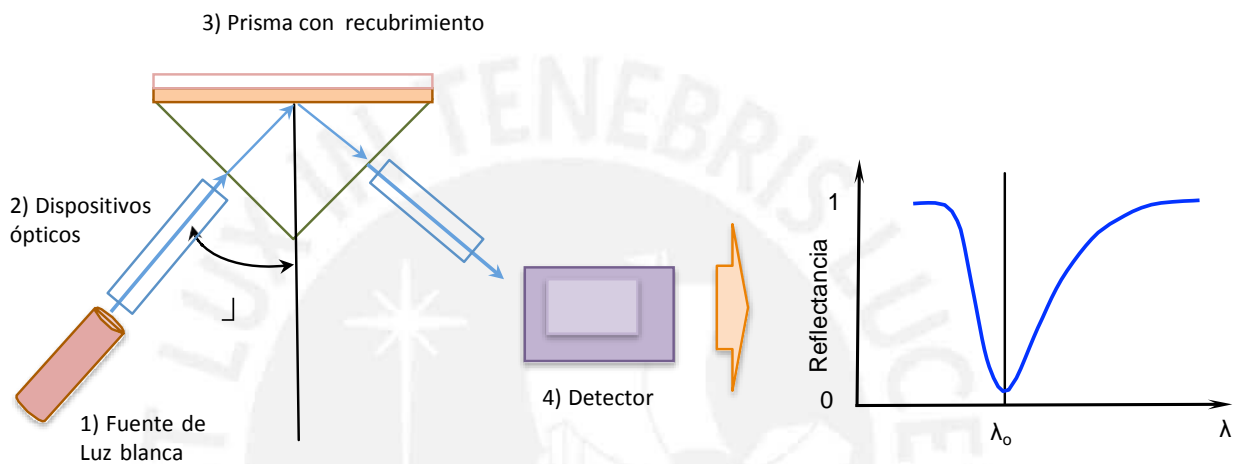


Fig. 3. 13 Diagrama del sistema de detección de SPR desarrollado en configuración Kretschmann con interrogación por longitud de onda [Fuente: Elaboración propia].

En esta tesis se desarrolló un sistema basado en acoplamiento por prisma óptico, en configuración de Kretschmann, con fuente de luz policromática y ángulo de incidencia fijo (interrogación por longitud de onda). A continuación se procederá a describir el sistema desarrollado.

La instrumentación desarrollada para el sistema está compuesto de cuatro componentes principales (ver Fig. 3.2)

- 1) La fuente de luz blanca, la cual cubre el rango visible de luz y el infrarrojo cercano hasta los 2000 nm.
- 2) Los dispositivos ópticos para polarizar y enfocar la luz
- 3) El prisma óptico donde se encuentra el recubrimiento de película delgada metálica y que entra en contacto con el material a analizar
- 4) El detector que podría ser un analizador de espectros ópticos y/o espectrómetro, para determinar la longitud de onda de resonancia del SPR.

A continuación se describirá cada uno de los componentes del sistema

3.2 Fuente de luz blanca (policromática)

La fuente de luz blanca puede ser una lámpara halógena de tungsteno la cual puede estar dispuesta en un alojamiento mecánico y conectorizada para su uso con un cable de fibra óptica. Para el sistema desarrollado se prefirió usar una lámpara sólo sin alojamiento y conector para tener más control sobre el enfocamiento y polarización del haz de luz. Se eligió la lámpara halógena de Tungsteno de Thorlabs modelo QTH10, la cual presenta un rango de emisión de 400 hasta 2200 nm (ver Fig. 3.3), e incluye lentes condensadores para colimar en cierto grado la emisión no coherente de la lámpara.

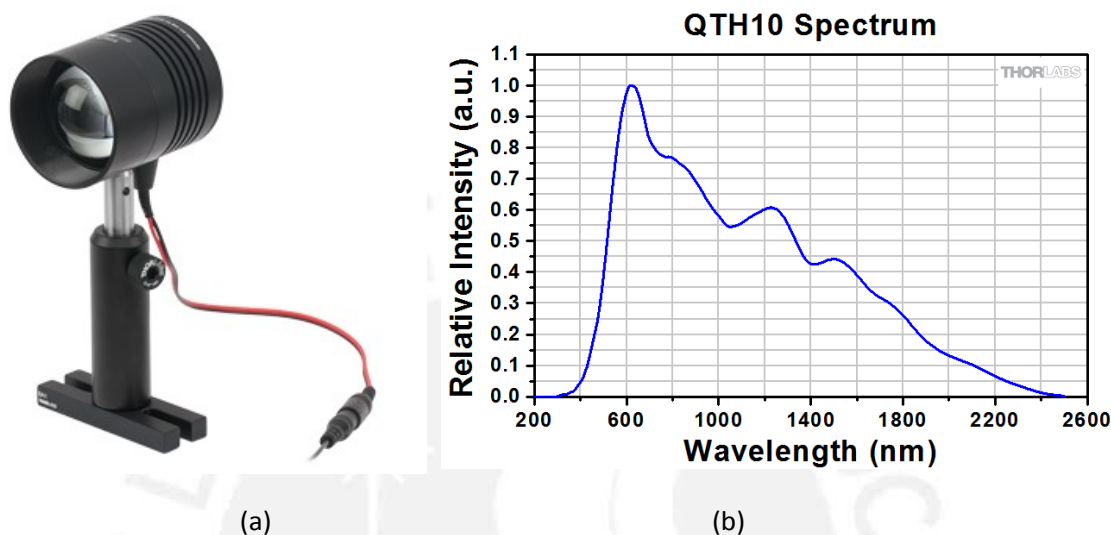


Fig. 3. 14 Lámpara halógena de Tungsteno, Thorlabs, QTH10 (a) y su respuesta de emisión de luz (b) [[38]]

De acuerdo a la hoja técnica, esta lámpara entrega 50 mW de potencia óptica para un consumo de potencia de 10 W de la lámpara.

3.3. Dispositivos ópticos

Como la fuente de luz no está polarizada y es parcialmente colimada se tiene que agregar lentes y polarizadores para que incida enfocada y polarizada en modo TM sobre la superficie del prisma. Los dispositivos ópticos para este propósito son:

- 1 Lente plano convexa Thorlabs LA1145 (F=75 mm) sin recubrimiento antireflectivo
- 2 Lente plano convexa Thorlabs LA1050 (F=100 mm) sin recubrimiento antireflectivo
- 3 Lente plano convexa Thorlabs LA1417 (F=150 mm) sin recubrimiento antireflectivo
- 4 Lente plano convexa Thorlabs LA1384 (F=125 mm) sin recubrimiento antireflectivo
- 5 Polarizador de grilla metálica Thorlabs WP12L-UB, 250 nm a 4 μm

Se eligió la opción de no recubrimiento antireflectivo (AR) para no restringir el rango de observación de la resonancia del plasmón superficial para distintos materiales. La configuración y disposición de estas lentes se muestra en la Fig. 3.4

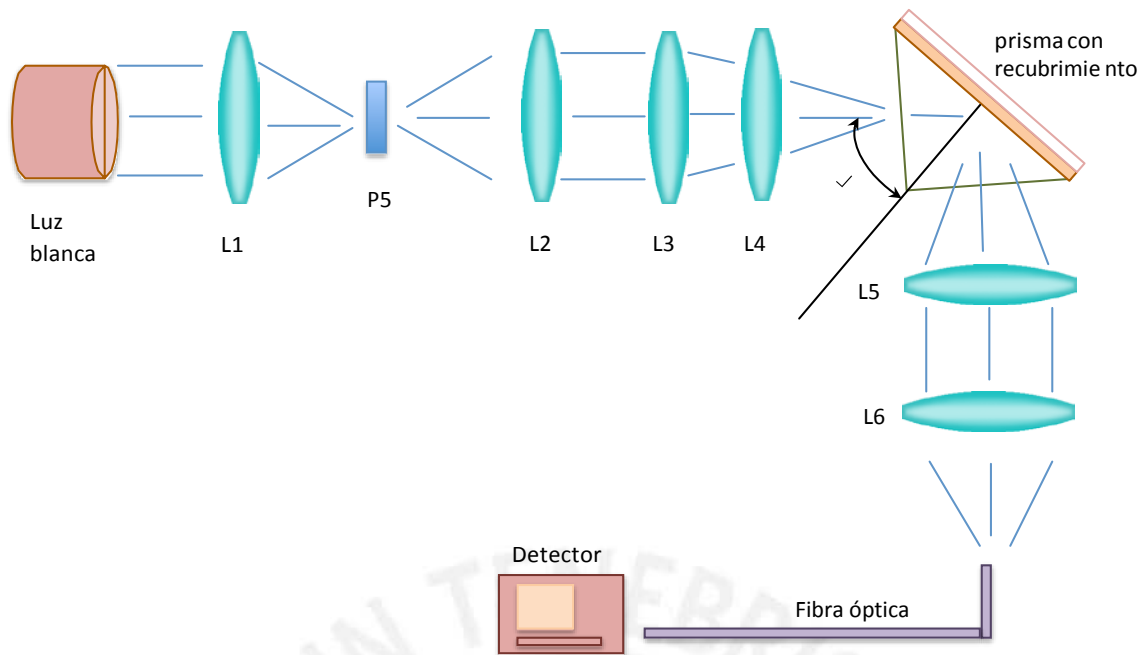


Fig. 3. 15 Diagrama del sistema desarrollado para detección de plasmones superficiales
[Fuente: Elaboración Propia]

La primera lente LA1145 (L1) permite enfocar el haz de luz sobre la superficie del polarizador (P5), cuya área es de 12.5 mm X 12.5 mm. Luego este dispositivo entrega luz polarizada en modo TM no colimada. Con el propósito de colimar la luz polarizada se coloca la lente LA1050 (L2). Una vez colimada la luz, el siguiente paso es enfocar este haz de luz sobre la superficie del prisma, esto se puede realizar con una o dos lentes, para corregir el efecto de aberración de una lente, se recomienda utilizar dos lentes, en consecuencia se utilizó las lentes LA1417 y LA1384 (L3 y L4), obteniéndose finalmente la luz polarizada y enfocada sobre el prisma.

Una vez que el haz de luz interactúa con el prisma y la película delgada metálica, la luz reflejada se tiene que enfocar sobre la pequeña superficie de una fibra óptica conectorizada. Para esto se utilizan las siguientes lentes:

- 6 Lente biconvexa Thorlabs LB1723 (F=60 mm) sin recubrimiento antireflectivo
- 7 Lente plano convexa Thorlabs LA1145 (F=75 mm) sin recubrimiento antireflectivo

La primera lente LB1723 (L5) sirve para colimar el haz de luz reflejado y la segunda lente LA1145 (L6) para enfocar el haz colimado dentro de la superficie del conector de fibra óptica tipo ST o SMA.

3.4. Prisma Óptico y recubrimiento metálico

Para el prisma se consideró utilizar dos tipos de prismas, prismas de ángulo recto, y prismas equiláteros (ver Fig. 3.5a). Para el primero se eligió el prisma de Thorlabs PS908 de vidrio N-BK7 con base cuadrada de 20 mm X 20 mm. Este tipo de vidrio presenta un coeficiente de transmitancia en el rango visible e infrarrojo cercano (ver Fig. 3.5b). Nuevamente se optó no utilizar recubrimientos antireflectivos (AR). El otro tipo de prisma (equilátero) se obtuvo en el mercado local, sus dimensiones son 50 mm de longitud y lado equilátero de 30 mm. El

inconveniente de este prisma es que no tenía hoja técnica, pero según las indicaciones del proveedor el tipo de vidrio del que estaba hecho este prisma era también N-BK7. De todas formas, se tiene que tener en cuenta este factor al momento de realizar las mediciones y obtener la frecuencia o longitud de onda de resonancia.

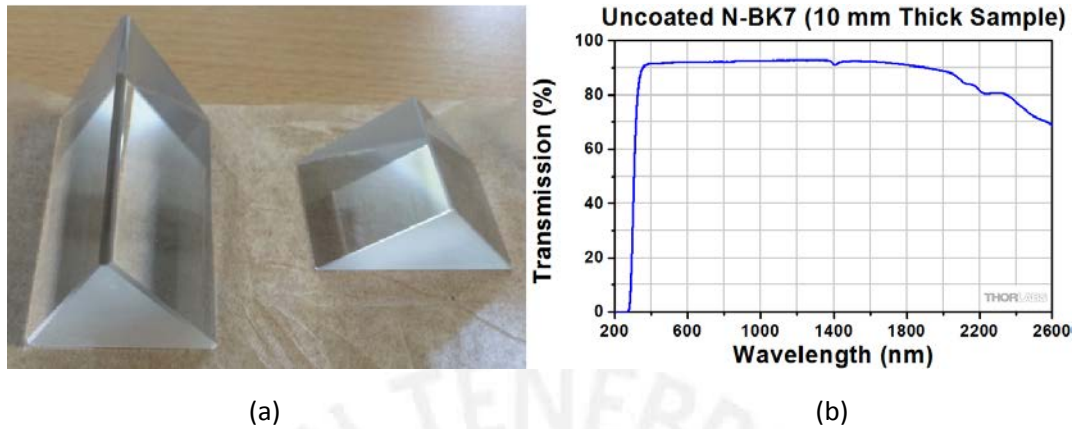


Fig. 3. 16 Prismas ópticos equilátero (izquierda) y de ángulo recto (derecha) a), coeficiente de transmitancia para el prisma de ángulo recto b)

Para el recubrimiento del prisma existen muchas técnicas para depositar películas delgadas, sin embargo no con todas se puede realizar recubrimientos metálicos y con el espesor requerido (alrededor de 50 nm). Las técnicas se clasifican en forma global como Deposición Física por Vapor (PVD) y Deposición Química por Vapor (CVD). En la primera, un material puro es gasificado via evaporación utilizando una corriente eléctrica, láser, u otro tipo de técnica, luego de ello el material se deposita en el material para generar la película delgada. No hay reacciones químicas en este caso. En la segunda técnica, el material que se quiere depositar no está puro, sino con un precursor volátil que actúa como portador. La mezcla es inyectada en la cámara donde está el material sobre el cual se quiere depositar. Cuando la mezcla está adherida al material, el precursor se descompone dejando la capa deseada en el material.

Dentro de las técnicas de PVD más conocidas tenemos las que son por Evaporación (térmica, o por haz de electrones), "Sputtering" (DC, DC Magnetron y RF), y el PVD reactivo. Para las técnicas CVD se tiene el que se realiza a baja presión (LPCVD), el que es mejorado con plasma (PECVD), el que se realiza a presión atmosférica (APCVD) y en el que intervienen compuestos orgánicos o metalorgánicos (MOCVD).

Para esta tesis se utilizaron las técnicas de sputtering para el recubrimiento de los prismas con películas delgadas metálicas, esto por cuanto se puede obtener los espesores de 40 nm y 50 nm requeridos para la detección de los plasmones superficiales. Se realizaron primeros ensayos de recubrimiento con la técnica por evaporación térmica, pero no se pudo obtener los espesores requeridos para las películas metálicas. Las películas de plata fueron realizadas en el laboratorio de películas delgadas de la universidad de Chile, utilizando un equipamiento DC magnetron sputtering, a una presión de 10×10^{-6} Torr. Los recubrimientos de película de oro también se realizaron en el mismo laboratorio pero en una máquina de sputtering para preparación de muestras para SEM, Polarion Equipment (ver Fig. 3.6)

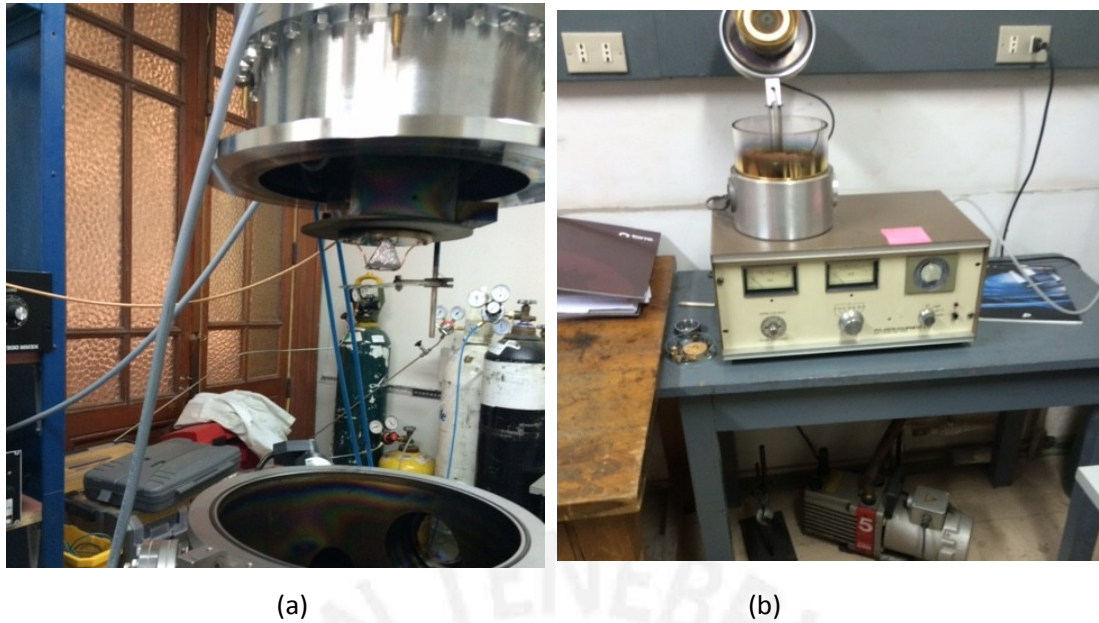


Fig. 3. 17 Instalaciones del laboratorio de películas delgadas de la universidad de Chile, cámara de vacío del DC magnetron sputtering a), sputtering para muestras de microscopio SEM b)

3.5 Detectores

Una vez enfocada la luz reflejada del prisma dentro del núcleo de la fibra óptica, esta es guiada hasta el detector para la determinación del nivel de potencia o intensidad de las distintas componentes de luz. En esta tesis, se utilizó dos instrumentos para este propósito: un espectrómetro subminiatura Qstick de RGB Laser System [39] y un analizador de espectros óptico 86140B de Agilent [40]. El rango espectral del primer instrumento es el rango visible de 360 nm a 740 nm con una resolución de 1.2 nm, mientras que el analizador de espectros cubre el rango de 600 nm a 1700 nm con una resolución de 0.1 nm. Teniendo en cuenta los rangos de detección de ambos instrumentos, debería ser posible detectar cualquier resonancia de un plasmón superficial en el rango desde los 360 nm hasta los 1700 nm, lo cual cubre la respuesta de la mayoría de metales, incluyendo oro y plata.

Finalmente, en la figura 3.7 se puede observar la disposición física de la fuente de luz blanca, los dispositivos ópticos, y el prisma con recubrimiento metálico. Esto para un ángulo de incidencia de 45°.



a)



b)

Fig. 3. 18 Sistema desarrollado para detección de plasmones superficiales, vista frontal a), vista de planta b)

3.6 Pruebas del sistema

Se va a probar la detección de plasmones superficiales en el sistema desarrollado con cuatro tipos de recubrimientos indicados a continuación:

1. Prisma Thorlabs PS908 (20mm) con recubrimiento de película delgada de oro de 50 nm
2. Prisma Thorlabs PS911 (25mm) con recubrimiento de película delgada de oro de 40 nm
3. Prisma local (30 mm) con recubrimiento de película delgada de plata de 50 nm
4. Prisma local (30 mm) con recubrimiento de película delgada de plata de 40 nm y oro de 10 nm

Dado que para estos materiales la longitud de onda de resonancia está por debajo de 740nm, se va a utilizar el espectrómetro Qstick para la detección. Para la medición o detección de los plasmones superficiales se tiene que medir primero el espectro de referencia que es el espectro de la fuente de luz blanca antes de interactuar con el prisma. Luego se mide el espectro de la luz reflejada en el prisma para poder detectar la presencia de plasmones superficiales. A partir de estas dos mediciones se obtiene el parámetro correspondiente al S11 de las simulaciones

realizadas en el capítulo 2. Se debe tener en cuenta que la diferencia entre la luz reflejada en el prisma y el espectro de referencia es lo que correspondería a lo que se absorbe en el material como plasmón superficial y que justamente se mide en el parámetro S11. En la figura 3.8 se muestra los resultados para el primer caso de recubrimiento con película de 50 nm, gráfica obtenida a partir del programa Waves del fabricante del mini espectrómetro Qstick.

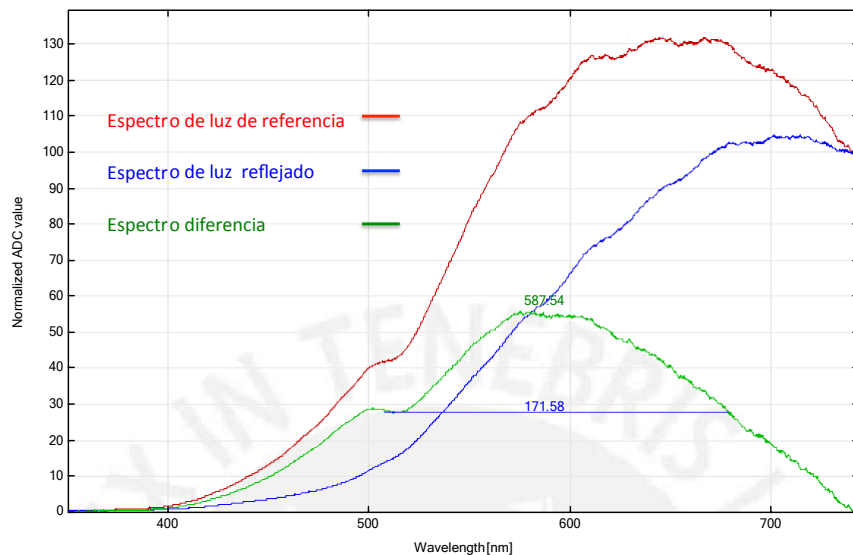


Fig. 3. 19 Detección de plasmones superficiales con recubrimiento de oro de 50 nm

Como se observa se produce un máximo en la diferencia de espectros cuando la longitud de onda es de 587.54 nm que correspondería a la pérdida de energía debido a las oscilaciones de los plasmones superficiales. No se puede utilizar directamente el parámetro de reflectancia convencional por cuanto este no se correspondería con el parámetro S11 utilizando para la detección de los plasmones superficiales en el capítulo 2.

En la figura 3.9 se muestra los resultados de la medición para el segundo caso de un prisma recubierto con una película delgada de oro de 40 nm, en este caso el máximo de la curva correspondiente a la diferencia se da para una longitud de onda 580.27 nm

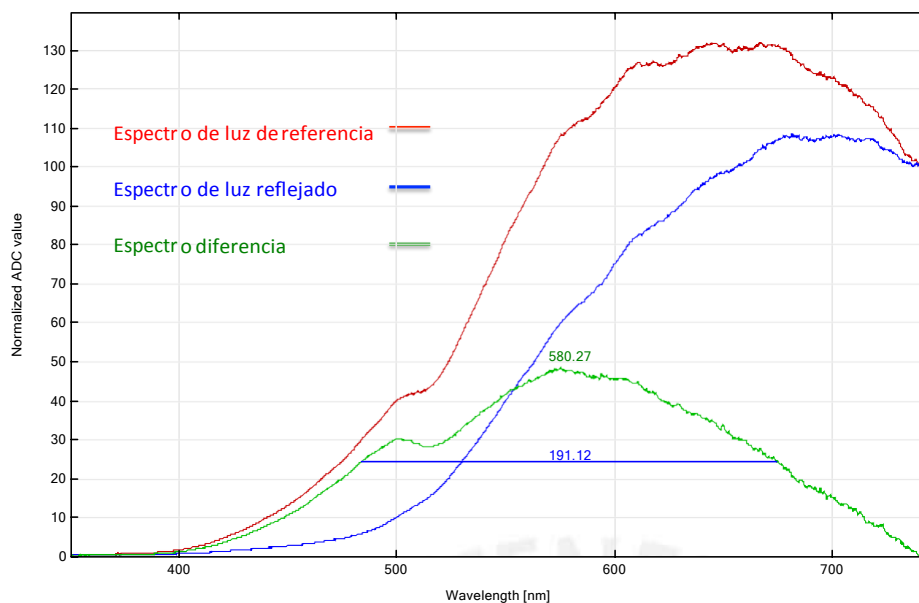


Fig. 3. 20 Detección de plasmones superficiales con recubrimiento de oro de 40 nm

Finalmente en la figura 3.10 se presenta los resultados para la medición del prisma recubierto con una película delgada de plata de 50nm, en este caso el máximo se observó para una longitud de onda de 612.73 nm. También se realizó las mediciones para el cuarto prisma recubierto con plata (40 nm) y oro (10 nm), si embargo las mediciones no indicaron presencia alguna de resonancia de plasmón superficial. Después de una revisión de este prisma se observó que la adherencia del metal en este prisma no era firme, pues tocando la superficie del recubrimiento este se comenzaba a despegar. Lo mismo se observó para el prisma con recubrimiento de plata de 50 nm, sin embargo en este caso se pudo realizar las mediciones y detectar la resonancia. Esta falta de adherencia podría deberse al tipo de material de prisma, que como se indicó se adquirieron en el mercado local sin mayor información técnica del material. Este problema no se produjo en los prismas de Thorlabs con recubrimiento de oro. Por otro lado, revisando las figuras 3.8, 3.9 y 3.10 se puede observar que el recubrimiento de plata presenta una curva más angosta que las curvas correspondiente a los recubrimientos de oro, lo cual se correlaciona con lo indicado en el capítulo con respecto a las curvas de resonancia de estos materiales.

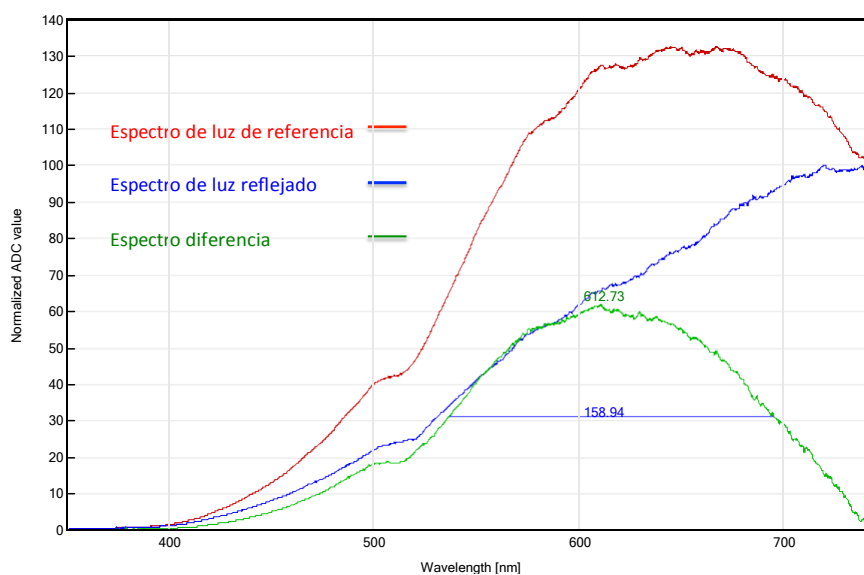


Fig. 3. 21 Detección de plasmones superficiales con recubrimiento de plata de 50 nm

En la Tabla 3.1 se resume las características de los plasmones superficiales analizados, modelados y medidos en el presente trabajo de tesis. Como se puede observar en los valores obtenidos la mayor diferencia se presenta entre los valores medidos y el método analítico, para el caso del oro esta diferencia es como máximo del 5.8%, mientras que en el caso de la plata esta diferencia es del 27% . Esta mayor diferencia proviene de la no uniformidad y falta de adherencia del recubrimiento de la película de plata sobre el vidrio del prisma, introduciendo una variable más de incertidumbre en la medición por cuanto no hay seguridad del espesor que finalmente se está iluminando corresponde a los 50 nm que debería tener la película delgada de plata

Tabla 3.1 Resumen de valores de longitud de onda de resonancia de plasmones superficiales analizados, modelados y medidos.

Tipo de recubrimiento de película delgada metálica	Longitud de onda de resonancia del plasmón superficial (nm)		
	Método analítico	Modelo Electromagnético	Medición
Oro 50 nm	555.60	555.23	587.54
Oro 40 nm	555.60	555.463	580.27
Plata 50 nm	481.00	508.06	612.73

Alternativamente, los plasmones superficiales se pueden caracterizar utilizando la medida de reflectividad que se define de acuerdo a la siguiente ecuación [41, 42]:

$$R(\lambda) = \frac{r^{TM}(\lambda) - r^{dark}(\lambda)}{r^{TE}(\lambda) - r^{dark}(\lambda)} \quad (3.1)$$

donde $r^{TM}(\lambda)$ es el espectro de la intensidad de luz reflejada con una luz incidente polarizada en TM, $r^{TE}(\lambda)$ es el espectro de la intensidad de luz reflejada con una luz incidente polarizada en TE, y $r^{dark}(\lambda)$ es el espectro de la intensidad de luz de fondo cuando no hay luz incidente. Las componentes $r^{TM}(\lambda)$ y $r^{TE}(\lambda)$ son generalmente medidas simultáneamente utilizando dos sensores y un divisor de haz que separa las componentes TE y TM, o en distintos tiempos utilizando un sensor y midiendo en forma secuenciada las componentes TE y TM. Para el presente trabajo, se aplicó el segundo método debido a la no disponibilidad del divisor de haz y dos sensores. Los resultados se muestran en la Fig.3.11

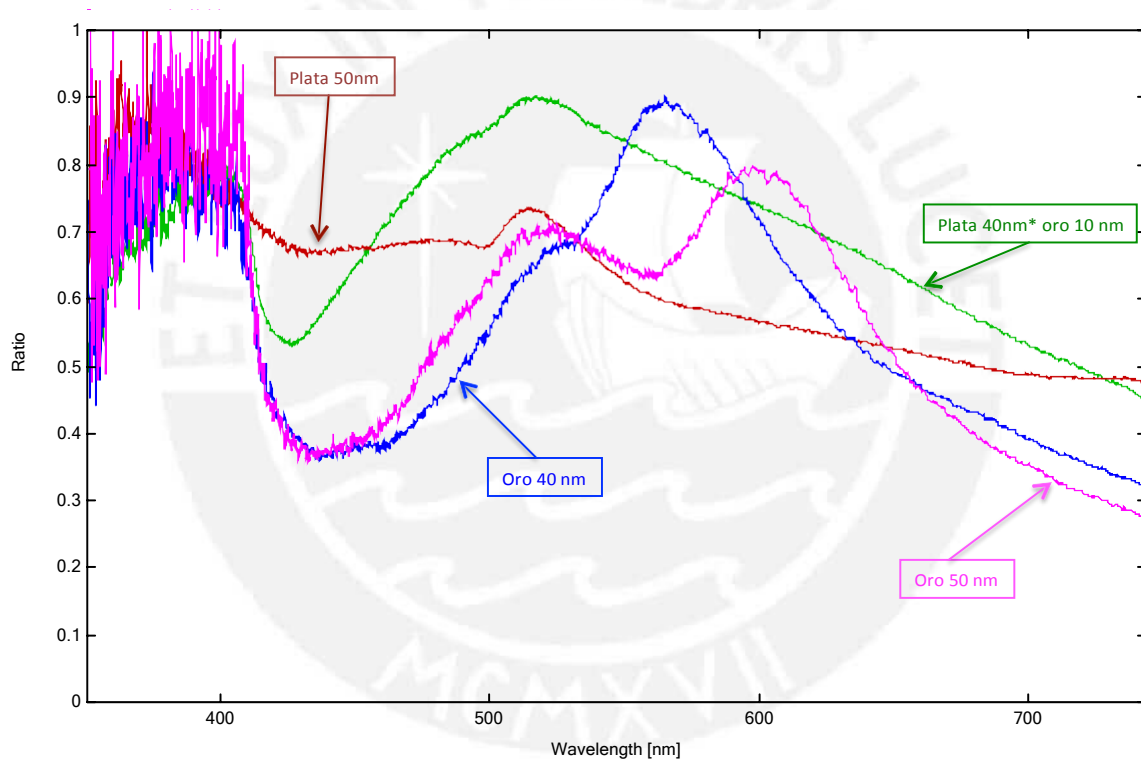


Fig. 3. 22 Reflectividad de los recubrimientos de oro (40 y 50 nm), plata (50 nm) y bicapa (plata 40 nm y oro 10 nm)

Como se puede observar en la Fig. 3.11, para el caso del oro de 50 nm de espesor de recubrimiento, se observa un primer mínimo a la longitud de onda de 433 nm, y un segundo mínimo a la longitud de onda de 561.51 nm. En este caso la lectura de la longitud de onda de resonancia sería la del primer mínimo, sin embargo el segundo mínimo se correlaciona más con las simulaciones y el primer análisis. En el caso del recubrimiento de oro de 40 nm de espesor presenta sólo un mínimo a la longitud de onda de 436 nm, la cual sería su longitud de

onda de resonancia y estaría muy cercana a la longitud de onda de resonancia del recubrimiento de 50 nm. En el caso de los recubrimientos de plata, se observa un mínimo a la longitud de onda de 426 nm para el recubrimiento bicapa, mientras que para el recubrimiento de plata de 50 nm no se observa un mínimo marcado que evidencia la presencia de una resonancia plasmónica. Este resultado opuesto al análisis anterior, exige una reevaluación de los parámetros para caracterizar la resonancia del plasmon superficial, y definir cual es la medida correcta que se debería utilizar para caracterizarlos. Lo que si se correlaciona en todos los casos descritos es que la precisión en la detección es mayor en los recubrimientos de plata que en los de oro, pues su curva de respuesta es más angosta.

Para tener más recursos de análisis de los plasmones superficiales, se realizaron dos ensayos adicionales con dos prismas, disponibles localmente, de 30 mm. Al primero se le realizó un recubrimiento de oro de 50 nm en los laboratorios de película delgada de la Universidad Nacional de Ingeniería, y al segundo prisma un recubrimiento de plata de 50 nm en el laboratorio de películas delgadas de la universidad de Chile. Sólo que en este caso se realizó la verificación de la medición de los espesores de los recubrimientos. En el primer caso se verificó el espesor en el laboratorio de Física de la PUCP, usando la técnica de interferometría de pasos de fase (phase shifting interferometry). Los resultados se muestran en la Fig. 3.12, la medida de la misma indica un espesor de 60 nm, con una tolerancia de 10 nm, esto es entre 50nm y 70 nm.

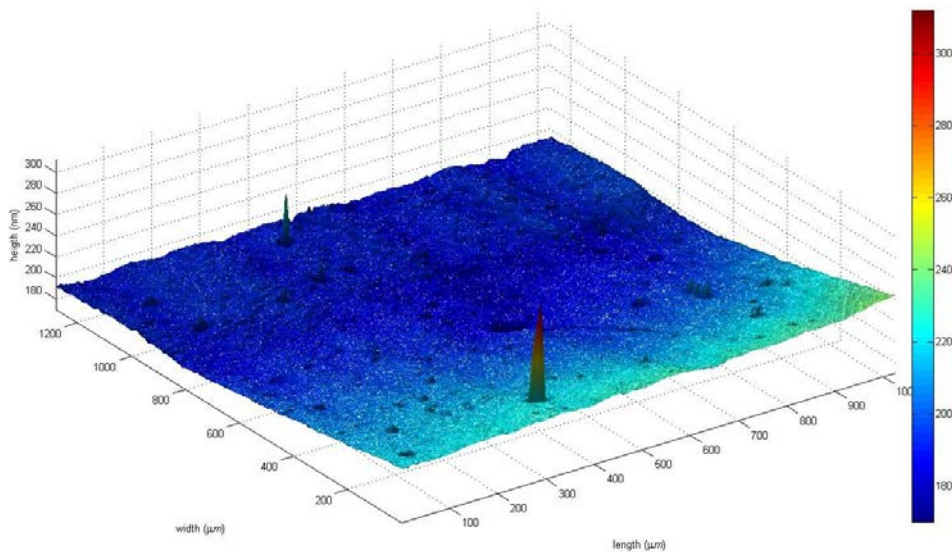


Fig. 3. 23 Medición del espesor del recubrimiento de oro utilizando la técnica “phase shifting interferometry”

En el caso del recubrimiento de plata esto fue verificado en las instalaciones del departamento de Física de la universidad de Chile. Los resultados de las mediciones de estos dos prismas con los recubrimientos se muestran en la Fig. 3.13. Como se observa en dicha figura, se verifica que la precisión en la detección del recubrimiento de plata es mayor que en el caso del oro. Los valores mínimos se obtienen para la longitud de onda de 433 nm y 435 nm para el recubrimiento de plata y oro respectivamente. A diferencia del recubrimiento de plata, en el

caso del oro, se observa un segundo mínimo a la longitud de onda de 549 nm, este valor se correlaciona mejor con los valores obtenidos en forma analítica, por simulación y medición de S11. En el caso de la plata el mínimo que se observa se diferencia menos con el del método analítico y simulación, si se compara con el valor obtenido por medición de S11. Se podría concluir que la medida de reflectividad daría una mejor caracterización de la resonancia del plasmón superficial. La desventaja de este factor es que no se puede incorporar como un parámetro de medición dentro del simulador y el modelo descrito en este trabajo de tesis.

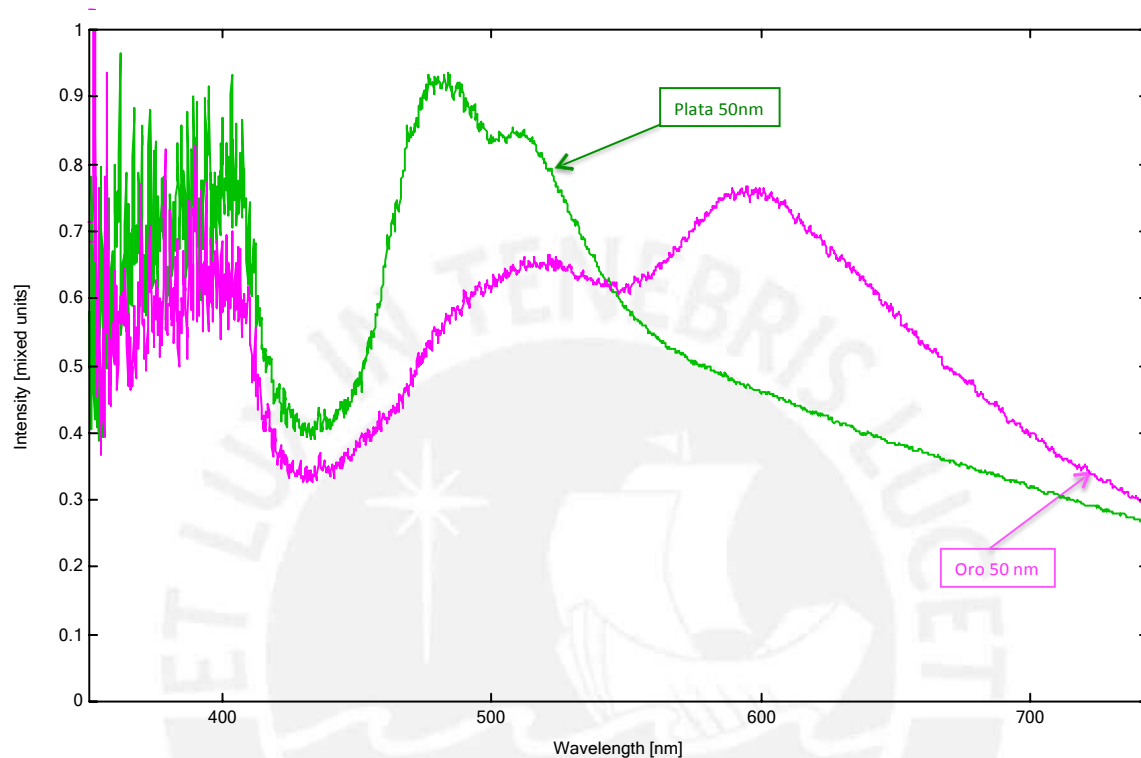


Fig. 3. 24 Reflectividad de recubrimientos de oro y plata, con espesores de 50 nm medidos



CONCLUSIONES

- Las técnicas de detección de plasmones superficiales pueden implementarse convencionalmente utilizando prismas en configuración de Otto o Krestchmann, sin embargo hay una aproximación más compacta y menos compleja utilizando fibra óptica. El comportamiento de los plasmones superficiales sobre fibra óptica es similar a su contraparte implementada con prismas. Es decir óptimamente se requiere 50 nm de espesor de recubrimiento metálico de oro o plata, e igualmente el plasmon superficial con oro tiene mayor sensibilidad que la plata, y ésta última mayor SNR.
- Se puede tener una buena estimación de la resonancia de un plasmón superficial en una estructura de varios materiales, utilizando técnicas computacionales de resolución de Ecuaciones de Maxwell. Sin embargo esto pasa por configurar correctamente en el programa, las condiciones de frontera, el tipo de puerto de entrada/salida, el número de modos y el tipo de algoritmo de resolución. En particular, la condición de frontera en celdas unitarias y los puertos de Floquet son conveniente para la resolución de estructuras plasmónicas.
- Las ecuaciones básicas para el cálculo de la frecuencia de resonancia de un plasmón superficial se correlacionan muy bien con los valores obtenidos por simulación, con una diferencia máxima del 1%. Sin embargo estas ecuaciones no se aplican a estructuras más complejas donde se tiene más de una superficie metálica. En ese sentido los modelos en los simuladores proveen una buena herramienta para el estudio del comportamiento de los materiales y su comportamiento plasmónico.
- Una vez medido los prismas con recubrimientos de oro y plata, se pudo determinar una desviación máxima del valor de longitud de onda de resonancia en 5.8% para el oro, y 27% para el caso de la plata, teniendo en cuenta el parámetro S11 medido.
- Se puede caracterizar la resonancia del plasmon superficial utilizando el parámetro de reflectividad, lo cual lleva a una medición más apropiada de la resonancia del plasmón. Sin embargo este parámetro definido como tal no puede incorporarse directamente en el simulador y modelo desarrollado.



BIBLIOGRAFÍA

1. G. Margheri, A. Mannoni and F. Quercioli, "A new high-resolution displacement sensor based on surface plasmon resonance," Proc. SPIE vol. 2783 (1996), pp. 211–220.
2. S.F. Wang; W. Yang; A.L. Liu; F. H. Kao; S.R. Lay, "Design of a small-displacement sensing system based on the surface plasmon resonance technology in heterodyne interferometry," IEEE International Conference on Instrumentation and Measurement Technology, vol., no., pp.1391-1394, 2012.
3. J.K. Schaller, R. Czepluch and C.G. Stojanoff, "Plasmon spectroscopy for high resolution angular measurements," Proc. SPIE vol. 3098 (1997), pp. 476–486.
4. M.N. Weiss, R. Srivastava and H. Groger, "Experimental investigation of a surface plasmon-based integrated-optic humidity sensor," Electron. Lett. vol. 32 (1996), pp. 842–843.
5. B. Chadwick and M. Gal, "An optical temperature sensor using surface plasmons," Japn. J. Appl. Phys. vol. 32 (1993), pp. 2716–2717.
6. F. Xiao, D. Michel, G. Li, A. Xu, K. Alameh, "Simultaneous Measurement of Refractive Index and Temperature Based on Surface Plasmon Resonance Sensors," Journal of Lightwave Technology, vol.32, no.21, pp.4169-4173, 2014
7. E.G. Ruiz, I. Garcez, C. Aldea, M.A. Lopez, J. Mateo, J. Alonso-Chamarro and S. Alegret, "Industrial process sensor based on surface plasmon resonance (SPR): distillation process monitoring," Sensors and Actuators A 37–38 (1993), pp. 221–225.
8. B. Chadwick and M. Gal, "Enhanced optical detection of hydrogen using the excitation of surface plasmons in palladium," Appl. Surface Sci. vol. 68 (1993), pp. 135–138.
9. B. Chadwick and M. Gal, "A hydrogen sensor based on the optical generation of surface plasmons in a palladium alloy," Sensors Actuators B vol. 17 (1994), pp. 215–220.
10. A. Abdelghani, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, C. Ronot-Trioli, C. Veillas and H. Gagnaire, "Surface plasmon resonance fiber-optic sensor for gas detection," Sensors and Actuators B 38–39 (1997), pp. 407–410.
11. M. Niggemann, A. Katerkamp, M. Pellmann, P. Bolsmann, J. Reinbold and K. Cammann, "Remote sensing of tetrachlorethene with a micro-fiber optical gas sensor based on surface plasmon resonance," Sensors and Actuators B vol. 34 (1996), pp. 328–333.
12. D. Yang, B. Chen, S. Nikumb, C. H. Chang; C. W. Lin, "Surface Plasmon Resonance Gas Sensors using Au-WO_{3-x} Nanocomposite Films," Second

- International Conference on Sensor Technologies and Applications, vol., no., pp.378-383, 2008.
13. D.R. Mernagh, P. Janscak, K. Firman and G.G. Kneale, "Protein-protein and protein-DNA interactions in the Type I restriction endonuclease R.EcoR124I," *Biol. Chem.* vol. 379 (1998), pp. 497-503.
 14. T. T. Goodrich, H. J. Lee, and R. M. Corn, "Direct detection of genomic DNA by enzymatically amplified SPR imaging measurements of RNA microarrays," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 126, pp. 4086-4087, Apr 2004
 15. S. Ma, et al., "Study on the SPR responses of various DNA probe concentrations by parallel scan spectral SPR imaging," *SPIE*, pp. 72801H-72801H-5, 2008.
 16. V. Koubova, E. Brynda, L. Karasova, J. Skvor, J. Homola, J. Dostalek, P. Tobiska, and J. Rosicky, "Detection of foodborne pathogens using surface plasmon resonance biosensors," *Sensors and Actuators B-Chemical*, vol. 74, pp. 100-105, Apr 2001.
 17. A. D. Taylor, J. Ladd, Q. Yu, S. Chen, J. Homola, S. Jiang: "Quantitative and Simultaneous Detection of Four Foodborne Bacterial Pathogens with a Multi-channel SPR Sensor", *Biosen Bioel.* 22, 752 (2006)
 18. Y. Wang, W. Knoll, J. Dostalek, "Long range surface plasmon resonance bacterial pathogen biosensor with magnetic nanoparticle assay," 2011 *International Workshop on BioPhotonics*, vol., no., pp.1-3 2011
 19. C. Mouvet, R. D. Harris, C. Maciag, B. J. Luff, J. S. Wilkinson, J. Piehler, A. Brecht, G. Gauglitz, R. Abuknesha, and G. Ismail, "Determination of simazine in water samples by waveguide surface plasmon resonance," *Analytica Chimica Acta*, vol. 338, pp. 109-117, Feb 1997.
 20. J. Homola, J. Dostalek, S. F. Chen, A. Rasooly, S. Y. Jiang, and S. S. Yee, "Spectral surface plasmon resonance biosensor for detection of staphylococcal enterotoxin B in milk," *International Journal of Food Microbiology*, vol. 75, pp. 61-69, May 2002.
 21. M. Cardona, *American Journal of Physics*, vol 39, pag. 1277, 1971
 22. R.B.M. Schasfoort, A. J. Tudos, *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, Royal Society of Chemistry, 1st. Ed. , March 2008
 23. K. Gurel, "Coupled Surface Plasmon Structures and Applications", Master of Science Thesis, Bilkent University, Sept. 2009
 24. J. Homola, "Surface Plasmon Resonance Based Sensors", Springer Berlin Heidelberg New York, 2006, ISBN 978-3-540-33918-2
 25. Sharma, Anuj K; Jha, Rajan; Gupta, B.D., "Fiber-Optic Sensors Based on Surface Plasmon Resonance: A Comprehensive Review," *Sensors Journal, IEEE* , vol.7, no.8, pp.1118,1129, Aug. 2007.
 26. S. A. Zynio, A. V. Samoylov, E. R. Surovtseva, V. M. Mirsky, and Y. M. Shirshov, "Bimetallic layers increase sensitivity of affinity sensors based on surface plasmon resonance," *Sensors*, vol. 2, no. 2, pp. 62-70, 2002

27. A. K. Sharma and B. D. Gupta, "On the sensitivity and signal to noise ratio of a step-index fiber optic surface plasmon resonance sensor with bimetallic layers," *Optics Communications*, vol. 245, no. 1–6, pp. 159–169, 2005
28. M. Iga, A. Seki, and K. Watanabe, "Hetero-core structured fiber optic surface plasmon resonance sensor with silver film," *Sens. Actuators B*, vol. 101, pp. 368–372, 2004.
29. I. Ahmed, E. H. Khoo, E. Li, and R. Mittra, "A hybrid approach for solving coupled Maxwell and Schrödinger equations arising in the simulation of nano-devices", *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, Vol. 9, pp. 914- 917, 2010.
30. G. Vandenbosch, "Computational Electromagnetics in Plasmonics" Book chapter "Plasmonic- Principles and Applications", 2012, Intech. URL: <http://www.intechopen.com/books/export/citation/ReferenceManager/plasmonics-principles-and-applications/computational-electromagnetics-in-plasmonics>
31. Catálogo de vidrios ópticos, <http://www.pgo-online.com/intl/katalog/BK7.html>
32. Dr. Zengbo Wang Personal Site, Senior Lecturer in imaging and nanophotonics, Bangor University, UK, <http://www.zengbowang.com/Library/files/oc1.zip>
33. B. D. Gupta and R. K. Verma, "Surface Plasmon Resonance-Based Fiber Optic Sensors: Principle, Probe Designs, and Some Applications," *Journal of Sensors*, vol. 2009, Article ID 979761, 12 pages, 2009. doi:10.1155/2009/979761
34. S. A. Zynio, A. V. Samoylov, E. R. Surovtseva, V. M. Mirsky, and Y. M. Shirshov, "Bimetallic layers increase sensitivity of affinity sensors based on surface plasmon resonance," *Sensors*, vol. 2, no. 2, pp. 62–70, 2002.
35. A. K. Sharma and B. D. Gupta, "On the sensitivity and signal to noise ratio of a step-index fiber optic surface plasmon resonance sensor with bimetallic layers," *Optics Communications*, vol. 245, no. 1–6, pp. 159–169, 2005.
36. Yuan Yao; Benshun Yi; Jinsheng Xiao; ZhaoHui Li; , "Surface Plasmon Resonance Biosensors and its Application," *Bioinformatics and Biomedical Engineering*, 2007. ICBBE 2007. The 1st International Conference on , vol., no., pp.1043-1046, 6-8 July 2007
37. H. R. Gwon and S.H. Lee "Spectral and Angular Responses of Surface Plasmon Resonance Based on the Kretschmann Prism Configuration" *Materials Transactions*, Vol. 51, No. 6, pp. 1150 to 1155, 2010.
38. Thorlabs, proveedor de componentes ópticos para sistemas de fibra óptica y láser, <http://www.thorlabs.com>
39. RGB Lasersysteme, Qstick spectrometer,
 - a. http://www.rgb-laser.com/content_products/product_qstick.html
40. Manual del Analizador de Espectros Ópticos Agilent 86140B <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/86140-90068.pdf>

41. Fu, E., Ramsey, S. A., Chen, J., Chinowsky, T. M., Wiley, B., Xia, Y., & Yager, P. "Resonance wavelength-dependent signal of absorptive particles in surface plasmon resonance-based detection". Sensors and Actuators. B, Chemical, 123(1), 2007.
42. Shin Ae Kim; Sung June Kim; Sang Hun Lee; Tai Hyun Park; Kyung Min Byun; Sung Guk Kim; Shuler, M.L., "Avian influenza-DNA hybridization detection using wavelength interrogation-based surface plasmon resonance biosensor," Sensors, 2009 IEEE , vol., no., pp.832,835, 25-28 Oct. 2009.

