

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA Y DE
EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA**

**ESTUDIO DE PLASMONES DE SUPERFICIE
POR REFLEXION TOTAL ATENUADA**

**T E S I S
MAESTRIA EN CIENCIAS**

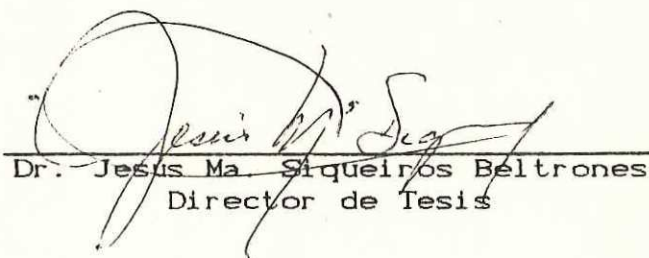
JOSE VALENZUELA BENAVIDES

Ensenada, Baja California, Mayo de 1989.

RESUMEN de la Tesis de José Valenzuela Benavides presentada como requisito parcial para la obtención del grado de MAESTRO EN CIENCIAS en FISICA APLICADA con opción en FISICA DE MATERIALES. Ensenada, Baja California, México. Mayo de 1989.

ESTUDIO DE PLASMONES DE SUPERFICIE
POR REFLEXION TOTAL ATENUADA.

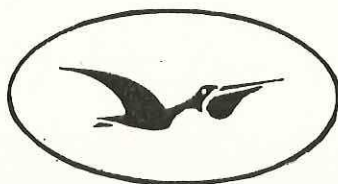
Resumen aprobado por:



Dr. Jesús Ma. Siqueiros Beltrones
Director de Tesis

Se presenta un estudio de excitaciones plasmónicas generadas en superficies de películas delgadas lisas y corrugadas de Ag, utilizando la técnica de Reflexión Total Atenuada en la geometría de Kretschmann. Se obtienen las relaciones de dispersión para tales superficies, en particular cuando se tiene una corrugación periódica (rejilla), cuyo efecto es provocar un cruce entre las curvas de dispersión correspondientes a la interfaz metal-aire y metal-dieléctrico, siendo la posición de este cruce dependiente de la periodicidad de la rejilla. Además, se presentan los efectos que se manifiestan en la excitación plasmónica cuando la superficie del metal (Ag) se expone al aire del medio ambiente.

**CENTRO DE INVESTIGACION CIENTIFICA
Y DE EDUCACION SUPERIOR DE ENSENADA**



DIVISION DE FISICA APLICADA

**ESTUDIO DE PLASMONES DE SUPERFICIE
POR REFLEXION TOTAL ATENUADA**

TESIS

**Que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios
para obtener el grado de Maestro en Ciencias presenta**

JOSE VALENZUELA BENAVIDES

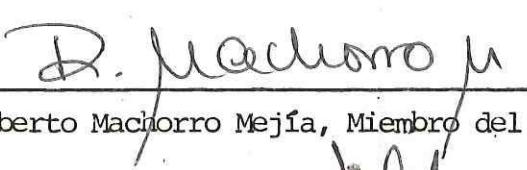
Ensenada, B.C., Mayo de 1989.

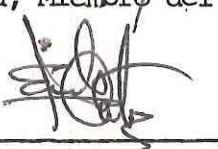
TESIS DEFENDIDA POR: JOSE VALENZUELA BENAVIDES

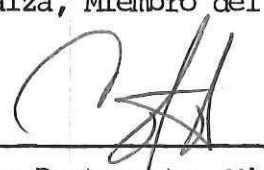
Y APROBADA POR EL SIGUIENTE COMITE

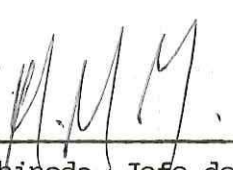

Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones, Director del Comité


Dr. Mario Humberto Farías Sánchez, Miembro del Comité


Dr. Roberto Machorro Mejía, Miembro del Comité


Dr. Leonel Susano Cota Araiza, Miembro del Comité


Dr. Cecilio Javier Rebollar Bustamante, Miembro del Comité


M.C. Manuel Yamada Shinoda, Jefe del Departamento de Optica


Dr. Martín Luis Oelaya Barragán, Director de la División de Física Aplicada


M.C. Cuauhtémoc Nava Button, Director Académico

Mayo 04, 1989

DEDICATORIA

A mi esposa y compañera Alma Georgina.

A mis padres y hermanos.

AGRADECIMIENTOS

A los maestros Dr. Jesús Ma. Siqueiros B. y Dr. Roberto Machorro M., por su dirección, apoyo y amistad.

Al personal del Instituto de Física de la UNAM, por su amistad.

Al Dep. de Optica del CICESE, en particular a los M.C.: Diana Tentori, Amalia Martínez y David Salazar, por su colaboración en la preparación de muestras.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por el apoyo económico recibido.

CONTENIDO

	<u>Página</u>
I INTRODUCCION	1
II PROPIEDADES OPTICAS DE METALES	6
II.1 Introducción.	6
II.2 Modelo de Lorentz.	7
II.3 Modelo de Drude.	12
II.4 Descripción Cualitativa Para Metales Reales.	16
III EXCITACIONES MACROSCOPICAS EN SUPERFICIES Y RELACIONES DE DISPERSION	20
III.1 Introducción.	20
III.2 Relaciones de Dispersión.	28
III.3 Reflexión Total Atenuada.	37
III.4 Efectos de la Rugosidad Periódica en Películas Metálicas.	45
IV EXPERIMENTO Y RESULTADOS	48
IV.1 Experimento.	48
IV.1.1 Preparación y Caracterización de muestras.	48
IV.1.2 Montaje Experimental.	53
IV.2 Resultados.	56
IV.2.1 Curvas de Reflectancia y Dispersión.	56

CONTENIDO (Continuación)

	Página
V DISCUSION	63
VI CONCLUSIONES	82
LITERATURA CITADA	85

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
1. Dependencia de ϵ_1 y ϵ_2 con la frecuencia.	10
2. Dependencia espectral de la reflectividad.	11
3. Dependencia espectral de ϵ_1 y ϵ_2 para un metal de electrones libres. Nótese la diferencia de escalas para el eje vertical.	14
4. Dependencia espectral de la reflectividad para un metal de electrones libres.	15
5. Diagramas de bandas para un metal. El umbral para una transición directa es a partir de la energía de Fermi en K_0 hacia el mismo estado K_0 en una banda superior.	16
6. Curva de reflectancia para la plata.	18
7. Variación del campo eléctrico asociado a la onda superficial que se propaga a lo largo de la frontera entre dos medios diferentes.	21
8. Patrón cualitativo del campo generado por la excitación superficial con carga $\rho(x)$ y rotación progradada de los vectores eléctricos en los medios i y a .	26
9. Curvas de dispersión de plasmones para un metal de electrones libres con amortiguamiento finito. a) K real, ω compleja (curva a); b) ω real, K compleja (curva b).	36
10. RTA en la configuración PAM con espesor d en la capa de aire que separa a un prisma semicilíndrico del volumen de una muestra de medio activo. Luz incidente a un ángulo θ y con polarización p .	40
11. RTA en la configuración PMA con una película activa de espesor d depositada en la base de un prisma semicilíndrico.	41
12. Ilustración esquemática que muestra como la técnica de RTA permite observar experimentalmente una porción de la curva de dispersión en la interfaz medio-aire.	43

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
13. Curva experimental de reflectancia vs. ángulo de incidencia para una muestra de plata en la configuración de Kretschmann ($\lambda=633\text{nm}$).	44
14. Curvas de dispersión para las interfaces metal-prisma y metal-aire reducidas a la primera zona de Brillouin.	47
15. Proceso de elaboración de películas delgadas de Ag con corrugación periódica.	49
16. Espectros de RTA generados por computadora para diferentes espesores de una película de Ag.	51
17. Arreglo experimental para la técnica de RTA. La adquisición y control se efectúa mediante una computadora.	54
18. Geometrías del prisma utilizado en la técnica de RTA.	55
19. Curvas de reflectancia obtenidas por RTA para una película lisa de Ag a diferentes energías de iluminación (muestra A).	
20. Curva de dispersión de plasmones para una película lisa de Ag (muestra A).	58
21. Curvas de reflectancia obtenidas por RTA para una película corrugada de Ag. $\alpha=833\text{nm}$, $h=6\text{nm}$, $d=50\text{nm}$ (muestra B).	59
22. Curva de dispersión de plasmones para la muestra B.	60
23. Curvas de reflectancia obtenidas por RTA para una película corrugada de Ag a diferentes energías de iluminación ($\alpha=833\text{nm}$, $h=12\text{nm}$, $d=50\text{nm}$, muestra C)	61
24. Curva de dispersión de plasmones para una película corrugada de Ag (muestra C).	62
25. Curvas de dispersión teóricas. Curva (a) pertenece a la interfaz Ag-aire; (b) interfaz Ag-dieléctrico; (b') curva (b) trasladada por un vector de la red $G=2\pi/\alpha$.	63

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
26. Minibrecha en energía en las curvas de dispersión para una rejilla de Ag. $d=5000\text{\AA}$, $h=500\text{\AA}$, $\alpha=1.1\mu\text{m}$. [Tomada de Koteles, et al, 1984].	67
27. Curvas de dispersión para una película delgada de Ag, con corrugación $\alpha=8620\text{\AA}$, espesor $d=600\text{\AA}$ y profundidad de surco de $430\text{\AA}$ [Tomada de Pockrand, 1974].	68
28. Minibrecha en el momento en curvas de dispersión para la interfaz Ag-vacío, medido para rejillas profundas. [Tomado de Kroó, et al, 1981].	69
29. Curvas de dispersión experimentales de las muestras A, B y C.	70
30. Angulo de resonancia contra profundidad de modulación h de una superficie de plata. Los símbolos representan resultados experimentales, las curvas fueron calculadas usando la teoría de Kretschmann y Kröger. [Tomada de Pockrand, et al, 1976].	71
31. Relaciones de dispersión de los PS en la interfaz Ag-aire para las muestras A ($h=0\text{nm}$) y C ($h=12\text{nm}$).	73
32. Relaciones de dispersión de PS en una rejilla de Ag con h como parámetro. $\alpha=8620\text{\AA}$ [Tomada de Pockrand, 1974].	73
33. Dependencia de la posición angular del mínimo de resonancia con el envejecimiento de una película de Ag.	75
34. Reflectancias experimentales y calculadas en función del ángulo, para un sistema de Ag-dieléctrico. [Tomada de Kovacs, et al, 1977].	76
35. Reflectancia experimental de la Figura 34 y reflectancia calculada introduciendo capas de rugosidad y cermet. [Tomada de Kovacs, et al, 1977].	77
36. Curvas de RTA de una película de Ag para diferentes tiempos de envejecimiento al estar expuesta al medio ambiente.	78

LISTA DE FIGURAS (Continuación)

Figura

Página

37. Curvas de RTA simuladas por computadora para un sistema de prisma-Ag-Ag₂S, para diferentes espesores del dieléctrico. Índice del prisma: 1.467; $(n, k)_{\text{Ag}} = (0.06, 4.15)$; $(n, k)_{\text{Ag}_2\text{S}} = (3.5, 0.4)$. $\lambda = 633\text{nm}$.

80

LISTA DE TABLAS

Tabla

Página

- I. Parámetros de las muestras estudiadas. 53
 α =periodicidad de la rejilla, h =profundidad del
surco, d =espesor de la película.

ESTUDIO DE PLASMONES DE SUPERFICIE POR REFLEXION TOTAL ATENUADA.

I INTRODUCCION.

En física de superficies, un haz de electrones constituye una sonda sensible para proporcionar información sobre fenómenos y excitaciones superficiales, ya sea con espectroscopia de fotoelectrones, espectroscopia Auger, dispersión elástica o inelástica de bajas energías, etc. Sin embargo, la radiación electromagnética también nos proporciona información sobre fenómenos superficiales, a pesar de que su poder de penetración al volumen de un material resulta mayor que la del electrón en la mayoría de los casos.

En principio, una onda electromagnética (fotón) que se propaga a lo largo de una superficie y que interactúa con ella, debe ser muy sensible a sus propiedades, en comparación con una onda que no interactúa. Este estado ligado del fotón es conocido como polaritón de superficie (PS), que es un estado acoplado entre un fotón y una excitación superficial, con peso variable entre ellos. Cuanto mayor sea la contribución de la excitación superficial al estado acoplado, mayor será la información sobre las propiedades superficiales. En el caso de polaritones de superficie, en superficies planas, la excitación es "no radiativa", esto

quiere decir que el polaritón superficial no decae en radiación electromagnética.

Los PS pueden observarse en 1) dispersión Raman, 2) en espectroscopia de pérdida de energía con electrones rápidos, y 3) en superficies con rugosidad periódica. Los primeros dos métodos son poco sensibles a pequeñas variaciones del PS, y el tercero puede destruir las propiedades de la superficie. Un método no destructivo y sensible es el de Reflexión Total Atenuada (RTA) aplicado a los PS.

La materia en un sólido presenta diferentes tipos de excitaciones, dependiendo de la muestra en particular, de las variables intensivas como temperatura, presión y del "excitador", como fotones, electrones, neutrones, etc. Eventualmente, cualquier estado excitado decaerá en energía térmica del sólido, habiendo algunas excitaciones con mayor tiempo de vida. En una aproximación de orden cero, puede considerarse que tienen tiempo de vida infinito, i.e. no tienen canales de decaimiento, y por lo tanto, no interactúan con otras excitaciones del sólido. A éstas excitaciones se les llama elementales. Las vibraciones de la red (fonones) son excitaciones bien definidas que también pueden clasificarse como elementales.

Algunos ejemplo de excitaciones elementales que involucran electrones son:

a) Cuasipartículas, como los electrones "apantallados". Electrones de Bloch y polarones.

b) Plasmones, que son los cuantos de energía de las oscilaciones colectivas de los electrones.

c) Excitones, (estado ligado entre un electrón excitado y un hueco).

En este trabajo, estudiaremos las excitaciones plasmónicas que se producen en la plata.

Un plasmón es el cuanto de las oscilaciones de densidad de carga que ocurren en un plasma, i.e., en una colección eléctricamente neutra de cargas, en donde algunas de las cargas están libres de moverse en respuesta a sus interacciones coulombianas. Plasmones que involucren cargas en sólidos ocurren en metales, semimetales, y semiconductores, y han sido estudiados en átomos grandes y moléculas. Los plasmones pueden clasificarse según el tipo de cargas que participan (electrones ó agujeros, de valencia ó de conducción); el número de componentes con carga móvil; el grado de degeneración; y constricciones dimensionales de las oscilaciones colectivas.

Algunas oscilaciones del plasma involucren a todos los electrones de valencia. La energía correspondiente del plasmón es del orden de 10eV para la mayoría de los metales y está dada aproximadamente por $E = h(4\pi n e^2 / m)^{1/2}$, donde h es la constante de Planck dividida entre 2π , n es la densidad de electrones de valencia, e es la carga electrónica, y m es la masa de electrón libre. La expresión es válida aún cuando

E es mayor que diferencia de energías entre la banda de valencia y la banda no ocupada, e.g., para Al, Mg, Be, Si, y los metales alcalinos.

Los plasmones son responsables por una variedad de efectos físicos. Por ejemplo, en metales, el plasma electrónico determina no sólo las propiedades eléctricas de transporte del cristal, sino que también la energía de cohesión, la estructura cristalina, y las frecuencias fonónicas. Las fuerzas de Van de Waals entre dos bloques de un metal a pequeñas distancias L de separación varían como L^{-3} , y es debido a plasmones de superficie.

El acoplamiento fotón-plasmón se logrará utilizando la configuración de prisma con Reflexión Total Atenuada (RTA) en la geometría de Kretschmann.

Como objetivos principales de este trabajo son la obtención de las relaciones de dispersión de plasmones superficiales, en el caso particular donde la superficie presenta una corrugación periódica, así como estudiar la dependencia de estas relaciones con las dimensiones físicas de la corrugación, como son la periodicidad y profundidad del surco. Se encontrará que hay una tendencia a producirse una brecha en el cruce de las curvas de dispersión provocada por la corrugación superficial, y que la posición de este cruce (brecha) depende de la periodicidad de la corrugación.

En el proceso se estudiarán los efectos que se manifiestan en la excitación plasmónica cuando la superficie

del metal estudiado. Aq en nuestro caso, se expone al aire del medio ambiente. Se verá que el crecimiento de una película contaminante sumamente delgada (del orden de decenas de angstroms) puede ser detectada experimentalmente.

En esta técnica se hace un barrido angular de la muestra cuando se ilumina a una longitud de onda fija, midiendo su reflexión. Repitiendo la medición para todo el espectro obtenemos la curva de dispersión de los plasmones superficiales no-radiativos.

En el Capítulo I se da una breve descripción teórica de las propiedades ópticas de los metales según el modelo de Drude.

En el Capítulo II se explica el concepto de excitaciones macroscópicas en superficies y sus relaciones de dispersión. Además, se detalla en qué consiste la técnica de Reflexión Total Atenuada.

El capítulo III describe el experimento llevado a cabo: preparación de muestras, montaje experimental y resultados.

Finalmente en el Capítulo IV se presenta una discusión de los resultados obtenidos.

II PROPIEDADES OPTICAS DE METALES.

II.1 Introducción.

Las propiedades ópticas de películas delgadas pueden estudiarse observando la interacción que tiene una onda electromagnética con la muestra. Pueden darse diferentes tipos de excitaciones (según se trate de un sólo electrón ó de un fenómeno colectivo), como transiciones de banda, interacciones fonón-polaritón, fotón-plasmón, etc.

El estudio de estos modos acoplados nos provee de información útil sobre las cantidades físicas usadas para describir el medio. Una cantidad importante es el tensor dieléctrico ϵ , que relaciona el vector de desplazamiento D con el campo eléctrico E . Esta relación puede escribirse, para un medio isotrópico como: $D = \epsilon E$, donde ϵ es ahora una cantidad escalar función de la frecuencia, cuya estructura puede examinarse experimentalmente usando técnicas ópticas.

Los polaritones de superficie son muy útiles para estudiar propiedades ópticas de materiales y su estructura.

Estas son excitaciones que se propagan a lo largo de la frontera de dos medios (metal-dieléctrico) y cuyos campos asociados decaen exponencialmente conforme penetran al material.

Debido a la naturaleza de este trabajo, se expondrá como marco teórico el modelo clásico de los metales, de donde se resaltarán los conceptos de osciladores clásicos (modelo de

Lorentz y Drude), absorción y dispersión.

La teoría clásica de dispersión y absorción se debe principalmente a Lorentz y Drude. El modelo de Lorentz se aplica a los aislantes, cuya analogía en la mecánica cuántica trata sobre transiciones interbanda, i.e., todas aquellas transiciones donde el estado final del electrón está en una banda diferente, pero sin presentar ningún cambio en su vector k , en el esquema de zona reducida. El modelo de Drude se aplica a metales de electrones libres y su analogía en la mecánica cuántica incluye transiciones intrabanda, queriendo decir con esto, todas aquellas transiciones que no involucran el vector de la red recíproca (para una explicación detallada sobre estos modelos consultar Wooten, 1972).

II.2 Modelo de Lorentz.

El modelo de Lorentz considera a un electrón ligado a un átomo y su respuesta a un campo eléctrico externo. El comportamiento se describe fácilmente por medio de una ecuación diferencial, donde sus términos incluyen los efectos de amortiguamiento, aceleración y fuerza restauradora sufridos por el electrón. La influencia que tiene el campo magnético sobre el electrón se desprecia, así como la masa finita del núcleo.

Del modelo de Lorentz se obtiene para la función dieléctrica compleja ϵ :

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (1)$$

donde e y m son la carga y masa del electrón, respectivamente. N la densidad electrónica, Γ la constante de amortiguamiento y ω_0 la frecuencia de resonancia asociada al término de la ecuación diferencial que invoca a la fuerza restauradora tipo "Ley de Hooke".

Si se consideran átomos con más de un electrón se puede extender el resultado anterior. Se define a N_j como el número de electrones ligados con frecuencia de resonancia ω_j . Entonces escribimos:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega} \quad (2)$$

y debe cumplirse la condición:

$$\sum_j N_j = N \quad (3)$$

La ecuación (2) tiene su contraparte en el marco de la mecánica cuántica:

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_j \frac{N f_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega} \quad (4)$$

Existe similitud entre las ecuaciones (2) y (4), pero el significado de sus términos es conceptualmente diferente: ω_j

en la ecuación (2) es la frecuencia de resonancia de un electrón atado a su núcleo y en la ecuación (4) es la frecuencia de transición de un electrón entre dos estados atómicos separados por una energía $\hbar\omega_j$. El parámetro f_j , llamado intensidad del oscilador es una medida de la probabilidad relativa de una transición cuántica.

Definiendo a la función dieléctrica en términos de n (índice de refracción) y k (coeficiente de extinción):

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \frac{n^2}{\mu} = \frac{(n + ik)^2}{\mu} \quad (5)$$

Igualando parte real e imaginaria obtenemos:

$$\epsilon_1 = \frac{(n^2 - k^2)}{\mu} \quad (6)$$

$$\epsilon_2 = \frac{2nk}{\mu} \quad (7)$$

Identificando los términos real e imaginario con los de la ecuación (1), tenemos para materiales no magnéticos:

$$\epsilon_1 = (n^2 - k^2) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (8)$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{2\pi N e^2}{m} \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (9)$$

La Figura 1 muestra la gráfica de las ecuaciones (8) y (9) en función de ω . Para una región se ve que ϵ_1 aumenta con la frecuencia; esta región se conoce como dispersión normal, pero para una pequeña sección alrededor de ω_0 , ϵ_1 decrece con la frecuencia, a esto se le conoce como dispersión anómala.

El modelo de Lorentz establece como se comporta la reflectividad de los dieléctricos en función de la energía de los fotones incidentes, esto se puede resumir en lo siguiente (ver Fig. 2):

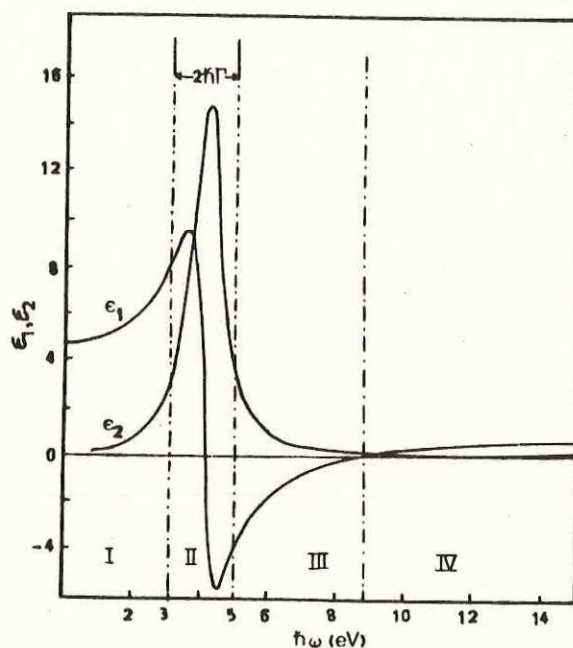


FIGURA 1. Dependencia de ϵ_1 y ϵ_2 con la frecuencia.

i) Región I, donde $\omega \ll \omega_0$. Se caracteriza por alta transmitancia sin absorción y baja reflectividad para los aislantes.

ii) Región II. Existe una fuerte absorción, pero también puede haber reflexión. Esto quiere decir que aun teniendo alta reflectividad, la energía no reflejada es fuertemente absorbida.

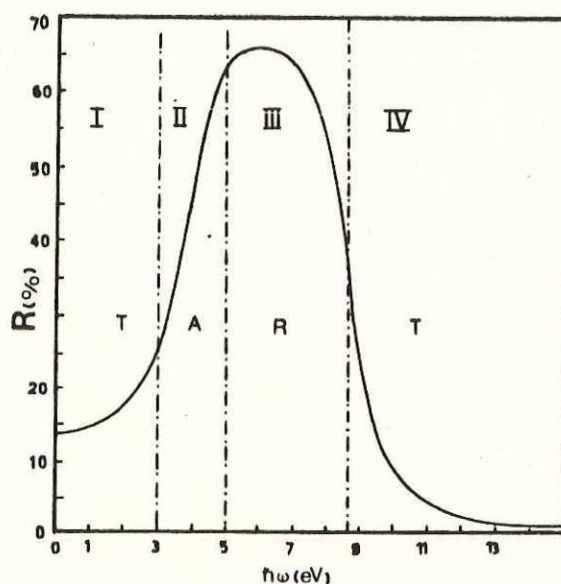


FIGURA 2. Dependencia espectral de la reflectividad.

iii) Región III. Aquí $\omega \gg \omega_0$ y los electrones de los aislantes responden como si fueran electrones libres, porque la energía incidente es mucho mayor que la energía de amarre. El resultado es que estos materiales tienen un aspecto metálico a estas frecuencias.

iv) Región IV. Está definida a partir de la condición $\epsilon_1 = 0$, que sucede a una frecuencia llamada frecuencia de plasma ω_p . En estas condiciones la ecuación (8) se reduce a:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m} \quad (10)$$

II.3 Modelo de Drude.

El modelo de Drude para metales se obtiene directamente del modelo de Lorentz para aislantes haciendo las siguientes consideraciones:

i) Para que los electrones sean libres, no debe existir fuerza restauradora.

ii) El término de amortiguamiento en la ecuación de movimiento para un metal de electrones libres, está asociado simplemente con colisiones debidas a la resistividad eléctrica.

En la primera condición, hacemos $\omega_0=0$ en el modelo de Lorentz, y en la segunda tenemos $T = \tau^{-1}$, donde τ es el tiempo libre promedio entre colisiones. Con esto en mente, las ecuaciones (8) y (9) se reducen a:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (11)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (12)$$

Como el modelo de Drude es una consecuencia del modelo de Lorentz para aislantes, las propiedades ópticas para un metal de electrones libres deben ser semejantes a las de un aislante para frecuencias mayores que ω_0 , en otras palabras, un aislante responde como un metal para fotones de energía $\hbar\omega > \hbar\omega_0$.

La Figura 3 nos muestra la gráfica de las ecuaciones (11) y (12) en función de la energía de la luz incidente que produce la excitación. Los cálculos fueron hechos con los valores de $4\pi Ne^2/m = \omega_p^2 = 30 \text{ eV}^2$ y $\hbar\Gamma = 0.02 \text{ eV}$.

La reflectividad correspondiente se muestra en la Figura 4, donde se puede ver que, para un metal de electrones libres, se acerca a la unidad por abajo de la frecuencia de plasma.

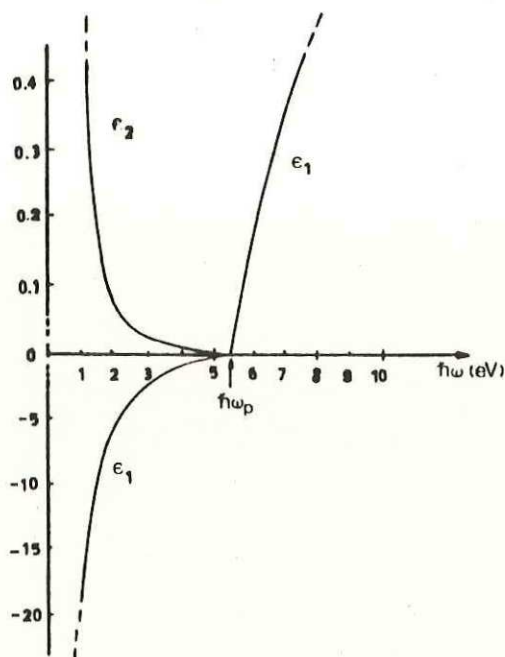


FIGURA 3. Dependencia espectral de ϵ_1 y ϵ_2 para un metal de electrones libres. Nótese la diferencia de escalas para el eje vertical.

Arriba de esta frecuencia, el metal es transparente y la reflectividad decrece rápidamente para frecuencias mayores.

La frecuencia de plasma se encuentra, para muchos metales, en la región visible o ultravioleta del espectro, que corresponde a $\omega > 10^{15} \text{ seg}^{-1}$. El tiempo promedio entre colisiones es $\tau \cong 10^{-14} \text{ seg}$ para metales. Por lo tanto, para la

región de la frecuencia de plasma $\omega\tau \gg 1$, y usando la ecuación (11), obtenemos:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 - (\omega_p^2 / \omega^2) \quad (13)$$

como $\epsilon_1 \gg \epsilon_2$ para $\omega \gg \omega_p$, se cumple que $n \gg k$, y la ecuación (13) se reduce a:

$$n^2 \approx 1 - (\omega_p^2 / \omega^2) \quad (14)$$

para $\hbar\omega \gg \hbar\omega_p$. En el caso de que $\omega_p = \omega$, $n \approx 0$. Como la velocidad de fase v_p está definida en términos del índice de refracción n ($v_p = c/n$), un valor de cero en n implica una longitud y una velocidad de fase infinitas, i.e., la nube de electrones oscila en fase.

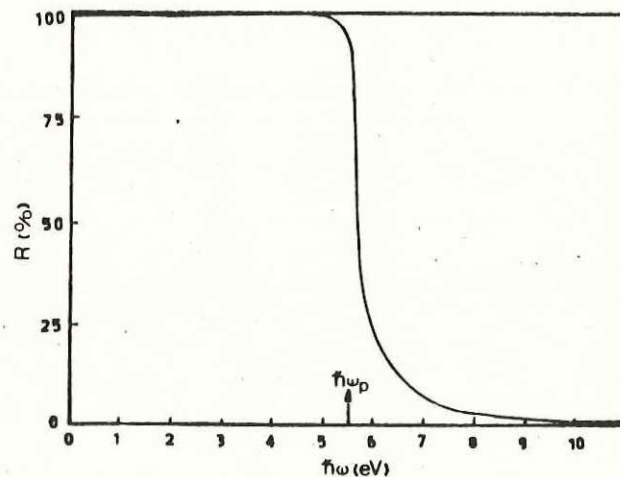


FIGURA 4. Dependencia espectral de la reflectividad para un metal de electrones libres.

II.3 Descripción Cualitativa para Metales Reales.

En la realidad, los metales presentan aspectos de los dos modelos discutidos anteriormente. Para entender esto, hacemos uso de la Figura 5, donde se ilustran dos transiciones típicas.

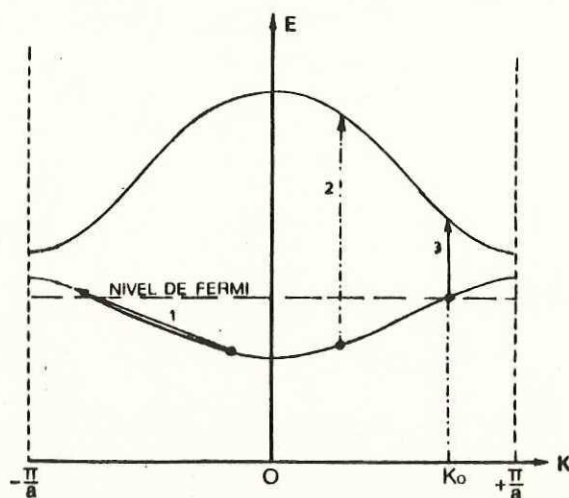


FIGURA 5. Diagramas de bandas para un metal. El umbral para una transición directa es a partir de la energía de Fermi en k_0 hacia el mismo estado k_0 en una banda superior.

La primera de ellas, llamada transición intrabanda, corresponde a una excitación óptica de un electrón desde

abajo del nivel de Fermi hacia un estado por arriba del nivel de Fermi, pero dentro de la misma banda. Estas transiciones las describe el modelo de Drude, y pueden ocurrir sólo en metales. Los aislantes no tienen bandas parcialmente llenas que permitan la excitación de un electrón de un estado lleno debajo del nivel de Fermi a un estado vacío dentro de la misma banda. Esto es lo que hace a un aislante no conductor.

La segunda transición ilustrada en la Figura 5 es una transición interbanda. Es la excitación óptica de un electrón de una banda a otra. Esta es conocida como transición directa o vertical, porque involucra sólo la excitación de un electrón por un fotón incidente. Como el momento de un fotón es muy pequeño comparado con los valores de los momentos de los electrones del cristal en la zona de Brillouin, la conservación del momento total, electrón más el fotón, implica que el momento K del electrón prácticamente no cambia.

Analicemos en detalle el comportamiento real de la plata a partir de su curva de reflectancia, la cual se muestra en la Figura 6.

La banda electrónica "d" se encuentra varios electrón-volts debajo de la energía de Fermi, por lo tanto sólo las transiciones interbanda de los electrones de conducción son posibles a bajas energías.

Como se muestra en la Figura 6, la reflectancia de la

plata es alta a energías debajo de 3.9 eV. A esta energía, que identifica a la frecuencia de plasma ω_p , la reflectancia baja bruscamente y después sube inmediatamente.

Para entender este comportamiento, necesitamos reconsiderar el concepto físico de las oscilaciones del plasma: una oscilación del plasma es una oscilación colectiva de electrones, que son aproximadamente modos normales de oscilación del sistema si están débilmente amortiguados y puede mantenerse por sí mismos en ausencia de un campo externo [Wooten, 1972]. Se cumple entonces que:

$$E_{\text{Ext}} = D = \epsilon E = 0 \quad (15)$$

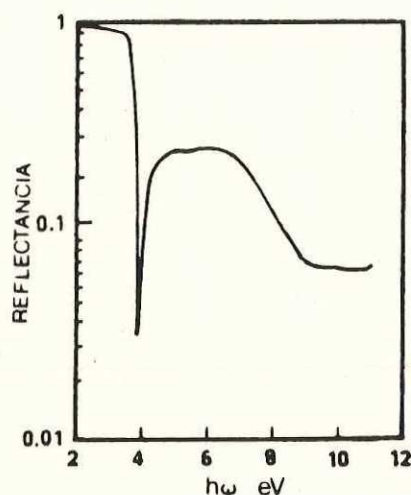


FIGURA 6. Curva de reflectancia para la plata.

La separación neta de carga en el gas de electrones produce el campo E , que trabaja como la fuerza restauradora de las oscilaciones. Como $E \neq 0$, la condición para tener oscilaciones de plasma es:

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 0 \quad (16)$$

Entonces la oscilación de plasma se define cuando $\epsilon_1 = 0$ con $\epsilon_2 \ll 1$.

El brusco descenso en reflectancia en 3.9 eV es realmente característico en la frecuencia del plasma. Sin embargo, la razón por la cual $\epsilon_1(\omega)$ pasa por cero en $\hbar\omega = 3.9 \text{ eV}$ y no en $\hbar\omega = 9.2 \text{ eV}$ como se encontraría si usáramos la expresión del modelo de electrones libres ($\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m$) es debido a la influencia que tienen los electrones de la banda "d" sobre la función dieléctrica $\epsilon_1(\omega)$, que consiste en una contribución positiva provocando que $\epsilon_1(\omega)$ cruce por cero a energías menores.

III EXCITACIONES MACROSCOPICAS EN SUPERFICIES Y RELACIONES DE DISPERSION.

III.1 Introducción.

En la rama de la óptica, uno está interesado en la interacción de fotones con excitaciones elementales que puedan proporcionar información sobre las propiedades ópticas de la materia, como constantes dieléctricas, índices de refracción, etc. En el espectro visible, los fotones tienen longitud de onda mucho mayor que el parámetro de la red de sólidos cristalinos, por ésto el fotón sólo interacciona con excitaciones elementales de longitud de onda larga, como las excitaciones polares. Por otro lado, es común llamar polaritón a cualquier estado acoplado entre una excitación elemental y un fotón.

Las excitaciones superficiales (polaritones superficiales, PS) son útiles en el estudio de superficies, ya que son excitaciones que se propagan a lo largo de la frontera de dos medios y cuyos campos asociados decaen exponencialmente con la distancia en dirección de la normal. Estas excitaciones se conocen también como plasmones superficiales, que son ondas TM (con el vector magnético en el plano de la superficie y normal a la dirección de propagación).

La Figura 7 muestra la variación de la amplitud del

campo asociado a la onda superficial que se propaga entre la frontera de dos medios absorbentes caracterizados por funciones dieléctricas ϵ_1 y ϵ_2 . Las amplitudes tienen un comportamiento oscilatorio y decaen conforme penetran al material.

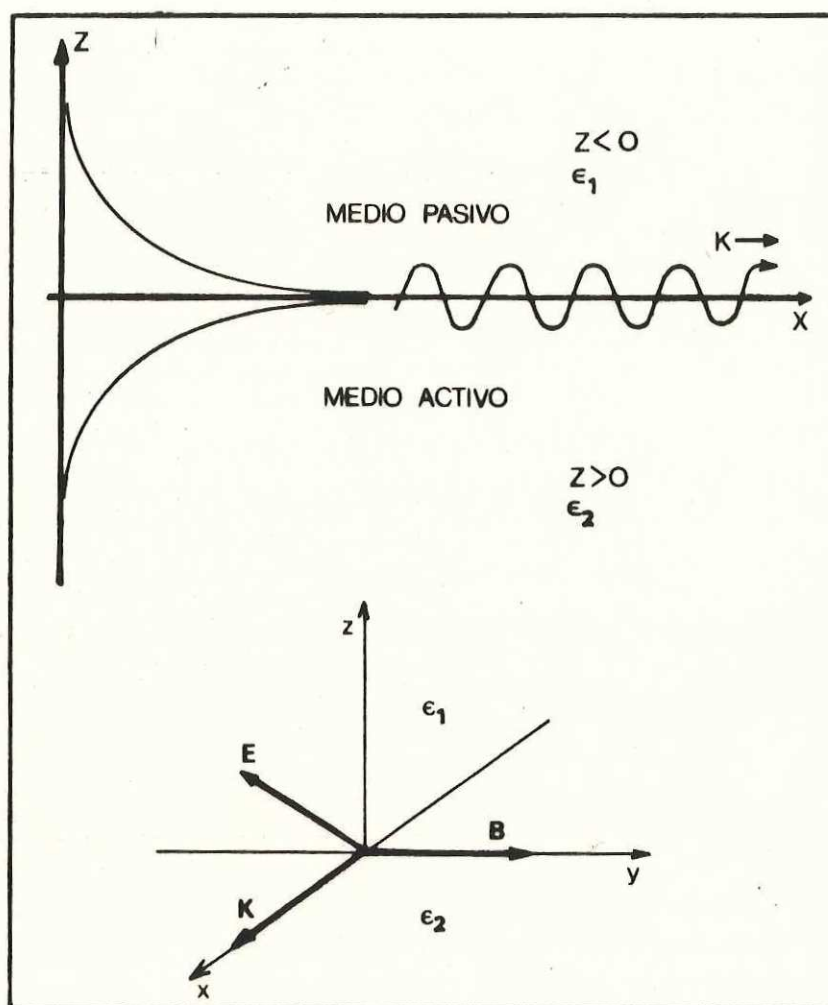


FIGURA 7. Variación del campo eléctrico asociado a la onda superficial que se propaga a lo largo de la frontera entre dos medios diferentes.

Para establecer un marco teórico, se tratará primero el caso más general de una onda electromagnética propagándose en un medio homogéneo no absorbente. Los campos E y B son perpendiculares a la dirección de propagación, i.e. perpendiculares a la dirección de máxima variación espacial de E y B .

Escribimos una onda viajera como:

$$E = E_0 \exp[-i(\omega t - k \cdot r)] \quad (17)$$

tomando el rotacional y divergente de la ec. (17) tenemos:

$$\text{rot } E = k \times E \quad (18)$$

$$\text{div } E = k \cdot E \quad (19)$$

Si descomponemos el vector eléctrico en su parte transversal (E^T) y longitudinal (E^L) obtenemos:

$$\text{rot } (E^T + E^L) = k \times (E^T + E^L) \quad (20)$$

$$\text{div } (E^T + E^L) = k \cdot (E^T + E^L) \quad (21)$$

Sabemos que el vector k es paralelo a la dirección de propagación, como lo es E^L , y que E^T es perpendicular a la dirección de propagación, entonces:

$$k \times E^L = 0 \quad (22)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E}^T = 0 \quad (23)$$

También, como el campo eléctrico es irrotacional:

$$\text{rot } \mathbf{E}^L = 0 \quad (24)$$

$$\text{div } \mathbf{E}^T = 0 \quad (25)$$

obtenemos finalmente que:

$$\text{rot } \mathbf{E} = \text{rot } \mathbf{E}^T \quad (26)$$

$$\text{div } \mathbf{E} = \text{div } \mathbf{E}^L \quad (27)$$

Por otro lado, si el material se caracteriza por un tensor dieléctrico $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$, definimos

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega) = \epsilon(\mathbf{k}, \omega) \mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega) \quad (28)$$

Por razones de simplicidad, despreciaremos dispersión espacial, o sea, la dependencia de ϵ con $\mathbf{k}$. Generalmente, las excitaciones elementales, por ejemplo fonones, muestran poca dispersión con $\mathbf{k}$, para valores de $\mathbf{k}$ pequeños comparados con el tamaño de la zona de Brillouin. Por esto, los polos y ceros de ϵ no dependen de $\mathbf{k}$ y así la dependencia de ϵ con $\mathbf{k}$ puede despreciarse.

Cuando consideramos cristales cúbicos ó sólidos amorfos, $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ puede reemplazarse por $\epsilon(\omega)$, y $\mathbf{D}(\mathbf{k}, \omega)$, $\mathbf{E}(\mathbf{k}, \omega)$ por $\mathbf{D}(\omega)$, $\mathbf{E}(\omega)$.

Cuando no tenemos cargas libres en el sólido, como es el caso para los aislantes, la ecuación de Maxwell correspondiente la escribimos como:

$$\begin{aligned}\operatorname{div} D(\omega) &= 0 \\ \operatorname{div} [\epsilon(\omega)E(\omega)] &= 0\end{aligned}\quad (29)$$

y la ecuación (23) nos queda,

$$k \cdot D = k \cdot \epsilon(\omega)E(\omega) = 0 \quad (30)$$

La ecuación (22) nos dice que el vector E^L tiene la dirección de k , reescribimos entonces como

$$E(\omega_L) = E(\omega_L) k/k \quad (31)$$

Por otro lado, de (30) obtenemos como solución:

$$\epsilon(\omega_L) = 0 \quad (32)$$

Entonces, las excitaciones elementales longitudinales tienen frecuencia ω_L cuando la función dieléctrica sea cero.

Resumiendo lo anterior, tenemos que las excitaciones polares de longitud de onda larga en el volumen de un cristal o un material amorfo pueden ser longitudinales o transversales.

En el caso longitudinal $D=0$ y $\operatorname{div} E \neq 0$, existen cargas de polarización en el volumen, dadas por:

$$\operatorname{div} E = \operatorname{div} (D - 4\pi P) = -4\pi \operatorname{div} P \quad (33)$$

donde $\mathbf{P}$ es el vector de polarización. En el caso transversal, $\mathbf{D} \neq 0$ pero $\mathbf{E} = 0$, por lo tanto, no existen cargas de polarización.

Vemos que la existencia de una superficie permite la posibilidad de una nueva excitación polar, donde $\mathbf{E} \neq 0$, $\mathbf{D} \neq 0$ y $\text{div } \mathbf{E} = 0$ en el volumen; la fuente del campo eléctrico es una capa muy delgada de cargas de polarización en la superficie.

En lo que sigue de la discusión, se obtendrá la frecuencia ω_s y el patrón del campo de tal excitación superficial para la interfaz plana entre dos medios con funciones dieléctricas diferentes $\epsilon_a(\omega)$ y $\epsilon_i(\omega)$ (ver Figura 8).

Como el campo eléctrico es irrotacional, $\mathbf{E}$ lo podemos obtener a partir del gradiente de una función potencial escalar ψ :

$$\mathbf{E} = -\text{grad } \psi \quad (34)$$

entonces,

$$\text{div } \mathbf{E} = -\text{div } (\text{grad } \psi) = -\nabla^2 \psi = 0 \quad (35)$$

Usando estas últimas ecuaciones a nuestro problema de los dos medios, y pidiendo soluciones en la interfaz de la forma:

$$\psi = \psi_a \exp[i(kx - \omega t) - kz], \quad \mathbf{E}_a = -\psi(ik, 0, -k) \quad \text{para } z > 0 \quad (36a)$$

$$\psi = \psi_i \exp[i(kx - \omega t) + kz], \quad \mathbf{E}_i = -\psi(ik, 0, k) \quad \text{para } z < 0 \quad (36b)$$

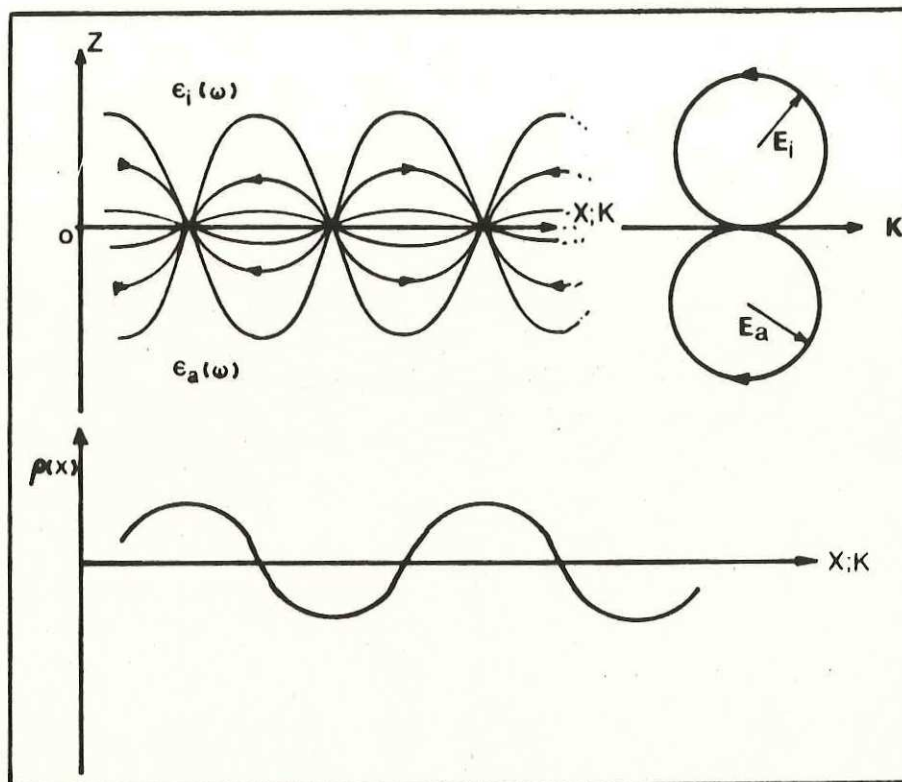


FIGURA 8: Patrón cualitativo del campo generado por la excitación superficial con carga $\rho(x)$ y rotación programada de los vectores eléctricos en los medios i y a .

Aplicando la ecuación (34) a las funciones ψ para $z > 0$ y $z < 0$, obtenemos los campos E_a y E_i respectivamente. El término $\exp[\pm kz]$ nos asegura de que los campos decaen exponencialmente en direcciones normales a la superficie. En

$z=0$ tenemos continuidad de las componentes tangenciales de E y las componentes normales de D :

$$E_{iT} = E_{aT} \quad (37)$$

$$D_{in} = D_{an} \quad \text{ó} \quad \epsilon_i(\omega) E_{in} = \epsilon_a(\omega) E_{an} \quad (38)$$

lo que nos lleva a las soluciones:

$$\psi_a = \psi_i = \psi_{ia} \quad (39)$$

$$\epsilon_a(\omega_s) = -\epsilon_i(\omega_s) \quad (40)$$

La ecuación (40) determina la frecuencia de la excitación superficial. Cuando el medio "i" es el vacío, obtenemos que:

$$\epsilon_a(\omega_s) = -1 \quad (41)$$

Como se ha ignorado amortiguamiento en las excitaciones, los materiales "a" e "i" deben tener constantes dieléctricas reales con signos diferentes, según la ecuación (40). Los materiales con parte real negativa en la función dieléctrica se conocen como "superficialmente activos", y aquellos con parte real positiva como "superficialmente inactivos".

Para algunos modelos sencillos de $\epsilon_a(\omega)$, la frecuencia ω_s se puede obtener fácilmente para una $\epsilon_i(\omega)$ positiva y constante.

Para portadores libres en un semiconductor con frecuencia de plasma ω_p :

$$\epsilon_a = \epsilon_\infty [1 - (\omega_p/\omega)^2] \quad (42)$$

entonces la frecuencia del plasmón superficial es

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\left[1 + \frac{\epsilon_i}{\epsilon_\infty}\right]^{1/2}} \quad (43)$$

Así mismo, para el modelo de electrones libres en un metal con frecuencia de plasma ω_p , según la expresión (14):

$$\epsilon_a = 1 - (\omega_p/\omega)^2 \quad (44)$$

la frecuencia ω_s es :

$$\omega_s = \omega_p / (1 + \epsilon_i)^{1/2}$$

III.2 Relaciones de Dispersión.

A continuación se obtendrá la relación de dispersión (dependencia de k con ω) de la interfaz de dos medios isotrópicos y no magnéticos, medios 1 y 2, que se caracterizan por sus funciones dieléctricas ϵ_1 y ϵ_2 . El eje z se toma perpendicular a la frontera, que es el plano $z=0$ (ver Figura 7).

Los medios 1 y 2 ocupan las regiones $z < 0$ y $z > 0$ respectivamente. Buscamos "ondas planas" que sean soluciones de las ecuaciones de Maxwell en cada medio y que satisfagan las condiciones de frontera en la interfaz. Suponemos que las componentes de los campos eléctricos y magnéticos tienen la siguiente dependencia espacial y temporal:

$$E_i, H_i \propto \exp[i(k \cdot r - \omega t)] \quad i=1,2 \quad (45)$$

También haremos la suposición de que la frecuencia angular ω es una cantidad real, y que el vector de onda k es complejo. Esto indica que la ecuación (45) es inhomogénea. Las ecuaciones de Maxwell para cualquiera de los dos medios las escribimos como:

$$\text{div } E = 0 \quad (46)$$

$$\text{div } H = 0 \quad (47)$$

$$\text{rot } E = \frac{1}{c} \frac{\partial H}{\partial t} \quad (48)$$

$$\text{rot } H = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial E}{\partial t} \quad (49)$$

Evidentemente, el término debido a las corrientes de conducción está ausente en la ecuación (49), lo cual es incorrecto. Como la corriente es proporcional a E , se ha incluido en la corriente de desplazamiento (la cual es también proporcional a E para campos armónicos dependientes del tiempo). Como resultado, ϵ se convierte en una cantidad compleja, que contiene efectos conductivos y disipativos, así

como efectos dieléctricos. Haciendo uso de las ecuaciones (18) y (19), las expresiones anteriores se reescriben como:

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{E} = 0 \quad (50)$$

$$\mathbf{k} \cdot \mathbf{H} = 0 \quad (51)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{E} = \omega/c \mathbf{H} \quad (52)$$

$$\mathbf{k} \times \mathbf{H} = -(\omega/c) \epsilon \mathbf{E} \quad (53)$$

Trabajando únicamente con polarización "p" o modos transversales magnéticos TM, escogemos el eje x paralelo al vector $\mathbf{H}$ (ver Figura 7), entonces:

$$H_x \neq 0 \quad H_y = 0 \quad H_z = 0 \quad (54)$$

La ecuación (51) se reduce a:

$$k_x H_x = 0 \quad (55)$$

y de esto

$$k_x = 0 \quad (56)$$

Tomando la componente x de la ecuación (53) concluimos que:

$$E_x = 0 \quad (57)$$

Las únicas componentes del campo diferentes de cero son H_x , E_y y E_z . Tomando las ecuaciones restantes con estas

componentes:

$$k_y E_y + k_z E_z = 0 \quad (58)$$

$$k_y E_z - k_z E_y = (\omega/c) H_x \quad (59)$$

$$k_z H_x = -(\omega/c) \epsilon E_y \quad (60)$$

$$k_y H_x = (\omega/c) \epsilon E_z \quad (61)$$

Substituyendo la ecuación (59) en (60) y (61), obtenemos dos ecuaciones homogéneas para E_y y E_z . La condición de que su determinante sea cero conduce a la relación:

$$k_y^2 + k_z^2 = (\omega/c)^2 \epsilon \quad (62)$$

Ahora se discutirán las condiciones de frontera para $z=0$. Como éstas deben de cumplirse para cualquier valor arbitrario de "y", k_y debe tener el mismo valor para los dos medios. Entonces, la ecuación (62) puede descomponerse explícitamente para los dos medios:

$$k_y^2 + k_{z1}^2 = (\omega/c)^2 \epsilon_1 \quad (63)$$

$$k_y^2 + k_{z2}^2 = (\omega/c)^2 \epsilon_2 \quad (64)$$

Además, se cumple que las siguientes componentes son continuas a través de la interfaz: la componente tangencial de E , (H_y), la componente tangencial de H , (H_x), y la componente normal de D , (ϵE_z). Como k_y y E_y son continuos, vemos de la ecuación (58) que también el producto $k_z E_z$ debe

serlo, entonces:

$$k_{z1} E_{z1} = k_{z2} E_{z2} \quad (65)$$

La condición de continuidad para la componente normal la escribimos como:

$$\epsilon_1 E_{z1} = \epsilon_2 E_{z2} \quad (66)$$

dividiendo las ecuaciones (65) y (66) obtenemos:

$$\frac{k_{z1}}{k_{z2}} = \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \quad (67)$$

Suponemos que ϵ_1 y ϵ_2 se conocen para una frecuencia dada, entonces las ecuaciones (63) y (67) pueden resolverse para k_y :

$$k_y = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right]^{1/2} \quad (68)$$

La expresión anterior se conoce como relación de dispersión, que establece la dependencia del vector de onda k con la frecuencia ω de una onda que se propaga en la interfaz de dos medios caracterizados por ϵ_1 y ϵ_2 .

Además de la ecuación (68), obtenemos las siguientes soluciones para k_{z_1} y k_{z_2} :

$$k_{z_1} = (\omega/c) [\epsilon_1 / (\epsilon_1 + \epsilon_2)^{1/2}] \quad (69)$$

$$k_{z_2} = (\omega/c) [\epsilon_2 / (\epsilon_1 + \epsilon_2)^{1/2}] \quad (70)$$

De estas expresiones, en combinación con las ecuaciones (60) y (61), podemos encontrar el cociente de las componentes E_k/H_x :

$$E_y/H_x = -1 / [\epsilon_1 + \epsilon_2]^{1/2} \quad (71)$$

$$E_{z_1}/H_x = \left[\frac{\epsilon_2 / \epsilon_1}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right] \quad (72)$$

$$E_{z_2}/H_x = \left[\frac{\epsilon_1 / \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right] \quad (73)$$

En ausencia de efectos disipativos, las funciones dieléctricas ϵ_1 y ϵ_2 son cantidades reales. Esto implica que las expresiones (68)-(70) sólo admiten soluciones puramente reales o imaginarias para el vector de onda. Si la onda en la interfaz se considera que se propaga en la dirección positiva de "y", entonces k_y debe ser una cantidad real y positiva. Por otro lado, k_{z_1} y k_{z_2} deben ser imaginarias para que la solución represente una onda que decae conforme se aleja de la frontera. Debemos por lo tanto escoger los signos adecuados para las ecuaciones (69) y (70):

$$k_{z_1} = -i |k_{z_1}| \quad \text{y} \quad k_{z_2} = i |k_{z_2}| \quad (74)$$

Entonces, el factor exponencial de (45) se convierte en:

$$H_x, E_y, E_z \propto \begin{cases} \exp[|k_{z_1}|z] \exp[i(k_{yy}-\omega t)] & z < 0 \text{ (medio 1)} \\ \exp[-|k_{z_2}|z] \exp[i(k_{yy}-\omega t)] & z > 0 \text{ (medio 2)} \end{cases} \quad (75)$$

Las ecuaciones (68)-(70) demuestran que la descripción adecuada del comportamiento de los modos de oscilación en la interfaz se obtiene sólo si $(\epsilon_1 + \epsilon_2)$ es una cantidad negativa, y además, si ϵ_1 ó ϵ_2 es una cantidad positiva, i.e.

$$\epsilon_1 > 0 \quad \text{y} \quad \epsilon_2 < -\epsilon_1 \quad (76a)$$

ó

$$\epsilon_2 > 0 \quad \text{y} \quad \epsilon_1 < -\epsilon_2 \quad (76b)$$

Podemos concluir de las expresiones (71)-(73), que las componentes H_z , E_{z_1} y E_{z_2} están en fase, mientras que E_y tiene un defasamiento de 90° con respecto a ellas.

En muchos casos, un medio es "superficialmente inactivo", i.e. su función dieléctrica puede reemplazarse por una constante en el intervalo de frecuencia de interés. Este es el caso en nuestro estudio, donde uno de los medios es el aire (vacío). La función dieléctrica del otro medio "superficialmente activo" dependerá fuertemente de la frecuencia.

Como ya se mencionó, una característica importante de las ondas superficiales es su distancia de decaimiento cuando penetra a los medios. Está determinada por los valores de $|k_{z_1}|$ y $|k_{z_2}|$, y su definición es:

$$\text{DISTANCIA DE DECAIMIENTO} = |2 \operatorname{Im} k_z|^{-1} \quad (77)$$

Esta ecuación nos da la distancia de decaimiento con respecto a la interfaz a la cual la potencia (vector de Poynting) que se le asocia a la onda decae a $1/e$ del valor que tenía en la frontera. En ausencia de amortiguamiento, como es el caso considerado en esta sección, k_z es imaginario y (77) se reduce simplemente a:

$$\text{DISTANCIA DE DECAIMIENTO} = |2 k_z|^{-1} \quad (78)$$

Las expresiones (69) y (70) deberán substituirse en (78) para obtener el decaimiento correspondiente en cada uno de los medios.

Para materiales reales, el término $\nu=1/\tau$ deberá incluirse en la función dieléctrica (ν es el término de amortiguamiento que describe las colisiones electrón-fotón) de la ecuación (68). Como consecuencia, la ecuación (68) puede interpretarse de dos maneras diferentes, de acuerdo a la opción de procedimiento experimental que se use. Primero, si se supone que el vector de onda es real: la ecuación (68)

se resuelve para una frecuencia compleja correspondiendo a una onda temporalmente amortiguada.

Por otro lado, si se toma la frecuencia como una cantidad real, la ecuación (68) conduce a un vector de onda k complejo, correspondiendo a un amortiguamiento espacial. En ambos casos la onda superficial no es un verdadero modo normal con vida larga, perdiendo parte de su energía hacia el medio activo, como puede apreciarse de las ecuaciones (75).

Reescribimos la ecuación (68) en forma más general que involucre los casos mencionados anteriormente:

$$k = \frac{\omega}{c} \left[\frac{\epsilon_1(\omega) \epsilon_2(\omega)}{\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)} \right]^{1/2} \quad (79)$$

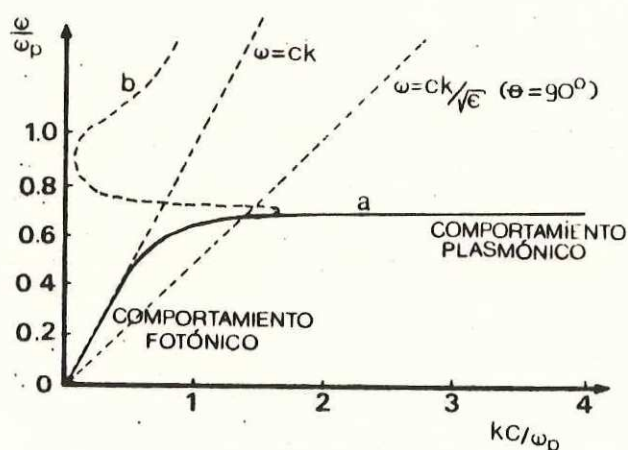


FIGURA 9. Curvas de dispersión de plasmones para un metal de electrones libres con amortiguamiento finito. a) k real, ω compleja (curva a); b) ω real, k compleja (curva b).

Las curvas de dispersión obtenidas con estas dos opciones son radicalmente diferentes, como puede observarse en la Figura 9. La razón es que los efectos disipativos se manifiestan de manera diferente para arreglos experimentales diferentes.

Nótese que para valores pequeños de k , ambas curvas son asintóticas a la línea recta que representa la relación de dispersión de las ondas electromagnéticas en el medio pasivo.

III.3 Reflexion Total Atenuada (RTA).

Hay varias técnicas experimentales disponibles para el estudio de plasmones superficiales, limitándose cada una de ellas al intervalo de frecuencias y números de onda que se quieran medir. Por ejemplo, para longitudes de onda cortas (números de onda grandes) donde el comportamiento de la excitación es plasmónico, i.e., cercano a la frecuencia de plasma ω_p , el uso de electrones para experimentos de difracción en películas delgadas es adecuado. Para longitudes de onda largas (número de onda pequeño) cuando el comportamiento es fotónico, conviene hacer uso de luz, en la técnica conocida como Reflexión Total Atenuada (RTA).

La técnica de RTA hace uso de la onda evanescente que se

forma en la interfaz entre un medio de alto índice de refracción y el aire, cuando la luz sufre reflexión total interna. La reducción en intensidad de la onda reflejada debido a absorción es lo que se conoce como RTA.

El uso de RTA se ha extendido desde los años sesenta, debido principalmente al trabajo de Fahrenfort y Harrick [Harrick, 1967]. A pesar de estos trabajos, la idea fundamental de usar RTA para generar plasmones superficiales fué publicada por primera vez por Otto [Otto, 1976].

Podemos observar en la Figura 9 que en la región fotónica de las curvas de dispersión (valores pequeños de k) podríamos estimular un plasmón superficial en un medio activo con una onda electromagnética incidente por el medio pasivo ϵ_1 y a un ángulo θ_1 . La línea recta en la misma figura, conocida como línea de luz, representa la curva de dispersión de la onda electromagnética en este medio pasivo cuando el ángulo de incidencia es 90° . Para ángulos de incidencia menores la pendiente de la línea de luz es mayor, alejándose de los valores de k propios de los plasmones superficiales. La componente paralela del vector de onda incidente en la superficie es:

$$k = \frac{\omega}{c} \epsilon^{1/2} \sin \theta_1 \quad (80)$$

En el caso particular que el medio pasivo sea el vacío

($\epsilon_1=1$), la expresión anterior se reduce a:

$$k = \frac{\omega}{c} \sin \theta_1 \quad (80a)$$

Lo interesante de estas relaciones es que los vectores de onda proporcionados por la onda electromagnética [ecuación (80a)] serán siempre menores en magnitud que los vectores de onda de los plasmones superficiales dados por la ecuación (79) (con el valor de $\epsilon_1 = 1$), i.e., no puede haber acoplamiento. Gráficamente, la curva de dispersión de los plasmones superficiales está por abajo de la línea de luz.

Lo anterior sugiere que, usando un medio pasivo adecuado con índice de refracción $\epsilon_1^{1/2} > 1$, podemos incrementar la magnitud de k dado por la ecuación (80) y así igualar este vector con el del plasmón [ecuación (79)] para obtener un acoplamiento. En esta idea se basa la técnica de RTA.

Para generar modos superficiales podemos usar el sistema de RTA, ya sea en la geometría propuesta por Otto (Figura 10), o la geometría de Kretschmann (Figura 11).

El primer sistema, propuesto por Otto y conocido como sistema prisma-aire-medio (PAM), consiste de un prisma, generalmente semicilíndrico con constante dieléctrica ϵ_1 , separado de una muestra "activa" (función dieléctrica ϵ_3) por una capa delgada de aire de constante dieléctrica ϵ_2 , donde

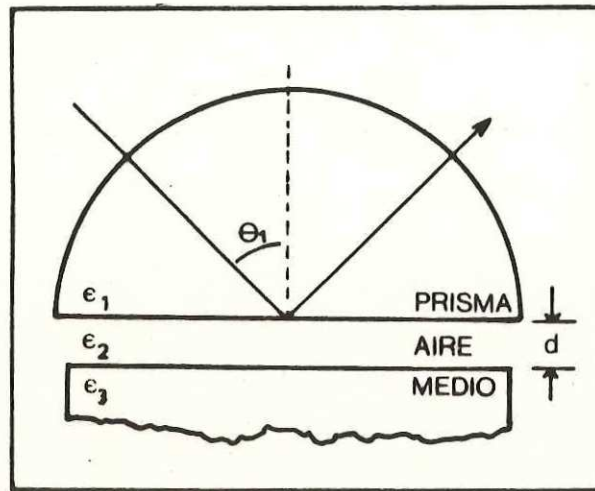


FIGURA 10. RTA en la configuración PAM con espesor d en la capa de aire que separa a un prisma semicilíndrico del volumen de una muestra de medio activo. Luz incidente a un ángulo θ y con polarización p .

$\epsilon_1 > \epsilon_2$. La luz incidente en la interfaz prisma-aire a un ángulo mayor que el ángulo crítico θ_c , se reflejará totalmente regresando y después saliendo por el prisma. Sin embargo, como ya se mencionó anteriormente, bajo estas condiciones de reflexión total interna siempre habrá un campo eléctrico evanescente que se extenderá hacia la capa de aire y decayendo exponencialmente conforme penetra.

La onda totalmente reflejada tiene una componente de su vector de onda paralela a la superficie, dada por la ecuación

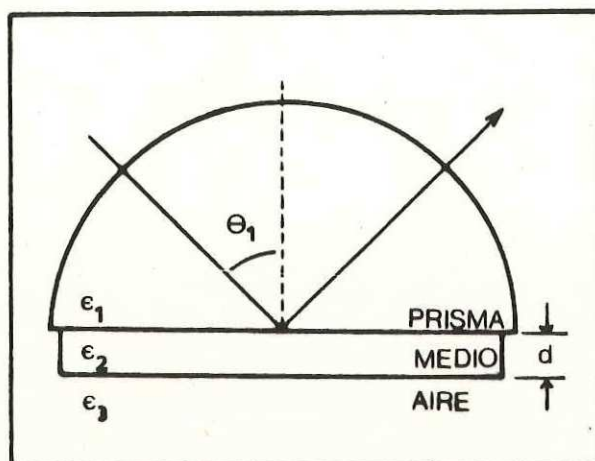


FIGURA 11. RTA en la configuración PMA con una película activa de espesor d depositada en la base de un prisma semicilíndrico.

(80). Si consideramos ahora la curva de dispersión de los polaritones superficiales en la interfaz medio-aire como se ilustra en la Figura 12, vemos que la curva se encuentra abajo de la línea de luz en el aire. Como la onda evanescente existe en el intervalo $\theta_c \leq \theta_1 \leq 90^\circ$, escribimos esta condición como:

$$\epsilon_1^{-1/2} < \text{sen } \theta_1 < 1 \quad (81)$$

Por lo tanto, los valores permitidos al vector de onda

de la oscilación evanescente son:

$$\frac{\omega}{c} < k < \frac{\omega}{c} \epsilon^{1/2} \quad (82)$$

y corresponden a la región arriba de la línea de luz del prisma pero por debajo de la línea de luz del aire (vacío).

Desde un punto de vista práctico, es claro que sólo para capas de aire suficientemente delgadas podrá la onda evanescente alcanzar la interfaz medio-aire y excitar el plasmón superficial.

En la configuración PMA (prisma-medio-aire) de Kretschmann (ver Figura 11), el medio a estudiar se encuentra directamente pegado a la base del prisma. La onda superficial en la interfaz medio-aire para el caso PMA se excita de igual forma que en el caso PAM, excepto que el campo eléctrico del prisma ahora debe de penetrar la película delgada para alcanzar la interfaz medio-aire. En los dos casos la excitación del plasmón superficial ocurre en la segunda interfaz, observándose un mínimo pronunciado en la reflexión detectada para polarización "p" (TM) incidente (ver Figura 13).

Resumiendo, en cada caso de las diferentes geometrías se cumple lo siguiente:

a) La línea de luz para el prisma corresponde a incidencia rasante.

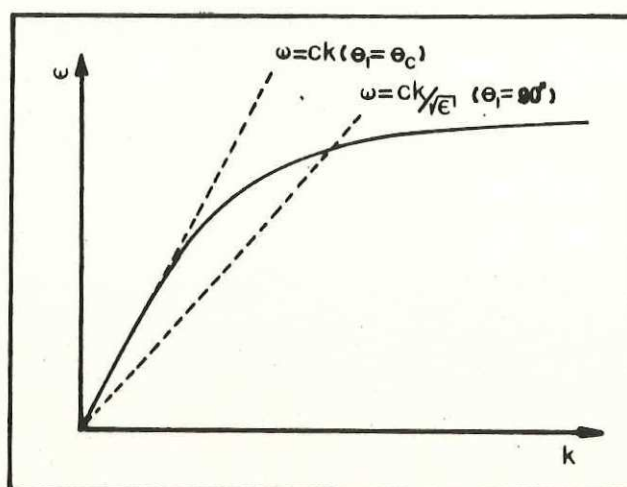


FIGURA 12. Ilustración esquemática que muestra como la técnica de RTA permite observar experimentalmente una porción de la curva de dispersión en la interfaz medio-aire.

b) La línea de luz para el aire corresponde al ángulo crítico θ_c para prisma-aire.

c) Angulos intermedios corresponden a las líneas con diferentes pendientes y que pasan por el origen.

El experimento de RTA consiste en medir los ángulos en donde ocurren los mínimos de intensidad en función de una frecuencia de incidencia real, o medir, en función de un ángulo real, las frecuencias a las cuales tenemos también mínimos de intensidad. Las curvas de dispersión así obtenidas

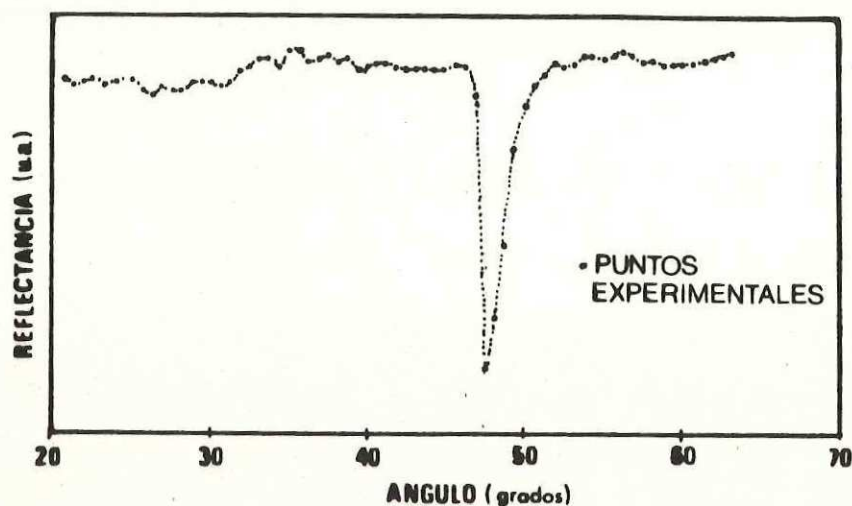


FIGURA 19. Curva experimental de reflectancia vs. ángulo de incidencia para una muestra de plata en la configuración de Kretschmann ($\lambda=633\text{nm}$).

son diferentes (ver. Figura 9), correspondiendo al hecho de que las oscilaciones son temporal ó espacialmente amortiguadas. La diferencia corresponde a las distintas soluciones de la ecuación (79) de que se habló en la sección anterior.

Los puntos experimentales para trazar las curvas de dispersión se obtienen cuando se cumple la siguiente expresión:

$$k_p = \frac{\omega}{c} n_p \sin \theta_{\min} \quad (83)$$

donde k_p es el vector de onda del plasmón excitado [dado por la ecuación (79)], n_p el índice de refracción del prisma usado, y $\theta_{\min}$ el ángulo al cual tenemos un mínimo en la curva de reflectancia. El término de la derecha en la ecuación anterior es simplemente la componente paralela a la superficie del vector de onda incidente, multiplicado por el índice de refracción del prisma.

III.4 Efectos de Rugosidad Periódica en Películas Metálicas.

En la sección anterior se vió la forma para obtener las curvas de dispersión experimentalmente usando la técnica de RTA, y la configuración PMA de Kretschmann. Se supuso que las películas presentan una superficie lisa, obteniéndose una curva de dispersión asíntota a la línea de luz en el aire. Existe también una segunda curva de dispersión que se encuentra por debajo de la línea de luz en el prisma y es asíntota a ésta (ver Figura 14). Esta curva de dispersión se debe a plasmones excitados en la interfaz metal-prisma y es inaccesible usando la técnica de RTA convencional. Esto se debe a que no podemos generar vectores de onda de esa magnitud, i.e.

$$k_p > \omega/c \, n_p \, \sin \theta_1 \quad \text{para interfaz metal-prisma} \quad (84)$$

Pockrand [Pockrand, I., (1974)] demostró que si la película metálica presenta una rugosidad con período "a" en ambas superficies, la curva de dispersión de la interfaz metal-prisma se traslada a valores menores de k una cantidad dada por $2\pi/a$. Esto permite observar esos plasmones experimentalmente cuando se cumple la siguiente relación:

$$k_p = \omega/c \, n_p \, \sin \theta_1 + 2\pi/a \quad (85)$$

donde,

$$k_p = \left[\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right]^{1/2} \quad (86)$$

La Figura 14 muestra las curvas de dispersión de plasmones generados en las dos superficies de la película metálica reducidas a la primera zona de Brillouin de ancho $2\pi/a$. Se observa un cruce en las curvas a una energía particular cuando éstas difieran en la cantidad $2\pi/a$. En este cruce existe un acoplamiento entre los dos PS a través de la película, teniendo un flujo de energía de un modo hacia el otro y viceversa. Esto provocará una "repulsión" entre las dos curvas. El grado de acoplamiento y por lo tanto el ancho de esta "repulsión" dependerá del grosor de la película y de la rugosidad.

Otros efectos de la rugosidad en las curvas de dispersión que han sido reportados son [Kroó, N. et al.

(1981)]:

i) las curvas de dispersión experimentales se trasladan hacia valores mayores de k .

ii) su pendiente es un poco mayor a la de la curva teórica.

iii) la tendencia a formar minibrechas y repulsión.

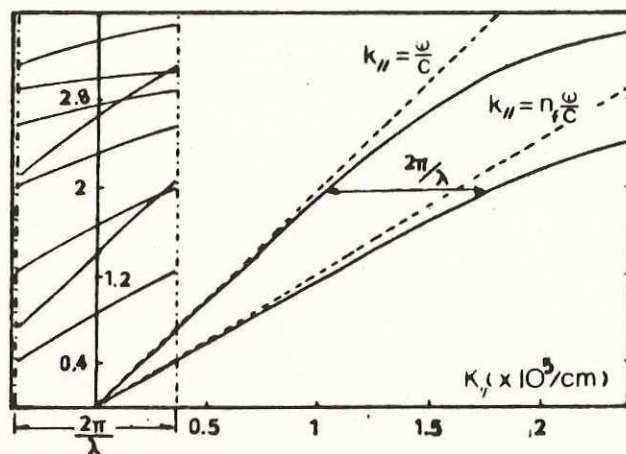


FIGURA 14. Curvas de dispersión para las interfaces metal-prisma y metal-aire reducidas a la primera zona de Brillouin.

IV EXPERIMENTO Y RESULTADOS.

Nuestro principal interés contempla el estudio de las curvas de dispersión de plasmones superficiales y el efecto de una rugosidad periódica en éstas.

El fenómeno ya ha sido estudiado experimentalmente y reportado por numerosos autores [Kroó, et al, 1981; Pockrand, 1974; Arakawa, et al, 1985; Kovacs, et al, 1977; Kretschmann, 1971]], sin embargo no se tiene todavía una teoría satisfactoria que cuantifique los resultados conocidos.

IV.1 Experimento.

El experimento consiste en obtener las curvas de reflectancia de películas delgadas de plata haciendo un barrido angular, utilizando la geometría de Kretschmann.

IV.1.1 Preparación y Caracterización de Muestras.

Para las películas lisas, se evaporó Ag sobre un vidrio portaobjetos. La presión de gases residuales en la cámara de evaporación fue de 10^{-6} Torr. En el caso de películas corrugadas el proceso de preparación de muestras consiste en los siguientes pasos (ver Figura 15):

- a) Se deposita por inmersión una película fotosensible ("fotoresist" marca Shipley S1350) sobre una de las caras de

un portaobjetos y se hornea a una temperatura de 80° a 90°C para el secado. La velocidad de extracción en el proceso de inmersión es de aproximadamente 0.24mm/seg.

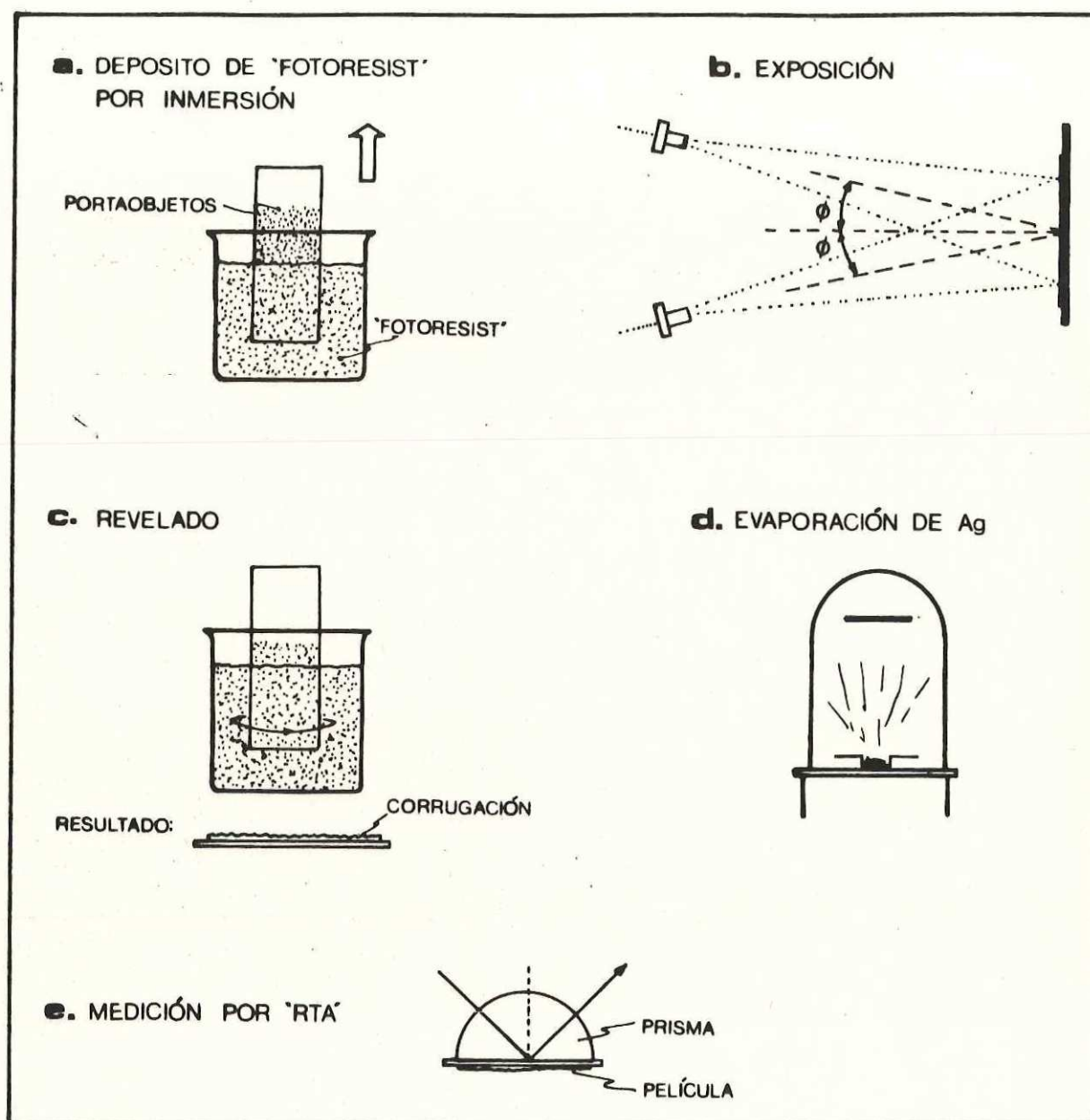


FIGURA 15. Proceso de elaboración de películas delgadas de Ag con corrugación periódica.

b) El paso siguiente consiste en exponer la película al patrón de un interferograma generado por dos haces provenientes de un láser de He-Cd ($\lambda=442\text{nm}$). La periodicidad "a" de las franias es función del ángulo ϕ entre la normal a la superficie del vidrio portaobjetos y uno de los haces incidentes (ver Figura 15b), como lo demuestra la siguiente ecuación:

$$\text{sen } \phi = \frac{\lambda}{2a} \quad (87)$$

donde λ es la longitud de onda de la luz usada en la exposición [Zajac, 1977].

Los tiempos de exposición oscilan entre 2 y 3 minutos cuando la potencia de uno de los haces en el plano de la película es de aproximadamente $14 \mu\text{W}$. Se sugiere una pre-exposición de un minuto a un sólo haz para asegurar una mejor respuesta lineal de la película sensible.

Después de exponer, se sumerge el vidrio portaobjetos con la película en revelador (Shipley) por 30 segundos.

c) Si la película presenta difracción, puede usarse como muestra y evaporársele Ag en su superficie.

Tanto la película lisa como las corrugadas que fueron caracterizadas tienen un espesor aproximado de $500\text{\AA}$. La Figura 16 muestra diferentes curvas de RTA generadas con un programa de computadora para diferentes espesores de una película lisa de Ag. Puede observarse que para una película

de espesor alrededor de $500\text{\AA}$, el mínimo en reflectancia es relativamente más pronunciado que para otros espesores, y más fácil de detectar.

Los parámetros importantes de las rejillas, como profundidad de surco y constante de rejilla, se determinaron como sigue.

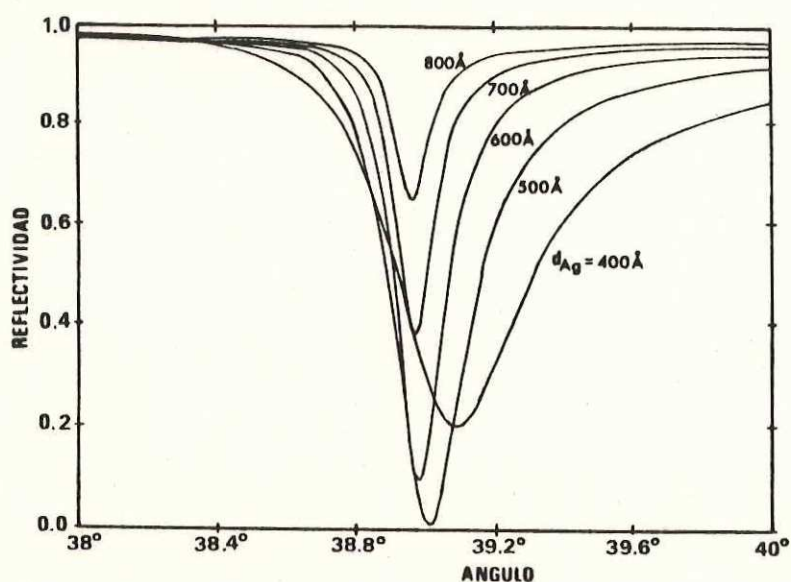


FIGURA 16. Espectros de RTA generados por computadora para diferentes espesores de una película de Ag.

Se estimó la profundidad de surco " h " midiendo la intensidad I_1 del primer orden difractado cuando la película

se irradia con luz de polarización "s" y a incidencia normal [Pockrand, et al, 1976]. El parámetro "h" está definido como la mitad del valor pico a pico de la corrugación senoidal. Si I_0 y λ son la intensidad y la longitud de onda de la luz incidente, y θ es el ángulo de la posición del primer orden de difracción, la teoría escalar nos proporciona la relación:

$$\frac{I_1}{I_0} = J_1^2 \left[\frac{2\pi h}{\lambda} (1 + \cos\theta) \right] \quad (88)$$

donde J_1 es la función Bessel del primer tipo con orden 1. La ecuación anterior se puede reducir para pequeños argumentos, i.e., para valores pequeños de h/λ a:

$$\frac{I_1}{I_0} = \frac{1}{4} \left[\frac{2\pi h}{\lambda} (1 + \cos\theta) \right]^2 \quad (89)$$

El parámetro de la rejilla "a" se obtuvo midiendo el ángulo θ de la posición del primer orden difractado usando la expresión (87).

La ecuación (88) que se obtiene para superficies de corrugación senoidal periódica de conductividad infinita, es una buena aproximación para nuestras rejillas de plata si uno utiliza luz con polarización "s" y de longitud de onda en la región visible para determinar "h" [Kröger, et al, 1970].

De las múltiples muestras obtenidas, se estudiaron principalmente tres. Una película de plata lisa, que llamaremos muestra A, y dos películas corrugadas: muestras B

y C. Los parámetros de las rejilla B y C se estimaron por los métodos descritos anteriormente, obteniéndose los valores mostrados en la Tabla I.

TABLA I. Parámetros de las muestras estudiadas.
 a =periodicidad de la rejilla,
 h =profundidad del surco, d =espesor de la película.

MUESTRA	a (nm)	h (nm)	d_{Ag} (nm)	$d_{Fotore Resist}$ (nm)
A	—	0	500	2100
B	833	6	"	"
C	"	12	"	"

IV.1.2 Montaje Experimental.

Para la técnica de Reflexión Total Atenuada se armó el arreglo experimental de la Figura 17. Se utilizó un monocromador de rejilla tipo Czerny-Turner [Barnes, et al, 1968; Harrison, et al, 1948] con resolución mejor que 0.01eV para las diferentes energías de iluminación.

La Figura 18 ilustra la geometría del prisma utilizado y la colocación de la película de plata. El vidrio portaobjetos que sostiene la película fué pegado y acoplado ópticamente a la base del prisma ($n_p=1.47$) con aceite comunmente usado en microscopía de inmersión, con un índice de refracción de 1.51.

Para la detección de la señal reflejada se utilizó un fotodetector (Silicon Detector Corporation modelo

SD-200-12-12-041) conectado a la entrada de un amplificador de amarre de fase (Stanford Research mod. S510) en el

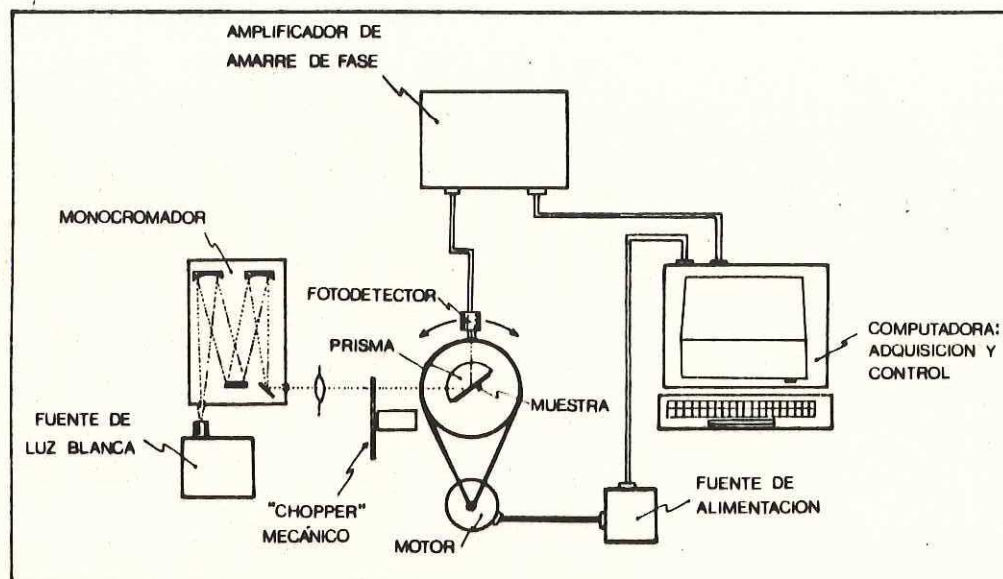


FIGURA 17. Arreglo experimental para la técnica de RTA. La adquisición y control se efectúa mediante una computadora.

modo de corriente. Para esto fué necesario modular espacialmente la luz incidente a una frecuencia de 330 Hz.

El amplificador de amarre de fase se conectó a una computadora por medio del ducto estándar RS-232 para la lectura de datos.

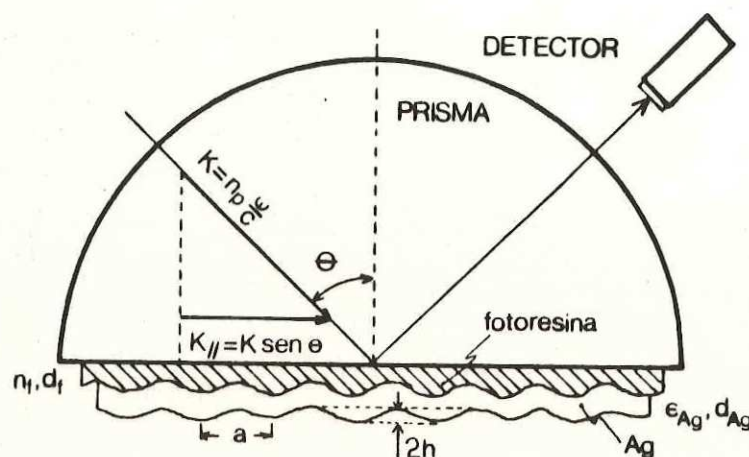


FIGURA 18. Geometría del prisma utilizado en la técnica de RTA.

Para que el detector pudiera seguir la señal reflejada del prisma cuando se efectúa el barrido angular, se construyó una montura angular de dos platinas independientes movidas por un motor a pasos y un sistema de poleas sencillo. En la platina superior se coloca el prisma con la muestra a medir, y en la platina inferior se sujeta el fotodetector, que gira un ángulo de 2θ para cada ángulo θ que gira el prisma.

Para cada ángulo de incidencia se tomaron 10 lecturas del fotodetector, se calculó el promedio y la desviación estándar y el resultado se almacenó en el archivo

correspondiente a la longitud de onda de iluminación. Los barridos angulares típicos fueron de 20° a 70° y las energías de iluminación de 1.7 a 3 eV.

IV.2 Resultados.

A continuación se presentan los espectros de reflectancia obtenidos y las curvas de dispersión calculadas a partir de estos últimos para cada muestra estudiada.

IV.2.1 Curvas de Reflectancia y Dispersión.

Cada una de las muestras, A, B y C, se midieron con la técnica de Reflexión Total Atenuada. La Figura 19 ilustra las curvas de reflectancia obtenidas para la película lisa (muestra A). El mínimo en la reflectancia se debe a la absorción de energía incidente por el plasmón excitado en la interfaz metal-aire. Este mínimo ocurre a diferentes ángulos dependiendo de la energía de iluminación. En cualquiera de los casos se satisface la ecuación (83), donde $\theta_{\min}$ es el ángulo donde ocurre el mínimo y $n_p=1.467$ es el índice de refracción del prisma.

De la posición de los mínimos podemos graficar la curva de dispersión de los plasmones excitados. La Figura 20 muestra la curva obtenida haciendo uso de la ecuación (83).

Cabe aclarar que los mínimos relativos que también aparecen en las curvas de RTA se deben a un fenómeno de

interferencia producido por el espesor del dieléctrico usado en el proceso de fabricación de las rejillas. Al barrer el ángulo de incidencia logramos satisfacer la condición de

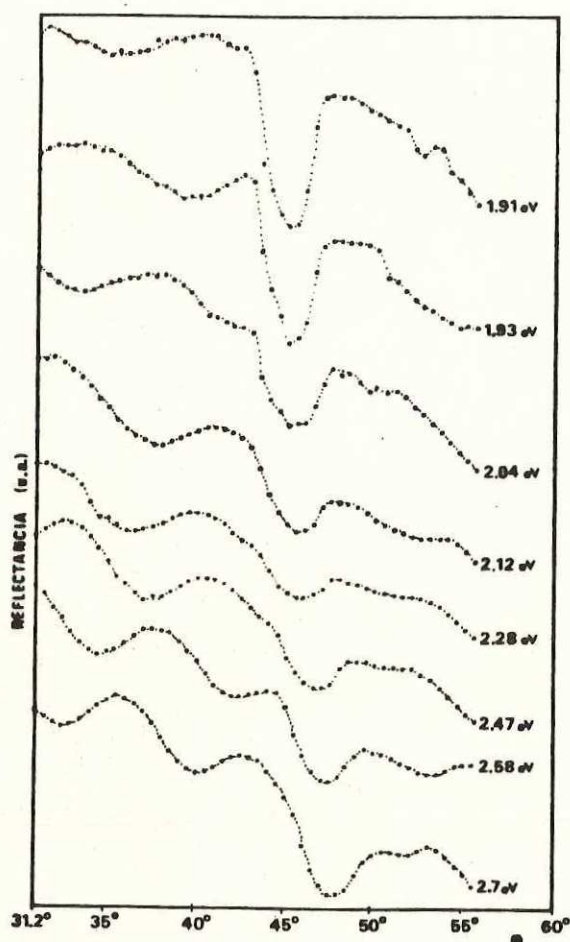


FIGURA 19. Curvas de reflectancia obtenidas por RTA para una película lisa de Ag a diferentes energías de iluminación (muestra A).

diferencia de caminos ópticos para interferencia y su resultado se detecta en la reflexión como máximos y mínimos periódicos superpuestos a la curva de RTA.

Generalmente estas curvas compuestas no presentan gran dificultad para diferenciar el mínimo debido a una absorción de energía por el plasmón, y a un mínimo debido al fenómeno de interferencia, puesto que los mínimos debido a la excitación plasmónica son más pronunciados y consistentes y no presentan periodicidad.

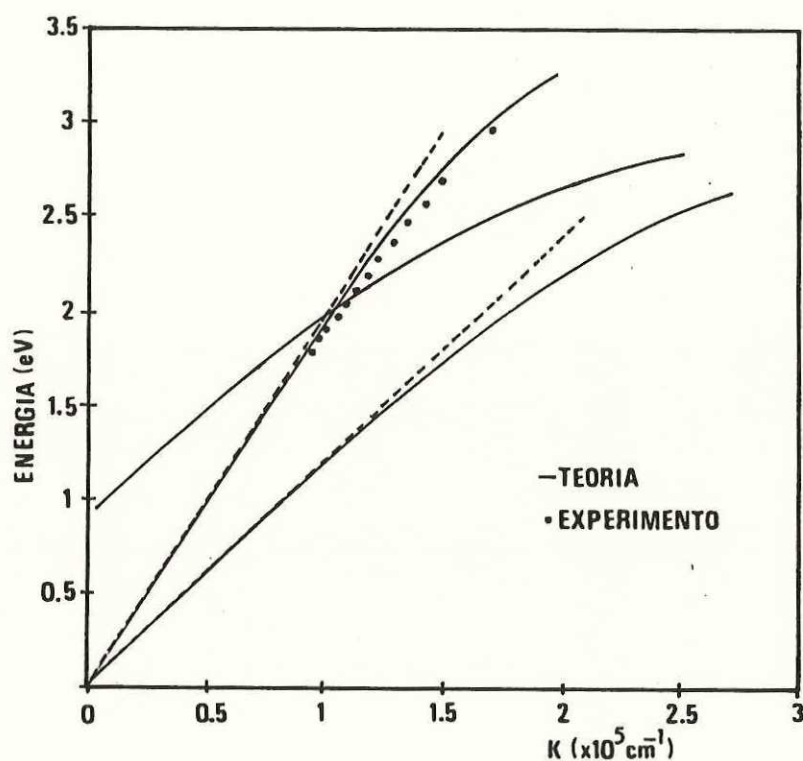


FIGURA 20. Curva de dispersión de plasmones para una película lisa de Ag (muestra A).

Las curvas de reflectancia en la Figura 21 corresponden a la muestra B. En ellas puede observarse un segundo mínimo acompañando al plasmón de la interfaz metal-aire, perteneciente al plasmón excitado en la interfaz dieléctrico-metal.

La curva de dispersión para la muestra B se presenta en la Figura 22.

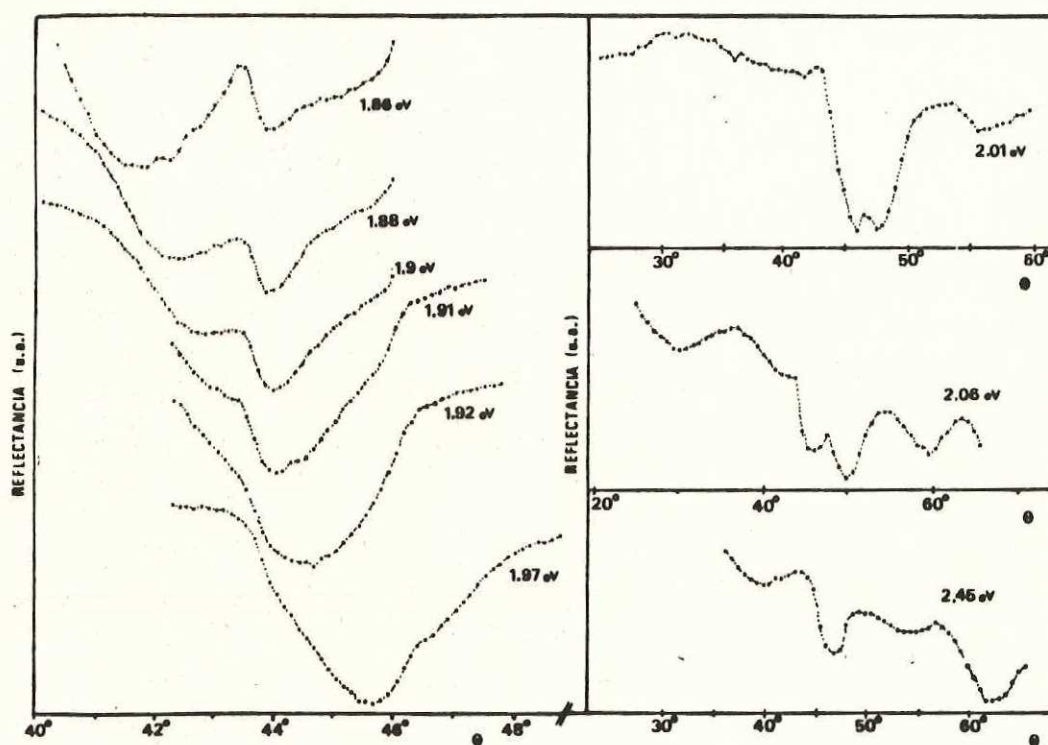


FIGURA 21. Curvas de reflectancia obtenidas por RTA para una película corrugada de Ag. $a=899\text{nm}$, $h=6\text{nm}$, $d=50\text{nm}$ (muestra B).

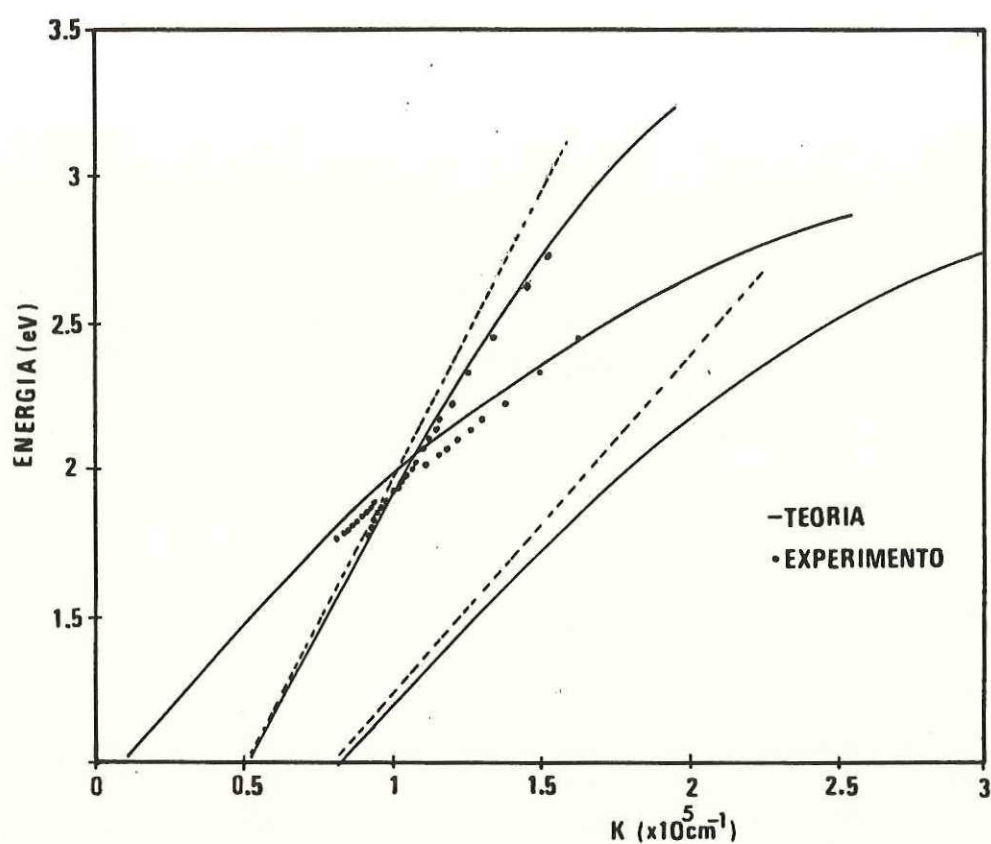


FIGURA 22. Curva de dispersión de plasmones para la muestra B.

Las curvas de reflectancia para diferentes energías de la rejilla C se muestra en la Figura 23 y su curva de dispersión en la Figura 24.

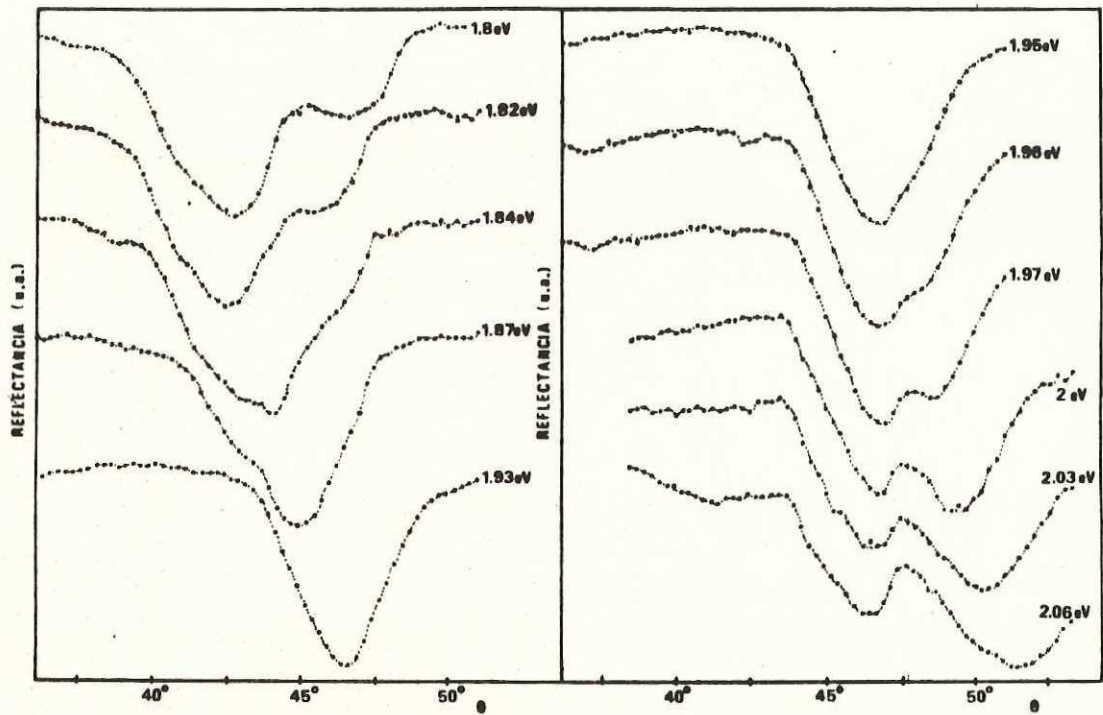


FIGURA 29. Curvas de reflectancia obtenidas por RTA para una película corrugada de Ag a diferentes energías de iluminación, ($a=893\text{nm}$, $h=12\text{nm}$, $d=50\text{nm}$, muestra C).

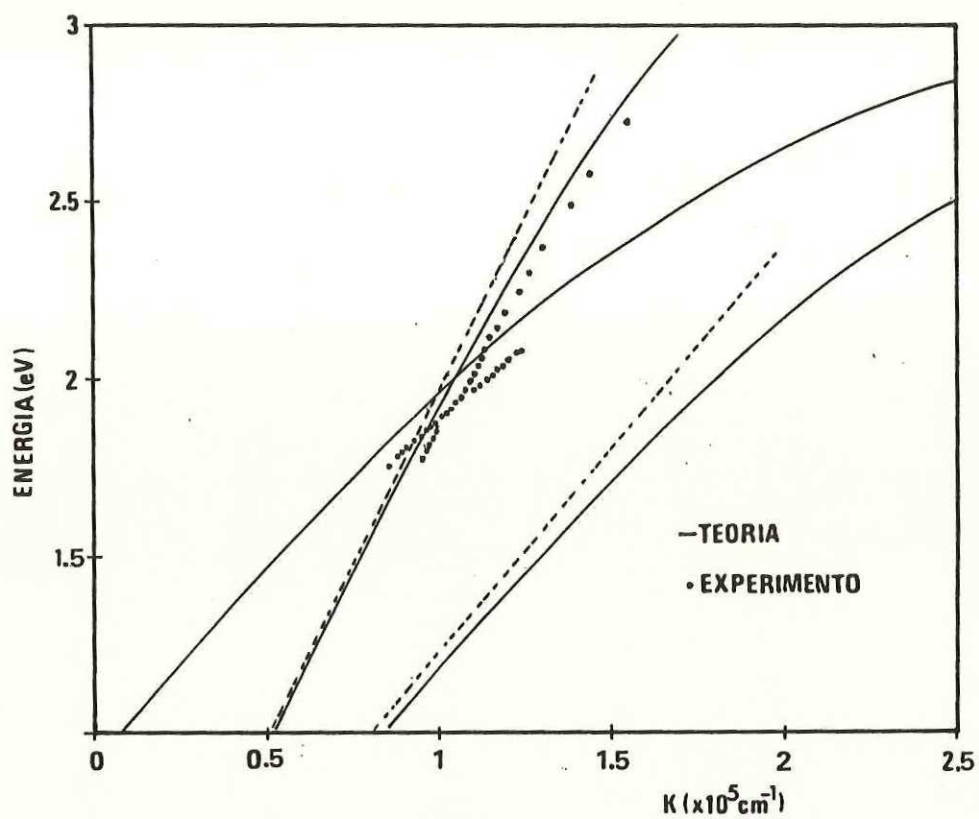


FIGURA 24. Curva de dispersión de plasmones para una película corrugada de Ag (muestra C).

V DISCUSION.

Para obtener una comparación entre los resultados experimentales y los teóricos se formuló un programa de computadora para graficar las curvas de dispersión partiendo de la ecuación (86). La Figura 25 muestra dichas curvas.

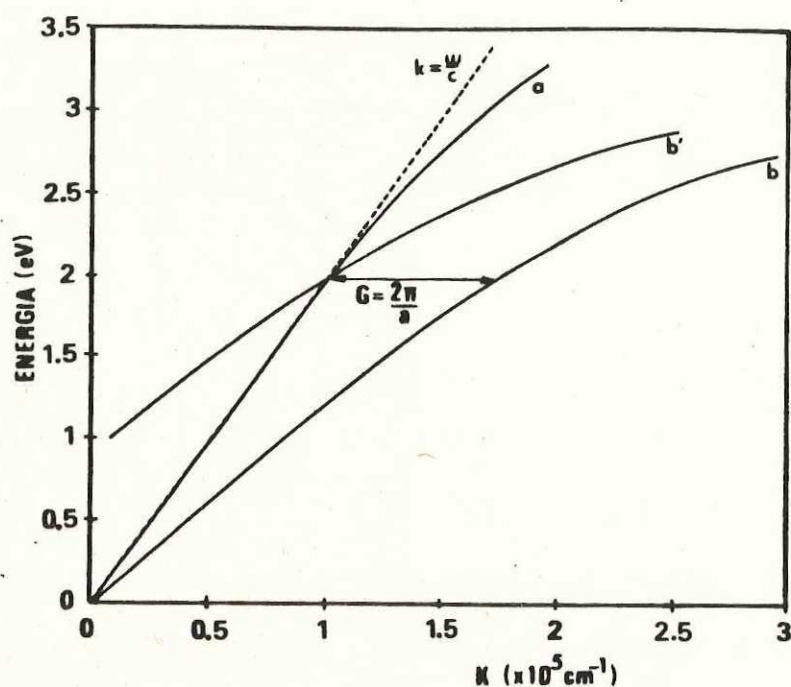


FIGURA 25. Curvas de dispersión teóricas. Curva (a) pertenece a la interfaz Ag-aire; (b) interfaz Ag-dieléctrico; (b') curva (b) trasladada por un vector de la red $G=2\pi/a$.

La curva (a) corresponde a la interfaz metal-aire, por lo tanto en la ecuación (86), $\epsilon_2(\omega)$ es la función dieléctrica

de la plata para diferentes longitudes de onda [Johnson, et al, 1972], y $\epsilon_1=1$ para el aire.

La curva (b) de la Figura 25 corresponde a la interfaz metal-dieléctrico, $\epsilon_2(\omega)$ sigue perteneciendo a la plata, y $\epsilon_1(\omega)$ ahora toma los valores del material dieléctrico con el que se fabricó la rejilla.

La tercera curva, (b'), es igual a la curva (b), con la diferencia que se trasladó hacia la izquierda por un vector de onda $G=2\pi/a$ (a =parámetro de la red). Expresamos lo anterior en forma matemática:

$$K(b') = K(b) - G = K(b) - 2\pi/a \quad (90)$$

que es simplemente otra forma de escribir la ecuación (85).

Las curvas de dispersión de la Figura 25 indican que habrá un cruce entre las curvas (a) y (b') a una energía poco menor a 2eV. Físicamente, esto significa lo siguiente: un punto en cualquiera de las curvas de dispersión corresponde a una excitación plasmónica (ya sea en la interfaz metal-aire ó metal-dieléctrico) provocada por la luz incidente a una energía y a un ángulo de incidencia particular. Si un punto en las curvas de dispersión pertenece tanto a la curva (a) como a la (b'), como el punto de cruce de la Figura 25, tendremos una excitación plasmónica en ambas interfaces simultáneamente, a la misma energía y al mismo ángulo de la luz incidente. Además, si la película de plata es lo

suficientemente delgada habrá una interacción, con flujo de energía de un plasmón a otro, a través de la película. Esta interacción provocará una brecha en las curvas de dispersión, i.e., las curvas (a) y (b') no se cruzarán. Pockrand [Pockrand, 1974] observó esta brecha utilizando una película corrugada de plata de $600\text{\AA}$ de espesor y una periodicidad de $8620\text{\AA}$. La profundidad del surco la estimó de $430\text{\AA}$.

Si comparamos esta película con nuestras muestras B y C de la Tabla I notamos que, tanto el espesor d de la película y la periodicidad a de la rejilla, son del mismo orden, pero la profundidad del surco llega a ser hasta 3.5 veces menor en la muestra C.

Por diferentes trabajos publicados, sabemos que el tamaño del surco influye principalmente en dos cosas: primero, estimula el acoplamiento entre los dos plasmones de superficie excitados, y segundo, provoca que el mínimo de reflexión en la curvas de RTA se traslade a ángulos mayores [Raether, 1982]. Este corrimiento se reflejará a la vez en un vector de onda K mayor, de acuerdo con la ecuación (83). Tanto teórica como experimentalmente se ha encontrado que el corrimiento de $\theta_{\min}$ es proporcional a h^2 [Raether, 1982].

Dado lo anterior podríamos concluir que el parámetro h en nuestras muestras no es lo suficientemente grande como para detectar una minibrecha en las curvas de dispersión.

Para ampliar el marco teórico mencionaremos un trabajo enviado a publicación por P. Halevi y O. Mata-Méndez

("Electromagnetic Modes of Corrugated Thin Films and Surfaces with a Transition Layer. II. Minigaps").

Los autores presentan un estudio teórico sobre modos electromagnéticos en películas delgadas con corrugación. Explican que en la intersección de dos curvas de dispersión existe un acoplamiento de modos, y los cálculos de primer orden de perturbación muestran que el comportamiento está determinado por los signos de dos parámetros, B y G , dando lugar a cuatro casos. B es una constante de acoplamiento, proporcional a h^2 , y G es positiva (negativa) si las pendientes de las curvas de los modos no perturbados en la intersección tienen signos opuestos (iguales).

Para $B > 0$ y $G > 0$, ocurre una brecha de energía; en general la minibrecha es "indirecta", i.e. el mínimo de la rama superior y el máximo de la rama inferior no están localizados en el mismo valor del momento K .

La Figura 26 es un ejemplo de una minibrecha en energía en las curvas de dispersión, tomada del trabajo de Koteles y colaboradores [Koteles, et al, 1984]. Su rejilla tenía una periodicidad de $1.1\mu\text{m}$ y una profundidad del surco de $500\text{\AA}$. El estudio se hizo con una película de plata de $5000\text{\AA}$ de espesor.

Para el caso donde $B > 0$ y $G < 0$, ocurre una repulsión de modos y no hay minibrecha. Este caso se aplicaría al trabajo de Pockrand y al que presentamos en esta Tesis.

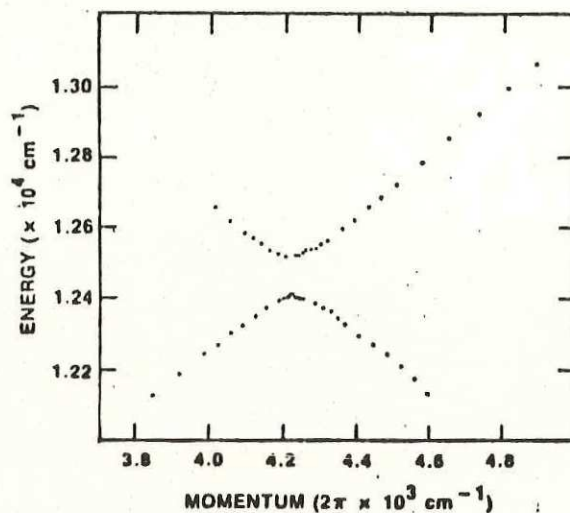


FIGURA 26. Minibrecha en energía en las curvas de dispersión para una rejilla de Ag. $d=5000\text{\AA}$, $h=500\text{\AA}$, $a=1.1\mu\text{m}$. (Tomada de Koteles, et al, 1984).

La Figura 27 muestra los resultados de Pockrand, cuyas características de la película usada se mencionaron anteriormente.

En las Figuras 22 y 24 de nuestro experimento no se observa una evidencia clara de la existencia de una repulsión de modos, al menos con las profundidades de surco estudiadas.

Si $B < 0$ y $G > 0$, obtenemos una brecha en el momento, que también es indirecta. Dentro de esta brecha existen

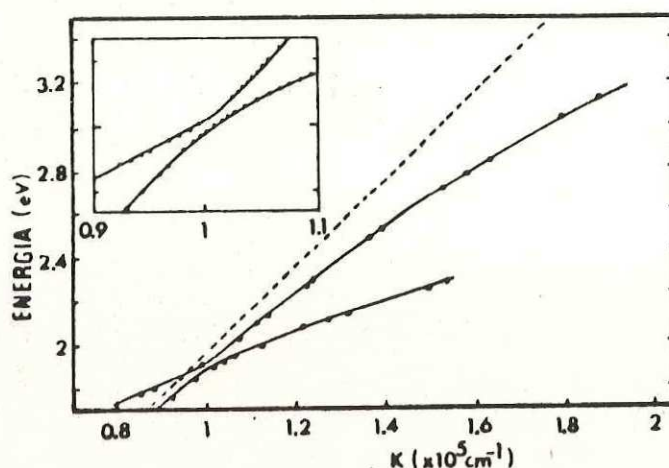


FIGURA 27. Curvas de dispersión para una película delgada de Ag, con corrugación $a=8620\text{\AA}$, espesor $d=600\text{\AA}$ y profundidad de surco de $490\text{\AA}$. [Tomada de Pockrand, 1974].

soluciones donde el valor de la frecuencia es complejo. La Figura 28 muestra este caso, con un trabajo experimental de Kroó, et al [Kroó, et al, 1981].

En el último caso $B < 0$ y $G < 0$, se obtiene una brecha en energía y en momento simultáneamente. Este artículo de Halevi y Mata-Méndez presenta por primera vez una distinción entre lo que es una minibrecha (ya sea en energía o momento) y una repulsión de modos en las curvas de dispersión.

Se mencionó anteriormente el corrimiento de las curvas de dispersión experimentales. Para apreciar mejor este

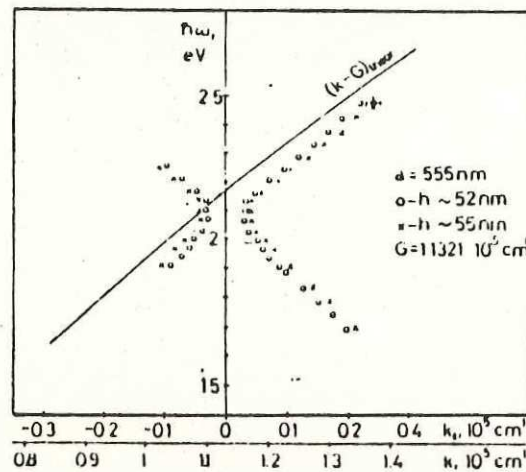


FIGURA 28. Minibrecha en el momento en curvas de dispersión para la interfaz Ag-vacío, medido para rejillas profundas. [Tomado de Kroó, et al, 1981].

fenómeno se presentan en una misma gráfica las curvas de dispersión de las tres muestras estudiadas (Figura 29).

Puede apreciarse claramente que para la muestra C, con $h=12 \text{ nm}$, la curva de dispersión se trasladó hacia la derecha un valor Δk promedio de $.04 \times 10^5 / \text{cm}$ con respecto a la curva correspondiente de la muestra B ($h=6 \text{ nm}$). En lo que resta de esta sección se tratará de dar una explicación a este corrimiento.

La Figura 30 muestra resultados experimentales y teóricos de la dependencia de $\theta_{\min}$ con la profundidad del surco h para rejillas de plata con tres diferentes

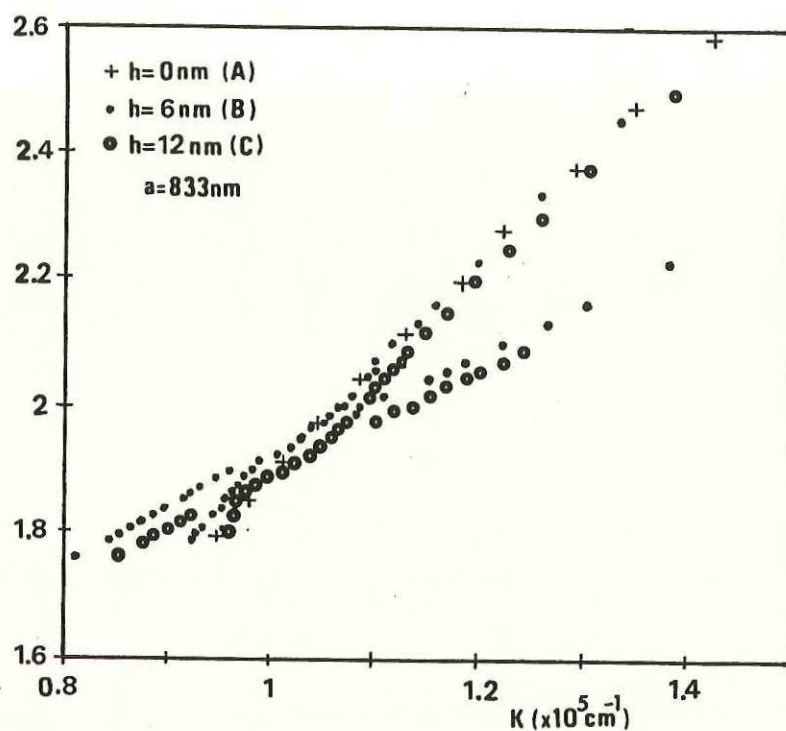


FIGURA 29. Curvas de dispersión experimentales de las muestras A, B y C.

periodicidades y a diferentes energías de iluminación. Las curvas teóricas fueron calculadas usando la teoría propuesta por E. Kretschmann y E. Kröger [Kröger, 1976]. Puede notarse que para valores de $h < 200\text{ Å}$ el efecto de la corrugación en $\theta_{\min}$ es del orden de décimas de grado.

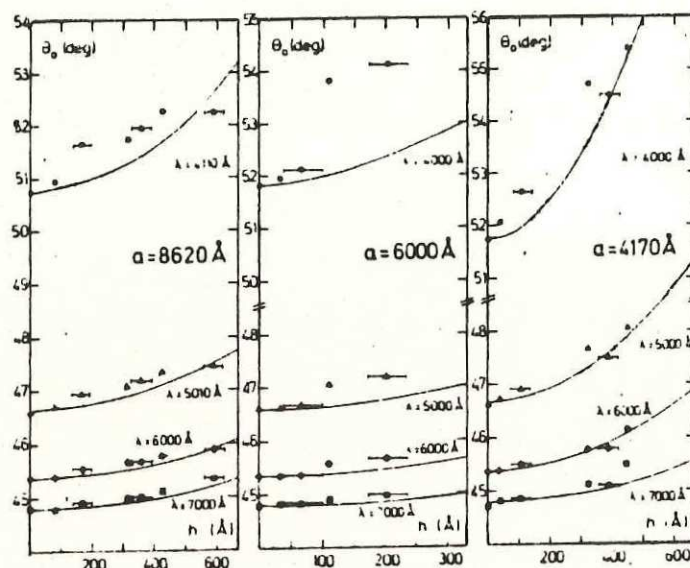


FIGURA 30. Ángulo de resonancia contra profundidad de modulación h de una superficie de plata. Los símbolos representan resultados experimentales, las curvas fueron calculadas usando la teoría de Kretschmann y Kröger. (Tomada de Pockrand et al, 1976).

Tomando en cuenta lo anterior, no podemos atribuir totalmente el corrimiento de las curvas de dispersión B y C de la Figura 29 a sus diferentes valores de h , por ser tan pequeño el cambio en $\theta_{\min}$.

Un cálculo directo nos muestra que para producir un valor de ΔK como el observado, el ángulo de resonancia

tendría que trasladarse aproximadamente un grado.

La Figura 31 muestra la relación de dispersión de los PS para la muestra A (lisa) y C ($h=12\text{nm}$). En lugar de graficar $\omega(\lambda)$ se presenta la dependencia $\lambda(\theta_{\text{mín}})$, que es más favorable para demostrar los efectos de la rugosidad. Podemos reconocer un corrimiento aproximado de casi un grado en $\theta_{\text{mín}}$.

Si comparamos estos resultados con los de la Figura 32, referentes a una rejilla de Ag con diferentes valores de rugosidad senoidal h [Pockrand, 1974], notamos que nuestra curva de la Figura 31 tiene un corrimiento adicional no atribuible a la rugosidad misma.

La explicación del corrimiento de la curva de dispersión de la muestra C tiene, por lo tanto, que atribuírsele a otro fenómeno.

El envejecimiento de la película de Ag puede ser una explicación. Los experimentos reportados muestran que al depositar algún dieléctrico sobre la plata, su ángulo de resonancia es afectado. El proceso de envejecimiento de una película de Ag consiste principalmente en la sulfuración de su superficie. Las muestras reportadas fueron medidas en intervalos de dos semanas entre ellas.

Para cuantificar el efecto que tiene el envejecimiento de una película delgada de Ag en la posición del ángulo de resonancia del plasmón, se obtuvieron espectros de RTA de una

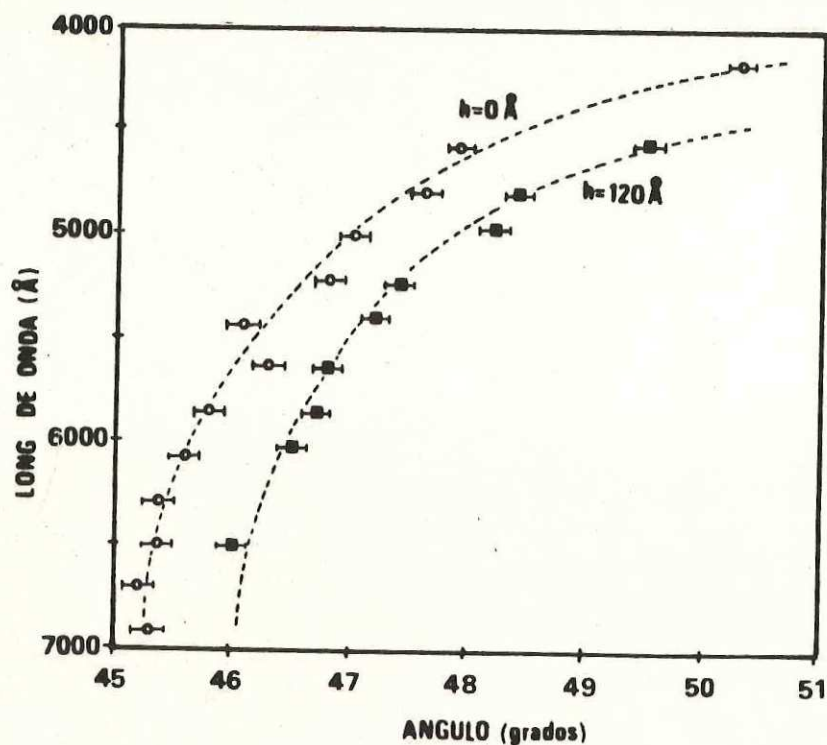


FIGURA 31. Relaciones de dispersión de los PS en la interfaz Ag-aire para las muestras A ($h=0\text{nm}$) y C ($h=12\text{nm}$).

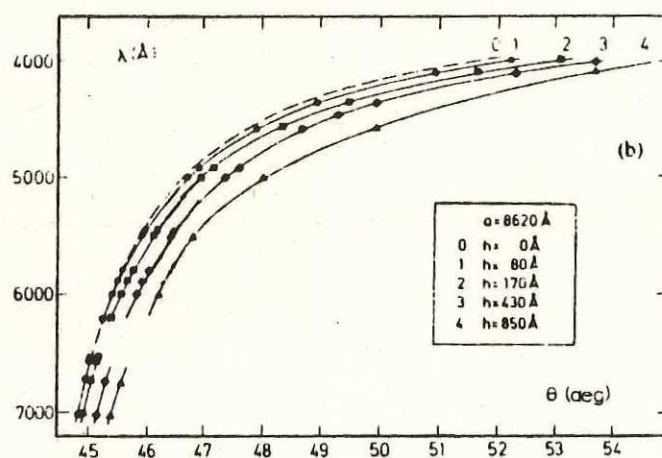


FIGURA 32. Relaciones de dispersión de PS en una rejilla de Ag con h como parámetro. $a=8620\text{Å}$. [Tomada de Pockrand, 1974].

película lisa de Ag durante un período de 45 días a partir del día de su evaporación. La película se mantuvo a temperatura ambiente durante el experimento. La Figura 33 muestra la dependencia de la posición angular del mínimo de las curvas de reflectancia con el tiempo de envejecimiento.

Se puede apreciar un corrimiento total de aproximadamente 0.9° en un mes.

Aunque el efecto es notable, no puede ser totalmente la causa del corrimiento de las curvas de dispersión, puesto que las rejillas B y C sólo estuvieron expuestas 2 y 15 días al ambiente, respectivamente, antes de su medición por RTA. La rugosidad debida a la porosidad del dieléctrico tiene un efecto importante en las curvas de RTA. Kovacs [Kovacs, et al, 1977] demostró el efecto cuando evaporó Ag sobre un dieléctrico poroso, como MgF_2 .

La Figura 34 muestra una curva experimental y una teórica calculada a partir de las ecuaciones de Fresnel de RTA para una película de Ag depositada sobre el dieléctrico MgF_2 .

El primer mínimo, localizado cerca de 31° se debe a la excitación del PS en la interfaz metal-aire, y el segundo a la interfaz metal-dieléctrico. Los dos mínimos observados experimentalmente se han movido hacia ángulos mayores comparando con los calculados teóricamente.

La Figura 35 muestra la misma curva experimental con una curva teórica, en la cual se considera que se ha formado una

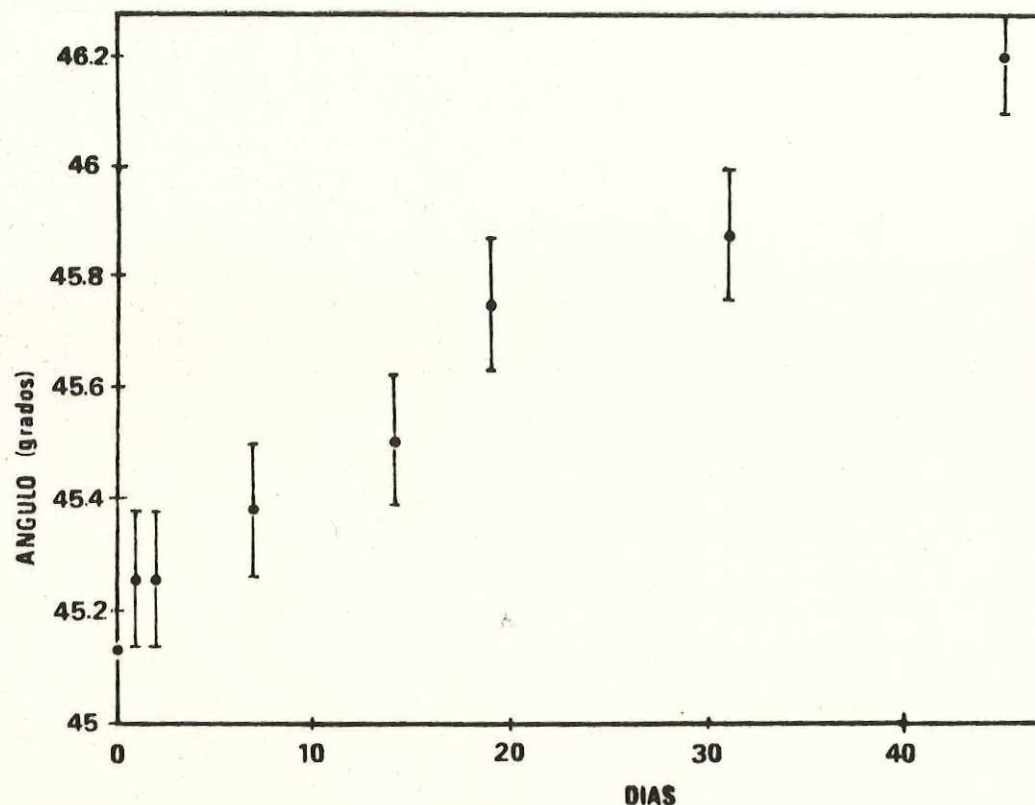


FIGURA 33. Dependencia de la posición angular del mínimo de resonancia con el envejecimiento de una película de Ag.

capa delgada de "cermet" entre el dieléctrico y el metal debida a la porosidad misma del dieléctrico, y se aplica la teoría de Maxwell Garnett [Maxwell Garnett, 1904,1906] aplicable a pequeñas partículas metálicas embebidas en un dieléctrico.

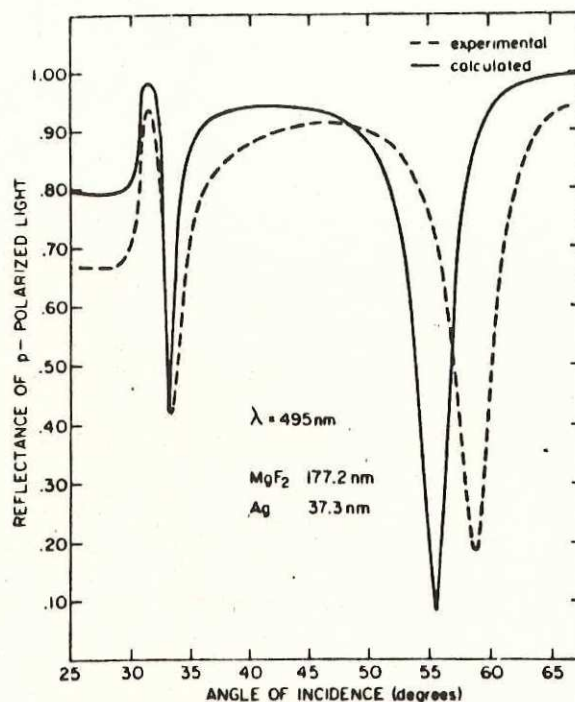


FIGURA 94. Reflectancias experimentales y calculadas en función del ángulo, para un sistema de Ag-dieléctrico. [Tomada de Kovacs, et al, 1977].

En el caso de nuestras muestras es posible que la película de Ag se haya difundido hacia el dieléctrico y provocado el efecto descrito anteriormente. Aunque no se hizo ninguna medición para corroborar tal afirmación, no podemos descartar esta posibilidad.

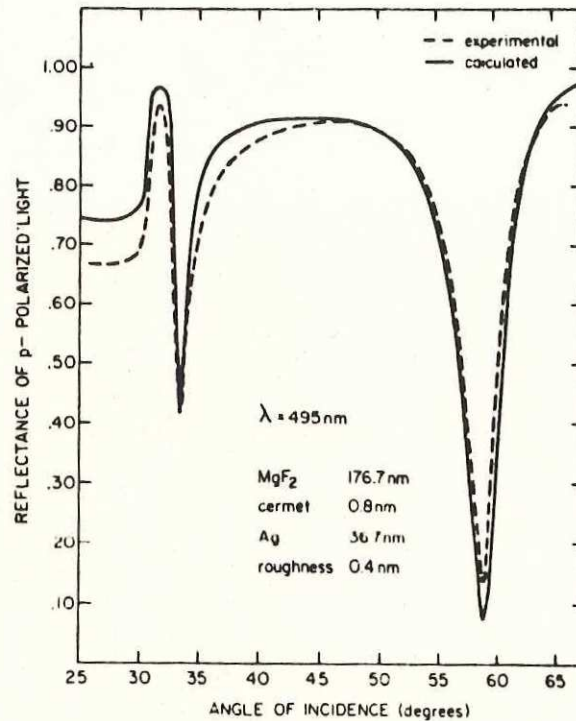


FIGURA 35. Reflectancia experimental de la Figura 34 y reflectancia calculada introduciendo capas de rugosidad y cermet [Tomada de Kovacs, et al, 1977].

Resumiendo, la rugosidad, el envejecimiento y la difusión de la plata, como ya se explicó, contribuyen a desplazar el mínimo en las curvas de reflectancia, aunque en proporciones diferentes.

Durante el estudio de envejecimiento de la película de plata se notó un efecto peculiar en las curvas de

RTA que se obtuvieron barriendo el ángulo de incidencia a energía de iluminación constante ($\lambda=6328\text{\AA}$). La Figura 36 muestra tres de estas curvas. Puede notarse el corrimiento de $\theta_{\min}$ que ya se mencionó, pero además, el mínimo se hace más pronunciado.

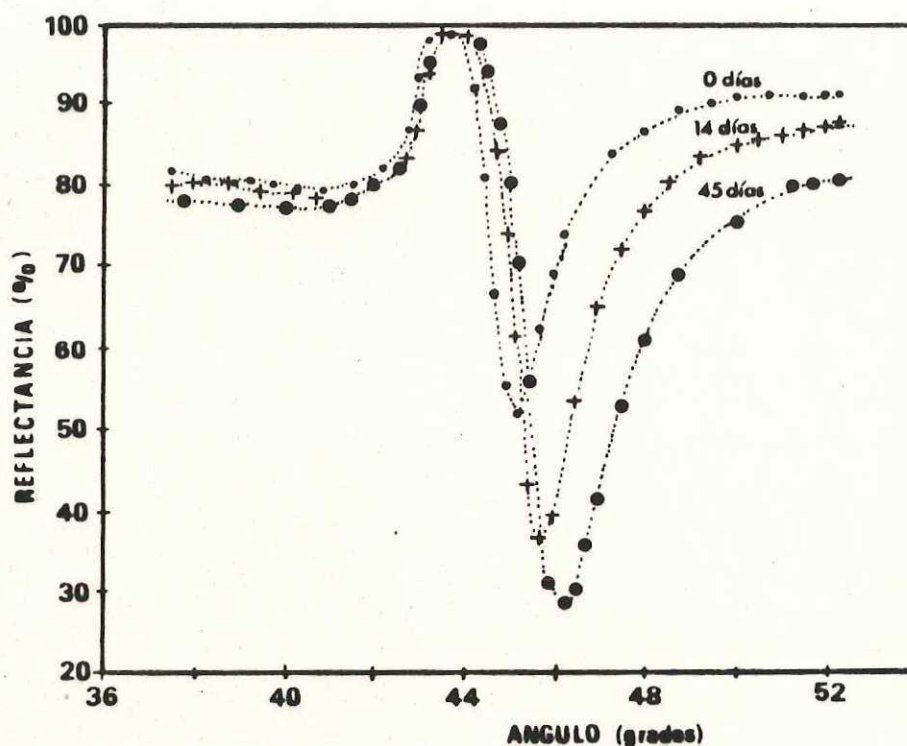


FIGURA 36. Curvas de RTA de una película de Ag para diferentes tiempos de envejecimiento al estar expuesta al medio ambiente.

Debido a la naturaleza de la excitación superficial de los plasmones y su sensibilidad a cualquier modificación de

la superficie por donde se propaga, nos es posible obtener información sobre las características del dieléctrico (probablemente Ag_2S) que se formó durante el envejecimiento de la película de plata partir de las curvas de RTA. Cantidades como los índices n y k y espesores d pueden estimarse ajustando una curva teórica (dando como parámetros los índices n y k , y los espesores d , para la Ag y para Ag_2S) sobre una experimental.

La Figura 37 muestra una serie de curvas teóricas generadas por computadora y utilizando el método de recurrencia, donde se simula el proceso de RTA en un arreglo geométrico: prisma- Ag - Ag_2S . Puede notarse que efectivamente existe un corrimiento de $\theta_{\min}$ y una disminución de la reflectancia conforme aumenta el espesor del dieléctrico. En el cálculo se mantuvo constante el espesor de la plata. En realidad parte del metal se convierte en sulfuro de plata, por lo tanto el espesor del metal puro debe disminuirse proporcionalmente al crecimiento del dieléctrico.

Tomando como base las curvas de la Figura 37 podemos asegurar que nuestra muestra de 45 días de envejecimiento puede tener una capa de sulfuro de plata de varias decenas de angstroms de espesor (los valores n y k para Ag_2S fueron tomados de J.M.Bennett, et al, 1969).

Se mencionó en el capítulo anterior que las curvas de reflectancia obtenidas para las muestras A, B y C presentan, además del mínimo correspondiente a la excitación de un

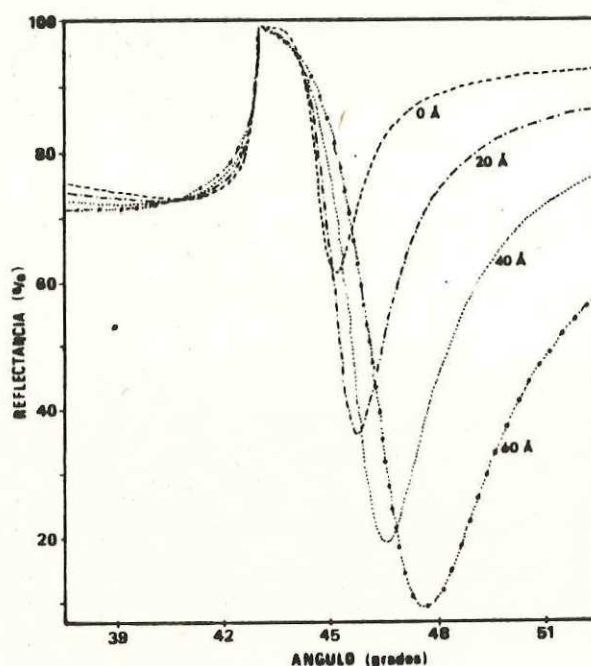


FIGURA 97. Curvas de RTA simuladas por computadora para un sistema prisma-Ag-Ag₂S, para diferentes espesores del dieléctrico. Índice del prisma: 1.467; $(n, k)_{Ag} = (0.06, 4.15)$; $(n, k)_{Ag_2S} = (9.5, 0.4)$. $\lambda = 699 \text{ nm}$.

plasmón superficial, otros mínimos relativos con cierta periodicidad angular (ver Figura 19).

Atribuyendo el origen de estos mínimos al fenómeno de interferencia que se produce en la película del dieléctrico fotosensible, podemos estimar el espesor de ésta midiendo simplemente la separación angular de los valles a una energía dada. Para producir un mínimo en la intensidad de

la luz reflejada por interferencia debe satisfacerse la condición siguiente:

$$n_f d \cos(\theta) = m \lambda / 2, \quad m=1,2,3... \quad (91)$$

donde n_f es el índice de refracción de la película donde se producen las múltiples reflexiones, d su espesor, λ la longitud de onda de iluminación y θ su ángulo de incidencia. Para un espesor d constante y λ fija, podemos satisfacer la ecuación (91) variando θ . Los mínimos de reflectancia detectados corresponderán a valores de m consecutivos. Llamando θ_1 y θ_2 a la posición angular de dos mínimos consecutivos, y usando la ecuación (91) llegamos a una expresión para calcular el espesor de la película:

$$d = \frac{\lambda}{2n_f |\cos\theta_1 - \cos\theta_2|} \quad (92)$$

Tomando los valores de θ_1 y θ_2 de las gráficas experimentales de la Figura 19 que corresponden a energías de 2.58 y 2.7 eV, se calculó un espesor de 2250 ± 50 nm. La incertidumbre se estimó principalmente a partir de la resolución de nuestro movimiento angular.

El espesor obtenido es parecido al reportado en la Tabla I, calculado por el método de Goodman [Goodman, 1978] a partir de un espectro de transmitancia de la película y aprovechando el fenómeno de interferencia.

VI CONCLUSIONES.

A continuación se enumerarán las diferentes etapas del trabajo presentado con los avances y objetivos logrados.

i) Proceso de Elaboración de Muestras.

Se fabricaron rejillas por métodos holográficos, usando la técnica de inmersión para el depósito de la película fotosensible. Se vió que presentan una superficie más suave comparada con el método de depósito por centrifugación, aunque más gruesa. Esto trae como desventaja el producir interferencia que se detectará en las curvas de RTA.

ii) Experimento.

Se construyó una montura especial para efectuar el barrido angular, así como la electrónica asociada para moverla. Se acoplaron las etapas de detección (amplificador de amarre de fase) y adquisición (computadora).

iii) Resultados.

A partir de las curvas de reflectancia se calcularon las curvas de dispersión para las diferentes muestras. Se observó el cruce de las diferentes ramas de dispersión de plasmones y su dependencia con la constante de periodicidad de la rejilla, expresado en la ecuación (85), pero no una repulsión de modos.

Se explicó el efecto que tiene el envejecimiento y la rugosidad de una película sobre la posición del mínimo en las curvas de reflectancia, i.e. sobre la velocidad de fase de

los plasmones. No se estudió el efecto que tienen sobre el amortiguamiento de los plasmones porque las medidas no fueron normalizadas.

Por último, se presentó la capacidad de la técnica de RTA para estudiar las propiedades de una película dieléctrica depositada o crecida sobre Ag.

LITERATURA CITADA

- Arakawa, E.T., J.P. Goudonnet, T. Inagaki, M. Motosuga. 1985. Coupled surface plasmons in periodically corrugated thin silver films. *Phys. Rev.B.* 32(10):6238-6245.
- Barnes, R.M., R.F. Jarrell. 1968. *Analytical Emission Spectroscopy*. Ed. E. Grove. Dekker, New York. 565 pp.
- Bennet, J.M., J.L. Stanford, E.J. Ashley. 1970. Optical constants of silver sulfide tarnish films. *J. Opt. Soc. Am.* 60(2):224-232.
- Goodman, A.M. 1978. Optical interference method for approximate determination of refractive index and thickness of a transparent layer. *App. Opt.* 17(17).
- Halevi, P., O. Mata-Méndez. 1989. Electromagnetic modes of corrugated thin films and surfaces with a transition layer II. Minigaps. (por publicarse).
- Harrick, N.J. 1967. *Internal Reflection Spectroscopy*. Wiley and Sons. New York. 350 pp.
- Harrison, G.R., R.C. Lord, J.R. Loofbourow. 1948. *Practical Spectroscopy*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
- Johnson, P.B., R.W. Christy. 1972. Optical constants of noble metals. *Phys. Rev B.* 6(12):4370-4379.
- Koteles, E.S., Y.J. Chen, G.J. Sonek, J.M. Ballantyne. 1984. Influence of surface corrugations on surface electromagnetic waves. *Journ. Phys.* C5(4):213-218.
- Kovács, G.J., G.D. Scott. 1977. Optical excitation of surface plasma waves in layered media. *Phys. Rev.B.* 16(4):1297-1311.
- Kretschmann, E. 1971. The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons. *Z. Physik.* 241:313-324.
- Kröger, E., E. Kretschmann. 1970. Scattering of light by slightly rough surfaces or thin films including plasma resonance emission. *Z. Physik.* 237:1-15.
- Kroó, N., Zs. Szentirmay, J. Féltszerfalvi. 1981. Dispersion anomalies of surface plasma oscillations in MOM tunnel structures. *Phys. Lett.* 86(8):445-448.

- Maxwell Garnett, J.C. 1904. 1906. Philos. Trans. Roy. Soc. Lond. A203:385 (1904). 205:237 (1906).
- Otto, A. 1976. Spectroscopy of surface polaritons by attenuated total reflection; Optical properties of solids new developments. ed. B.O. Seraphin. North-Holland, Ams. 740 pp.
- Pockrand, I. 1975. Coupling of surface plasma oscillations in thin periodically corrugated silver films. Opt. Comm. 13(3):311-313.
- Pockrand, I., H. Raether. 1976. Surface plasma oscillations in silver films with wavy surface profiles: a quantitative experimental study. Opt. Comm. 18(3):395-399.
- Raether, H., G. Díaz, N. García. 1984. Scattering of p -polarized light from Au and Ag gratings and the effect of surface polaritons. Surf. Sc. 146:1-9.
- Zajac, A., E. Hecht. 1977. Optica. Fondo Educativo Interamericano, S.A. México. 586 pp.