

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA  
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“INTERACCIÓN ENTRE PLASMONES SUPERFICIALES Y  
GUÍAS DE ONDA PLANAS EN ESTRUCTURAS  $\text{TiN/SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$   
ELABORADAS POR MAGNETRON SPUTTERING”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADO POR:

**JUNIOR DAVID ASENCIOS ROJAS**

ASESOR:

Dr. ARTURO FERNANDO TALLEDO CORONADO

LIMA – PERÚ

**2021**

A Dios a y mi padre Eleuterio Asencios Via

## **Agradecimientos**

El presente trabajo experimental se ha realizado enteramente en el Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, bajo la asesoría del profesor Dr. Arturo Fernando Talledo Coronado, a quien debo expresar mi más sincero agradecimiento por haberme permitido participar en su grupo de trabajo, orientándome en cada momento. Mis reconocimientos también a Dr. Ramiro Moro por su participación en la discusión de algunos temas de esta tesis, así como a Lic. Henry Huanca y Clemente Luyo por su colaboración en Difractometría de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.

Programa de Doctorado en Física convenio Nro 168-FONDECYT-UNI

# Índice General

Dedicatoria.....	i
Agradecimientos.....	ii
Índice General.....	1
Índice de Figuras .....	4
Índice de Tablas.....	9
Resumen .....	10
Abstract.....	12
Introducción.....	14
Capítulo I: FUNDAMENTOS.....	18
1.1 Propagación de las ondas electromagnética en los medios materiales .....	18
1.1.1 Coeficientes de Fresnel.....	19
1.2 Permitividad eléctrica del plasma de electrones libres .....	22
1.3 Polaritón de plasmón superficial (SPP) .....	24
1.4 Análisis de guías de onda planas .....	36
1.5 Reflectancia Inducida por Plasmones y Resonancia Fano.....	40
1.6 Método de matriz de transferencia para cálculo de Reflectancia en múltiples películas delgadas .....	41
1.6 Caracterización de Sensores SPR .....	43
Capítulo II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL .....	45
2.1 Equipo DC Magnetron Sputtering .....	45

2.2	Condiciones de producción de recubrimientos .....	46
2.3	Técnicas de Caracterización .....	47
2.3.1	Espectroscopia electrónica Auger (AES) .....	47
2.3.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	48
2.3.3	Difracción de Rayos X (XRD) .....	49
2.3.4	Espectrofotometría UV Visible .....	50
2.4	La configuración de Kretschmann .....	50
Capítulo III: RESULTADOS Y ANÁLISIS .....		57
3.1	Análisis químico .....	57
3.1.1	Espectroscopia electrónica Auger (AES) .....	57
3.2	Análisis Estructural y Morfológico.....	58
3.2.1	Difracción de Rayos X (XRD) .....	58
3.2.2	Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	60
3.3	Polaritón de Plasmón de Superficie en Interfaz TiN/Aire .....	63
3.4	Reflectancia Inducida por Plasmón y Resonancia Fano en dispositivos PD/TiN/SiO <sub>2</sub> /Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /S.....	68
3.5	Reflectancias múltiples inducidas por plasmón en dispositivos PD/TiN/SiO <sub>2</sub> /aire .....	75
3.6	Biosensores de alta sensibilidad basados en el acoplamiento entre polaritones de plasmón superficial en nitruro de titanio y un modo de guía de onda plana.....	80
3.7	Respuesta espectral de sensores de alta sensibilidad basados en nitruro de titanio	87

3.8 Simulación de aplicaciones prácticas.....	88
Capítulo IV: CONCLUSIONES.....	90
APENDICE 1 .....	92
Reflectancia en múltiples películas delgadas.....	92
REFERENCIAS .....	96

## Índice de Figuras

<i>Figura 1.1 Polarización de la onda incidente, reflejada y transmitida para (a) polarización TM y (b) polarización TE [43].</i>	20
<i>Figura 1.2 Propagación de la onda EM oscilante transversal [42].</i>	22
<i>Figura 1.3 El diagrama muestra la distribución del campo eléctrico del polaritón de plasmón superficial en un interfaz conductor/dieléctrico. La curva roja muestra el decaimiento exponencial del campo eléctrico del plasmón en el conductor y dieléctricos y la profundidad de la penetración en el medio. La curva negra muestran las líneas de campo eléctrico [2,42,43].</i>	25
<i>Figura 1.4 Gráficas de las diferentes soluciones para la ecuación de dispersión (ec. 1.37) según los valores de <math>k_1^2</math> y <math>k_2^2</math>. En la región I todas las ondas se propagan. En la región II, las ondas podrían propagarse en medio dieléctrico, pero tenemos un comportamiento exponencial dentro del conductor. En región III todos los campos, en dieléctrico y en metal, se comportan de manera exponencial [53].</i>	30
<i>Figura 1.5 La ley de dispersión de las oscilaciones de plasmones en un sistema metal-dieléctrico, ecuación (1.37), en el caso de la dispersión de Drude, la ecuación (1.18). La línea roja inferior compete a los plasmones de superficie, mientras que la línea roja superior pertenece a los plasmones de Volumen. La línea de luz continua atañe a la dispersión de fotones en el espacio libre [43].</i>	32
<i>Figura 1.6 La longitud de onda <math>\lambda_{\text{plasmón}}</math> y longitud de propagación <math>L_{\text{plasmón}}</math>. El plasmón oscila con la longitud de onda <math>k_{sp}</math> [2,42].</i>	34
<i>Figura 1.7 Diagrama de la configuración híbrida basada en la resonancia Fano en un esquema SPP acoplada a PWG bajo luz polarizada TM [15].</i>	41
<i>Figura 2.1 Esquema experimental de sputtering en Laboratorio.</i>	46

<i>Figura 2.2 Diagrama del espectrofotómetro.....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 2.3 Esquema del montaje experimental en la configuración de Kretschmann para observar ATR en un sistema Prisma/TiN/aire .....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 2.4 Esquema de la configuración experimental para las mediciones de reflectancia vs ángulo de incidencia: el medio 1 es un prisma en forma de D, el medio 2 es una película delgada de nitruro de titanio, el medio 3 es una capa de dióxido de silicio y un fotorresistor (PR).....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 3.1 Espectro de AES de para la monocapa TiN. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 3.2 Difractograma de rayos X: (a) Vidrio/TiN, (b) Vidrio/TiN/SiO<sub>2</sub>. ....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 3.3 Difractograma de rayos X de un sistema Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiN depositado sobre un sustrato de Zafiro.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 3.4 Micrografía SEM que muestra la sección transversal de la bicapa TiN/SiO<sub>2</sub> depositada sobre un sustrato de vidrio; el espesor de la película de TiN fue de 45 nm y el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> fue de 490 nm.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 3.5 Micrografía SEM que muestra la sección transversal de una estructura Sustrato/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiN; los espesores fueron de 35 nm para la película de TiN, 380 nm para la capa de SiO<sub>2</sub> y 100 nm para la capa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 3.6 Espectros experimentales y ajustados para polaritones de plasmón de superficie (SPP) en una interfaz TiN/aire, utilizando un prisma de zafiro en forma de D como sustrato.....</i>	<i>64</i>
<i>Figura 3.7 Datos experimentales y curvas de ajuste de Reflectancia vs ángulo de incidencia para el sistema vidrio/TiN/aire. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 3.8 Datos experimentales de Reflectancia vs ángulo de incidencia para el sistema Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /silicona líquida solidificada. El espesor de la película de TiN fue de 35 nm, la capa de dióxido de silicio fue de 380 nm de espesor y los espesores de las</i>	

<i>capas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fueron a) 102, b) 127 y c) 139 nm. La silicona fue considerada como un medio semi infinito.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.9 (a) Solución gráfica de la ecuación (3.4) para encontrar ángulos de resonancia modal en la capa de pentóxido de niobio. (b) Simulación del espectro (curva roja) con los parámetros de ajuste de la figura 3.8(c) y cálculos de E<sup>2</sup> en los tres medios involucrados: película de nitruro de titanio (azul), capas de SiO<sub>2</sub> (cianuro) y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (verde). Todos los valores de E<sup>2</sup> son positivos, desplazamos verticalmente algunas curvas para una mejor vista.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 3.10 Espectros ATR experimentales y ajustados del dispositivo Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rodeado por a) aire (n<sub>s</sub> = 1) y b) silicona líquida solidificada (n<sub>s</sub> = 1,48). .....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 3.11 Gráfico que muestra los resultados de la simulación de la relación del ángulo de incidencia en el que se observan los picos de reflectancia agudos y el índice de refracción del medio circundante. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura 3.12 Datos experimentales de Reflectancia vs ángulo de incidencia para el sistema Vidrio/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire. Los espesores de las capas de dióxido de silicio fueron a) 490 nm b) 900 nm c) 1719 nm. Los espesores de las películas de nitruro de titanio fueron de 40, 45 y 45 nm, respectivamente; d) ayuda esquemática para explicar el fenómeno de la transparencia inducida por plasmones múltiples, el dibujo no está hecho a escala. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura 3.13 (a) Comparación de los espectros de reflectancia en la figura 3.12(c) (curva roja) con la variación de E<sup>2</sup> en ambos medios de la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>. (b) Gráficos de ambos términos de la ecuación (3.6) que nos llevan a la determinación de las condiciones para la interferencia constructiva. ....</i>	<i>79</i>
<i>Figura 3.14 Espectros ATR de tres sensores multicapa para tres medios de detección: aire, agua y clara de huevo seca. Los sensores se identifican por el espesor de la capa</i>	

<i>H: (a) 102 nm, (b) 127 nm y (c) 139 nm. Las curvas rojas representan datos experimentales y las azules son los respectivos ajustes. ....</i>	<i>81</i>
<i>Figura 3.15 Secciones parciales de espectros ATR experimentales y ajustados que se muestran en la Figura 3.14c para agua (a) y clara de huevo seca (b). Los datos de estas figuras son los mismos que los de la Figura 3.14c, excepto que los datos experimentales se multiplicaron por un factor constante. El propósito es la comparación de la posición angular de los picos de reflectancia teóricos y experimentales. ....</i>	<i>84</i>
<i>Figura 3.16 Espectro ATR ajustado 3.14c (<math>t_H = 139</math> nm) cerca de resonancias Fano para muestras con índice de refracción (a) cerca del agua y (b) cerca de la clara de huevo, lo que permite estimar la sensibilidad angular y la figura de mérito de este sensor. Para agua: <math>S_\theta = 30</math> grados <math>RIU^{-1}</math>, <math>FWHM = 0.2</math> y <math>FOM = 150</math> <math>RIU^{-1}</math>. Para clara de huevo seca: <math>S_\theta = 100</math> grados <math>RIU^{-1}</math>, <math>FWHM = 0.1</math> y <math>FOM = 1000</math> <math>RIU^{-1}</math>. ....</i>	<i>85</i>
<i>Figura 3.17 Espectro ATR teórico (<math>t_H = 139</math> nm) cerca de resonancias de Fano para muestras con índice de refracción cerca del agua, que muestra la posibilidad de mejorar los parámetros de sensibilidad cambiando el índice de refracción de la capa L. Usando <math>n_L = 1.35</math> y los otros parámetros iguales a los de los espectros en la Figura 3.14c, es posible obtener medios de detección con un índice de refracción cerca del agua: <math>S_\theta = 30</math> grados <math>RIU^{-1}</math>, <math>FWHM = 0.05</math> <math>FOM = 600</math> <math>RIU^{-1}</math>. ....</i>	<i>86</i>
<i>Figura 3.18 Respuesta espectral experimental (curvas rojas) y simulación (curvas azules) de un sensor de alto índice de refracción con espesor del pentóxido de niobio <math>t = 109</math> nm para los ángulos de incidencia mostrados en los recuadros. ....</i>	<i>87</i>
<i>Figura 3.19 Respuesta espectral experimental (curvas rojas) y simulación (curvas azules) de un sensor de alto índice de refracción con espesor del pentóxido de niobio <math>t = 139</math> nm para los ángulos de incidencia mostrados en los recuadros. ....</i>	<i>88</i>
<i>Figura 3.20 Simulación de a) respuesta angular y b) respuesta espectral de HSRIS para</i>	

*detectar muestras hipotéticas con  $n = 1,33$  (curvas azules) y  $n = 1,34$  (curvas verdes).*  
..... 89

*Figura 1.1 Polarización de la onda incidente, reflejada y transmitida para polarización  
TM [42,88,89].*..... 93

## Índice de Tablas

<i>Tabla 3.1 Intensidades pico a pico del Ti y Ti<sub>2</sub> .....</i>	<i>58</i>
<i>Tabla 3.2 Parámetros ópticos y de espesor de la película delgada de TiN, que se ajustan mejor al espectro de reflectancia total atenuada (ATR) de la Figura 3.6. ....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 3.3 Datos ópticos y dieléctricos de películas de TiN preparadas a 400<sup>0</sup>C sobre prisma de vidrio.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 3.4 Datos ópticos y dieléctricos de películas de TiN en el dispositivo Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenidos del ajuste de espectros ATR para diferentes espesores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> .....</i>	<i>69</i>
<i>Tabla 3.5: Datos ópticos y dieléctricos de películas de TiN obtenidos de experimentos ATR en el sistema Vidrio/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire .....</i>	<i>77</i>
<i>Tabla 3.6: Parámetros ópticos, que fijan mejor los espectros ATR de la Figura 3.14. .</i>	<i>82</i>

## Resumen

La producción de películas delgadas de nitruro de titanio (TiN) y de algunos óxidos, por la técnica de magnetrón sputtering, fue usada en el desarrollo de esta tesis. Se produjeron estructuras de multicapas PD/TiN, PD/TiN/SiO<sub>2</sub> y PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, donde PD significa prisma en forma de D. Se realizaron experimentos de reflexión total atenuada (ATR) en la configuración de Kretschmann para tres tipos de estructuras PD/TiN/aire, PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire y PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S, siendo S un medio con índice de refracción menor que el de pentóxido de niobio ( $n = 2.2$ ), obteniéndose así espectros angulares (reflectancia vs ángulo de incidencia). Para las estructuras PD/TiN/aire con prismas hechos de zafiro o de vidrio se observó una banda de absorción ancha en los espectros angulares, para ángulos de incidencia entre 36° y 85°, con un ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) de aproximadamente 40°, típica de la resonancia plasmónica en interfaz TiN/aire. Para las estructuras PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire se obtuvieron varios máximos y mínimos de reflectancia intercalados dentro del amplio intervalo de absorción plasmónica en la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>. A este fenómeno lo denominamos: múltiples reflectancias inducidas por plasmones (MRIP). Para las estructuras PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S, los espectros angulares mostraron un pico de reflectancia agudo, dentro de la ancha banda de absorción plasmónica, que se asoció con los fenómenos: resonancias Fano, reflectancia inducida por Plasmones (RIP) o tunelaje de fotones. También, en el rango de valores de ángulos de incidencia donde se observó resonancia Fano, se estudió la respuesta espectral en el rango de longitud de onda entre 400 y 800 nm. Estructuras similares a las tres descritas aquí, pero con películas delgadas de oro en vez de TiN, han sido propuestas por otros autores como sensores de gases, sensores de índice de refracción y biosensores. En esta tesis, las estructuras PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S han sido propuestas como biosensores de

alta sensibilidad basados en el acoplamiento de polaritones de plasmón de superficie sobre nitruro de titanio (TiN) y un modo de guía de ondas planar; estos sensores se probaron detectando cuatro medios diferentes: aire, agua, silicona líquida y clara de huevo seca; los sensores descritos aquí podrían ser útiles para detectar materiales con un índice de refracción entre 1.0 y 1.6; en particular, materiales de interés biológico con un índice de refracción en el rango de 1,3 a 1,6, como los que contienen biotina y/o estreptavidina. Nuestros resultados muestran que las estructuras PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> también tendrían otra aplicación, pueden usarse como filtros ópticos ajustables por ángulo de incidencia. Todos los espectros, reflectancia vs ángulo de incidencia y reflectancia vs longitud de onda, se ajustaron utilizando un programa de cálculo basado en las soluciones de las ecuaciones de Maxwell y las condiciones de contorno.

**Palabras claves:** Polaritón de plasmón superficial, guía de onda plana, resonancia Fano.

## Abstract

The production of thin films of titanium nitride (TiN) and some oxides, by the magnetron sputtering technique, was used in the development of this thesis. PD/TiN, PD/TiN/SiO<sub>2</sub> and PD/TiN /SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> multilayer structures were produced, where PD means D-shaped prism. Attenuated total reflection (ATR) experiments were performed in the Kretschmann configuration for three types of structures PD/TiN/air, PD/TiN/ SiO<sub>2</sub>/air and PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S, with S being a medium with a refractive index lower than that of niobium pentoxide ( $n = 2.2$ ), thus obtaining spectra angular (reflectance vs angle of incidence). For PD/TiN/air structures with prisms made of sapphire or glass, a wide absorption band was observed in the angular spectra, for angles of incidence between 36° and 85°, with a full width at half the maximum (FWHM) of approximately 40°, typical of plasmonic resonance at TiN/air interfaces. For PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/air structures, various intercalated reflectance maxima and minima were obtained within the wide plasmonic absorption range at the TiN/SiO<sub>2</sub> interface. We call this phenomenon: multiple plasmon-induced reflectances (MRIP). For the PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S structures, the angular spectra showed a sharp reflectance peak, within the broad plasmonic absorption band, which was associated with the phenomena: Fano resonances, Plasmon-induced reflectance (RIP) or photon tunneling. Also, in the range of incidence angle values where Fano resonance was observed, the spectral response was studied in the wavelength range between 400 and 800 nm. Structures similar to the three described here, but with thin films of gold instead of TiN, have been proposed by other authors as gas sensors, refractive index sensors, and biosensors.

In this thesis, the PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S structures have been proposed as high sensitivity biosensors based on the coupling of surface plasmon polaritons on titanium nitride (TiN)

and a planar waveguide mode; these sensors were tested by detecting four different media: air, water, liquid silicone, and dry egg white; the sensors described here could be useful to detect materials with a refractive index between 1.0 and 1.6; in particular, materials of biological interest with a refractive index in the range of 1.3 to 1.6, such as those containing biotin and/or streptavidin. Our results show that PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> structures would also have another application, they can be used as optical filters adjustable by angle of incidence. All spectra, reflectance vs angle of incidence and reflectance vs wavelength, were adjusted using a calculation program based on the solutions of Maxwell's equations and the boundary conditions.

**Keywords:** Surface plasmon polaritons; plane waveguide; Fano resonance.

## Introducción

Los polaritones de plasmón superficial (SPP) son ondas electromagnéticas, en el rango de frecuencia infrarroja o visible, que se propagan simultáneamente en los dos medios adyacentes de una interfaz metal-dieléctrico, produciendo oscilaciones colectivas del plasma electrónico en la superficie del metal y, en consecuencia, disipación de energía electromagnética. Una discusión muy detallada de los modos electromagnéticos que se propagan en los límites de una película metálica delgada con dos medios dieléctricos semi-infinitos a ambos lados de la película fue dada por J.J. Burke y col. [1]; el libro de S.A. Maier [2] es también una excelente referencia para revisar las relaciones y condiciones de dispersión que deben ser satisfechas por los índices de refracción de los medios, así como para revisar técnicas experimentales de excitación y detección de SPP [3].

Kretschmann [4] sugirió por primera vez en 1971 una configuración experimental, ahora muy común, para producir y detectar SPP. En esta técnica, el conocido experimento de reflexión interna total se modifica ligeramente colocando una película delgada de un metal noble (oro o plata) sobre la superficie plana de un prisma en forma de D; los SPP son excitados por ondas evanescentes que viajan en la interfaz cuando los ángulos de incidencia son mayores que el ángulo crítico. La técnica también se denomina reflectancia total atenuada (ATR). Los SPP se detectan como una caída en los valores de la reflectancia en los espectros ATR (reflectancia vs ángulo de incidencia). Los SPP en la configuración de Kretschmann comenzaron a usarse experimentalmente como sensores biomoleculares y de gas desde principios de los años ochenta; en los 90, estos sensores se comercializaron [5–7]. Otras técnicas (configuración Otto [8], acoplamiento de rejilla [9] y excitación de fuego final [10]) también están disponibles para excitar y

detectar SPP. Los espectros ATR típicos [11,12] para la absorción de plasmón en metales nobles muestran una caída de la reflectancia, con un ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) de aproximadamente  $2^\circ$ . Por otro lado, es muy conocido en la teoría electromagnética que una estructura L/H/L de capas dieléctricas, donde L y H, respectivamente, significan índice de refracción alto y bajo, constituyen una estructura de guía de ondas planas (PWG). Cuando una estructura de PWG recubre la película de metal noble de un dispositivo plasmónico, ocurren variaciones importantes en los espectros ATR [13–18], específicamente, da como resultado un máximo de reflectancia muy agudo dentro de la amplia caída debida a la absorción. A este efecto lo denominamos reflectancia inducida por plasmón (RIP) y recibe su nombre por analogía al conocido fenómeno de transparencia inducida electromagnéticamente (EIT) [19–21], en el que aparece una estrecha ventana transparente dentro de una amplia banda de absorción. Ambos efectos, EIT y PIT, se explican debido a la interacción entre un nivel discreto y un continuo de estados cuánticos. Típicamente, esta interacción produce también una asimetría en la forma de la línea de resonancia; esto fue explicado por primera vez por U. Fano [22] y el fenómeno también se conoce como resonancia Fano.

El estado del arte de la técnica de los sensores PWG acoplados a SPR es que hay varias publicaciones [23–28] que proponen diseños teóricos, pero hay sólo unos pocos informes de resultados experimentales; Los estudios experimentales publicados en la actualidad se basan en metales plasmónicos como Ag, Al y Au basado en  $\text{SiO}_2$  dopado con Ge [16,29–31].

En esta tesis reportamos, en primer lugar, la observación experimental de SPP en la configuración de Kretschmann producida en interfaz TiN/aire. Para ello, se depositó una película delgada de nitruro de titanio sobre la superficie plana de un prisma de zafiro en

forma de D mediante de magnetron sputtering. Las películas de nitruro de titanio tienen un aspecto óptico muy similar al de las películas de oro. Además, el nitruro de titanio presenta algunas propiedades como: alta dureza, alta resistencia al rayado y la facilidad de ser producido por técnicas PVD, las cuales podrían ser importantes para algunas aplicaciones específicas. Nuestros resultados se compararon con los de estudios pioneros de las propiedades plasmónicas del nitruro de titanio [32–38].

En segundo lugar, exploramos las propiedades plasmónicas y ópticas de estructuras multicapas PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/air, en las cuales observamos el fenómeno de múltiples reflectancias inducidas por plasmón (MRPI). En tercer lugar, informamos sobre la construcción de biosensores de alta sensibilidad que consisten en una capa de nitruro de titanio depositada sobre la superficie plana de un prisma de zafiro en forma de D y recubierta con dos capas de óxido: primero una capa de dióxido de silicio o capa L con  $n_L = 1.5$  y luego una capa de pentóxido de niobio o capa H con  $n_H = 2.2$ ; obteniendo así la estructura PD/TiN/L/H.

Finalmente, informamos y discutimos las respuestas angulares ATR en la configuración de Kretschmann cuando la capa H entra en contacto con un medio a detectar (S) con índice de refracción  $n_S$  ( $n_S < n_H$ ), es decir, una estructura PD/TiN/L/H/S. Se observó un pico estrecho de la intensidad de reflexión dentro de una amplia banda de absorción y se atribuyó a la transparencia inducida por plasmón, o resonancia Fano, debido al acoplamiento entre el continuum de estados cuánticos de los polaritones del plasmón de superficie en la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub> con el nivel discreto de un modo de propagación de la estructura de guía de ondas plana constituido por: la capa de dióxido de silicio, la capa de pentóxido de niobio y la muestra o medio a censar (S). Los medios o muestras investigadas fueron cuatro: aire, agua, silicona líquida endurecida y clara de huevo seca. Cada espectro experimental se ajustó a uno teórico, utilizando el método de matriz de

transferencia. A partir de los espectros ajustados, calculamos los parámetros que indican la sensibilidad de los sensores: la sensibilidad angular y la figura de mérito (FOM) para algunos sensores construidos en esta tesis [39].

Esta tesis consta de 4 capítulos.

En el capítulo 1, “Fundamentos”, resumimos los fundamentos de la teoría electromagnética que nos permiten explicar los fenómenos observados en el laboratorio y reportados en esta tesis. En el capítulo 2, “Procedimiento Experimental” describimos todas las técnicas experimentales que hemos utilizado para producir y analizar nuestras muestras. En el capítulo 3 “Resultados y Análisis” resumimos y explicamos nuestros resultados experimentales y sus posibles aplicaciones, haciendo énfasis en las propiedades ópticas y plasmónicas de los tres tipos de estructuras multicapas: PD/TiN/air, PD/TiN/ SiO<sub>2</sub>/air and PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S. En el capítulo 4 mostramos nuestras conclusiones.

## Capítulo I: FUNDAMENTOS

### 1.1 Propagación de las ondas electromagnética en los medios materiales

Los fenómenos electrodinámicos en los medios materiales se describen a partir de las ecuaciones de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{\text{ext}} \quad (1.1a)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.1b)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.1c)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J}_{\text{ext}} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (1.1d)$$

Donde  $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$  (el desplazamiento dieléctrico),  $\vec{B} = \mu_0 \mu \vec{H}$  (la inducción magnética o densidad del flujo magnético),  $\vec{E}$  (el campo eléctrico),  $\vec{H}$  (el campo magnético),  $\rho_{\text{ext}}$  (carga externa) y  $\vec{J}_{\text{ext}}$  (densidades de corriente) [40,41].

De las ecuaciones de Maxwell se deducen [42] las ecuaciones de onda para los campos  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$ :

$$\nabla^2 \vec{E} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.1e)$$

$$\nabla^2 \vec{H} - \mu \epsilon \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (1.1f)$$

Las soluciones más sencillas y que serán suficientes para explicar nuestros resultados experimentales son:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (1.1g)$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (1.1h)$$

### 1.1.1 Coeficientes de Fresnel

Cuando una onda electromagnética monocromática plana se propaga en un medio con permitividad eléctrica  $\epsilon_1$  e incide en la interfaz de separación con otro medio de permitividad  $\epsilon_2$ , parte de la onda se transmite parcialmente al medio de permitividad  $\epsilon_2$  y otra parte restante se refleja al medio la permitividad  $\epsilon_1$ , obedeciendo la ley de reflexión y la ley de Snell. Para distinguir estas tres ondas, convengamos en asociar a todas las magnitudes relacionadas con la onda incidente el supra índice “i”, a las relacionadas con la onda reflejada “r” y a las relacionadas con la onda transmitida, el supra índice “t”. En este caso, las soluciones de las ecuaciones de Maxwell en forma de onda monocromáticas planas tienen la forma

$$\vec{E}_s(x, y, z, t) = \vec{E}_{s0} e^{-i(\omega t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})} \quad (1.2a)$$

$$\vec{H}_s(x, y, z, t) = \vec{H}_{s0} e^{-i(\omega t - \vec{k}_s \cdot \vec{r})} \quad (1.2b)$$

donde,  $s = i, r, t$ .

En un haz de ondas planas no polarizadas  $\vec{E} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)}$  la dirección del campo eléctrico  $\vec{E}$  está en cualquier dirección perpendicular al vector de onda  $\vec{k}$ . Siempre se puede escribir como la superposición de dos ondas planas polarizadas linealmente, de modo que:

$$\vec{E} = \vec{E}_{||} + \vec{E}_{\perp} \quad (1.3)$$

$\vec{E}_{\perp}$  es perpendicular al plano de incidencia, mientras que  $\vec{E}_{||}$  es perpendicular al vector de onda  $\vec{k}$  y a  $\vec{E}_{\perp}$ .

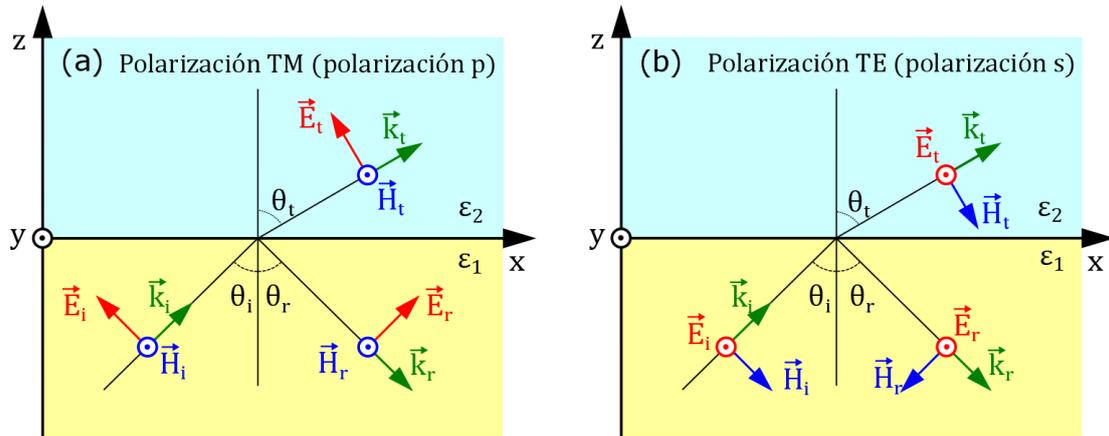


Figura 1.1 Polarización de la onda incidente, reflejada y transmitida para (a) polarización TM y (b) polarización TE [43].

**Caso E paralelo al plano de incidencia.** Para explicar los fenómenos observados en esta tesis es suficiente conocer en detalle lo que sucede cuando  $\vec{E}$  es paralelo y  $\vec{H}$  es perpendicular al plano de incidencia como se ve en la figura 1.1(a). A este tipo de ondas se les llama transversal magnética (TM). Orientamos el sistema de coordenadas de tal modo que los vectores de onda  $\vec{k}_i$  y  $\vec{k}_r$  se encuentren en el plano  $xz$ . Este es el plano denominado plano de incidencia. Como  $\vec{k}$  es perpendicular al eje  $y$  (figura 1.1(a)), entonces las componentes  $y$  de los vectores de onda son nulas,  $\vec{k}_s = (k_{sx}, 0, k_{sz})$ , donde  $s = i, r, t$ . Significa que el vector de onda tiene solo componentes  $x$  y  $z$ . Para la onda TM tenemos dos componentes desconocidos del campo eléctrico,  $\vec{E}_s = (E_{sx}, 0, E_{sz})$ , y un componente desconocido del campo magnético,  $\vec{H}_s = (0, H_{sy}, 0)$ . Las condiciones de contorno en la interfaz son: las componentes normales de  $\vec{D}$  y  $\vec{B}$  son continuas, las componentes tangenciales de  $\vec{E}$  y  $\vec{H}$  también son continuas [44,45]. El campo eléctrico total en el medio de permitividad  $\epsilon_1$  es  $\vec{E}_1 = \vec{E}_i + \vec{E}_r$ , mientras que en el medio de permitividad  $\epsilon_2$  es  $\vec{E}_2 = \vec{E}_t$ . En cualquier punto sobre la frontera, donde  $z = 0$ , se debe tener que  $\vec{E}_{1\text{ tang}} = \vec{E}_{2\text{ tang}}$ , entonces

$$E_{ix}(x, 0, t) + E_{rx}(x, 0, t) = E_{tx}(x, 0, t) \quad (1.4a)$$

$$E_{i0x}e^{-i\omega t + ik_{ix}x} + E_{r0x}e^{-i\omega t + ik_{rx}x} = E_{t0x}e^{-i\omega t + ik_{tx}x} \quad (1.4b)$$

Esta igualdad debe ser válida en cualquier instante  $t$  y para todo  $x$ , en particular para  $x = 0$ , tenemos entonces:

$$E_{i0x}e^{-i\omega t} + E_{r0x}e^{-i\omega t} = E_{t0x}e^{-i\omega t} \quad (1.5)$$

Sin importar los valores de las amplitudes  $\vec{E}_0$ , resulta evidente que no se puede satisfacer la ecuación (1.5) a menos que los valores de todos los exponentes sean iguales. Consideremos ahora la ecuación (1.4b) para  $t = 0$  valido para todos los valores de  $x$ , tenemos  $k_{ix} = k_{rx} = k_{tx} = k_x$  que es la conservación del momento en la dirección del plano. La continuidad de la componente normal del desplazamiento eléctrico es

$$\varepsilon_1(E_{i0z} + E_{r0z}) = \varepsilon_2 E_{t0z} \quad (1.6)$$

Sabemos que la divergencia del campo eléctrico en la onda plana es igual a cero  $\nabla \cdot \vec{D}^s = 0$  para un material dieléctrico, entonces tenemos que

$$k_x E_{s0x} + k_{sz} E_{s0z} = 0 \quad (1.7)$$

donde deriva  $E_{s0z} = -\frac{k_x}{k_{sz}} E_{s0x}$ ,  $k_{rz} = -k_{iz}$ , tenemos que

$$\frac{\varepsilon_1}{k_{rz}} E_{r0x} - \frac{\varepsilon_2}{k_{tz}} E_{t0x} = -\frac{\varepsilon_1}{k_{iz}} E_{i0x} \quad (1.8)$$

Se deduce que:

$$R_{TM} = \frac{E_{r0x}}{E_{s0x}} = \frac{\varepsilon_1 k_{tz} - \varepsilon_2 k_{iz}}{\varepsilon_1 k_{tz} + \varepsilon_2 k_{iz}} \quad (1.9)$$

$$T_{TM} = \frac{E_{t0x}}{E_{s0x}} = \frac{2\varepsilon_1 k_{tz}}{\varepsilon_1 k_{tz} + \varepsilon_2 k_{iz}} \quad (1.10)$$

$R_{TM}$  y  $T_{TM}$  son respectivamente los coeficientes de Fresnel para reflectancia y transmitancia de ondas electromagnéticas TM, o con polarización p.

## 1.2 Permitividad eléctrica del plasma de electrones libres

A partir de las ecuaciones del movimiento de un electrón libre en los campos de una onda electromagnética plana, deduciremos la función permitividad eléctrica  $\epsilon(\omega)$  de un metal en la aproximación de electrones libres. Expresemos en forma compleja las intensidades de los campos eléctrico y magnético de la onda electromagnética [41]:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (1.11a)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = \vec{B}_0 e^{-i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (1.11b)$$

En este modelo, se representa un electrón puntual que se mueve de manera no relativista alrededor de él.

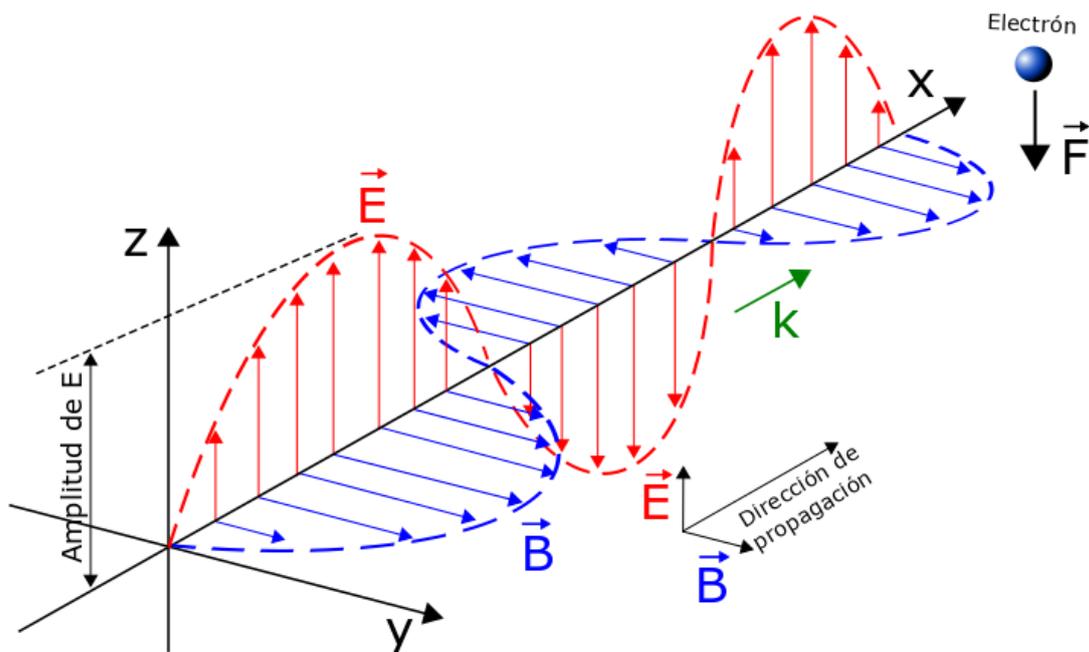


Figura 1.2 Propagación de la onda EM oscilante transversal [42].

En el caso que nos ocupa, como fuerza perturbadora interviene la fuerza de Lorentz de la onda electromagnética [41]:

$$m_e \ddot{\vec{r}} = -e\vec{E}(\vec{r}, t) - e\dot{\vec{r}} \times \vec{B}(\vec{r}, t) \quad (1.12a)$$

$$m_e \ddot{\vec{r}} = -e\{\vec{E}_0 + \dot{\vec{r}} \times \vec{B}_0\}e^{-i(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{r})} \quad (1.12b)$$

Si se toma en consideración que el movimiento del electrón es no relativista  $|\dot{\vec{r}}| \ll c$  y. Despreciando la parte magnética de la fuerza de Lorentz en comparación con su parte eléctrica [41,42,45]. Sin embargo, esta suposición no es suficiente para linealizar la ecuación (1.12b). Debemos tomar en consideración que el desplazamiento  $|\vec{r}|$  del electrón en el átomo es mucho menor que la distancia interatómica. Por esta razón tenemos que,  $\vec{k}\cdot\vec{r} \approx 0$  y como consecuencia,  $e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \approx 1$  [41]. En consecuencia, la ecuación (1.3) adquiere la forma:

$$m_e \ddot{\vec{r}} = -e\vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.13)$$

La solución está dada por [41]:

$$\vec{r}(t) = \frac{e}{m_e \omega^2} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.14)$$

Multiplicamos esta ecuación por la carga del electrón y tomamos en consideración que  $-e\vec{r}(t) = \vec{p}(t)$ . Obtenemos la ecuación que determina la evolución del vector dipolar eléctrico del átomo:

$$\vec{p}(t) = -\frac{e^2}{m_e \omega^2} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (1.15)$$

Multiplicamos la igualdad (1.6) por la concentración de electrones  $N$  y hallamos el vector de polarización del medio.

$$\vec{P}(t) = -\frac{Ne^2}{m_e \omega^2} \vec{E} \quad (1.16)$$

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1.17)$$

donde  $\chi_e = -\frac{e^2 N}{\epsilon_0 m_e \omega^2}$  es la susceptibilidad eléctrica y la permitividad se define como  $\epsilon(\omega) = 1 + \chi_e$ . Vemos que la permitividad está en función de la frecuencia. Tomando en consideración esta notación, podemos escribir la permitividad dieléctrica para un gas de electrones como:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (1.18)$$

donde

$$\omega_p^2 = -\frac{e^2 N}{\epsilon_0 m_e} \quad (1.19)$$

La frecuencia  $\omega_p$  desempeña un papel muy importante en la descripción del plasma y otros medios semejantes a este, y se conoce con el nombre de frecuencia de oscilación del plasma predicho por el alemán Paul Karl Ludwig Drude hace 100 años.

### 1.3 Polaritón de plasmón superficial (SPP)

Los polaritones de plasmón superficiales (SPP) son quanta de energía de las oscilaciones del plasma electrónico en la superficie de la interfaz entre un conductor (metal, semimetal o semiconductor) y un aislante (dieléctrico) [42,46]. Los polaritones de plasmón superficial son producidos por el acoplamiento de las oscilaciones colectivas del plasma electrónico con el campo eléctrico de una onda electromagnética que se propaga simultáneamente, con la misma frecuencia y el mismo vector de onda, en ambos medios adyacentes a la interfaz [42]. En una imagen clásica SPP son soluciones particulares de las ecuaciones de Maxwell que aparecen para ciertas condiciones de contorno [46]. La configuración más simple para producir polaritones de plasmón superficial es la de una sola interfaz plana (Figura 1.3) entre un semiespacio no absorbente que es un dieléctrico

( $z > 0$ ) con una constante dieléctrica real positiva  $\epsilon_2$  y un semiespacio conductor contiguo ( $z < 0$ ) con una función dieléctrica compleja  $\epsilon_1(\omega)$  [47]. La condición de la naturaleza metálica involucra que  $\text{Re}[\epsilon_1] < 0$ . Para los metales, este estado sucede a frecuencias por debajo de la frecuencia de plasmón de volumen  $\omega_p$  [48]. Exploramos soluciones de la propagación de onda confinadas en la interfaz, con decaimiento exponencial en la dirección  $z$  perpendicular [48,49]. El sistema de coordenadas cartesianas y la interfaz metal-aislante se muestran en la figura 1.3. La onda se propaga a lo largo del eje  $x$ . Se demuestran la componente tangencial del campo eléctrico  $E_x$  [50]. La superficie metálica es infinita en el sentido del eje  $x$  y del eje  $y$ . El polaritón de plasmón superficial se propaga por el eje  $x$  [42].

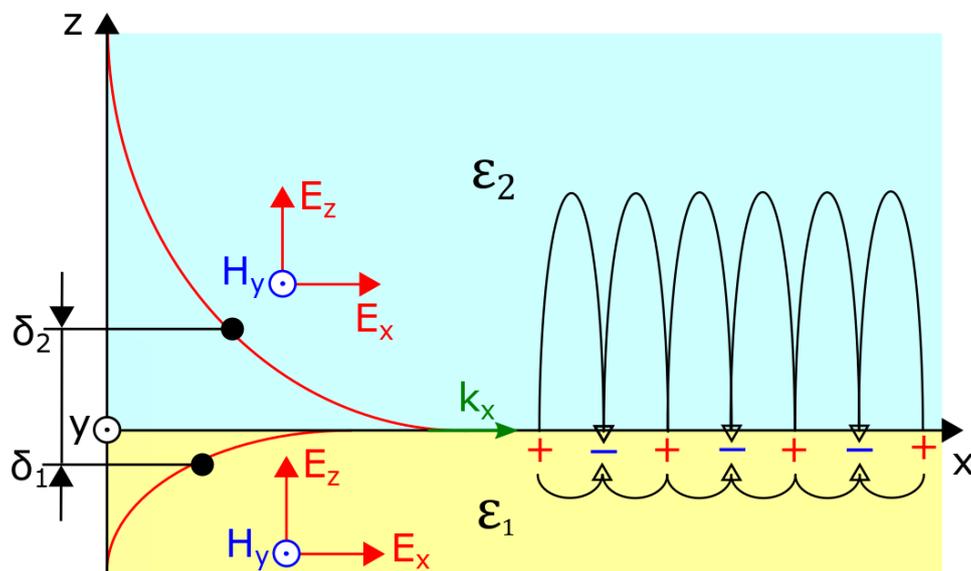


Figura 1.3 El diagrama muestra la distribución del campo eléctrico del polaritón de plasmón superficial en un interfaz conductor/dieléctrico. La curva roja muestra el decaimiento exponencial del campo eléctrico del plasmón en el conductor y dieléctricos y la profundidad de la penetración en el medio. La curva negra muestran las líneas de campo eléctrico [2,42,43].

La onda está dada por  $|\vec{E}|, |\vec{H}| \sim e^{-i\omega t + ik_x x}$ . En la superficie,  $|\vec{E}|$  y  $|\vec{H}| \rightarrow 0$  cuando  $x \rightarrow \pm\infty$ , podemos asumir que  $|\vec{E}|$  y  $|\vec{H}|$  son independientes de  $y$ . Los campos eléctricos y magnéticos del SPP dependen de la coordenada espacial y el tiempo en la siguiente forma [51]:

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}_0(x)e^{-i(\omega t - \vec{k}_x \cdot \vec{r})} \quad (1.20a)$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}_0(x)e^{-i(\omega t - \vec{k}_x \cdot \vec{r})} \quad (1.20b)$$

Nos proponemos ahora establecer la relación que deben satisfacer  $k_x, \omega$  y las permitividades dieléctricas de los medios que los campos de las ecuaciones (1.20) satisfagan las ecuaciones de Maxwell. Para resolver el problema tomamos dos ecuaciones de Maxwell (1.1c) y (1.1 d) donde los campos de desplazamiento en ambos semi-espacios deben estar libres de fuente externa ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$ ) [2,46]. Al sustituir la derivada de la función exponencial  $\left(\frac{\partial e^{-i\omega t}}{\partial t} = i\omega e^{-i\omega t}\right)$  en las dos ecuaciones de Maxwell (1.1c) y (1.1 d) tenemos [42]:

$$\vec{\nabla}_x \vec{E} = i\omega \epsilon_0 \epsilon \vec{E} \quad (1.21)$$

$$\vec{\nabla}_x \vec{H} = i\omega \mu_0 \mu \vec{H} \quad (1.22)$$

Las ecuaciones (1.21) y (1.22) expresadas en términos de sus componentes de campos son:

$$\frac{\partial E_z}{\partial y} - \frac{\partial E_y}{\partial z} = i\omega \mu \mu_0 H_x \quad (1.23a)$$

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} - \frac{\partial E_z}{\partial x} = i\omega \mu \mu_0 H_y \quad (1.23b)$$

$$\frac{\partial E_y}{\partial z} - \frac{\partial E_x}{\partial y} = i\omega \mu \mu_0 H_z \quad (1.23c)$$

$$\frac{\partial H_z}{\partial y} - \frac{\partial H_y}{\partial z} = -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_x \quad (1.23d)$$

$$\frac{\partial H_x}{\partial z} - \frac{\partial H_z}{\partial x} = -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_y \quad (1.23e)$$

$$\frac{\partial H_y}{\partial x} - \frac{\partial H_x}{\partial y} = -i\omega\epsilon\epsilon_0 E_z \quad (1.23f)$$

Para la propagación a lo largo de la dirección  $x$  ( $\frac{\partial}{\partial x} = ik_x$ ) y la homogeneidad en la dirección  $y$  ( $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ ). Tomando las ecuaciones para el caso TM (componentes  $H_y$ ,  $E_x$ ,  $E_z$ ) (1.23b) (1.23d) y (1.23f), el conjunto de ecuaciones es:

$$\frac{\partial E_x}{\partial x} - ik_x E_z = i\omega\mu\mu_0 H_y \quad (1.24)$$

$$E_x = \frac{1}{i\omega\epsilon\epsilon_0} \frac{\partial H_y}{\partial z} \quad (1.25)$$

$$E_z = -\frac{k_x}{\omega\epsilon\epsilon_0} H_y \quad (1.26)$$

Remplazando (1.25) y (1.26) en (1.24) tenemos que:

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (\mu\epsilon \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2) H_y = 0 \quad (1.27)$$

Aceptamos la designación:

$$k_i^2 = (\mu_i\epsilon_i \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2) \quad (1.28)$$

La solución de la ecuación (1.25) de Helmholtz está dada por

$$H_{i,y}(z) = H_i e^{-k_i z} + H_i e^{k_i z} \quad (1.29)$$

donde  $k_i \equiv k_{z,i}$  ( $i = 1,2$ ). Tradicionalmente en plasmónica se utilizan materiales no magnéticos con  $\mu_i = 1$  [2]. Remplazando la solución (1.29) en (1.25) y (1.26) para el medio 1 ( $z < 0$ ) o medio conductor, teniendo en cuenta la condición de que la solución debe ir a cero para  $z \rightarrow -\infty$  tenemos [51]:

$$H_{1,y}(z) = H_1 e^{k_1 z} \quad (1.30a)$$

$$E_{1,z}(z) = -\frac{k_1}{\omega \epsilon_1 \epsilon_0} H_1 e^{k_1 z} \quad (1.30b)$$

$$E_{1,x} = -\frac{ik_1 z}{\omega \epsilon_1 \epsilon_0} H_1 e^{k_1 z} \quad (1.30c)$$

donde

$$k_1^2 = \epsilon_1 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \quad (1.31)$$

Para el medio 2 ( $z > 0$ ) o medio dieléctrico se reemplazamos la ecuación (1.29) en (1.25) y (1.26), teniendo en cuenta la condición de que la solución debe ir a cero para  $z \rightarrow \infty$  tenemos:

$$H_{2,y}(z) = H_2 e^{-k_2 z} \quad (1.32)$$

$$E_{2,z}(z) = -\frac{k_2}{\omega \epsilon_2 \epsilon_0} H_2 e^{-k_2 z} \quad (1.33)$$

$$E_{2,x} = \frac{ik_2 z}{\omega \epsilon_2 \epsilon_0} H_2 e^{-k_2 z} \quad (1.34)$$

donde

$$k_2^2 = \epsilon_2 \frac{\omega^2}{c^2} - k_x^2 \quad (1.35)$$

La continuidad de  $\vec{H}_y$  y  $\vec{E}_x$  en  $z = 0$  es:

$$H_{1,y}(z) = H_{2,y}(z) \quad (1.36a)$$

$$\frac{k_1}{\epsilon_1} = -\frac{k_2}{\epsilon_2} \quad (1.36b)$$

Combinando (1.31), (1.35) y (1.36b), obtenemos la ecuación de dispersión de los SPP que se propagan en la interfaz entre los dos medios:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (1.37)$$

donde  $k_x = k_{sp}$  es el vector de onda del plasmón de superficie.

La expresión (1.37) es válida tanto para  $\epsilon_1$  complejas como reales (conductores sin y con atenuación). Se está examinando ondas propagantes [52]. Esto significa que el componente del vector de onda ( $k_{sp}$ ) que se encuentra en la interfaz, debe ser real, esto se puede cumplir si el radicando en la ecuación (1.37) es positivo. Las componentes del vector de onda, normal a la superficie  $k_1$  y  $k_2$  (eje z), debe ser puramente imaginaria y ambos positivos. En este caso, la caída exponencial de los campos tiene lugar mientras se mueve desde la interfaz. Esto se puede lograr solo cuando el denominador es negativo en la ecuación (1.37). Los dos requisitos se cumplen si  $\epsilon_1 \epsilon_2 < 0$  y  $\epsilon_1 + \epsilon_2 < 0$ . Esto es válido para los SPP con funcione dieléctrica negativa ( $\epsilon_1 < 0$ ) y supera a otra en valor absoluto ( $|\epsilon_1| > |\epsilon_2|$ ) [51,52].

Ahora examinaremos las propiedades de los SPP, observando más de cerca la ecuación de dispersión (1.37). Obtuvimos anteriormente que para la onda electromagnética de superficie  $E, H \sim e^{\mp k_{1,2} z}$ , donde  $k_1$  y  $k_2$  son reales. En otras palabras, que  $k_1^2 > 0$  y  $k_2^2 > 0$  de las ecuaciones (1.31) y (1.35) respectivamente. Donde el campo presenta un decaimiento exponencial en ambos medio, dieléctrico y conductor. Ahora si  $k_{1,2}^2$  es negativo, la onda de decaimiento exponencial se transforma en la onda de propagación como muestra la Figura (1.4). Dividamos todo el plano de dispersión en varias regiones, donde  $k_1$  y  $k_2$  mantienen el signo. Significa que el campo electromagnético mantiene un comportamiento de decaimiento exponencial o un comportamiento de propagación.

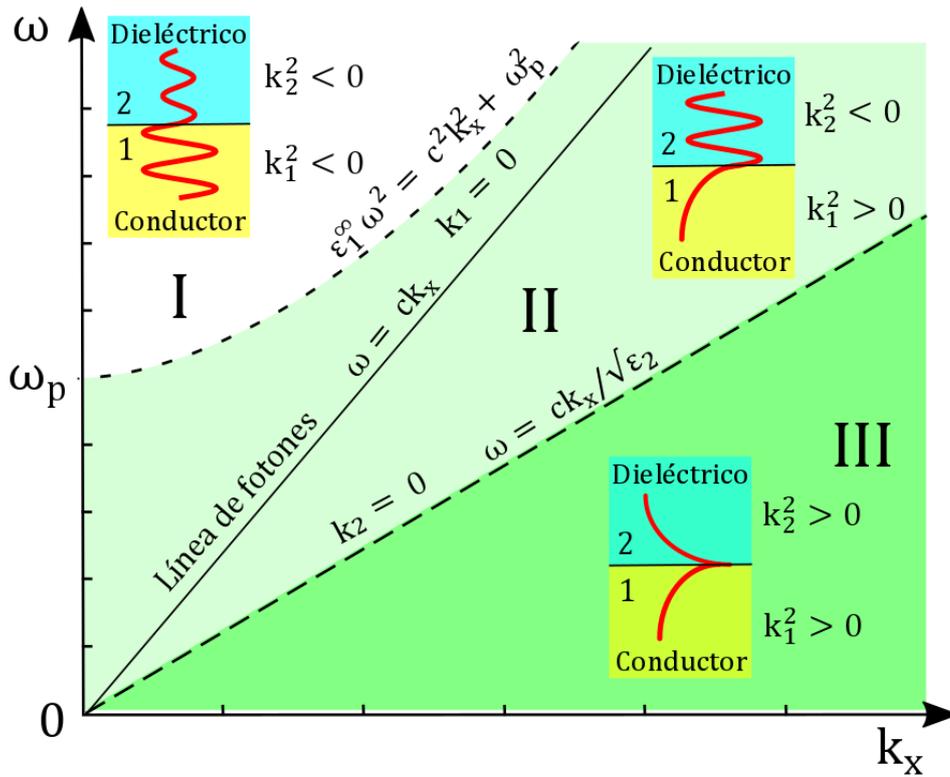


Figura 1.4 Gráficas de las diferentes soluciones para la ecuación de dispersión (ec. 1.37) según los valores de  $k_1^2$  y  $k_2^2$ . En la región **I** todas las ondas se propagan. En la región **II**, las ondas podrían propagarse en medio dieléctrico, pero tenemos un comportamiento exponencial dentro del conductor. En región **III** todos los campos, en dieléctrico y en metal, se comportan de manera exponencial [53].

Las regiones II y III están separadas por la condición de que  $k_2 = 0$ . Aplicando esta condición en la ecuación (1.31) tenemos:

$$\omega = ck_x / \sqrt{\epsilon_2} \tag{1.38}$$

que es la ecuación de la recta divisora. Significa que si cruzamos de la región II a la región III, el comportamiento de caída exponencial en el medio dieléctrico cambia al comportamiento de propagación.

Ahora la región I y II es dividida por la condición de que  $k_1 = 0$ . Aplicando esta condición en la ecuación (1.35) y (1.18) tenemos:

$$\epsilon_1^\infty \omega^2 = c^2 k_x^2 + \omega_p \quad (1.39)$$

que también es la ecuación de la curva divisora. Esto significa, que en esta región las ondas se propagan dentro del metal, por lo que el metal aquí se comporta como un dieléctrico, porque son frecuencias más altas que la frecuencia de plasma. Entonces tenemos 3 regiones: En la región I todas las ondas se propagan. En la región II, las ondas podrían propagarse en medio dieléctrico, pero tenemos un comportamiento exponencial dentro del conductor. En región III todos los campos, en dieléctrico y en metal, se comportan de manera exponencial. Esto significa que la dispersión de cualquier onda de superficie debe estar en esta región.

Teniendo en cuenta, que permitividad del medio dieléctrico es constante y la permitividad del conductor está dada por el modelo de Drude en la ecuación (1.18). Aplicamos estas condiciones en la ecuación de dispersión (1.37). Obtenemos, que la ecuación de dispersión, pueden existir dos tipos de oscilaciones, que se muestra en líneas rojas como se ve en la Figura (1.5) [52] .

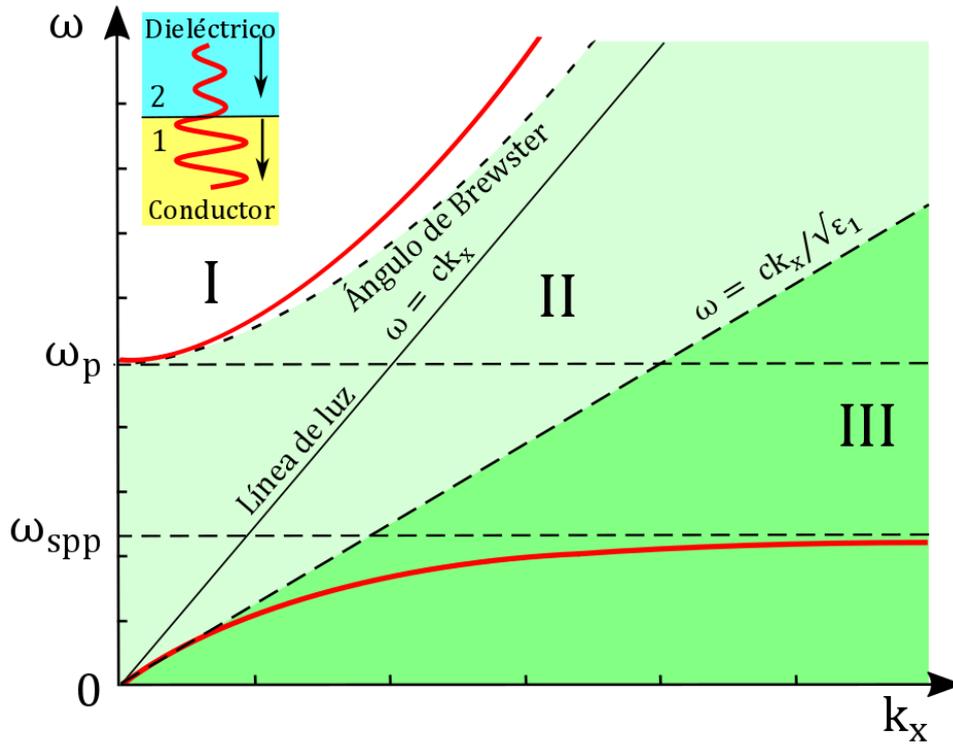


Figura 1.5 La ley de dispersión de las oscilaciones de plasmones en un sistema metal-dieléctrico, ecuación (1.37), en el caso de la dispersión de Drude, la ecuación (1.18). La línea roja inferior compete a los plasmones de superficie, mientras que la línea roja superior pertenece a los plasmones de Volumen. La línea de luz continúa atañe a la dispersión de fotones en el espacio libre [43].

La primera solución se encuentra en la región I donde sólo existe una onda de propagación. La interpretación física, es que en cada medio solo tenemos una onda de propagación, significa que tenemos onda incidente, onda refractada y no hay onda reflejada. Este es el efecto Brewster.

La segunda solución de la ecuación de dispersión está en la región III (Figura 1.5). Donde la onda de superficie decae exponencialmente dentro de ambos medios: Conductor y dieléctrico. Esta es una dispersión de polaritón de plasmón de superficie. Observamos que el polaritón de plasmón superficial no consigue propagarse a frecuencias bajas

arbitrarias [54]. A frecuencias bajas  $\omega < \omega_{sp}$  (infrarrojo medio o más bajas), la relación de dispersión del SPP sigue de cerca la línea de fotones, el SPP en esta frecuencia está muy débilmente unido a la interfaz, tiene un carácter longitudinal mínimo y, de hecho, se parece mucho a unas ondas de Sommerfeld-Zenneck. Cuando la frecuencia del polaritón de plasmón de superficie se aproxima a la frecuencia del plasma de superficie ( $\omega_{spp} = \omega_p/\sqrt{2}$ ), la relación de dispersión del polaritón de plasmón de superficie se aparta de la línea de luz; el modo se junta muy estrechamente a la superficie, y el modo longitudinal empieza a sobresalir, se asemeja más a un plasmón de superficie. Por encima de esta frecuencia hay ruptura (entre  $\omega_{spp}$  y  $\omega_p$ ), de la solución de la ecuación (1.37), en la parte superior de la solución comprende al ángulo de Brewster [51,55].

Para explicar las pérdidas óhmicas asociadas con el polaritón de plasmón superficial debemos considerar la parte imaginaria de la función dieléctrica del conductor  $\epsilon_1 = \epsilon'_1 + i\epsilon''_1$ , siendo  $\epsilon'_1$  y  $\epsilon''_1$  reales. El medio adyacente exhibe pérdidas insignificantes, donde  $\epsilon_2$  es un número real [46,51]. Luego, naturalmente, obtenemos un número de onda paralelo complejo  $k_x = k'_x + ik''_x$ , que define la propagación de la onda a lo largo de la interfaz conductor-dieléctrico. La parte real  $k'_x$  determina la longitud de onda del polaritón de plasmón superficial (SPP), y la parte imaginaria  $k''_x$  representa la amortiguación del SPP a lo largo de su dirección de propagación [46,51]. Cuando la ecuación (1.29) se cumple, los componentes del vector de onda dirigidos perpendicularmente a la interfaz (eje z) pueden escribirse como:

$$k_{z,j} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_j^2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}}, \quad (1.40)$$

donde  $j = 1$  ó  $2$ . Para la longitud de onda SPP se obtiene de la definición:

$$\lambda_{\text{plasmón}} = \lambda_{\text{spp}} = \frac{2\pi}{k'_x} \approx \sqrt{\frac{\epsilon'_1 + \epsilon_2}{\epsilon'_1 \epsilon_2}} \lambda_0, \quad (1.41)$$

donde  $\lambda_0$  es la longitud de onda en el vacío. Asumiendo que  $\epsilon_2 = -\gamma\epsilon'_1$ , donde  $\gamma < 1$ , entonces  $\lambda_{\text{spp}} = \lambda_0 \sqrt{\frac{1-\gamma}{\epsilon_2}}$  lo que demuestra que la longitud de onda del plasmón en el conductor es siempre más corta que la longitud de onda en el dieléctrico [42,56,57].

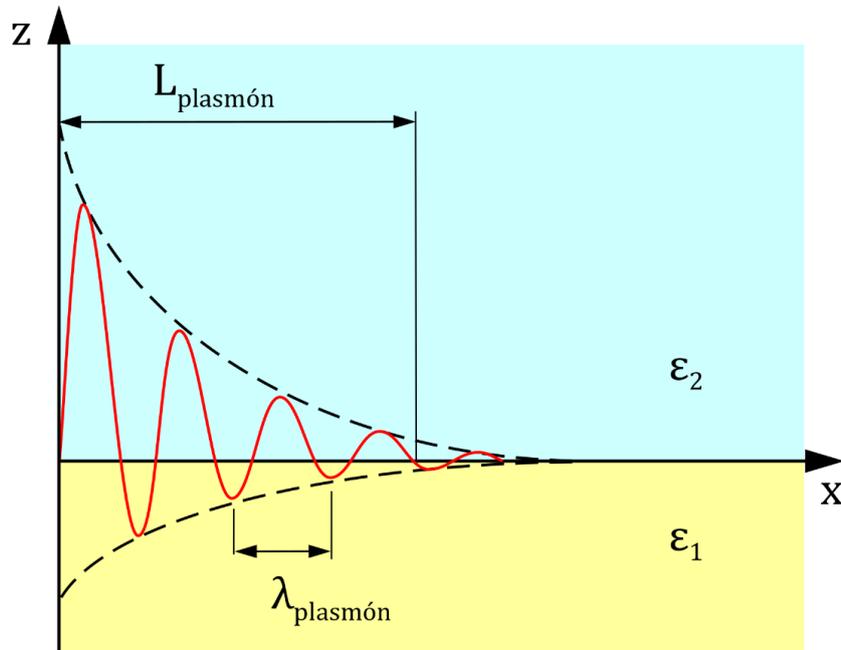


Figura 1.6 La longitud de onda  $\lambda_{\text{plasmón}}$  y longitud de propagación  $L_{\text{plasmón}}$ . El plasmón oscila con la longitud de onda  $k_{sp}$  [2,42].

La longitud de propagación del SPP a lo largo del eje x de la interfaz conductor-dieléctrico, está determinada por  $k''_x$  que es responsable de la amortiguación exponencial de la amplitud del campo eléctrico [46]. El campo eléctrico se debilita 1/e veces desde su magnitud original en una distancia características que se describe a continuación [42]:

$$L_{\text{plasmón}} = L_{\text{spp}} = \frac{1}{2k''_x} \quad (1.42)$$

Esta amortiguación es causada por pérdidas óhmicas y da como resultado un calentamiento del metal. Observamos que extrajimos todas las pérdidas responsables de la amortiguación de plasmones de la función dieléctrica del metal. Esta es una buena aproximación siempre que las dimensiones características de las estructuras metálicas sean más grandes que la trayectoria libre del electrón. Para dimensiones más pequeñas, existe una posibilidad cada vez mayor de que los electrones se dispersen desde la interfaz. En otras palabras, cerca de la interfaz se deben tener en cuenta los mecanismos de pérdida adicionales que aumentan localmente la parte imaginaria de la función dieléctrica del metal. Es difícil tener en cuenta correctamente estas pérdidas no locales ya que no se conocen los parámetros exactos. Sin embargo, dado que los campos asociados con los plasmones de superficie penetran en el metal a más de 10 nm, los efectos no locales asociados con las primeras capas atómicas generalmente se pueden ignorar de manera segura [46].

La amortiguación a lo largo de la interfaz se mezcla con la caída en el sentido perpendicular a la interfaz por el carácter imaginario de la componente z del vector de onda  $k_z$  ecuación (1.40) [58]. La caída conjunta de los campos electromagnéticos en paralelo y perpendicular a la interfaz reducen  $L_{\text{SPP}}$  del SPP [59]. La profundidad de penetración para los componentes del campo eléctrico  $E_{1x}$  y  $E_{2x}$  dentro de un conductor es  $\delta_1 = \frac{1}{k''_{1z}}$  y en un aislador  $\delta_2 = \frac{1}{k''_{2z}}$  como se muestra en la Figura 1.3 [42]. La constante dieléctrica de un conductor suele ser mayor que la de un dieléctrico, por lo que el campo SPP tiene una profundidad de penetración que es más corta en un conductor que en el dieléctrico [51].

#### 1.4 Análisis de guías de onda planas

Las guías de onda planas se obtienen por medio de las ecuaciones de Maxwell, que permiten soluciones discretas de las ecuaciones de onda. En otros términos, solo pueden propagarse ondas discretas (modos), caracterizados por amplitudes discretas y velocidades discretas [60]. Las guías de onda planas en sus configuraciones limitan la radiación óptica longitudinalmente en la dirección de propagación [60,61]. Considerando que la distribución del índice de refracción en la configuración de guías de onda planas, estas se catalogan como guías de onda de índice escalonado o guías de onda de índice graduado [60,61] Las guías de onda planas de índice escalonado consisten en una película delgada homogénea de espesor  $h$  con un índice de refracción constante  $\tilde{n}_g$ , rodeada por dos medios dieléctricos de índices de refracción más bajos, que denominaremos  $\tilde{n}_s$  y  $\tilde{n}_r$  respectivamente ( $\tilde{n}_g > \tilde{n}_s \geq \tilde{n}_r$ ) [62]. Por consiguiente, los ángulos críticos que establecen la reflexión interna total (RIT) para la interfaz guía/sustrato es  $\theta_s$  y el límite entre guía/recubrimiento es  $\theta_r$  que están determinados por:

$$\theta_s = \sin^{-1} \left( \frac{\tilde{n}_s}{\tilde{n}_g} \right) \quad (1.43)$$

$$\theta_r = \sin^{-1} \left( \frac{\tilde{n}_r}{\tilde{n}_g} \right) \quad (1.44)$$

Se deriva que los ángulos críticos obedecen la relación  $\theta_s > \theta_r$ . Ahora el ángulo de propagación  $\theta_g$  de la luz dentro de la guía de onda (Figura 1.6), se pueden diferenciar tres situaciones:

- i.  $\theta_g < \theta_s, \theta_r$ . Para ángulos  $\theta_g$  menores que el ángulo crítico de la interfaz guía/recubrimiento  $\theta_r$ , luz se escapa de la guía de onda viajando por los tres medios dieléctricos, porque  $\theta_s > \theta_r$ . Este estado corresponde a los modos de radiación (Figura 1.6 (a)) [60,61].

- ii.  $\theta_r < \theta_g < \theta_s$ . En este caso  $\theta_g$  es mayor que  $\theta_r$ , por esta razón la luz se refleja totalmente en la interfaz guía/recubrimiento. Sin embargo, la radiación aún puede penetrar en el sustrato, lo que corresponde a los llamados modos de radiación al sustrato (Figura 1.6 (b)) [60,61].
  
- iii.  $\theta_g > \theta_s, \theta_r$ . Cuando el ángulo  $\theta_g$  es mayor que  $\theta_r$  y  $\theta_s$ , el rayo sufrirá una reflexión interna total (RIT) en las interfaz guía/recubrimiento y guía/sustrato [63]. Confinando la radiación en la guía de onda. Esto corresponde a un modo guiado de propagación (Figura 1.6 (c)) [60,61,64].

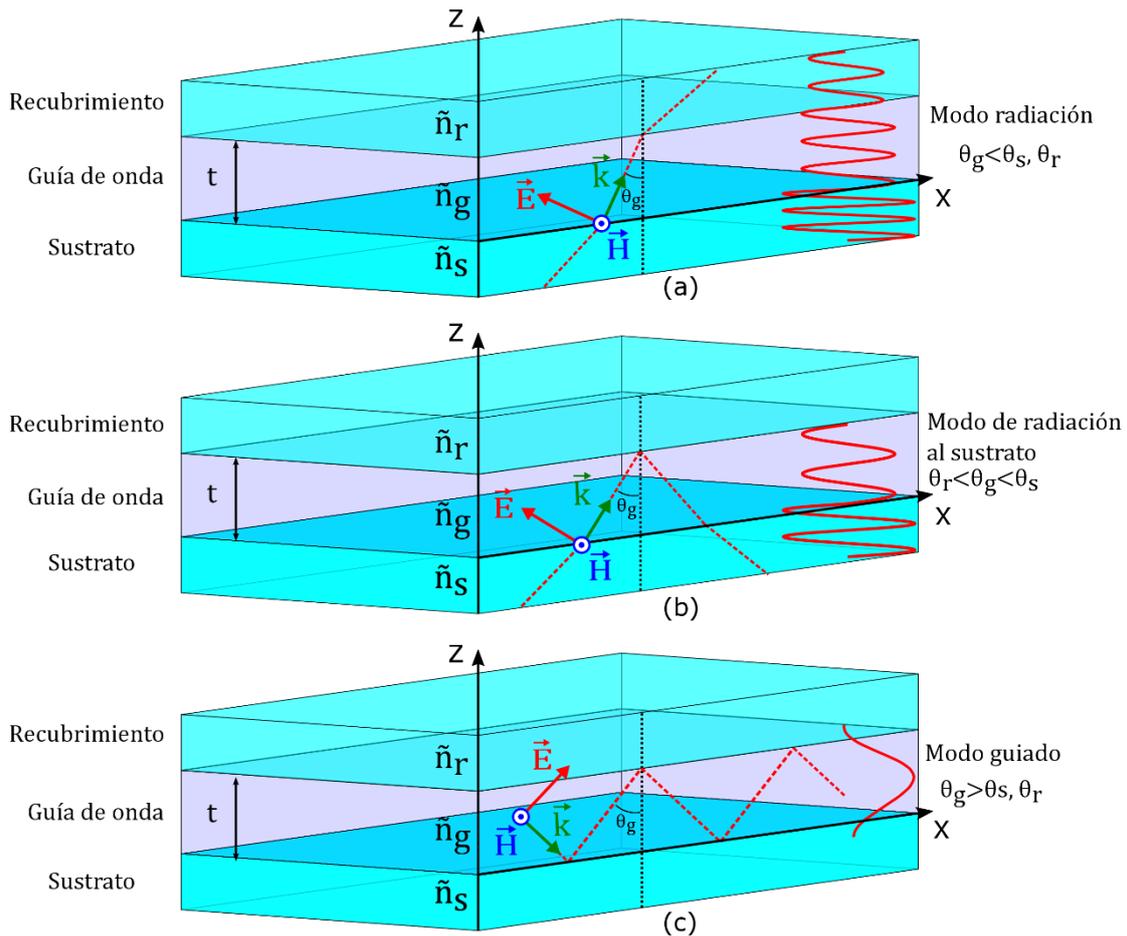


Figura 1.6 Luz propagándose en una guía plana, (a) en modo radiado, (b) en modo radiado por el sustrato, (c) en el modo guiado [61,62]

Las propiedades de los modos guiados de propagación en guías de onda planas Figura 1.6 (c) [65]. Consiste en estudiar un rayo, que se mueve en zig-zag confinado dentro en la guía de onda [62]. En un viaje de ida y vuelta dentro de la guía, la luz sufre un cambio de fase transversal, que depende del espesor de la guía y también cambios de fase adicionales, debido a la reflexión interna total en la interfaz guía/recubrimiento y guía/sustrato. El modo guiado se basa en la condición de interferencia constructiva, lo que implica que el desplazamiento de fase transversal total de la onda que viaja de la interfaz ( $z = 0$ ) a la siguiente ( $z = t$ ) de ida y vuelta, debe ser múltiplo de  $2\pi$  [66,67] [32]. Los cambios de fase transversal que sufre el rayo debido al RIT en los límites superior

$(\phi_r^{TM}(\theta))$  e inferior  $(\phi_s^{TM}(\theta))$ , para la polarización TM, están dados por las ecuaciones [68]:

1. para reflexión sobre la interfaz guía de onda/sustrato

$$\phi_s^{TM}(\theta_g) = \frac{\tilde{n}_g^2 \sqrt{\tilde{n}_g^2 \sin^2 \theta - \tilde{n}_s^2}}{\tilde{n}_s^2 \tilde{n}_g \cos \theta} \quad (1.45)$$

2. para reflexión sobre la interfaz guía de onda/recubrimiento

$$\phi_r^{TM}(\theta_g) = \frac{\tilde{n}_g^2 \sqrt{\tilde{n}_g^2 \sin^2 \theta - \tilde{n}_r^2}}{\tilde{n}_r^2 \tilde{n}_g \cos \theta} \quad (1.46)$$

Entonces no para todos los ángulos donde se da RIT, del interfaz son permitidos. Dando que, solo ángulos discretos cumplan esta condición y estos comprenden a los ángulos de propagación de los modos guiados [60,61,66,69]. La condición de resonancia transversal para la interferencia constructiva del modo TM queda [70]:

$$k\tilde{n}_g t \cos \theta + \phi_s^{TM}(\theta) + \phi_r^{TM}(\theta) = m\pi \quad (1.47)$$

donde  $m = 0,1,2, ..$  (orden del modo). Esta relación para modos guiados en guías de onda planas asimétricas de índice escalonado, es una ecuación trascendental que involucra parámetros de guías de onda ( $\tilde{n}_r, \tilde{n}_g, \tilde{n}_s$  y  $h$ ), la longitud de onda  $\lambda$  y el ángulo de propagación  $\theta$ . Para un orden de modo particular  $m$ , la ecuación (1.47) se puede resolver numéricamente y se obtiene el ángulo modal.

## 1.5 Reflectancia Inducida por Plasmones y Resonancia Fano

Se ha encontrado experimentalmente que un sistema de capas dieléctricas, depositadas sobre la película de metal noble (en configuración de Kretschmann) produce variaciones importantes en la respuesta angular de los espectros ATR [13–17,71], específicamente, resulta un máximo agudo de reflectancia dentro de una amplia banda de absorción. A este efecto lo llamamos en esta tesis Reflectancia Inducida por Plasmón (RIP) por analogía con el fenómeno cuántico muy conocido, denominado Transparencia Inducida Electromagnéticamente (EIT) [19–21], donde aparece una estrecha ventana transparente dentro de una amplia banda de absorción. La EIT se observa, por ejemplo, cuando la luz producida por una fuente de frecuencia continua se transmite a través de vapor de estroncio iluminado al mismo tiempo por un láser de frecuencia discreta que acopla dos estados cuánticos de los átomos de estroncio. Ambos efectos, EIT y RIP, pueden describirse como la transformación, a una determinada longitud de onda, de un medio opaco en un medio transparente (reflectante) mediante la interacción entre un nivel discreto y un estado cuántico continuo. Normalmente, esta interacción produce también una asimetría en la forma de la línea de resonancia. Esto fue explicado por primera vez por U Fano [22] y el fenómeno se llama resonancia Fano figura 1.8. En el fenómeno EIT, el medio transparente es un vapor atómico, el nivel discreto es un nivel atómico de estroncio excitado por un láser monocromático; en el caso de estructuras multicapas el nivel discreto es un modo de transmisión de la guía de onda plana. Cuando la reflexión total, atenuada por la absorción de plasmón, se aplica a los biosensores, el efecto RIP mejora enormemente la sensibilidad del sensor para dispositivos basados en metales nobles.

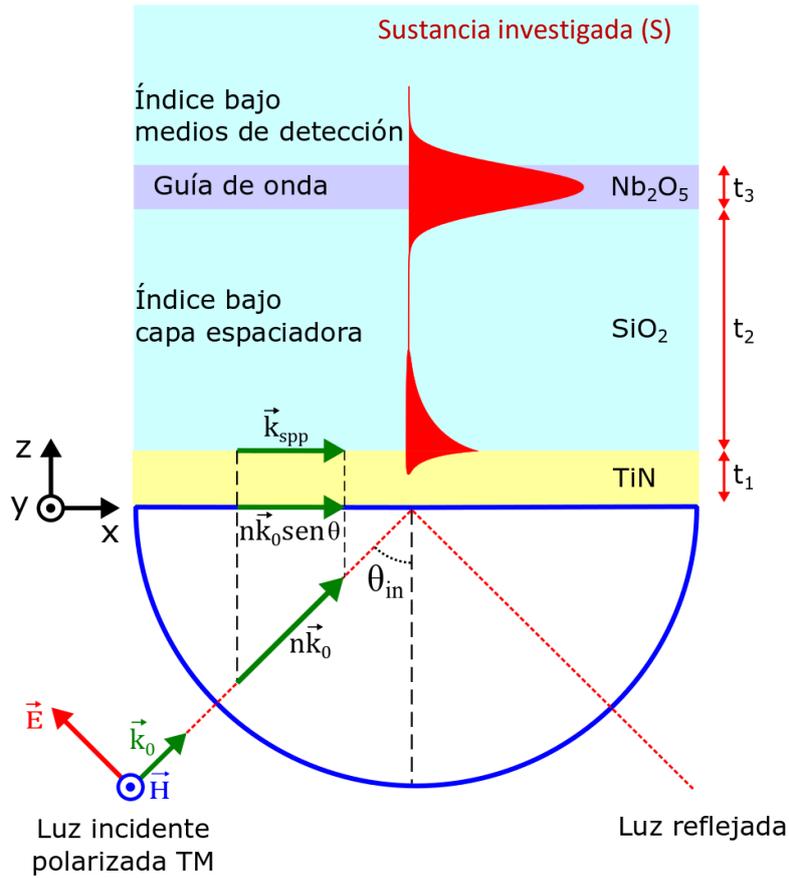


Figura 1.7 Diagrama de la configuración híbrida basada en la resonancia Fano en un esquema SPP acoplada a PWG bajo luz polarizada TM [15].

En este trabajo se reporta también la Múltiple Reflectancia Inducida por Plasmón (MRIP) en sistemas basados en nitruro de titanio recubiertos con una capa de dióxido de silicio. Varios máximos y mínimos de la reflectancia se alternan en los espectros angulares ATR (reflectancia total atenuada), obtenidos con dispositivos en la configuración de Kretschmann. La presencia de máximos y mínimos de reflectancia se explicará con la ayuda de gráficos de los campos eléctricos calculados en ambos lados de la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>.

## 1.6 Método de matriz de transferencia para cálculo de Reflectancia en múltiples películas delgadas

La reflectancia y transmitancia de un rayo de luz a través de un sistema de capas puede calcularse teóricamente cuando se conoce el espesor y índice de refracción del material de cada capa. Un método muy usado para hacer este cálculo es el método de matriz de transferencia [72]. Se considera que todas las capas son ópticamente isotrópicas y no magnéticas [72–74]. El campo en el primer medio (onda incidente) y en el último (onda transmitida) se relacionan por (ver detalles de la deducción en apéndice 1):

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ H_1 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_N \\ H_N \end{bmatrix} \quad (1.48)$$

donde  $M$  es la matriz de transferencia característica de la estructura combinada, y  $M$  se da como:

$$M = \prod_{j=1}^{j=N} M_j = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (1.49)$$

con

$$M_j = \begin{bmatrix} \cos \beta_j & (-i \sin \beta_j)/q_j \\ -iq_j \sin \beta_j & \cos \beta_j \end{bmatrix} \quad (1.50)$$

donde

$$q_j = \frac{\sqrt{n_j^2 - n_1^2 \sin^2 \theta}}{n_j^2} \quad (1.51)$$

y

$$\beta_j = \frac{2\pi t_j}{\lambda} \sqrt{n_j^2 - n_1^2 \sin^2 \theta} \quad (1.52)$$

para el modo polarizado TM [28], aquí,  $t_j$ ,  $n_j$  y  $\theta$  son el espesor de cada capa, el índice de refracción de cada capa y el ángulo de incidencia, respectivamente. Aplicando el método de la matriz de transferencia para el modelo de  $N$  capas, podemos obtener cuatro

elementos  $M_{11}$ ,  $M_{12}$ ,  $M_{21}$  y  $M_{22}$  de  $M$  [75]. El coeficiente de reflexión total para la polarización TM se da como [76]:

$$r = \frac{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 - (M_{21} + M_{22}q_N)}{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 + (M_{21} + M_{22}q_N)} \quad (1.53)$$

y la reflectancia total para la luz de polarización TM se da como

$$R = |r|^2. \quad (1.54)$$

El cálculo de la reflectancia ha sido usado en esta tesis de la siguiente manera:

- 1) para sistemas con aire como medio S (Figura 1.7) ajustamos los valores de espesor e índice de refracción para cada capa que mejor reproduzcan los resultados experimentales
- 2) Para sistemas con medio S diferente de aire usamos los valores obtenidos en (1) y buscamos el mejor valor para el índice de refracción de la muestra S.

## 1.6 Caracterización de Sensores SPR

Si el índice de refracción de la muestra (o capa a sensar) está alterado por  $\Delta n$ , y el cambio correspondiente en el ángulo de resonancia es  $\Delta\theta_r$ , la sensibilidad angular del biosensor SPR se define de la siguiente manera:

$$S_\theta = \frac{\Delta\theta_r}{\Delta n} \quad (1.55)$$

Además, el ancho completo al medio máximo (FWHM – por sus siglas en inglés) correspondiente a las curvas de reflectancia debe ser lo más pequeño posible para que el error al determinar la señal sea mínimo. Por lo tanto, para describir la eficiencia del sensor SPR, se define el concepto figura de mérito (FOM o Figure of Merit) de la siguiente manera [72]:

$$\text{FOM} = \frac{S_{\theta}}{\text{FWHM}} \quad (1.56)$$

Para los sensores SPR convencionales estas definiciones se aplican a las curvas de resonancia de absorción plasmónica. En esta tesis, nosotros la aplicamos a las curvas de resonancia Fano.

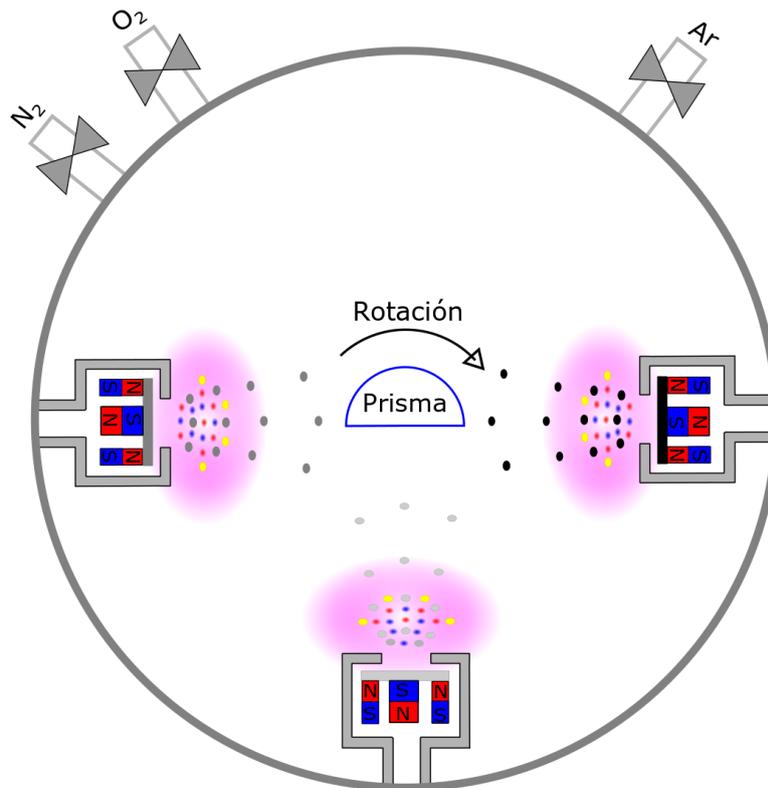
## Capítulo II: PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Equipo DC Magnetron Sputtering

El equipo para dc magnetron sputtering se compone de una cámara de acero inoxidable, con medidas de 55cm de diámetro por 50 cm de altura, tiene tres cañones estándares de magnetron sputtering, estos cañones poseen una configuración de recepción para el soporte de los blancos, para originar la diferencia de potencial entre cátodo y el ánodo se emplea una fuente DC (figura 2.1). La producción del vacío es realizada por una bomba mecánica que está enlazada a dos bombas turbomoleculares en paralelo. El control vacío se realiza mediante medidores de alta y baja presión (Pirani, Penning cátodo frío).

La cámara dispone de un brazo giratorio con un soporte que sostiene a los sustratos, los blancos están ubicados en la parte lateral de la cámara. El calentamiento del sustrato es dado por un elemento calefactor para cocina eléctrica. Ahora para medir la temperatura usamos una termocupla tipo J. La fuente que alimenta al tubo de Cr/Ni que está conectada a una fuente DC que mide la temperatura y aun circuito controlador, de modo que es posible estabilizar la temperatura de los sustratos a la temperatura deseada entre 300°C y 400°C.

La cámara tiene tres entradas para gases: una para argón y las otras para reactivos como nitrógeno y oxígeno. La presión de fondo común es de  $6 \times 10^{-6}$  mbar.



*Figura 2.1 Esquema experimental de sputtering en Laboratorio.*

## **2.2 Condiciones de producción de recubrimientos.**

En el Laboratorio de Sputtering de la Universidad Nacional de Ingeniería, se recubrieron películas delgadas de nitruro de titanio, que se produjeron mediante la técnica d.c magnetron sputtering sobre la superficie plana de prismas en forma de D, hechos de vidrio o zafiro. El blanco es un disco de titanio metálico de 3 pulgadas de diámetro y 4 mm de espesor, 99,99% puro. El blanco fue sometido a pre-sputtering para limpieza durante 2 minutos con una corriente de 400mA. El proceso del recubrimiento se desarrolló en una atmósfera mezcla de argón y nitrógeno ( $P_{Ar} = 92\% P_{total}$ ), ( $P_N = 8\% P_{total}$ ). La corriente de plasma fue de 400 mA y la velocidad de deposición de 20 nm por minuto. Al principio produjimos muestras con temperatura del sustrato de 300°C y otras a 400°C, observando luego que el TiN producido a 400C tenía mejores propiedades plasmónicas. Las muestras

así producidas estaban listas para la investigación de ATR en la configuración de Kretschmann. Se preparó un segundo tipo de muestras, depositando una capa de dióxido de silicio sobre la película de TiN (La capa de SiO<sub>2</sub> se produjo inmediatamente, después de la película de nitruro de titanio sin abrir la cámara de Sputtering). El objetivo era un disco de silicio de 3 pulgadas de diámetro, 99,99% de pureza y 4 mm de espesor; la atmósfera de deposición era 6% de O<sub>2</sub> + 94% de Ar y la velocidad del recubrimiento era de una micra por hora. Se preparó un tercer tipo de muestras, depositando sobre el sistema TiN/SiO<sub>2</sub> una capa de pentóxido de niobio. Las condiciones del recubrimiento, para las películas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fueron similares a las del dióxido de silicio, pero utilizando un objetivo metálico de niobio 99,99% puro.

## **2.3 Técnicas de Caracterización**

### **2.3.1 Espectroscopia electrónica Auger (AES)**

Espectroscopia de electrones Auger (AES) es una técnica empleada considerablemente para el análisis químico de superficies sólidas. Dado que el análisis se puede realizar en un tamaño puntual de hasta <10 nm y una profundidad de hasta 3nm [77]. En forma general, un espectrómetro de electrones Auger se basa en una fuente de electrones con energía dentro del rango de 3 a 30 keV y un analizador de energía de electrones [77]. Dicho haz también puede escanearse sobre la superficie y la señal de Auger puede seguirse en función de la posición del haz [77]. El detector mide la energía cinética de los electrones emitidos de la superficie como consecuencia del bombardeo de los electrones de alta energía. El cálculo de la energía cinética de los electrones emitidos permite identificar los elementos de la superficie mediante los electrones denominados Auger [77].

El método más común y muy práctico para el análisis de Auger cuantitativo implica el uso de un estándar único y un sistema dado de factores de sensibilidad relativa  $S_i$  para cada elemento  $i$ . Las concentraciones atómicas son calculadas por Davis en 1976 [78]:

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_{j=i=1}^n (I_{ji}/S_j)} \quad (2.1)$$

El término  $I_i$  se define como la diferencia entre la intensidad máxima de Auger o como el área del pico para la transición. La corriente de Auger se deduce de los espectros  $dN(E)/dE$  midiendo las excursiones de pico a pico de los picos Espectroscopia de electrones Auger [78]. El último método es deseable para los casos en los que existen diferencias en la forma de los picos de Auger entre las incógnitas y los estándares, debido a las diferencias en la forma de la densidad de la banda de valencia [78].

En el análisis se llevó a cabo con un espectrómetro Auger en la Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Sputtering.

### **2.3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un dispositivo, que ampliar pequeñas características u objetos que revelan información a escala microscópica de la muestra [79]. El principio de funcionamiento básico del MEB comprende la creación de un haz de electrones energéticos finamente enfocado, que escanea la superficie de la muestra en un patrón de trama (xy) [79]. El haz de electrones se enfoca mediante aperturas, lentes magnéticos o electrostáticos y bobinas electromagnéticas. La energía de los electrones en este haz, se selecciona típicamente en el rango de 0,1 a 30 keV. El haz de electrones con la muestra genera dos tipos de electrones salientes electrones retrodispersados y electrones secundarios [80]. En cada píxel de la imagen, los electrones

primarios interactúan con los átomos de la muestra a través de colisiones elásticas e inelásticas y liberan varios tipos de señales que son recolectadas por detectores [79–81].

El microscopio electrónico de barrido Hitachi 8230, fue usado en esta tesis para la verificación de la estructura multicapa y las mediciones de espesores de los sustratos vidrio y zafiro con los recubrimientos. Constituye en un sistema óptico de electrones acelerados, con energías desde 0,5 hasta 30 kV.

### **2.3.3 Difracción de Rayos X (XRD)**

La difracción de rayos x es una técnica, que abordar temas relacionados con la estructura cristalina de los materiales, incluyendo orientación cristalina individual, la constante de red [82]. Este fenómeno se atribuye a que un átomo puede dispersar rayos X, y si hay muchos átomos a la par, las ondas dispersas de todos los átomos pueden interferirse. Si las ondas dispersas están en fase, interfieren de forma constructiva y obtenemos haces difractados en direcciones específicas. Estas orientaciones se guían por la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la radiación incidente y la naturaleza de la muestra cristalina. La ley de Bragg, relaciona la longitud de onda de los rayos X con el espaciamiento de los planos cristalinos paralelos [83].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.2)$$

Donde n es un número entero,  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente, d es la distancia interplanar y  $\theta$  es el ángulo de incidencia (ángulo de Bragg) [83]. La ecuación relación las diferencias en la longitud de la trayectoria entre los rayos X dispersos por los cristales y la de los rayos X incidentes, que es un múltiplo entero de la longitud de onda [84].

La tesis se verifico de la estructura cristalina de los materiales. Con el instrumento Bruker D8. La difracción de rayos X se logró en la configuración  $\theta - 2\theta$  con radiación de cobre de una longitud de onda de 0,154 nm.

### 2.3.4 Espectrofotometría UV Visible

El espectro se obtuvo por espectrofotómetro Shimadzu modelo UV-mini 1240. La transmitancia óptica de cada sistema (T) se midió en el rango de longitud de onda de 300-1100 nm y de la transmitancia espectral obtuvimos la absorbancia A por la fórmula.

$$A = 1 - T \quad (2.3)$$

EL esquema del espectrofotómetro se muestra en la figura 2.2, que está compuesto por una fuente de luz, un monocromador, sustrato (vidrio) y el detector.

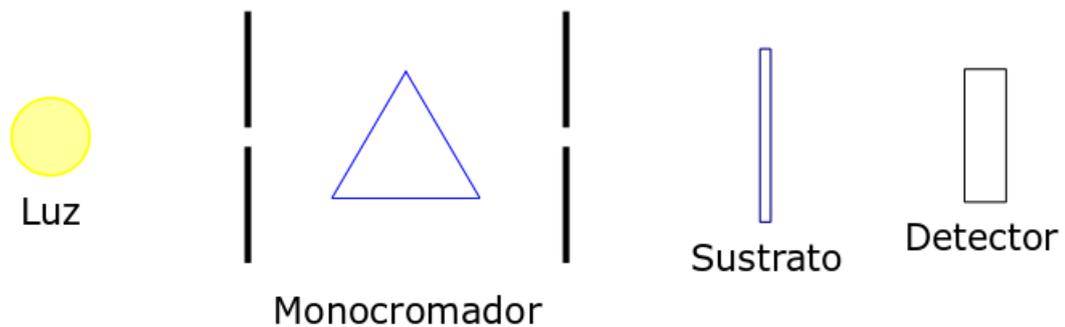


Figura 2.2 Diagrama del espectrofotómetro.

### 2.4 La configuración de Kretschmann

La configuración experimental para las mediciones de reflectancia vs ángulo de incidencia en la configuración de Kretschmann se muestra esquemáticamente en la Figura 2.3. La fuente era un láser de helio-neón de longitud de onda de 632,8 nm y de potencia 1 mW. Se colocó un polarizador y una ranura fina entre el láser y el prisma de tal manera

que la luz p-polarizada incida sobre la superficie semi cilíndrica del prisma; el punto de luz rectangular en la superficie cilíndrica del prisma era de aproximadamente  $0,1 \times 1 \text{ mm}^2$ . La intensidad del rayo reflejado se midió utilizando, en algunos experimentos, un fotodetector constituido por un fotodiodo de silicio y un amplificador y en otros experimentos simplemente una foto resistencia. El dispositivo (TiN/prisma o L/H/TiN/prisma u otro) y el detector se colocaron sobre dos mesas giratorias coaxiales en un sistema  $\theta$ - $2\theta$ , de tal forma que se pudiera medir la reflectancia de  $20^\circ$  a  $85^\circ$  cada  $0,17^\circ$ . Los datos se registraron automáticamente usando la interfaz de computadora Leybold Mobile-Cassy 2.

En la figura 2.3 se muestra el arreglo experimental para observación de resonancia plasmónica en interfaz TiN/aire. El Prisma fue algunas veces de vidrio (75 ó 90 mm de diámetro) y en otras de zafiro (25 mm de diámetro). En la figura 2.4 se muestra el esquema para observar Reflectancia vs ángulo de incidencia en el sistema Prisma/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire, el detector usado fue una fotorresistencia y las medidas fueron hechas variando el ángulo de incidencia manualmente de grado en grado. Los resultados experimentales muestran un fenómeno de múltiples reflectancias inducidas por plasmón. En la figura 2.5 el sistema fue Prisma /TiN//SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ S donde S es la sustancia investigada (aire, agua ó clara de huevo). El prisma fue de zafiro 25 mm de diámetro. Para S = clara de huevo, se untó la clara sobre la capa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y se dejó secar por 24 horas. Para S = agua se construyó una celda de vidrio cuya cavidad era 10 mm x 10 mm x 1 mm adyacente a la superficie plasma del prisma. Después de cada medida se lavó y se secó el dispositivo y probado con S = aire, observando que no se había deteriorado. Los resultados obtenidos muestran el acoplamiento del polaritón de plasmón superficial con una guía de onda.

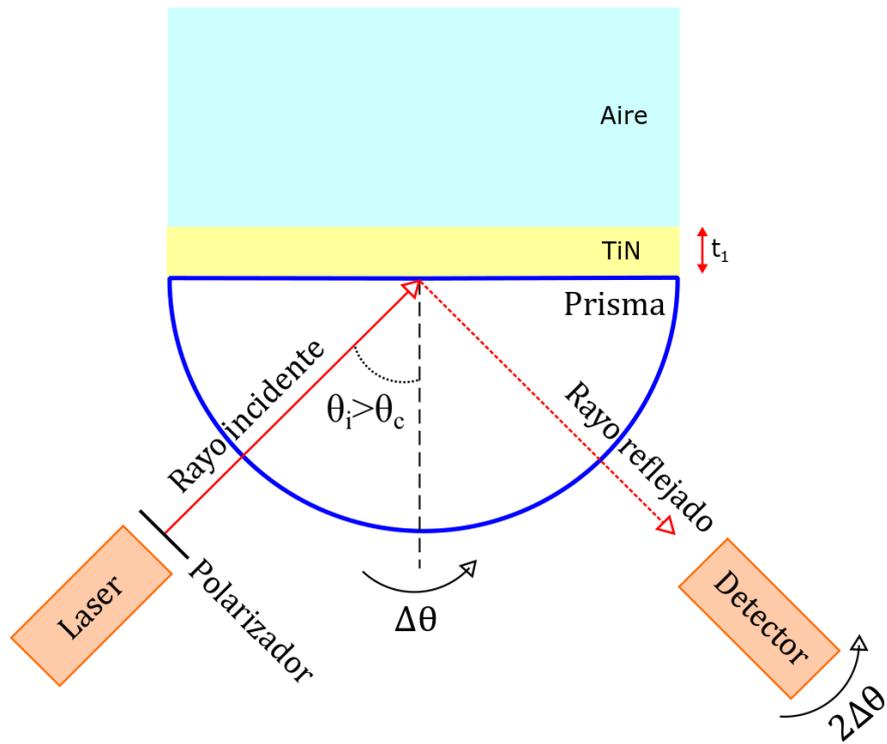


Figura 2.3 Esquema del montaje experimental en la configuración de Kretschmann para observar ATR en un sistema Prisma/TiN/aire

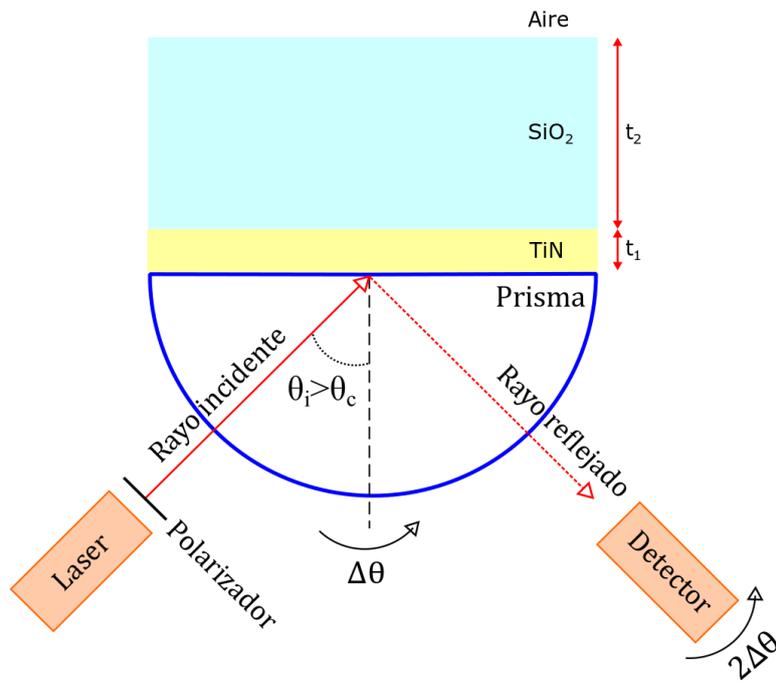


Figura 2.4 Esquema de la configuración experimental para las mediciones de reflectancia vs ángulo de incidencia: el medio 1 es un prisma en forma de D, el medio 2 es una película delgada de nitruro de titanio, el medio 3 es una capa de dióxido de silicio y un fotorresistor (PR).

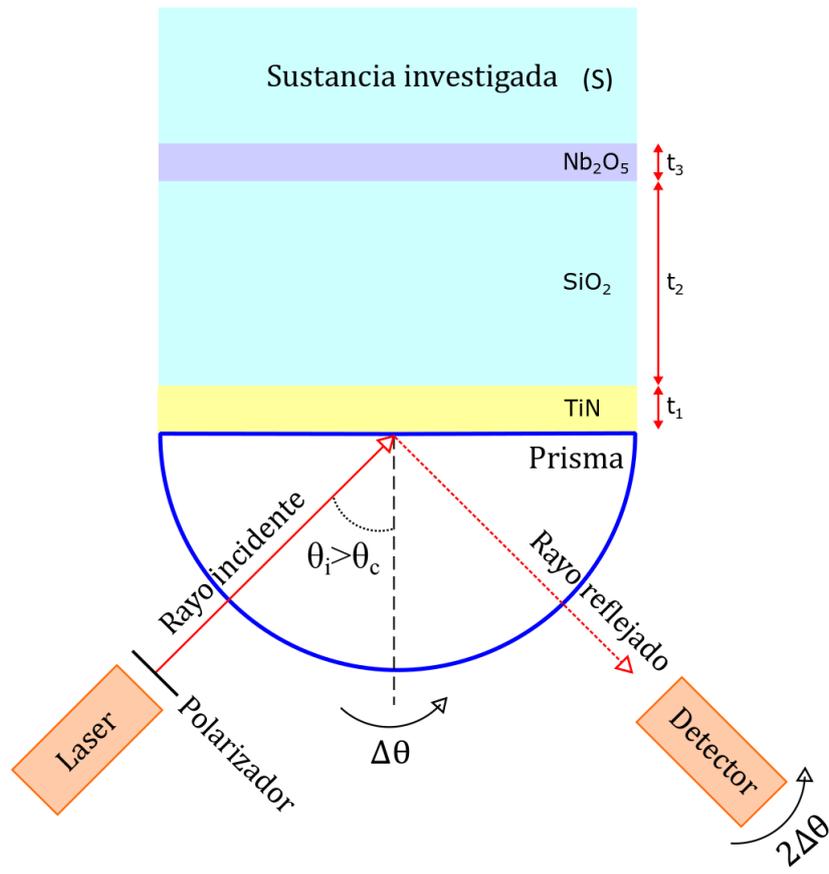


Figura 2.5 Esquema de la configuración experimental para las mediciones de reflectancia vs ángulo de incidencia en la configuración de Kretschmann; sensor y detector están montados sobre dos mesas giratorias coaxiales que giran en el plano de la figura, manteniendo la configuración  $\theta$ - $2\theta$ ; el rayo incidente permanece fijo respecto al laboratorio.

La configuración experimental para las mediciones de reflectancia vs longitud de onda (respuesta espectral) en la configuración de Kretschmann se muestra esquemáticamente en la figura 2.6. La fuente era una lámpara de tungsteno de 50W. Se colocó un polarizador entre la lámpara y el prisma de tal manera que la luz p-polarizada incida sobre el prisma. El rayo reflejado se analizó para valores de longitud de onda de 400 a 800 nm con intervalos de dos nm. Se utilizó un espectrofotómetro B&W TEC modelo BTC\_110s con

rejilla de 900 l/mm. En este trabajo, estudiamos experimentalmente la respuesta espectral del dispositivo que se muestra esquemáticamente en la figura 2.6.

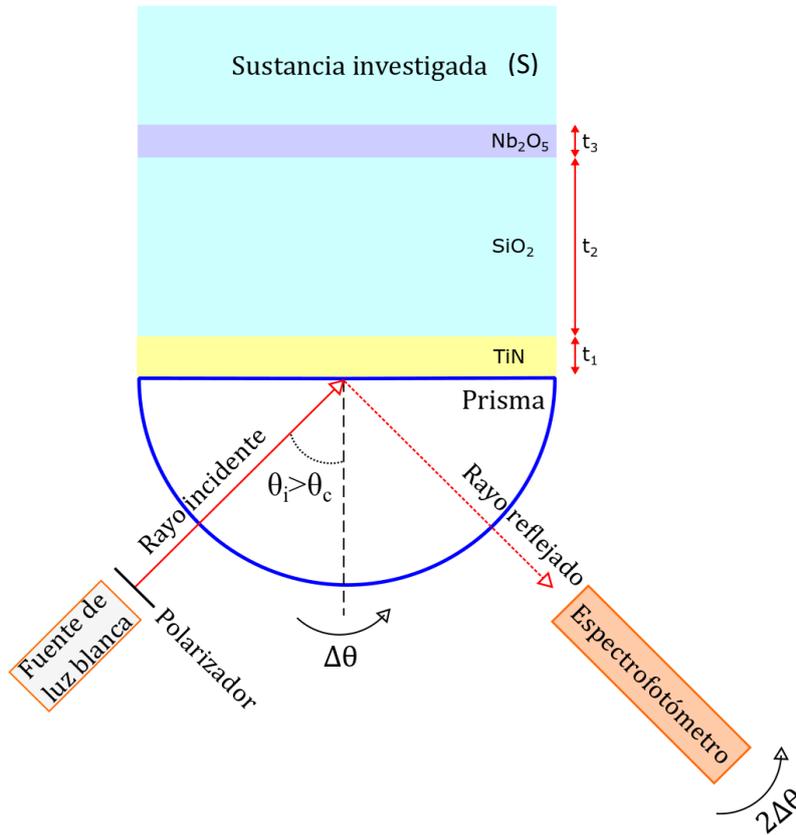


Figura 2.6 Esquema de la configuración experimental para mediciones de reflectancia vs longitud de onda

## 2.5 Comparación de datos experimentales con simulaciones teóricas

Desde un punto de vista teórico, el problema de calcular la respuesta de reflectancia vs ángulo de incidencia en términos de índices de refracción ( $n_j$ ) y espesor de las diferentes capas ( $t_j$ ) está completamente resuelto por la teoría electromagnética [62,85]. En el método de transferencia-matriz, se construye una matriz de  $2 \times 2$ , que relaciona las ondas incidente y reflejada en el medio 1 (el prisma) con el rayo saliente en el último medio (o medio sensor); esta matriz se expresa en términos del ángulo de incidencia, los índices de refracción de todos los medios involucrados y el espesor de todas las capas. Siguiendo

estas ideas, creamos un programa en lenguaje JavaScript, que simula un espectro de ángulo ATR para cada conjunto de parámetros  $n_j$  y  $t_j$ . Este programa también funciona a la inversa: cuando tenemos un espectro ATR experimental podemos obtener los parámetros ópticos (índice de refracción complejo, en general,  $\tilde{n}_j = n_j + ik_j$ ) y espesores  $t_j$  del medio, que se ajustan mejor a los datos experimentales. Las ideas adecuadas se han propuesto antes por Zdzislaw et al. [7], así como, por Hibbins et al. [33] como métodos para obtener dependencia espectral de las constantes ópticas de la capa conductora y / o de una capa dieléctrica encima de ella. Además, varios autores [13-18] han utilizado programas de simulación para el análisis teórico de las nuevas estructuras plasmónicas propuestas. En este trabajo, utilizamos el programa en ambos sentidos: simulación antes de fabricar (diseñar) las estructuras plasmónicas y ajustar valores de los parámetros ópticos después de las medidas de reflectancia vs. ángulo de incidencia.

## Capítulo III: RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 3.1 Análisis químico

#### 3.1.1 Espectroscopia electrónica Auger (AES)

La Figura 3.1 muestra el espectro de AES para la monocapa de TiN y la Tabla 3.1 las intensidades de Ti(1)+N y Ti(2). En este caso hay una superposición del pico de titanio con nitrógeno, en el rango de energía de los electrones de 378eV. Por esta razón determinaremos la relación entre N y Ti, mediante la relación [86]:

$$\frac{C(N)}{C(Ti)} = \frac{1.5Ti_1 - Ti_2}{2Ti} \quad (3.1)$$

Dando como resultado una relación estequiometría de 0.98.

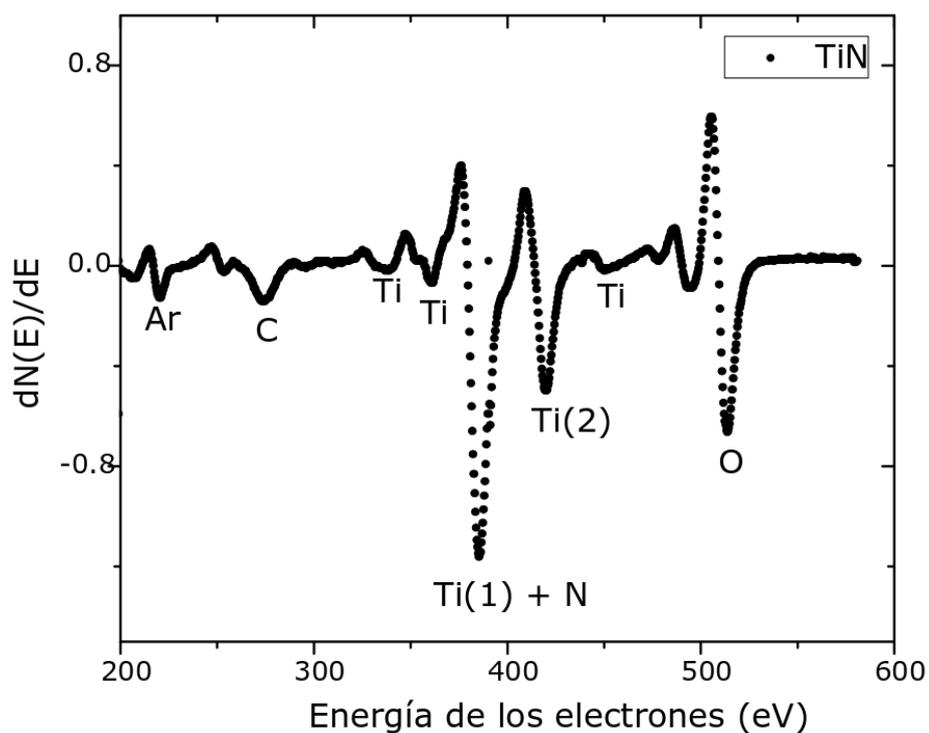


Figura 3.1 Espectro de AES de para la monocapa TiN.

Tabla 3.1 Intensidades pico a pico del Ti y Ti<sub>2</sub>

	<b>Intensidad</b>
<b>I<sub>Ti(1)+N</sub></b>	1.56
<b>I<sub>Ti(2)</sub></b>	0.79

### 3.2 Análisis Estructural y Morfológico

En este apartado reportamos los resultados del análisis estructural usando difracción de rayos X y la estructura de algunos sistemas multicapas elaborados experimentalmente en esta tesis usando la técnica Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

#### 3.2.1 Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de rayos X se utilizó para la verificación de la estructura cristalina de los materiales. La difracción de rayos X se realizó con radiación de cobre de longitud de onda de 0.154 nm. La figura 3.2 (a) muestra un difractograma de una película delgada de nitruro de titanio. En la figura 3.2 (b) tenemos un difractograma de una película bicapa de nitruro de titanio de 45 nm de espesor y una capa de dióxido de silicio de 490 nm de espesor. Ambas muestras se prepararon sobre sustratos de vidrio a 300°C y 400°C respectivamente. Se observan picos de difracción típicos a 36.700 y 42.500 que verifican la estructura de nitruro de titanio, estructura de sal de roca con el parámetro de red  $a = 0.42$  nm. Ningún pico de difracción para las capas de óxido de silicio nos dice que son amorfas.

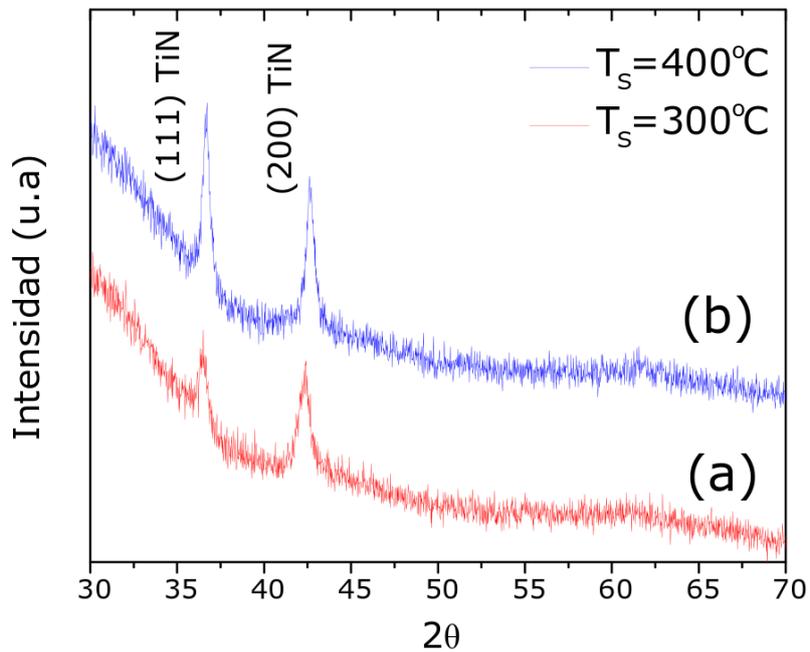
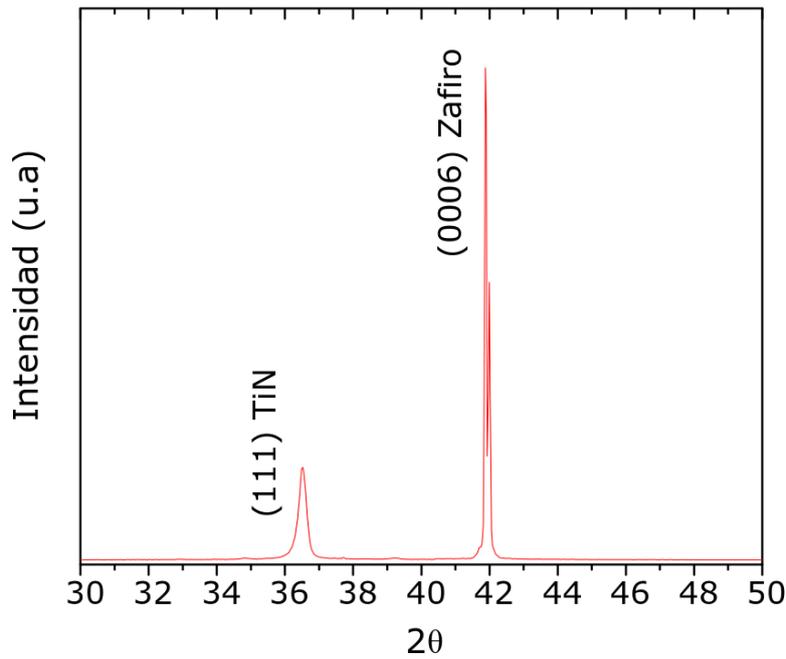


Figura 3.2 Difractograma de rayos X: (a) Vidrio/TiN, (b) Vidrio/TiN/SiO<sub>2</sub>.

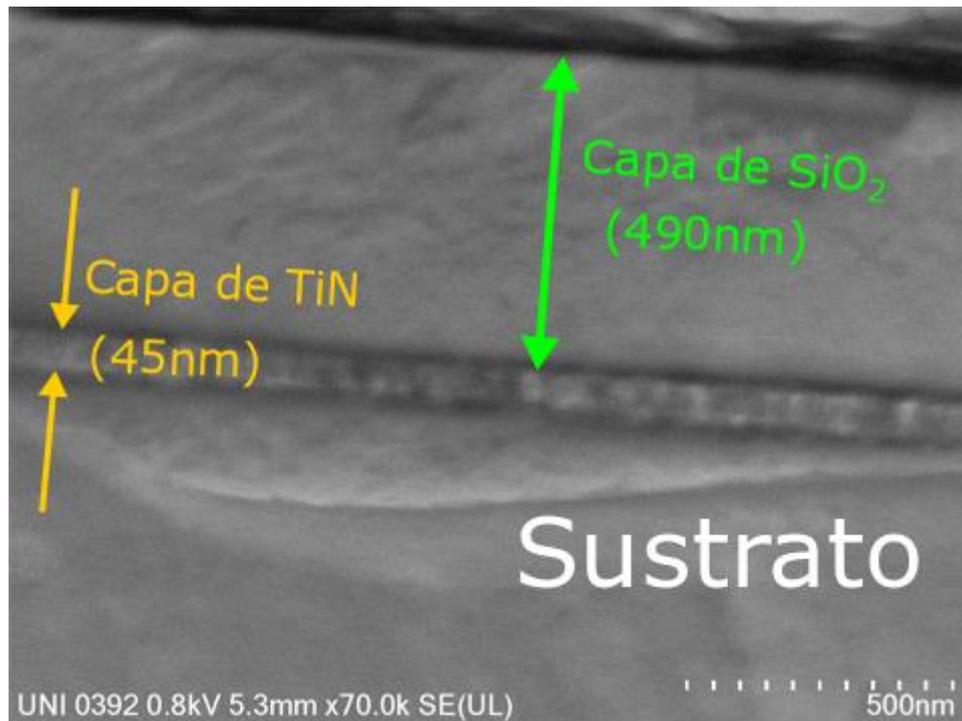
La figura 3.3 muestra el patrón de difracción de una estructura Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiN/Zafiro. El difractograma muestra la presencia de Nitruro de Titanio de estructura cristalina FCC y grupo espacial fm-3m de acuerdo con la base de datos ICSD # 98-064-4783 (Tabla 2.1). Se identificó claramente un pico en  $2\theta = 36.70^\circ$ , con orientación (111), que verifica la estructura del nitruro de titanio con parámetro de red  $a = 0.42$  nm. Ningún pico de difracción para las capas de óxido nos dice que son amorfas. El pico a  $42^\circ$  corresponde al sustrato de zafiro.



*Figura 3.3 Difractograma de rayos X de un sistema  $Nb_2O_5/SiO_2/TiN$  depositado sobre un sustrato de Zafiro.*

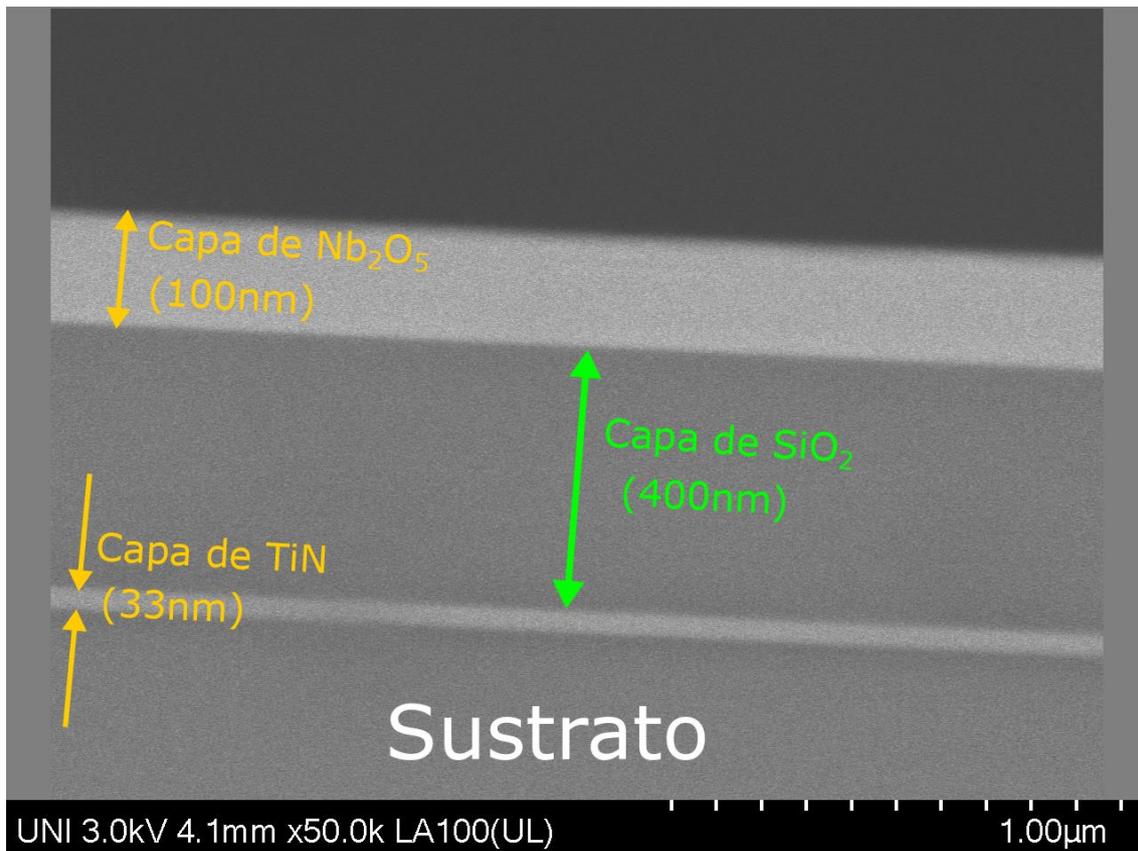
### **3.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Usamos la microscopía electrónica de barrido (SEM) para medir el espesor de nuestras películas delgadas. La Figura 3.4 muestra una micrografía SEM de la sección transversal de una bicapa TiN/SiO<sub>2</sub> que permite medir el espesor de las películas delgadas de nitruro de titanio y de dióxido de silicio. El espesor de la película de TiN fue de 45 nm y el de la capa de SiO<sub>2</sub> de 520 nm. El sustrato fue de vidrio. Estas estructuras fueron usadas para experimentos de reflexión interna atenuada que permitieron observar el fenómeno de reflectancias múltiples inducidas por plasmón.



*Figura 3.4 Micrografía SEM que muestra la sección transversal de la bicapa TiN/SiO<sub>2</sub> depositada sobre un sustrato de vidrio; el espesor de la película de TiN fue de 45 nm y el espesor de la capa de SiO<sub>2</sub> fue de 490 nm.*

En la figura 3.5 se muestra una micrografía de la sección transversal de la estructura multicapa Substrato/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, donde se puede apreciar el espesor de cada capa: el espesor para la capa de TiN fue 35nm, para la capa de SiO<sub>2</sub> fue 380 nm y para la de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fue 100 nm. Estas estructuras fueron usadas para experimentos de reflexión interna total donde logramos observar el acoplamiento entre la resonancia de plasmón y un modo de propagación en la guía de onda plana cuyo núcleo central fue la película de pentóxido de niobio, es decir, el efecto Fano. Cabe destacar la nitidez de toda la interfaz, en particular, la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub> y la interfaz SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



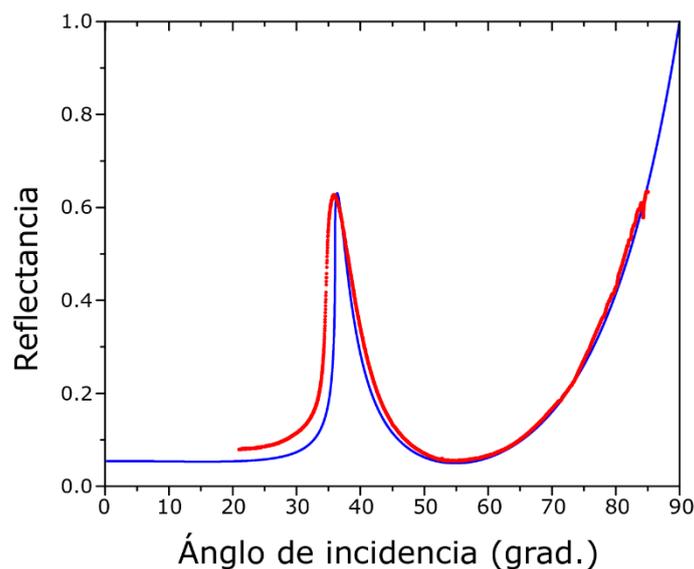
*Figura 3.5 Micrografía SEM que muestra la sección transversal de una estructura Sustrato/ $Nb_2O_5$ / $SiO_2$ / $TiN$ ; los espesores fueron de 35 nm para la película de  $TiN$ , 380 nm para la capa de  $SiO_2$  y 100 nm para la capa de  $Nb_2O_5$ .*

### 3.3 Polaritón de Plasmón de Superficie en Interfaz TiN/Aire

En esta Sección reportamos y discutimos los espectros ATR experimentales y ajustados (fitted) de SPP en una estructura PD/TiN/aire mediante el uso de la configuración de Kretschmann.

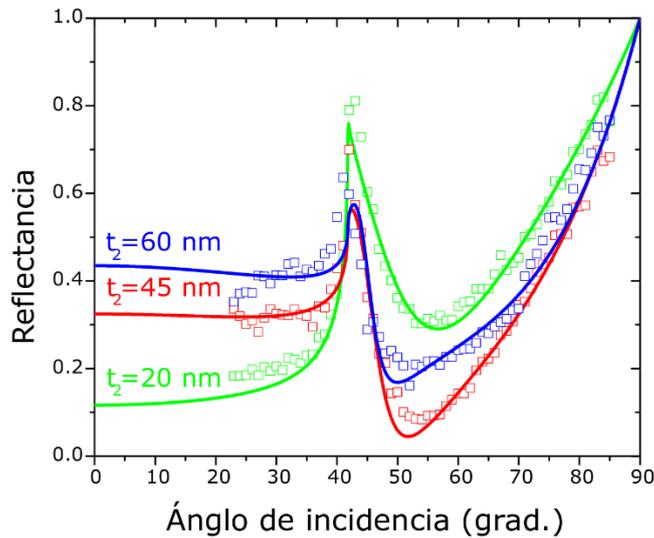
En la Figura 3.6 mostramos un espectro ATR (reflectancia vs ángulo de incidencia) para un dispositivo básico constituido por una película delgada de nitruro de titanio depositada sobre la superficie plana de un prisma de zafiro en forma de D; este dispositivo básico se muestra esquemáticamente en la Figura 2.3. La línea roja en los espectros de la figura 3.6 representa los datos experimentales y la curva azul muestra el ajuste (o fitting) respectivo. La característica principal de este espectro angular fue una banda de absorción muy amplia que va desde  $36^\circ$  (el ángulo crítico zafiro-aire) a  $85^\circ$ . La reflectancia mínima fue de alrededor de  $55^\circ$ , el ancho total a media altura (FWHM) fue de aproximadamente  $40^\circ$ . Estas características de nuestros datos concordaron muy bien con lo reportado por NC Chen et al. [37]. Nuestros datos experimentales se ajustaron utilizando el método de matriz de transferencia; las constantes ópticas y los espesores que mejor se ajustan a los datos se muestran en la Tabla 3.2. A partir de los datos  $n$  y  $k$  para TiN, se calcularon las partes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica relativa y obtuvimos el valor:

$$\epsilon_r = \epsilon'_1 + \epsilon''_2 = -3.39 + 6.22i \quad (3.1)$$



*Figura 3.6 Espectros experimentales y ajustados para polaritones de plasmón de superficie (SPP) en una interfaz TiN/aire, utilizando un prisma de zafiro en forma de D como sustrato.*

La figura 3.7 muestra experimentales y ajustados para polaritones de plasmón superficiales (SPP) en una superficie TiN/aire, utilizando prismas de vidrio en forma de D como sustratos. Los valores de espesor de las películas de TiN fueron de 20, 45 y 60 nm. Las curvas de absorción plasmónica comienza en este caso para ángulos de incidencia de  $42^\circ$ ,  $6^\circ$  más que para el sistema basado en sustrato de zafiro, esto se debe al menor índice de refracción del vidrio (1.5) que el de zafiro (1.77) y por lo tanto a la diferencia del ángulo crítico. El (FWHM) es aproximadamente 35 para muestras en prisma de vidrio. La diferencia en el ancho de la banda de absorción se puede explicar por la diferencia en la conductividad eléctrica de la película delgada de nitruro de titanio, expresada también como diferencia en los valores del coeficiente de extinción  $k$ . Las constantes ópticas y los espesores que mejor se ajustan a los datos se muestran en la Tabla 3.3. Estas características de nuestros datos concuerdan muy bien con las informadas por N.C. Chen et al. [37].



*Figura 3.7 Datos experimentales y curvas de ajuste de Reflectancia vs ángulo de incidencia para el sistema vidrio/TiN/aire.*

Varios autores [7,34,35,38] han reportado datos teóricos y experimentales sobre la permitividad dieléctrica relativa y el índice de refracción del nitruro de titanio preparado en diferentes condiciones de sputtering; la parte real de la permitividad dieléctrica para TiN a una longitud de onda de 633 nm estaba en el rango entre -2 y -7 y la parte imaginaria estaba en el rango entre 1 y 7. En resumen, podríamos decir que las constantes ópticas y la permitividad dieléctrica para las películas delgadas de nitruro de titanio dependen en gran medida de las condiciones de deposición, existe en la literatura un rango de valores compatibles con la excitación del plasmón superficial en las películas de TiN y nuestros resultados estuvieron dentro de este rango.

Tabla 3.2 Parámetros ópticos y de espesor de la película delgada de TiN, que se ajustan mejor al espectro de reflectancia total atenuada (ATR) de la Figura 3.6.

Material	Espesor	$n$	$k$
Air	Semi-infinito	1.0	0
Nitruro de Titanio	24 nm	1.36	2.29
Zafiro	Semi-infinito	1.77	0

Tabla 3.3 Datos ópticos y dieléctricos de películas de TiN preparadas a 400°C sobre prisma de vidrio.

Espesores (nm)	$n$	$k$	$\epsilon'_r$	$\epsilon''_r$
60	0.9	2.35	-4.71	4.23
45	0.9	2.22	-4.12	3.99
20	0.85	1.97	-3.16	3.35

También es importante comparar los dispositivos plasmónicos básicos basados en una película de TiN con los sensores convencionales basados en una película delgada de oro; en experimentos y simulaciones ATR reportados por otros autores [6,7,11,12], la caída de absorción para los SPP en una interfaz oro/aire tiene típicamente un FWHM alrededor de 2°; la gran diferencia con respecto a los SPP en una interfaz TiN / aire (40°) se puede entender si exploramos lo que sucede con los espectros simulados cuando todos los parámetros son fijos, excepto el parámetro  $k$ . Lo que realmente sucede es el ensanchamiento de la caída de absorción cuando  $k$  disminuye. Para el oro, el valor del parámetro  $k$  está entre 3.1 y 3.5 [12,13,17], mientras que para el nitruro de titanio producido en este trabajo el valor del parámetro  $k$  fue 2.29 como se muestra en la Tabla

3.2. Otra explicación interesante de las diferencias entre los espectros ATR en las interfaz oro/aire y las interfaz TiN/aire es proporcionada por Chen et al. [28]; ellos atribuyen el ensanchamiento de la banda a la baja movilidad de los electrones en el nitruro de titanio, asociada a su vez, con la mayor amortiguación de los portadores. Ambas explicaciones, la nuestra aquí y la de Chen et al. [28], Están conectadas a través de las relaciones básicas entre el índice de refracción complejo  $n$ , la permitividad dieléctrica relativa compleja  $\epsilon_r$  y la conductividad eléctrica compleja  $\sigma$ , descritas por las ecuaciones (3.2) y (3.3). La baja movilidad de los portadores en nitruro de titanio fue evidente ya que las concentraciones de portadores de oro y TiN eran muy similares ( $6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), mientras que la conductividad eléctrica del oro era 38 veces mayor que la del TiN. Desde el punto de vista de las aplicaciones a sensores o biosensores, los dispositivos monocapa basados en metales nobles resultaron más convenientes porque presentaban mucha más resolución que los basados en nitruro de titanio, debido a la nitidez de las caídas de absorción. Sin embargo, la situación era diferente con los sensores multicapa basados en estructuras de nitruro de titanio y PWG, como describiremos a continuación.

$$n = n + ik = \sqrt{\epsilon_r} \quad (3.2)$$

$$\epsilon_r = \epsilon_r' + i\epsilon_r'' = \left(1 - \frac{\sigma\tau}{\epsilon_0(1 + \omega^2\tau^2)}\right) - i\frac{\sigma}{\epsilon_0\omega(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (3.3)$$

Aunque está claro que el fundamento teórico de los SPP está en la Teoría Electromagnética de acuerdo con la discusión anterior, terminamos esta sección resumiendo una explicación fenomenológica de la excitación de los polaritones del plasmón de superficie en el sistema Prisma/TiN/Aire: Primero, si ignoramos la película de TiN, podríamos decir que para ángulos de incidencia mayores que un ángulo crítico, se observarían dos cosas: (i) reflectancia total ( $R = 1$ ) y (ii) una onda evanescente no

disipativa en la interfaz vidrio/ aire . En segundo lugar, cuando “instalamos” la película de TiN en la interfaz Prisma/aire, las oscilaciones colectivas de electrones libres producen disipación de energía de la onda evanescente a ciertos valores del ángulo de incidencia.

### **3.4 Reflectancia Inducida por Plasmón y Resonancia Fano en dispositivos**

#### **PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S**

En esta sección presentamos y discutimos los espectros ATR en la configuración de Kretschmann para dispositivos con la estructura: Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S; donde S es aire o un medio circundante o medio “a sensar” colocado encima y adyacente a la película de pentóxido de niobio. Especificamente en esta sección los espectros mostrados corresponden a S = aire y S = silicona líquida solidificada. En la figura 2.5 se muestra un esquema del dispositivo. En las figuras 3.8(a), 3.8(b) y 3.8(c) mostramos los espectros ATR para dispositivos constituidos por una película de nitruro de titanio de 35 nm de espesor, la capa de SiO<sub>2</sub> tenía 380 nm de espesor y las capas de pentóxido de niobio 98, 124 y 139 nm de espesor. La capa de silicona fue mayor a 1 mm y en los ajustes fue considerada de espesor semi infinito. Los círculos pequeños representan medidas experimentales hechas variando manualmente el ángulo de incidencia grado por grado y las curvas continuas son los respectivos accesorios.

Los parámetros de ajuste comunes fueron: índice de refracción del prisma de zafiro (medio 1)  $n_1=1,77$ ; índice de refracción para la capa de dióxido de silicio (medio 3)  $n_3=1,46$ ; índice de refracción de la capa de pentóxido de niobio (medio 4)  $n_4=2,2$ ; índice de refracción del medio circundante, silicona líquida  $n_5=1,48$ . Los valores de los parámetros ópticos (n y k) del nitruro de titanio (medio 2) que mejor se ajustan a los espectros se encuentran en la tabla 3.4. También mostramos en las columnas 4 y 5 los valores de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica para luz con longitud de

onda 633 nm. Se realizaron mediciones de reflectancia para ángulos de incidencia 20° a 85°.

*Tabla 3.4 Datos ópticos y dieléctricos de películas de TiN en el dispositivo Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtenidos del ajuste de espectros ATR para diferentes espesores de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>*

Espesores				
de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (nm)	<i>n</i>	<i>k</i>	$\epsilon'_r$	$\epsilon''_r$
102	0.9	2.6	-5.95	4.68
127	0.9	2.6	-5.95	4.68
139	0.9	2.6	-5.95	4.68

Una primera característica común de los tres espectros de la figura 3.8 es el aumento de la reflectancia en el intervalo de ángulo de incidencia 45°-55°; esto se debe a una primera reflexión interna total que ocurre en la interfaz Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Silicona líquida. Una segunda característica común de estos espectros es la presencia de una amplia banda de absorción que comienza en el ángulo de incidencia 56° y se extiende hasta 89°. Esta banda de absorción se atribuye a: (i) una segunda reflexión interna total causada por la diferencia en los valores de refracción índice de zafiro y la capa de SiO<sub>2</sub>, (ii) la disipación de energía por el plasmón superficial en la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>. La tercera y más importante característica de estos espectros es la presencia de un máximo de reflectancia muy marcado dentro de la banda de absorción, es decir, una ventana transparente nítida dentro de la banda de absorción ancha. La posición angular de la ventana nítida varía con el espesor de la capa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Si el pico de reflectancia nítido es simétrico como en la

figura 3.8(b), el fenómeno se llama Transparencia Inducida por Plasmón; si es asimétrico como en las figuras 3.8(a) y 3.8(c), el fenómeno se denomina resonancia Fano.

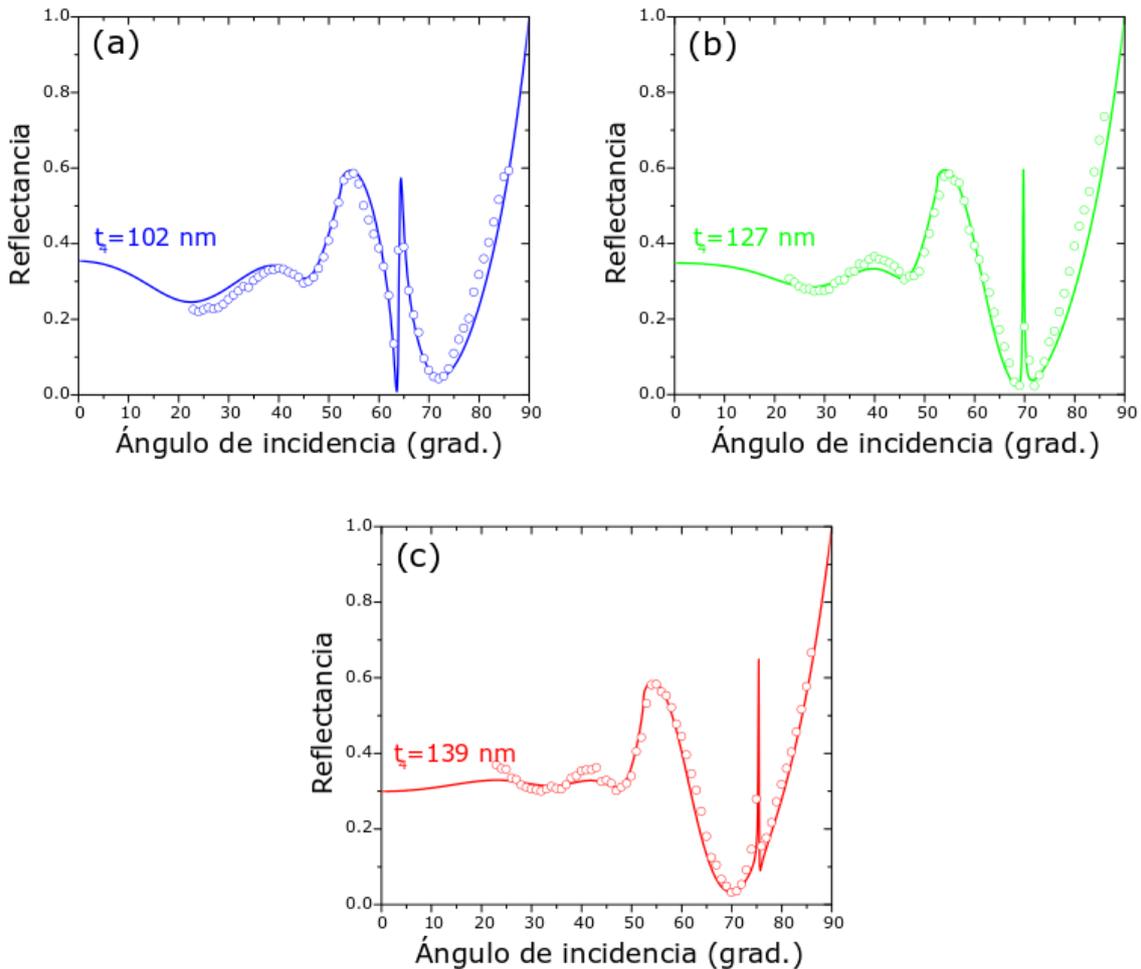


Figura 3.8 Datos experimentales de Reflectancia vs ángulo de incidencia para el sistema Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/silicona líquida solidificada. El espesor de la película de TiN fue de 35 nm, la capa de dióxido de silicio fue de 380 nm de espesor y los espesores de las capas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fueron a) 102, b) 127 y c) 139 nm. La silicona fue considerada como un medio semi infinito.

Los fenómenos de resonancias PIT y Fano (máximos agudos de reflectancia) ocurren cuando el ángulo de incidencia alcanza un valor tal que se establece un modo de propagación en la guía de ondas autosostenida, es decir, en la capa de pentóxido de niobio.

Esto sucede, como se explica en referencia [60], cuando se satisface la condición de resonancia modal, ecuación (3.4). La figura 3.9(a) es un gráfico del primer y segundo términos de la ecuación (3.4) con los parámetros correspondientes a los ajustes de los tres espectros mostrados en la figura 3.8. Las intersecciones de las curvas nos dan los ángulos de incidencia en los que ocurren los modos de propagación y los máximos de reflectancia aguda. La concordancia entre las intersecciones en la figura 3.9(a) y los picos agudos de reflectancia en los espectros de la figura 3.8 es muy buena.

$$2 \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) n_4 t_4 \cos(\theta_4) = \text{entero}(2\pi) - 2 \tan^{-1}(\phi_{45}) - 2 \tan^{-1}(\phi_{34}) \quad (3.4)$$

$$\tan(\phi_{34,45}) = - \frac{n_4 (n_4^2 - n_{3,5}^2)^{1/2}}{n_{3,5}^2 \cos(\theta_4)} \quad (3.5)$$

La nomenclatura para las ecuaciones 3.4 y 3.5 es la siguiente:  $n_3$ ,  $n_4$  y  $n_5$  son los índices de refracción del dióxido de silicio, la capa de pentóxido de niobio y el medio circundante.  $\phi_{45}$  y  $\phi_{34}$  son los cambios de fase de los rayos reflejados en la interfaz  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Circundante}$  y  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ .  $\theta_4$  es el ángulo de los rayos con la normal dentro de la película de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

El buen ajuste entre los espectros calculado y experimental ya muestra una buena concordancia entre nuestros resultados experimentales y la Teoría Electromagnética; sin embargo, las explicaciones fenomenológicas siempre son deseables. La explicación de la Transparencia Inducida por Plasmón y la Resonancia Fano en dispositivos plasmónicos ha sido ampliamente discutida por Hayashi et al. [13–17]. Aquí agregamos una explicación fenomenológica basada en los cálculos del cuadrado de los campos eléctricos en los tres medios involucrados: película de nitruro de titanio, capas de  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Simulamos un espectro ATR con los datos correspondientes al ajuste de nuestro espectro en la figura 3.8(c); para las condiciones en las que se produjo este espectro se calculó  $E^2$

en cada uno de los tres medios mencionados. La Figura 3.9(b) muestra la variación angular de  $E^2$  en los tres medios y también la curva de ajuste del mencionado espectro ATR (curva roja). Observamos picos agudos de  $E^2$  en la capa de  $Nb_2O_5$  y también en la capa de  $SiO_2$  en el ángulo de incidencia  $75^\circ$  coincidiendo con el pico agudo de reflectancia (resonancia Fano) y coincidiendo también con la solución a la ecuación (3.4) para la propagación de la guía de onda plana en la capa de  $Nb_2O_5$  (figura 3.9(a)). En el mismo ángulo de incidencia,  $E^2$  en la película de TiN muestra pequeñas oscilaciones primero hacia abajo y luego hacia arriba. El origen del pico de reflectancia nítida en la banda de absorción de los espectros ATR es entonces la excitación de un modo de guía de ondas en la capa de  $Nb_2O_5$  no disipativa que provoca una disminución de los valores de absorción por el plasma electrónico en la película disipativa de TiN. En otras palabras, si consideramos un polaritón de plasmón superficial como una onda evanescente sintonizada con las oscilaciones del plasma y que produce disipación de energía, podemos decir que el pico de reflectancia en dispositivos tipo 3 se observa cuando, en un ángulo de incidencia muy bien definido en que se satisface la condición de resonancia modal, la onda evanescente salta hacia la guía de ondas dieléctrica "prefiriendo" viajar dentro de un medio no disipativo. Estos "saltos" de la onda evanescente a veces se describen también como efecto túnel de fotones [87]

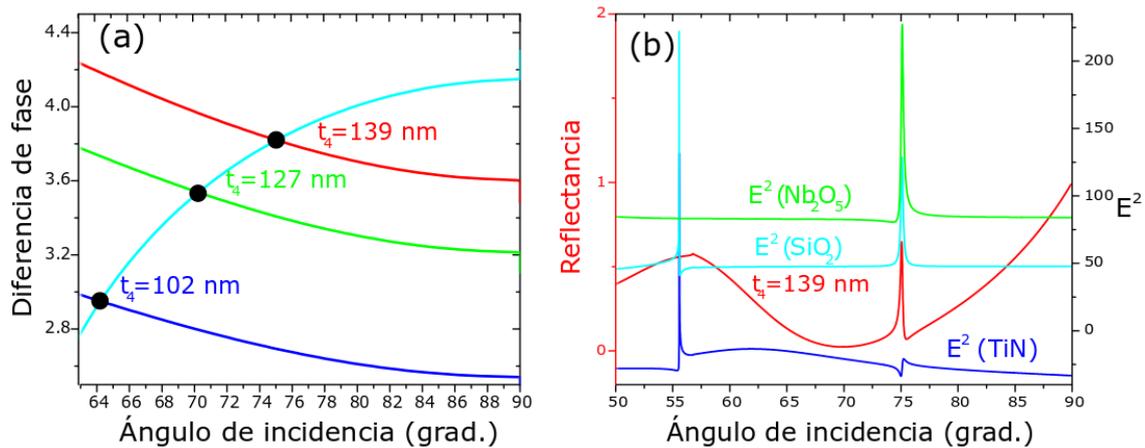


Figura 3.9 (a) Solución gráfica de la ecuación (3.4) para encontrar ángulos de resonancia modal en la capa de pentóxido de niobio. (b) Simulación del espectro (curva roja) con los parámetros de ajuste de la figura 3.8(c) y cálculos de  $E^2$  en los tres medios involucrados: película de nitruro de titanio (azul), capas de SiO<sub>2</sub> (cianuro) y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (verde). Todos los valores de  $E^2$  son positivos, desplazamos verticalmente algunas curvas para una mejor vista.

Por otro lado, es importante enfatizar que la posición angular de los picos de reflectancia muy agudos puede usarse para detectar cambios en el índice de refracción de una sustancia “a sensar” colocada en el dispositivo sobre y en contacto con la película de pentóxido de niobio. En la figura 3.10(a) mostramos el espectro ATR para un dispositivo (Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) en el que el medio circundante es aire ( $n_s = 1$ ) y en la figura 3.10(b) el medio circundante es silicona líquida solidificada ( $n_s = 1,48$ ). Se puede observar que la posición angular de la ventana nítida PIT varía de 64° a 75°. Se calculó la variación detallada del índice de refracción con la posición de la ventana de reflectancia aguda; los resultados se muestran en la figura 3.11. La sensibilidad de estos dispositivos podría ser similar a los basados en metales nobles, sin embargo, los dispositivos basados en TiN serían útiles para medir índices de refracción en un rango mucho mayor, debido a la amplia banda de absorción de SPP en Interfaz TiN/dieléctrico.

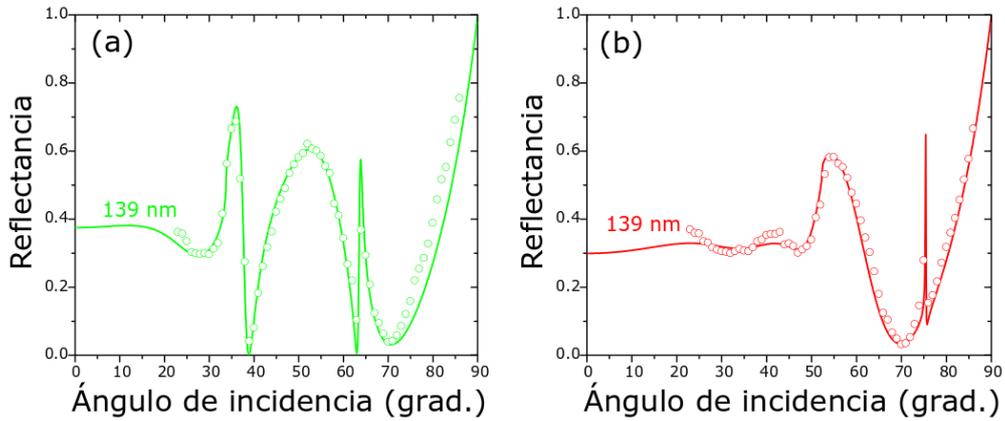


Figura 3.10 Espectros ATR experimentales y ajustados del dispositivo Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rodeado por a) aire ( $n_s = 1$ ) y b) silicona líquida solidificada ( $n_s = 1,48$ ).

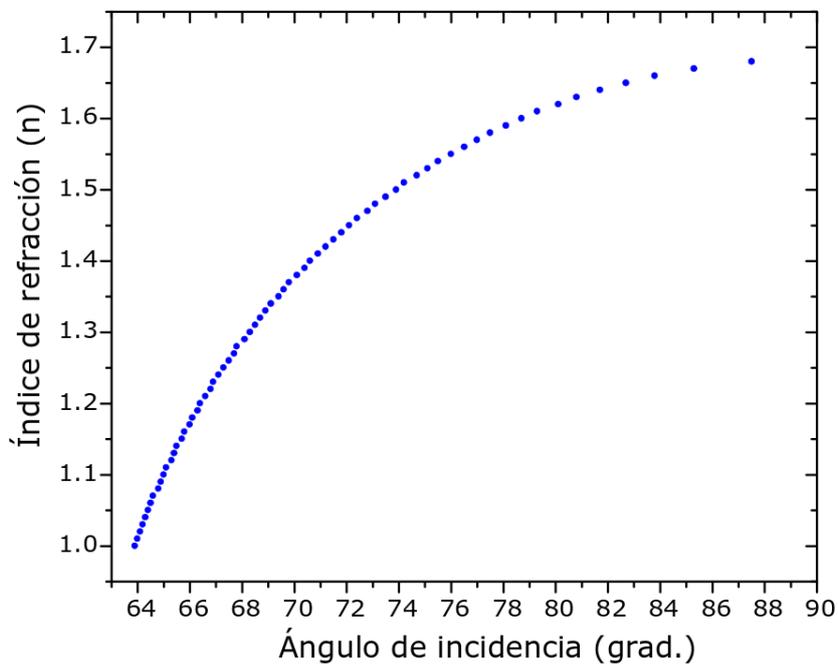


Figura 3.11 Gráfico que muestra los resultados de la simulación de la relación del ángulo de incidencia en el que se observan los picos de reflectancia agudos y el índice de refracción del medio circundante.

### 3.5 Reflectancias múltiples inducidas por plasmón en dispositivos

#### PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire

En esta sección presentamos y discutimos los resultados experimentales relativos al espectro angular ATR en la configuración de Kretschmann para el sistema Prisma de Vidrio/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire. La estructura del dispositivo se puede ver esquemáticamente en la figura 2.4. En las figuras 3.12(a), 3.12(b) y 3.12(c) mostramos los espectros para dispositivos constituidos por películas de TiN con valores de espesor de 40, 45 y 45 nm; los respectivos espesores de las capas de dióxido de silicio fueron 490, 900 y 1719 nm. Los cuadrados pequeños representan datos experimentales tomados manualmente, variando el ángulo de incidencia grado por grado, y las curvas continuas son los respectivos ajustes.

Los datos experimentales se ajustaron con los siguientes parámetros comunes: índice de refracción del vidrio 1,5; índice de refracción de la capa de SiO<sub>2</sub> es 1,46. El proceso de ajuste nos dio los valores de las constantes ópticas del nitruro de titanio  $n$  y  $k$ ; los valores de los parámetros ópticos de TiN que mejor se ajustan a los datos de estos espectros se muestran en la Tabla 3.5; luego, se calcularon las partes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica relativa y se colocaron en la columna 5 de la Tabla 3.5.

La característica principal de los espectros en la figura 3.12 es la alternancia de máximos y mínimos de reflectancia en el intervalo de ángulo 42°-75°. El número de máximos y mínimos, así como su posición angular, dependen del espesor de la capa de dióxido de silicio. En comparación con los espectros de la figura 3.7, donde la película de nitruro de titanio es oscura, es decir, banda de absorción ancha en el intervalo mencionado, podemos decir que los ángulos en los que observamos máximos de reflectancia son ventanas transparentes nítidas dentro de una banda de absorción ancha;

así que estamos frente a un fenómeno de Transparencia Inducida por Plasmones Múltiples (MPIT).

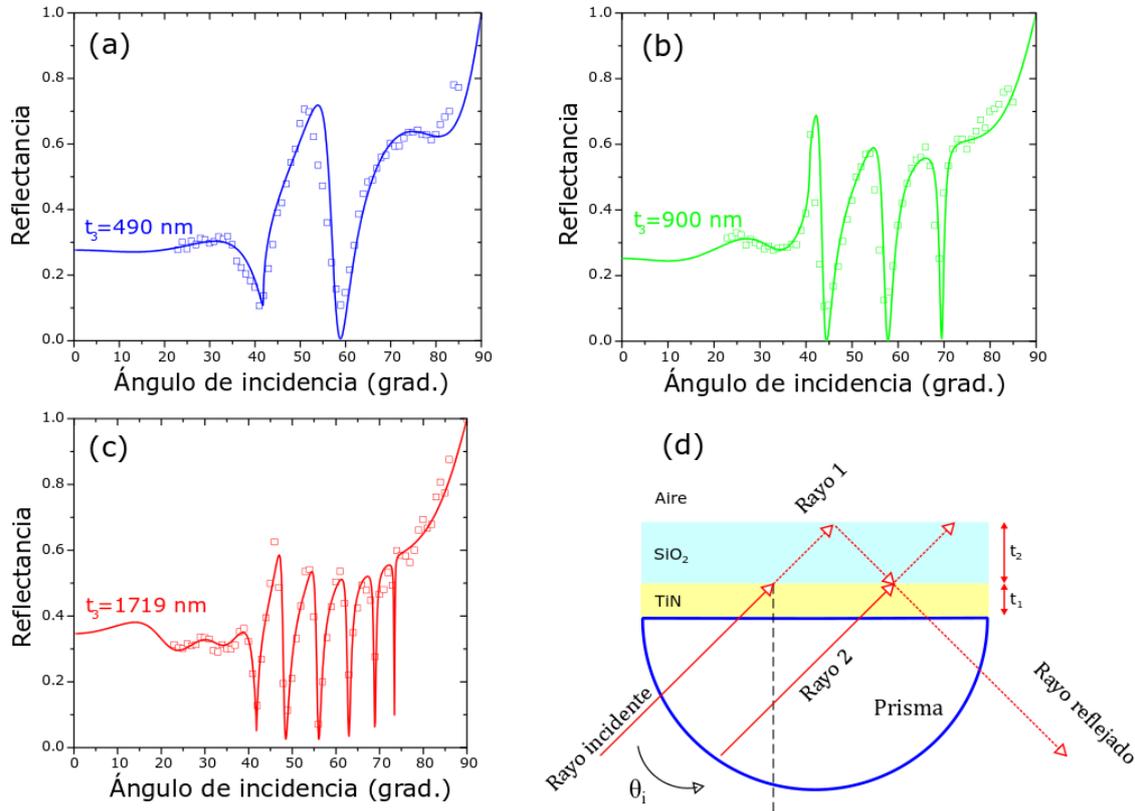


Figura 3.12 Datos experimentales de Reflectancia vs ángulo de incidencia para el sistema Vidrio/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire. Los espesores de las capas de dióxido de silicio fueron a) 490 nm b) 900 nm c) 1719 nm. Los espesores de las películas de nitruro de titanio fueron de 40, 45 y 45 nm, respectivamente; d) ayuda esquemática para explicar el fenómeno de la transparencia inducida por plasmones múltiples, el dibujo no está hecho a escala.

Tabla 3.5: Datos ópticos y dieléctricos de películas de TiN obtenidos de experimentos

ATR en el sistema Vidrio/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire

Espesores TiN/SiO <sub>2</sub> (nm)	$N$	$K$	$\epsilon'_r$	$\epsilon''_r$
40/490	0.9	2.27	-4.34	4.09
45/900	0.9	2.17	-3.9	3.09
45/1719	0.9	2.17	-3.9	3.09

La explicación de estos resultados experimentales está obviamente en las ecuaciones de Maxwell, así como en las propiedades ópticas de los materiales. La concordancia entre lo experimental y la teoría se ve corroborada por el buen ajuste de los espectros; sin embargo, una explicación fenomenológica puede ser conveniente. Se podría obtener una mejor comprensión del fenómeno MPIT si observamos el comportamiento del cuadrado de los campos eléctricos ( $E^2$ ) en ambos lados de la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>. En la figura 3.13(a) mostramos el resultado de los cálculos de  $E^2$  en la película de TiN, así como, en la capa de SiO<sub>2</sub> del dispositivo correspondiente al espectro de la figura 3.12(c). Está claro que los máximos de reflectancia (PIT) ocurren simultáneamente con un aumento abrupto del campo eléctrico en la capa de dióxido de silicio, mientras que los mínimos de reflectancia coinciden con un campo eléctrico alto en la película de nitruro de titanio, es decir, absorción máxima. El aumento brusco del campo eléctrico en la capa de dióxido de silicio, en su momento, se produce cuando se logra la interferencia constructiva, es decir, cuando la capa de dióxido de silicio funciona como guía de ondas plana. En este caso, la interferencia se produce entre el rayo reflejado (rayo 1) y el rayo incidente (rayo 2), como

se muestra en la figura 3.12(d). La condición para la interferencia [60] se da en la ecuación (3.6), se llama ecuación de resonancia modal. La figura 3.12(b) es un gráfico de ambos términos de la ecuación (3.6), cuyas intersecciones nos permiten encontrar los ángulos de propagación de la guía de ondas.

$$2 \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) n_3 t_3 \cos(\theta_3) = \text{entero}(2\pi) - 2 \tan^{-1}(\phi_{34}) - 2 \tan^{-1}(\phi_{13}) \quad (3.6)$$

$$\tan(\phi_{34,13}) = - \frac{n_4 (n_3^2 - n_{4,1}^2)^{1/2}}{n_{4,1}^2 \cos(\theta_3)} \quad (3.7)$$

La nomenclatura para las ecuaciones (3.6) y (3.7) es la siguiente:  $n_1$ ,  $n_3$  y  $n_4$  son los índices de refracción del prisma de vidrio, dióxido de silicio y el medio circundante, aire, respectivamente. Los cambios de fase de  $\phi_{34}$  y  $\phi_{13}$  son los rayos reflejados en las interfaces SiO<sub>2</sub>/circundante y Prisma/SiO<sub>2</sub>.  $\theta_3$  es el ángulo de los rayos con la normal dentro de la capa de SiO<sub>2</sub>.

La explicación del fenómeno MRIP se puede resumir en los siguientes términos: Para ángulos que satisfacen la ecuación de resonancia modal, el campo eléctrico aumenta abruptamente en la capa de SiO<sub>2</sub>, produciendo: reflectancia máxima, es decir, Transparencia Inducida por Plasmón y simultáneamente, con una pequeña diferencia de fase, oscilación del plasma electrónico en TiN. La oscilación del plasma electrónico es la causa de (i) alta absorción en la película de TiN, (ii) disminución de los campos en la capa de SiO<sub>2</sub> y (iii) reflectancia mínima. La pequeña diferencia de fase (aproximadamente 1°) entre la resonancia modal en la guía de ondas y la resonancia de Joule en la película de TiN nos permite ver máximos y mínimos de reflectancia muy próximos entre sí. La diferencia de fase se atribuye a la alta amortiguación de electrones en la película de nitruro de titanio.

Por otro lado, en los espectros que se muestran en la figura 3.12, el medio que rodea al dispositivo es aire con  $n_4 = 1$ . Los cálculos muestran que la posición y el número de picos varía rápidamente al aumentar el índice de refracción del medio circundante. Esto hace que estas estructuras plasmónicas sean muy adecuadas para aplicaciones como sensores de índice de refracción.

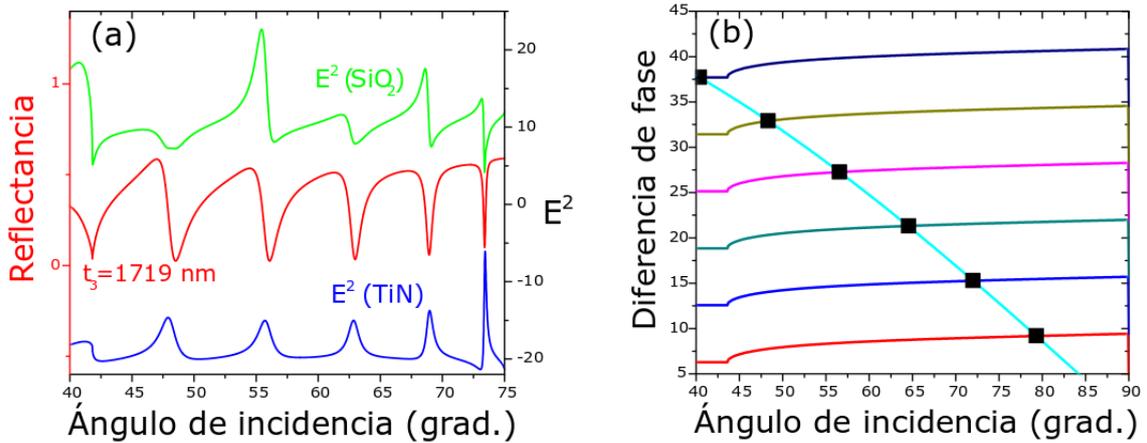


Figura 3.13 (a) Comparación de los espectros de reflectancia en la figura 3.12(c) (curva roja) con la variación de  $E^2$  en ambos medios de la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>. (b) Gráficos de ambos términos de la ecuación (3.6) que nos llevan a la determinación de las condiciones para la interferencia constructiva.

### **3.6 Biosensores de alta sensibilidad basados en el acoplamiento entre polaritones de plasmón superficial en nitruro de titanio y un modo de guía de onda plana.**

En esta sección describimos los resultados que muestran como las estructuras multicapas PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S pueden ser usadas como biosensores de alta sensibilidad.

En la Figura 3.14 presentamos nueve espectros ATR para tres sensores con la estructura: Prisma/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S, siendo S el medio de detección: aire, agua o clara de huevo seca. En la figura 2.5 se muestra un esquema de este tipo de dispositivo. Los dispositivos estaban constituidos por una película de nitruro de titanio de 33 nm de espesor, la capa L de SiO<sub>2</sub> tenía un espesor de 399 nm y la capa H de pentóxido de niobio tenía un espesor de 102, 127 o 139 nm. Los sensores se identificaron por el espesor de la capa con mayor índice de refracción, es decir, la capa H. Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 3.6.

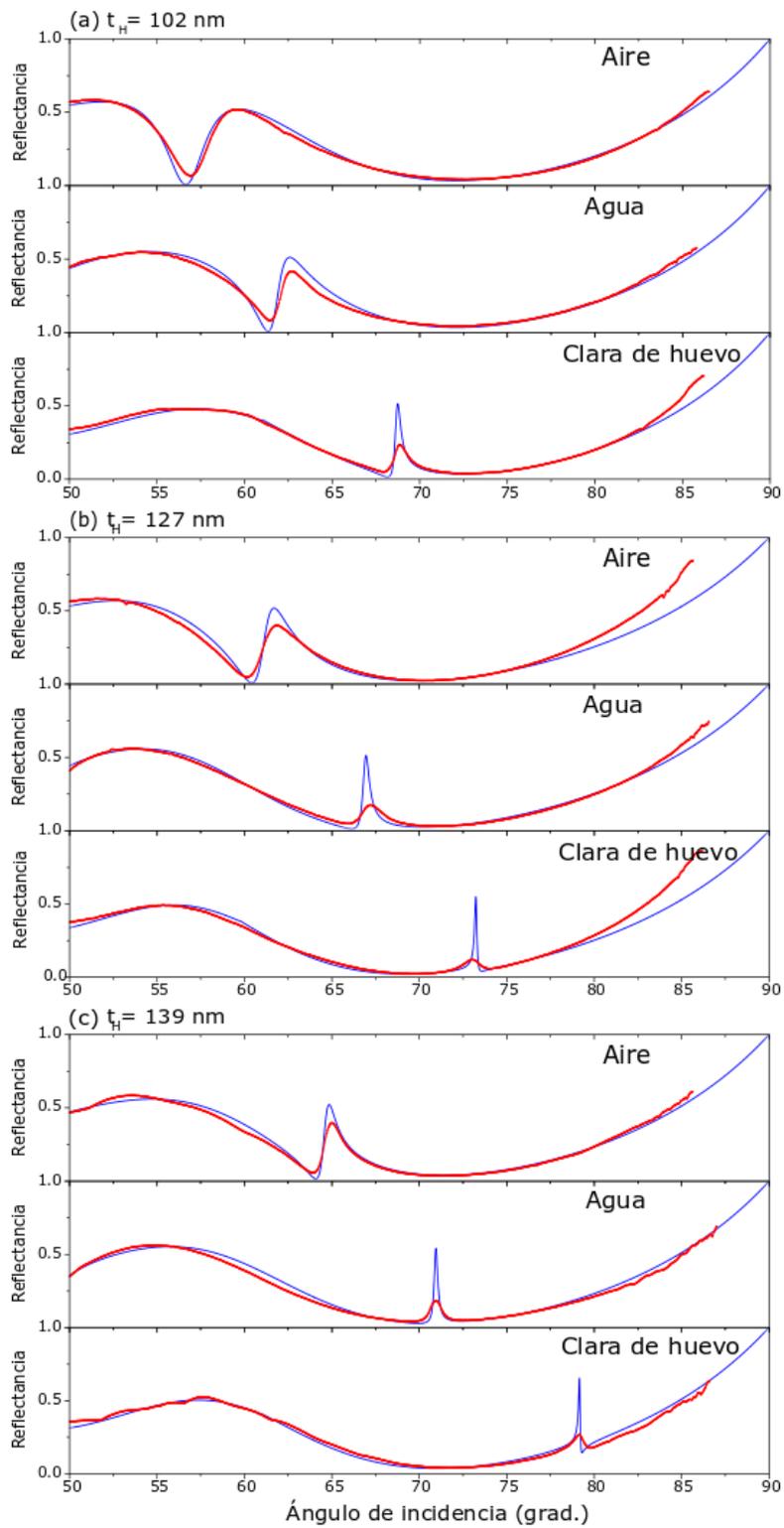


Figura 3.14 Espectros ATR de tres sensores multicapa para tres medios de detección: aire, agua y clara de huevo seca. Los sensores se identifican por el espesor de la capa H: (a) 102 nm, (b) 127 nm y (c) 139 nm. Las curvas rojas representan datos experimentales y las azules son los respectivos ajustes.

Tabla 3.6: Parámetros ópticos, que fijan mejor los espectros ATR de la Figura 3.14.

Sensor	Material	Espesores (nm)	n	k
A	TiN	33	1.22	2.67
A	SiO <sub>2</sub>	399	1.49	0
A	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	102	2.2	0
A	Aire	semi-infinito	1	0
A	Agua	semi-infinito	1.33	0
A	clara de huevo seca	semi-infinito	1.55	0
B	TiN	33	1.22	2.67
B	SiO <sub>2</sub>	399	1.49	0
B	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	127	2.2	0
B	Aire	semi-infinito	1	0
B	Agua	semi-infinito	1.33	0
B	clara de huevo seca	semi-infinito	1.55	0
C	TiN	33	1.22	2.67
C	SiO <sub>2</sub>	399	1.49	0
C	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	139	2.2	0
C	Aire	semi-infinito	1	0
C	Agua	semi-infinito	1.3317	0
C	clara de huevo seca	semi-infinito	1.55	0

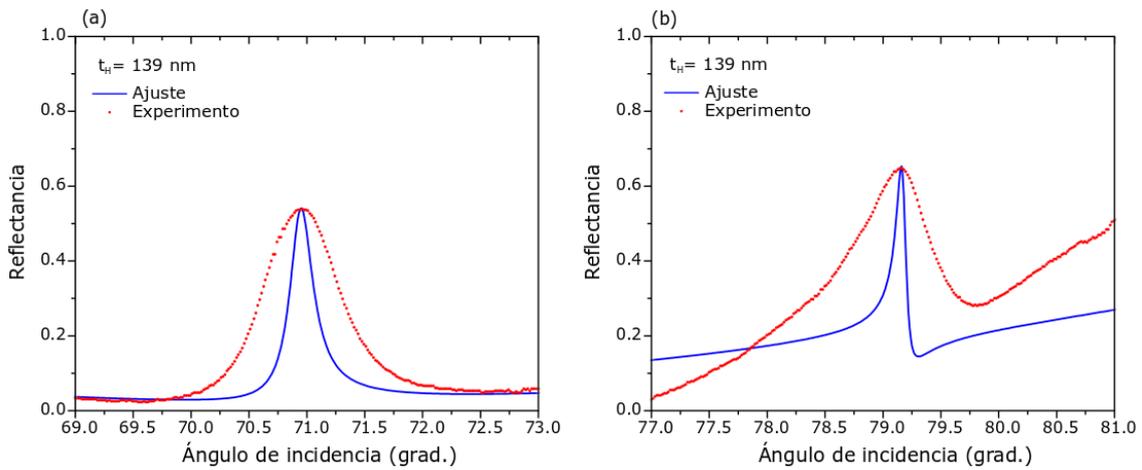
Una primera característica común de los nueve espectros ATR en la Figura 3.14 fue la presencia de una amplia banda de absorción que comienza en un ángulo de incidencia de aproximadamente 56° y se extiende hasta 85°; esta banda de absorción se explicó como debida a los polaritones del plasmón superficial establecidos en la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>. La

segunda y más importante característica de estos espectros fue la presencia de un agudo máximo de reflectancia relativamente dentro de esta amplia banda de absorción; La explicación física de este pico de reflectancia fue el acoplamiento entre los SPP en la superficie de TiN con la guía de ondas planar en la estructura L/H/L, fenómeno conocido como transparencia inducida por plasmón o resonancia Fano. La posición angular, la intensidad y la anchura de los picos de reflectancia variaron al variar el espesor de la capa de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y el índice de refracción del medio sensor. El aumento del espesor de la capa H desplaza la posición angular a valores más altos; valores mayores del índice de refracción producen resonancias de Fano en ángulos de incidencia mayores. La coincidencia entre el ajuste y las curvas experimentales fue excelente, excepto en las resonancias de Fano, en los casos de agua y clara de huevo; la razón fue que el pico de reflectancia teórico era extremadamente nítido ( $FWHM = 0,1^\circ$ ), y era difícil alcanzarlo experimentalmente con un punto láser de ancho finito ( $0,1 \text{ mm}$  o  $0,23^\circ$ ); no obstante, la posición angular de los máximos de reflectancia en los espectros ATR experimental y ajustado coincidieron muy bien, como se muestra en la Figura 3.15; luego, las sensibilidades angulares experimentales y teóricas también coincidieron muy bien. En la Figura 3.16 mostramos una simulación de cuatro espectros con índice de refracción muy cercano a los del agua y la clara de huevo seca; en la Figura 3.16(a) para índices de refracción 1,30 y 1,31; en la Figura 3.16(b) para el índice de refracción 1,550 y 1,551; estos espectros se realizaron con los parámetros de ajuste para los espectros que se muestran en la Figura 3.14(c). A partir de los espectros de la Figura 3.16 obtuvimos la sensibilidad angular para muestras con índice de refracción cercano al agua.

$$S_\theta = 30 \text{ grados RIU}^{-1} \quad (3.8)$$

y para muestras con índice de refracción cercano a la clara de huevo

$$S_{\theta} = 100 \text{ grados RIU}^{-1} \quad (3.9)$$



*Figura 3.15 Secciones parciales de espectros ATR experimentales y ajustados que se muestran en la Figura 3.14c para agua (a) y clara de huevo seca (b). Los datos de estas figuras son los mismos que los de la Figura 3.14c, excepto que los datos experimentales se multiplicaron por un factor constante. El propósito es la comparación de la posición angular de los picos de reflectancia teóricos y experimentales.*

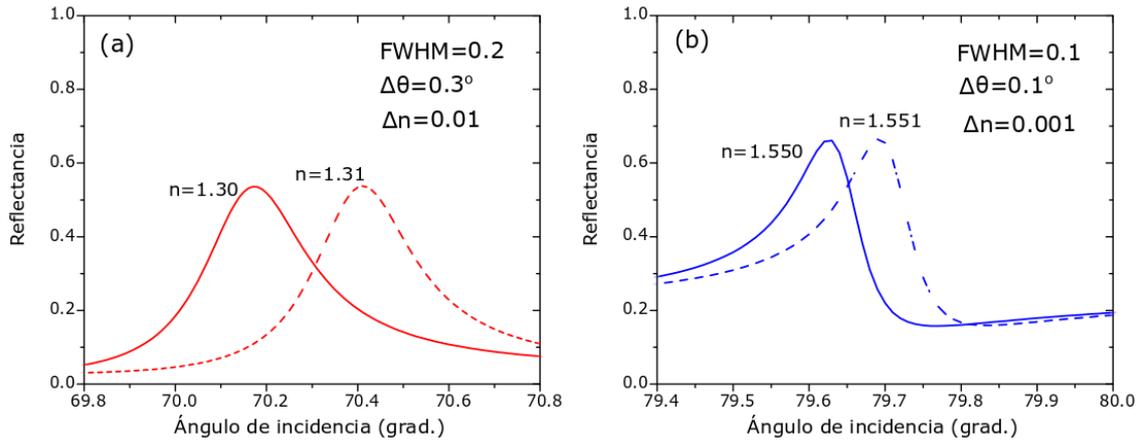


Figura 3.16 Espectro ATR ajustado 3.14c ( $t_H = 139 \text{ nm}$ ) cerca de resonancias Fano para muestras con índice de refracción (a) cerca del agua y (b) cerca de la clara de huevo, lo que permite estimar la sensibilidad angular y la figura de mérito de este sensor. Para agua:  $S_\theta = 30 \text{ grados RIU}^{-1}$ ,  $FWHM = 0.2$  y  $FOM = 150 \text{ RIU}^{-1}$ . Para clara de huevo seca:  $S_\theta = 100 \text{ grados RIU}^{-1}$ ,  $FWHM = 0.1$  y  $FOM = 1000 \text{ RIU}^{-1}$ .

Estos valores concuerdan bastante bien con los obtenidos por Hayashi [13]; de la Figura 3.16 también obtuvimos las figuras de mérito resultantes de  $FOM = 40 \text{ RIU}^{-1}$  para muestras con un índice de refracción cercano al agua y  $FOM = 500 \text{ RIU}^{-1}$  para muestras con un índice de refracción cercano a la clara de huevo seca. Está claro que los parámetros de sensibilidad fueron mejores para muestras con índice de refracción más cercano a la clara de huevo seca que el agua; tenemos que decir, sin embargo, que cambiar el espesor de la capa H a  $t_H = 150 \text{ nm}$  mejoraría los parámetros de sensibilidad:

$$S_\theta = 36 \text{ grados RIU}^{-1} \quad (3.10)$$

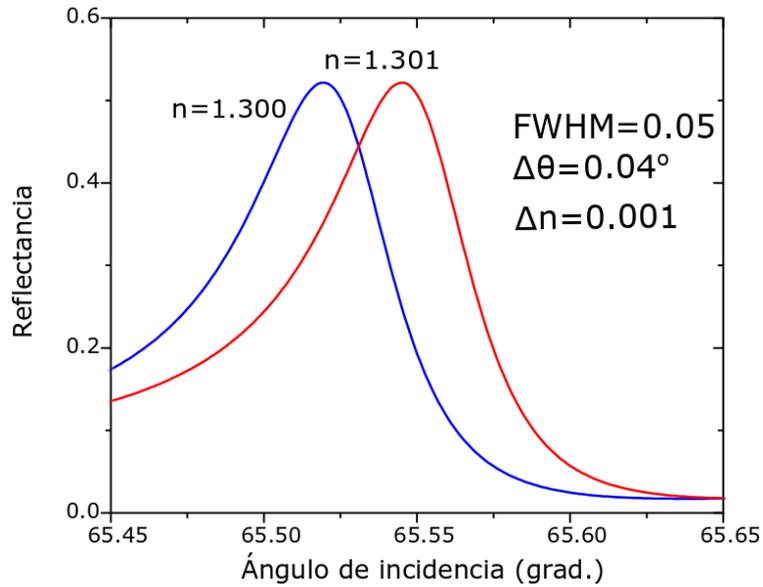
$$FOM = 180 \text{ RIU}^{-1} \quad (3.11)$$

Por otro lado, es posible mejorar mucho más la figura de mérito para muestras con índice de refracción cerca del agua utilizando un material con un índice de refracción más bajo como capa L; por ejemplo, en la Figura 3.17 mostramos un espectro ATR teórico

para  $n_L = 1.35$  y los otros parámetros son los mismos que en la Figura 3.14 (c). El resultado es

$$S_\theta = 30 \text{ grados RIU}^{-1} \quad (3.12)$$

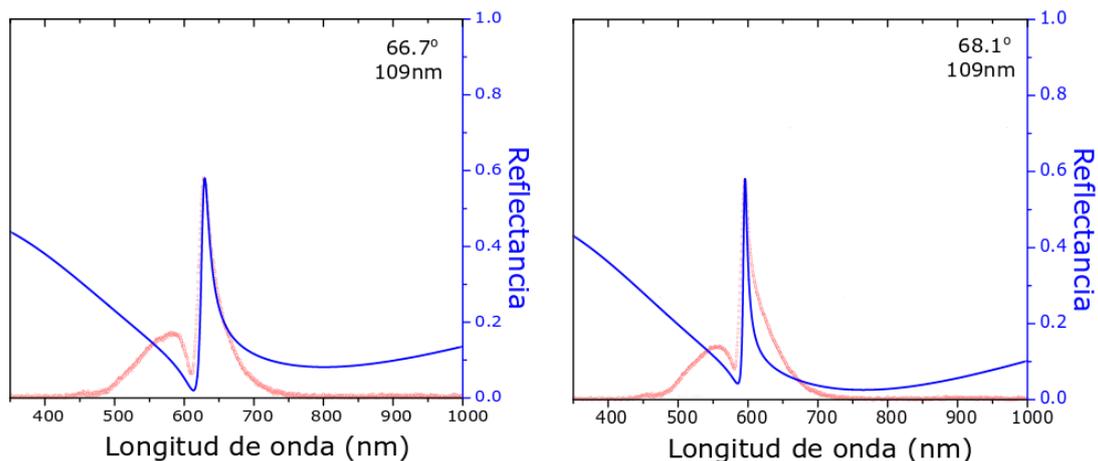
$$FOM = 600 \text{ RIU}^{-1} \quad (3.13)$$



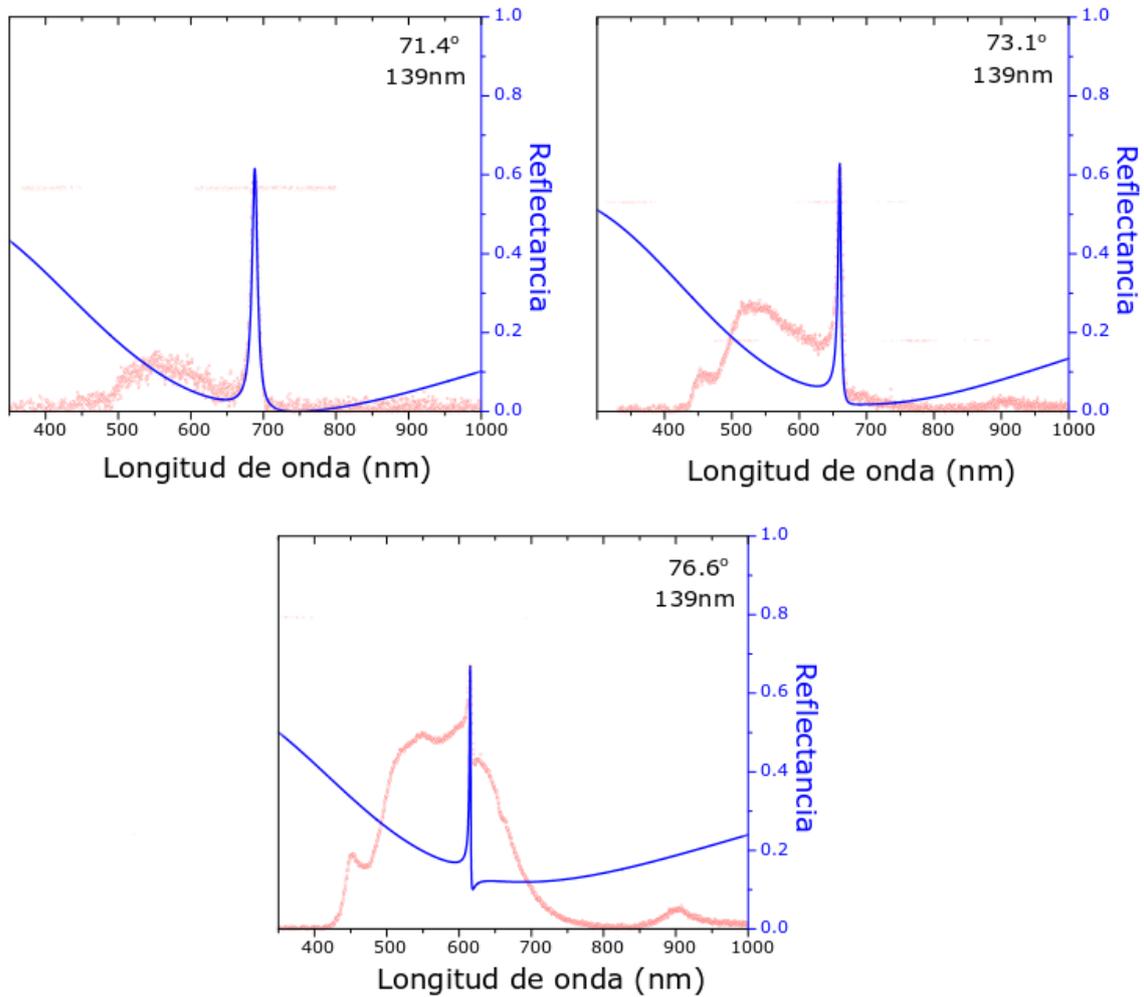
*Figura 3.17 Espectro ATR teórico ( $t_H = 139 \text{ nm}$ ) cerca de resonancias de Fano para muestras con índice de refracción cerca del agua, que muestra la posibilidad de mejorar los parámetros de sensibilidad cambiando el índice de refracción de la capa L. Usando  $n_L = 1.35$  y los otros parámetros iguales a los de los espectros en la Figura 3.14c, es posible obtener medios de detección con un índice de refracción cerca del agua:  $S_\theta = 30 \text{ grados RIU}^{-1}$ ,  $FWHM = 0.05$   $FOM = 600 \text{ RIU}^{-1}$ .*

### 3.7 Respuesta espectral de sensores de alta sensibilidad basados en nitruro de titanio

En esta sección reportamos la respuesta espectral para dos HSRIS (high sensitivity refractive index sensors) en la configuración de Kretschmann. La estructura de los dispositivos es la de la figura 2.5, es decir, Zafiro/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Los espesores de la película delgada de TiN y la capa de SiO<sub>2</sub> fueron de 35 nm y 399 nm, para ambas muestras. El espesor del Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> fue i) t = 109 nm y ii) t = 139 nm. La configuración experimental fue la que se muestra en la figura 3.5. Las figuras 3.18 muestran la reflectancia espectral para el HSRIS con t = 109 nm con ángulos de incidencia: a) 66.7° y b) 68.1°. Las Figuras 3.19 muestran la reflectancia espectral para el HSRIS con t = 139 nm con ángulos de incidencia: 71,4°, 73,1° y 76,6°. En todos los casos, la sustancia a investigar fue silicona líquida con índice de refracción n = 1,48.



*Figura 3.18 Respuesta espectral experimental (curvas rojas) y simulación (curvas azules) de un sensor de alto índice de refracción con espesor del pentóxido de niobio t = 109 nm para los ángulos de incidencia mostrados en los recuadros.*



*Figura 3.19 Respuesta espectral experimental (curvas rojas) y simulación (curvas azules) de un sensor de alto índice de refracción con espesor del pentóxido de niobio  $t = 139 \text{ nm}$  para los ángulos de incidencia mostrados en los recuadros.*

### 3.8 Simulación de aplicaciones prácticas

Para determinar la sensibilidad potencial de los HSRIS reportados en esta tesis, en esta sección mostramos simulaciones de respuesta angular y respuesta espectral para muestras hipotéticas con índice de refracción  $n = 1.33$  y  $n = 1.34$ . Las simulaciones fueron hechos utilizando un programa MATLAB en el cual se expresan las ecuaciones 1.53 y

1.54 en función de los espesores y los índices de refracción de las capas componentes. Para estas simulaciones utilizamos los datos del sustrato y las películas que componen los dispositivos descritos en este artículo. Los índices de refracción del zafiro, nitruro de titanio, dióxido de silicio y pentóxido de niobio son respectivamente: 1,77;  $0,9 + 2,2i$ ; 1,46 y 2,2. Los valores de espesor de las películas de TiN, SiO<sub>2</sub> y Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> son respectivamente: 35 nm, 380 nm y 109 nm. Para las simulaciones de respuesta de ángulo, utilizamos una longitud de onda de láser de 632,8 nm.

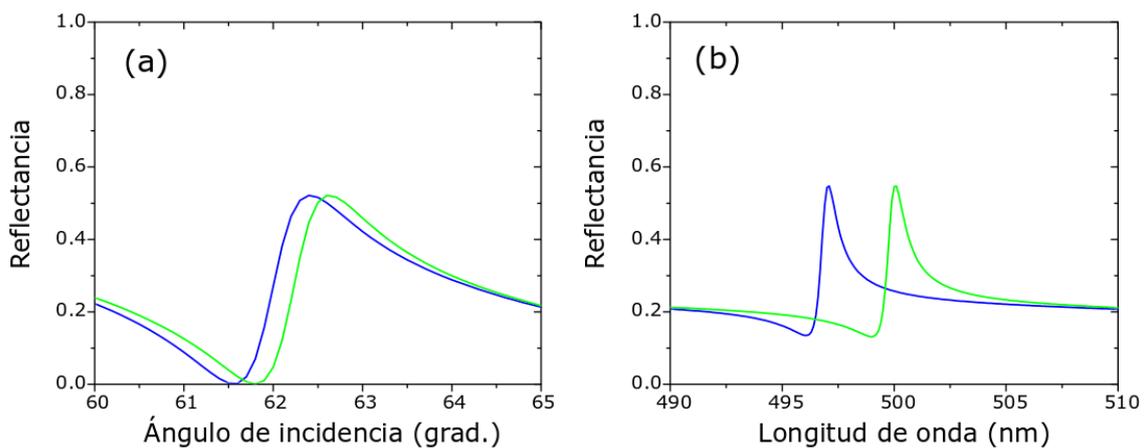


Figura 3.20 Simulación de a) respuesta angular y b) respuesta espectral de HSRIS para detectar muestras hipotéticas con  $n = 1,33$  (curvas azules) y  $n = 1,34$  (curvas verdes).

## Capítulo IV: CONCLUSIONES

- Se ha observado experimentalmente el fenómeno físico de polaritones de plasmón superficial (SPP) en interfaz TiN/aire en la configuración de Kretschmann. La característica principal fue una ancha banda de absorción en el espectro angular debido a la resonancia plasmónica en la interfaz TiN/aire.
- Se ha observado experimentalmente, también, el fenómeno de reflectancias múltiples inducidas por plasmón (RMIP) en estructuras Prisma/TiN/SiO<sub>2</sub>/aire. La característica principal de este fenómeno es una serie de máximos y mínimos de reflectancia dentro de la ancha banda de absorción de la resonancia plasmónica en la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>.
- Se ha observado también experimentalmente el acoplamiento de la absorción plasmónica en la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub> con la excitación de un modo de propagación en guías de onda planas L/H/L (SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/S). La característica más importante de estos experimentos es la presencia de un pico muy agudo de reflectancia dentro de la banda de absorción plasmónica en la interfaz TiN/SiO<sub>2</sub>. Este fenómeno es muy importante desde el punto de vista de la teoría y puede ser interpretado como resonancia Fano o Transparencia inducida por plasmones. Una manera más elegante de describirlo es también tunelaje de fotones.
- La compatibilidad de todos nuestros resultados experimentales con la teoría electromagnética fue verificada, ajustando los resultados experimentales con resultados simulados teóricamente.
- Estructuras similares a las tres descritas aquí, pero con película delgada de oro en lugar de TiN, han sido usadas por otros autores para aplicaciones en sensores. En

esta tesis nosotros hemos desarrollado prototipos de biosensores de alta resolución basados en estructuras PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

- Hemos encontrado que los parámetros que indican la sensibilidad de los sensores SPR: sensibilidad angular, FWHM y Figura de Mérito (FOM) para el caso de los sensores producidos en esta tesis son: para agua:  $S_{\theta} = 30$  grados RIU<sup>-1</sup>, FWHM = 0.2 y FOM = 150 RIU<sup>-1</sup> y para el caso que la sustancia estudiada sea clara de huevo seca:  $S_{\theta} = 100$  grados RIU<sup>-1</sup>, FWHM = 0.1 y FOM = 1000 RIU<sup>-1</sup>. Estos parámetros están dentro del rango de los obtenidos por otros autores a nivel internacional con la diferencia que nosotros hemos usado películas delgadas de nitruro de titanio y los otros autores generalmente usan películas delgadas de oro.
- Los espectros Reflectancia vs longitud de onda para estructuras PD/TiN/SiO<sub>2</sub>/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> muestran que estas estructuras también pueden ser usadas como filtros ópticos que seleccionan, variando el ángulo de incidencia de la luz blanca, la longitud de onda de la luz deseada con una precisión de menos de 2 nm.

## APENDICE 1

### Reflectancia en múltiples películas delgadas

Consideremos una onda linealmente polarizada TM (Transversal Magnético) donde  $\vec{E}$  es paralelo,  $\vec{H}$  es perpendicular al plano de incidencia  $xz$  y  $\vec{k}$  es perpendicular al eje  $y$  y como se ve en la figura 1.1. Para la onda TM, tenemos las componentes del campo eléctrico,  $\vec{E}_s = (E_{xs}, 0, E_{zs})$ , el campo magnético  $\vec{H}_s = (0, H_{ys}, 0)$ , y del vector de onda,  $\vec{k}_s = (k_{xs}, 0, k_{zs})$ . Consideremos que la onda incide sobre la película delgada entre dos medios transparentes y semiinfinitos. Considerando que los medios son ópticamente isotrópicos y no magnéticos [72–75]. Las condiciones de contorno en la interfaz necesitan que las componentes tangenciales tanto de los campos eléctricos  $\vec{E}$  como magnéticos  $\vec{H}$  sean continuas a través de las fronteras [44,45,88]. En cualquier punto sobre la frontera I, donde  $z = 0$  tenemos:

$$E_I = E_{iI}(x, 0, t) + E_{rI}(x, 0, t) = E_{tI}(x, 0, t) + E_{rII}(x, 0, t) \quad (1.6)$$

$$H_I = H_{iI}(0, y, t) - H_{rI}(0, y, t) = H_{tI}(0, y, t) - H_{rII}(0, y, t) \quad (1.7a)$$

$$H_I = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{iI}(x, 0, t) - E_{rI}(x, 0, t)) \frac{\tilde{n}_0}{\cos \theta_{iI}} \quad (1.7b)$$

$$= \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{tI}(x, 0, t) - E_{rII}(x, 0, t)) \frac{\tilde{n}_1}{\cos \theta_{iII}}$$

En la frontera II tenemos:

$$E_{II} = E_{iII}(x, 0, t) + E_{rII}(x, 0, t) = E_{tII}(x, 0, t) \quad (1.8)$$

$$H_{II} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} (E_{iII}(x, 0, t) - E_{rII}(x, 0, t)) \frac{\tilde{n}_1}{\cos \theta_{iII}} = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E_{tII}(x, 0, t) \frac{\tilde{n}_2}{\cos \theta_{iII}} \quad (1.9)$$

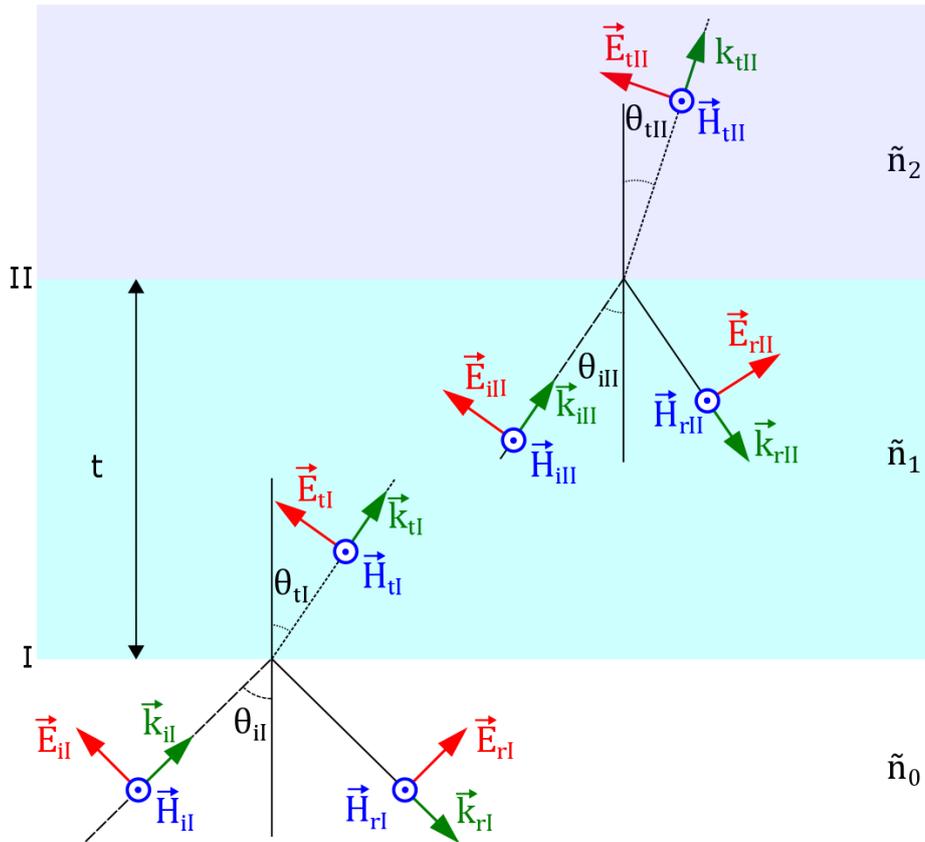


Figura 1.1 Polarización de la onda incidente, reflejada y transmitida para polarización TM [42,88,89].

Una onda que cruza la película sufre un desfase que corresponde a la diferencia de camino óptico de  $\beta = 2\pi n_1 t \cos \theta_{iII} / \lambda$  de modo que [88]:

$$E_{iII} = E_{tI} e^{-i\beta} \quad (1.10)$$

$$E_{rII} = E_{rII} e^{i\beta} \quad (1.11)$$

Las ecuaciones (1.8) y (1.9) pueden escribirse ahora como

$$E_{II} = E_{tI} e^{-i\beta} + E_{rII} e^{i\beta} \quad (1.12)$$

$$H_{II} = (E_{tI} e^{-i\beta} - E_{rII} e^{i\beta}) \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \frac{\tilde{n}_1}{\cos \theta_{iII}}} \quad (1.13)$$

Estas dos últimas ecuaciones pueden despejarse para  $E_{tI}$  y  $E_{rII}$  que al remplazar en las ecuaciones (1.6) y (1.7b), tenemos que [88]:

$$E_I = E_{II} \cos \beta_1 + \frac{H_{II} i \sin \beta_1}{q_1} \quad (1.14)$$

$$H_I = E_{II} q_1 i \sin \beta_1 + H_{II} \cos \beta_1 \quad (1.15)$$

donde:

$$q_1 = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0} \frac{\tilde{n}_1}{\cos \theta_{III}}} \quad (1.16)$$

La forma matricial de las ecuaciones (1.14) y (1.15), se expresa como:

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \beta_1 & (-i \sin \beta_1)/q_1 \\ -iq_1 \sin \beta_1 & \cos \beta_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (1.17)$$

$$\begin{bmatrix} E_I \\ H_I \end{bmatrix} = M_1 \begin{bmatrix} E_{II} \\ H_{II} \end{bmatrix} \quad (1.18)$$

La matriz característica  $M_1$ , relaciona los campos en la interfaz entre los medios [72]. La disposición de múltiples interfaz equivale a que se originen varios rayos por reflexiones sucesivas y las propiedades de la película estarán determinadas por la suma de estos rayos [72–74,88,89], que se relacionan por:

$$\begin{bmatrix} E_1 \\ H_1 \end{bmatrix} = M \begin{bmatrix} E_N \\ H_N \end{bmatrix} \quad (1.19)$$

donde:

$$M = \prod_{j=1}^{N-1} M_j = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \quad (1.20)$$

Aplicando el método de la matriz de transferencia para  $N$  capas, obtenemos cuatro elementos  $M_{11}$ ,  $M_{12}$ ,  $M_{21}$  y  $M_{22}$  de  $M$  [75,88,89]. El coeficiente de reflexión total para la polarización TM es:

$$r = \frac{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 - (M_{21} + M_{22}q_N)}{(M_{11} + M_{12}q_N)q_1 + (M_{21} + M_{22}q_N)} \quad (1.21)$$

y la reflectancia total de la luz, para el modo polarizado TM está dada por [89]:

$$R = |r|^2 \quad (1.22)$$

## REFERENCIAS

- [1] J. J. Burke, G. I. Stegeman, and T. Tamir, *Surface-Polariton-like Waves Guided by Thin, Lossy Metal Films*, Phys. Rev. B **33**, 5186 (1986).
- [2] S. A. Maier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, NY, 2007).
- [3] J. Asencios, A. Talledo, B. Atocsa, R. Puga, H. Loro, and R. Moro, *Spectral and Angular Responses of High Sensitivity Refractive Index Sensors Based on Titanium Nitride*, Prog. Electromagn. Res. Symp. 4285 (2019).
- [4] E. Kretschmann, *Die Bestimmung Optischer Konstanten von Metallen Durch Anregung von Oberflächenplasmaschwingungen*, Zeitschrift Für Phys. **241**, 313 (1971).
- [5] C. Nylander, B. Liedberg, and T. Lind, *Gas Detection by Means of Surface Plasmon Resonance*, Sensors and Actuators **3**, 79 (1982).
- [6] B. Liedberg, C. Nylander, and I. Lundström, *Biosensing with Surface Plasmon Resonance - How It All Started*, Biosens. Bioelectron. **10**, (1995).
- [7] Z. Salamon, H. A. Macleod, and G. Tollin, *Coupled Plasmon-Waveguide Resonators : A New Spectroscopic Tool for Probing Proteolipid Film Structure and Properties*, Biophys. J. **73**, 2791 (1997).
- [8] A. Otto, *Excitation of Nonradiative Surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection*, Zeitschrift Für Phys. **216**, 398 (1968).
- [9] E. Devaux, T. W. Ebbesen, J. C. Weeber, and A. Dereux, *Launching and Decoupling Surface Plasmons via Micro-Gratings*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4936

- (2003).
- [10] G. I. Stegeman, R. F. Wallis, and A. A. Maradudin, *Excitation of Surface Polaritons by End-Fire Coupling*, *Opt. Lett.* **8**, 386 (1983).
  - [11] O. Pluchery, R. Vayron, and K. M. Van, *Laboratory Experiments for Exploring the Surface Plasmon Resonance*, *Eur. J. Phys.* **32**, 585 (2011).
  - [12] H. R. Gwon and S. H. Lee, *Spectral and Angular Responses of Surface Plasmon Resonance Based on the Kretschmann Prism Configuration*, *Mater. Trans.* **51**, 1150 (2010).
  - [13] S. Hayashi, D. V Nesterenko, and Z. Sekkat, *Waveguide-Coupled Surface Plasmon Resonance Sensor Structures : Fano Lineshape Engineering for Ultrahigh-Resolution Sensing*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48**, 11 (2015).
  - [14] S. Hayashi, D. V Nesterenko, and Z. Sekkat, *Fano Resonance and Plasmon-Induced Transparency in Waveguide-Coupled Surface Plasmon Resonance Sensors*, *Appl. Phys. Express* **8**, 022201 (2015).
  - [15] D. V Nesterenko, S. Hayashi, and Z. Sekkat, *Extremely Narrow Resonances , Giant Sensitivity and Field Enhancement in Low-Loss Waveguide Sensors*, *J. Opt.* **18**, 12 (2016).
  - [16] Z. Sekkat, S. Hayashi, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, S. Refki, H. Ishitobi, Y. Inouye, S. Kawata, Z. Sekkat, A. Rahmouni, Z. Sekkat, S. Hayashi, and Z. Sekkat, *Observation of Fano Line Shapes Arising from Coupling between Surface Plasmon Polariton and Waveguide Modes*, *Appl. Phys. Lett.* **108**, 051101 (2016).
  - [17] Z. Sekkat, S. Hayashi, D. V. Nesterenko, A. Rahmouni, S. Refki, H. Ishitobi, Y.

- Inouye, and S. Kawata, *Plasmonic Coupled Modes in Metal-Dielectric Multilayer Structures: Fano Resonance and Giant Field Enhancement*, *Opt. Express* **24**, 20080 (2016).
- [18] M. Bera, *Coupled Plasmonic Assisted Progressive Multiple Resonance for Dielectric Material Characterization*, *Opt. Eng.* **50**, 103801 (2011).
- [19] K.-J. Boiler, A. Imamoglu, and S. E. Harris, *Observation of Electromagnetically Induced Transparency*, *Phys. Rev. LETTFRS* **66**, 2593 (1991).
- [20] S. E. Harris, *Electromagnetically Induced Transparency*, *Phys. Today* **50**, 36 (1997).
- [21] A. Imamoglu and P. J. Marangos, *Electromagnetically Induced Transparency: Optics in Coherent Media*, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 633 (2005).
- [22] U. Fano, *Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, *Phys. Rev.* **124**, 1866 (1961).
- [23] Y. Li, Y. Yuan, X. Peng, J. Song, J. Liu, and J. Qu, *An Ultrasensitive Fano Resonance Biosensor Using Two Dimensional Hexagonal Boron Nitride Nanosheets: Theoretical Analysis*, *RSC Adv.* **9**, 29805 (2019).
- [24] G. Zheng, X. Zou, Y. Chen, L. Xu, and W. Rao, *Fano Resonance in Graphene-MoS<sub>2</sub> Heterostructure-Based Surface Plasmon Resonance Biosensor and Its Potential Applications*, *Opt. Mater. (Amst)*. **66**, 171 (2017).
- [25] H. Grotewohl and M. Deutsch, *Tunable Geometric Fano Resonances in a Metal/Insulator Stack*, *J. Opt.* **17**, 85003 (2015).
- [26] B. Ruan, J. Guo, L. Wu, J. Zhu, Q. You, X. Dai, and Y. Xiang, *Ultrasensitive Terahertz Biosensors Based on Fano Resonance of a Graphene/Waveguide*

- Hybrid Structure*, Sensors **17**, 1 (2017).
- [27] D. V. Nesterenko, S. Hayashi, and Z. Sekkat, *Asymmetric Surface Plasmon Resonances Revisited as Fano Resonances*, Phys. Rev. B **97**, 1 (2018).
- [28] B. Ruan, Q. You, J. Zhu, L. Wu, J. Guo, X. Dai, and Y. Xiang, *Fano Resonance in Double Waveguides with Graphene for Ultrasensitive Biosensor*, Opt. Express **26**, 16884 (2018).
- [29] S. Hayashi, Y. Fujiwara, B. Kang, M. Fujii, D. V. Nesterenko, and Z. Sekkat, *Line Shape Engineering of Sharp Fano Resonance in Al-Based Metal-Dielectric Multilayer Structure*, J. Appl. Phys. **122**, 163103 (2017).
- [30] G. Zheng, C. Jiawei, L. Xu, and J. Wang, *High-Resolution Surface Plasmon Resonance Sensor with Fano Resonance in Waveguide-Coupled Multilayer Structures*, Appl. Phys. Express **10**, 042202:1 (2017).
- [31] B. Kang, M. Fujii, D. V. Nesterenko, Z. Sekkat, and S. Hayashi, *Fano Resonances in Near-Field Absorption in All Dielectric Multilayer Structures*, J. Opt. **20**, 125003 (2018).
- [32] A. A. Herzing, U. Guler, X. Zhou, A. Boltasseva, V. Shalaev, and T. B. Norris, *Electron Energy Loss Spectroscopy of Plasmon Resonances in Titanium Nitride Thin Films*, Appl. Phys. Lett. **108**, 171107:1 (2016).
- [33] A. P. Hibbins, J. R. Sambles, and C. R. Lawrence, *Surface Plasmon-Polariton Study of the Optical Dielectric Function of Titanium Nitride*, J. Mod. Opt. **45**, 2051 (1998).
- [34] A. V. Gururaj V. Naik, Jeremy L. Schroeder, Xingjie Ni and and A. B. Kildishev, Timothy D. Sands, *Titanium Nitride as a Plasmonic Material for*

- Visible and Near-Infrared Wavelengths*, Opt. Mater. Express **2**, 479 (2012).
- [35] N. Kinsey, M. Ferrera, G. V. Naik, V. E. Babicheva, V. M. Shalaev, and A. Boltasseva, *Experimental Demonstration of Titanium Nitride Plasmonic Interconnects*, Opt. Express **22**, 12238 (2014).
- [36] P. Patsalas, N. Kalfagiannis, and S. Kassavetis, *Optical Properties and Plasmonic Performance of Titanium Nitride*, Materials (Basel). **8**, 3128 (2015).
- [37] N. C. Chen, W. C. Lien, C. R. Liu, Y. L. Huang, Y. R. Lin, C. Chou, S. Y. Chang, and C. W. Ho, *Excitation of Surface Plasma Wave at TiN/Air Interface in the Kretschmann Geometry*, J. Appl. Phys. **109**, 043104:1 (2011).
- [38] Y. L. Jeyachandran, S. K. Narayandass, D. Mangalaraj, S. Areva, and J. A. Mielczarski, *Properties of Titanium Nitride Films Prepared by Direct Current Magnetron Sputtering*, Mater. Sci. Eng. A **445–446**, 223 (2007).
- [39] J. Asencios, R. Moro, C. Luyo, and A. Talledo, *High Sensitive Biosensors Based on the Coupling between Surface Plasmon Polaritons on Titanium Nitride and a Planar Waveguide Mode*, Sensors **20**, (2020).
- [40] S. A. Maier, *Electromagnetics of Metals, Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, NY, 2007).
- [41] V. I. Denísov, *Introducción a La Electrodinámica de Los Medios Materiales* (URSS, 2015).
- [42] L. Nickelson, *Electromagnetic Theory and Plasmonics for Engineers* (Springer Science and Business Media LLC, 2019).
- [43] A. A. Maradudin, J. R. Sambles, and W. L. Barnes, *Modern Plasmonics* (Elsevier BV, 2014).

- [44] H. Nalwa, *Handbook of Thin Films, Five-Volume Set*, Vol. 5 (Academic Press, 2001).
- [45] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics* (Wiley, 1999).
- [46] B. H. Lukas Novotny, *Principle of Nano Optics*, 2.<sup>a</sup> ed (Cambridge University Press, 2012).
- [47] S. A. Maier, *Surface Plasmon Polaritons at Metal / Insulator Interfaces*, In: *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (Springer, New York, NY, 2007).
- [48] S. A. Maier, *Surface Plasmon Polaritons at Metal / Insulator Interfaces*, In: *Plasmonics: Fundamentals and Applications*, in (Springer, New York, NY, 2007).
- [49] D. M. Solís, J. M. Taboada, L. Landesa, J. L. Rodríguez, and F. Obelleiro, *Squeezing Maxwell's Equations into the Nanoscale*, Prog. Electromagn. Res. **154**, 35 (2015).
- [50] U. A. Bakhsi and A. V. Bakhsi, *Electromagnetic Field Theory* (Technical Publications, 2009).
- [51] M. Bertolotti, C. Sibilía, and A. Guzmán, *Plasmons*. In: *Evanescent Waves in Optics. Springer Series in Optical Sciences, Vol 206*. (Springer, Cham, 2017).
- [52] V. Klimov, "*Surface Plasmons*", *Nanoplasmonics* (Jenny Stanford Publishing, 2014).
- [53] R. B. M. Schasfoort, *Handbook of Surface Plasmon Resonance*, Second (Royal Society of Chemistry, 2008).
- [54] S. I. Bozhevolnyi, *Plasmonic Nanoguides and Circuits* (Pan Stanford Publishing

- Pte. Ltd., 2009).
- [55] I. R. Hooper and W. L. Barnes, “*The Basics of Plasmonics*”, In: *Handbook of Surface Science, Volume 4 Modern Plasmonics* (Elsevier B.V., 2014).
- [56] L. Novotny and B. Hecht, *Surface Plasmons*, in *Principles of Nano-Optics* (Cambridge: Cambridge University Press, 2012), pp. 369–413.
- [57] I. R. Hooper and W. L. Barnes, *The Basics of Plasmonics*, in *Handbook of Surface Science*, Vol. 4 (Elsevier B.V., 2014), pp. 37–74.
- [58] S. Szunerits and R. Boukherroub, “*Propagating Surface Plasmon Polaritons*”, In: *Introduction to Plasmonics: Advances and Applications* (Pan Stanford Publishing, 2015).
- [59] S. Szunerits and R. Boukherroub, *Introduction to Plasmonics: Advances and Applications* (Pan Stanford Publishing, 2015).
- [60] A. Dutta, B. Deka, and P. P. Sahu, *Planar Waveguide Optical Sensors : From Theory to Applications* (2016).
- [61] G. Lifante, *Integrated Photonics: Fundamentals* (2003).
- [62] J. Cabrera, *Óptica Electromagnética Vol. II Materiales y Aplicaciones*, Vol. II (Wesley/Universidad Autónoma de Madrid, 2000).
- [63] R. G. Hunsperger, *Integrated Optics*, Sixth (Springer-Verlag New York, 2009).
- [64] J.-M. Liu, *Principles of Photonics* (Cambridge University Press, 2016).
- [65] J. Heenbner, R. Grover, and T. A. Ibrahim, *Optical Microresonators: Theory, Fabrication, and Applications* (Springer-Verlag New York, 2008).
- [66] C. R. Pollock and M. Lipson, *The Planar Slab Waveguide. In: Integrated*

- Photonics* (Springer, Boston, MA, 2003).
- [67] A. L. Mohammed Zourob, *Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors: Method and Applications*, Vol. 07 (2006).
- [68] P. Blood, *Quantum Confined Laser Devices: Optical Gain and Recombination in Semiconductors* (Oxford University Press, 2015).
- [69] P. Clifford R. and L. Michal, *Integrated Photonics* (Springer US, 2003).
- [70] J.-M. Liu, *Principles of Photonics* (Cambridge University Press, 2016).
- [71] M. Bera, *Coupled Plasmonic Assisted Progressive Multiple Resonance for Dielectric Material Characterization*, *Opt. Eng.* **50**, 103801 (2011).
- [72] Y. Feng, Y. Liu, and J. Teng, *Design of an Ultrasensitive SPR Biosensor Based on a Graphene-MoS<sub>2</sub> Hybrid Structure with a MgF<sub>2</sub> Prism*, *Appl. Opt.* **57**, 3639 (2018).
- [73] B. Dhar Gupta, A. Mohan Shrivastav, and S. Prasood Usha, *Optical Sensors for Biomedical Diagnostics and Environmental Monitoring* (CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017).
- [74] E. Kamenetskii, A. Sadreev, and A. Miroshnichenko, *Fano Resonances in Optics and Microwaves: Physics and Applications* (Springer International Publishing, 2018).
- [75] T. Huang, S. Zeng, X. Zhao, Z. Cheng, and P. Shum, *Fano Resonance Enhanced Surface Plasmon Resonance Sensors Operating in Near-Infrared*, *Photonics* **5**, 23 (2018).
- [76] M. Bera, J. Banerjee, and M. Ray, *Theoretical Investigation on Coupled Plasmon*

- Waveguide Resonance in Real and Complex Domain for High Precision Nanoplasmonic Sensing*, IEEE Trans. Nanotechnol. **16**, 462 (2017).
- [77] J. Wolstenholme, *Auger Electron Spectroscopy: Practical Application to Materials Analysis and Characterization of Surfaces, Interfaces, and Thin Films* (2015).
- [78] B. G. Yacobi, D. B. Holt, and L. L. Kazmerski, *Microanalysis of Solids* (Springer, Boston, MA, 1994).
- [79] A. Ul-Hamid, *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (Springer, Cham, 2018).
- [80] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Fourth (Springer, Boston, MA, n.d.).
- [81] N. Brodusch, D. Hendrix, and G. Raynald, *Field Emission Scanning Electron Microscopy: New Perspectives for Materials Characterization* (n.d.).
- [82] V. K. P. and P. Y. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*, 2nd ed. (Springer, 2009).
- [83] C. Suryanarayana and M. Grant Norton, *X-Ray Diffraction A Practical Approach* (1998).
- [84] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda, *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems* (2011).
- [85] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, *Surface Plasmon Resonance Sensors: Review*, Sensors Actuators, B Chem. **54**, 3 (1999).

- [86] V. Melnik, *AES and XPS Characterization of TiN Layers Formed and Modified by Ion Implantation*, *Semicond. Physics, Quantum Electron. Optoelectron.* **2**, 81 (1999).
- [87] R. Y. Chiao, P. G. Kwiat, and A. M. Steinberg, *Analogies between Electron and Photon Tunneling: A Proposed Experiment to Measure Photon Tunneling Times*, *Phys. B Phys. Condens. Matter* **175**, 257 (1991).
- [88] E. Hecht, *Optics*, 5th ed. (Pearson, 2017).
- [89] H. Angus Macleod, *Thin-Film Optical Filters*, Vol. 53 (Taylor and Francis Grup, LLC, 2017).