

UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS



ESPECTROMETRO FOTOACUSTICO PARA EL
ESTUDIO DE PLASMONES DE SUPERFICIE

TESIS PROFESIONAL

QUE COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL TITULO DE

F I S I C O

PRESENTA:

Jesus Antonio Diaz Hernandez

ENSENADA, B. C.

JUNIO DE 1990.

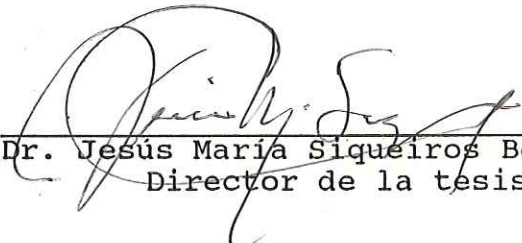
UNIVERSIDAD AUTONOMA DE BAJA CALIFORNIA
ESCUELA SUPERIOR DE CIENCIAS

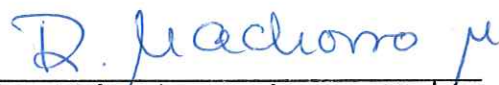
ESPECTROMETRO FOTOACUSTICO PARA EL
ESTUDIO DE PLASMONES SUPERFICIE

Que presenta:

Jesús Antonio Díaz Hernández

Aprobada por:


Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones
Director de la tesis


Dr. Roberto Machorro Mejía


M. en C. José Valenzuela Benavides

A ANTONIO Y TEODORA, MIS PADRES

A mis tios Pástenes y Lupe

A mis hermanos y amigos

AGRADECIMIENTOS

Al Instituto de Física de la UNAM por el apoyo proporcionado para la realización de este trabajo.

Al Dr. Jesús María Siqueiros Beltrones por su tiempo dedicado en la dirección de este trabajo y, sobre todo, por su paciencia.

Al Dr. Roberto Machorro Mejía y al M. en C. José Valenzuela Benavides por las correcciones y comentarios que recibí durante el desarrollo de la tesis.

Al M. en C. David Salazar Miranda por la ayuda prestada en la preparación de las muestras.

Al Sr. José María Domínguez Olachea por la elaboración de los dibujos.

RESUMEN

Se presenta el dispositivo experimental utilizado para observar el decaimiento no radiativo de plasmones de superficie en películas delgadas metálicas y se discuten los resultados obtenidos con películas delgadas de plata. Las amplitudes de la señal fueron medidas como función del ángulo de incidencia y de la frecuencia de modulación de fotones con polarización p de 1.96 eV.

ABSTRACT

We show the experimental device used to observe the nonradiative decay of surface plasmons in metallic thin films and we discuss the results obtained with thin films of silver. The signal amplitudes were measured as a function of the angle of incidence and the chopping frequency of p -polarized 1.96 eV photons.

C O N T E N I D O

	<u>Página</u>
INTRODUCCION.	1
CAPITULO I LA FUNCION DIELECTRICA DE LOS METALES.	
Introducción.	5
El oscilador de Lorentz.	7
El modelo de Drude.	13
Una descripción cualitativa de los metales reales.	16
CAPITULO II PLASMONES.	
Introducción.	24
Relaciones de dispersión.	26
Excitaciones de superficie.	30
La constante dieléctrica y excitaciones elementales de longitud de onda larga.	32
Excitaciones macroscópicas en la superficie.	38
CAPITULO III ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA.	
Introducción.	43
Teoría del pistón térmico para la generación de señal fotoacústica.	45
Instrumentación.	51

CAPITULO IV EXPERIMENTO.

Introducción.	56
Acoplamiento óptico.	56
Preparación de la muestra.	60
Montaje experimental.	64
Adquisición de datos.	66

CAPITULO V RESULTADOS Y DISCUSION.

Comportamiento del sistema.	68
Discusión sobre las curvas.	69
Plasmones no-radiativos.	74
Conclusiones.	77

INTRODUCCION

La caracterización óptica de los sólidos se basa en la determinación de sus transmitancia, reflectancia y absorbancia espectrales. Para las dos primeras se puede utilizar un espectrofotómetro convencional y el manejo de los datos se encuentra ampliamente documentado en la literatura (Bennett H. E. *et. al.*, 1967). Para la determinación de la absorbancia, la espectroscopía fotoacústica resulta particularmente apropiada y, de hecho, es la única técnica que proporciona información sobre procesos no radiativos en la muestra.

El espectrómetro fotoacústico es un arreglo experimental que mide la intensidad de las ondas acústicas generadas por la absorción de luz monocromática modulada con la cual se ilumina la muestra. La absorción de los fotones por la muestra produce una generación periódica de calor debido a procesos de relajación no radiativos de los estados excitados. El flujo de calor, así generado, de la muestra hacia el gas, provoca variaciones periódicas de presión en el dispositivo, que se pueden detectar con un micrófono expuesto al gas.

Esta técnica fotoacústica es, por lo anterior, capaz de explorar la existencia de desexcitaciones no radiativas que acompañan a procesos elementales de excitación en la

materia.

El efecto fotoacústico fue descubierto en 1880 por Alexander Graham Bell (Bell A. G., 1880), quién detectó que cuando un haz de luz interrumpido periódicamente ilumina a un sólido en una celda cerrada, se podía escuchar un sonido audible por medio de un audífono adherido a la celda.

Tyndall (Tyndall J., 1881) y Roentgen (Roentgen W. C., 1881) encontraron que una señal fotoacústica también se genera cuando un gas en una celda cerrada es iluminado con luz modulada. Cincuenta años más tarde, el efecto fotoacústico fue reexaminado y desde entonces se convirtió en una técnica bien establecida para el análisis de gases, pero el efecto fotoacústico con sólidos fue aparentemente ignorado por 90 años y nunca se publicó una explicación satisfactoria.

Preece (Preece W. H., 1881) infirió de sus experimentos que los sólidos no sufren un movimiento mecánico y sugirió que el efecto era debido a una expansión y contracción del aire en la celda. Mercadier (Mercadier M. E., 1881), quién también experimentó con el efecto, concluyó que el sonido era debido al movimiento vibratorio determinado por el calentamiento y enfriamiento alternado producido por las radiaciones intermitentes, principalmente en la capa gaseosa adyacente a la superficie del sólido expuesta a esas radiaciones.

Rosencwaig y Gersho (Rosencwaig A. et al., 1976),

partiendo de consideraciones experimentales y teóricas, exponen que la fuente primaria de señal acústica en la celda fotoacústica aumenta con el flujo periódico de calor del sólido al gas circundante, puesto que el sólido es cíclicamente calentado por la luz modulada. Solamente una capa relativamente delgada de aire adyacente a la superficie del sólido responde térmicamente al flujo de calor periódico del sólido al aire circundante. Esta capa de aire adyacente puede ser tomada como un pistón vibratorio, creando la señal acústica detectada en la celda. La magnitud de las fluctuaciones periódicas de la presión en la celda es proporcional a la cantidad de calor proveniente del sólido y existe una correspondencia muy cercana entre la intensidad de la señal acústica y la cantidad de la luz absorbida por el sólido.

La espectroscopía fotoacústica para la caracterización de materiales es ampliamente conocida en Biología, Medicina (Rosencwaig A., 1980), etc. Hasta hace poco tiempo se introdujo al estudio de películas delgadas.

Por lo expuesto anteriormente, surgió la idea de construir un espectrómetro fotoacústico que nos permita hacer mediciones de la absorbancia de películas delgadas. Una vez construido, se analizará una muestra de plata pura, comparándose con los obtenidos para la plata pura por Inagaki, Kagami y Arakawa (Inagaki T. et al., 1982).

En el capítulo I se hace una descripción breve del

comportamiento de la función dieléctrica de los metales, utilizando el modelo de Drude y se presentan algunas características de la plata relevantes a este trabajo.

En el capítulo II se hace una descripción teórica de los plasmones y de las relaciones de dispersión. En el capítulo III se explica el principio de funcionamiento del espectrómetro fotoacústico y se explica también, en forma breve, el funcionamiento del amplificador de amarre de fase utilizado.

En el capítulo IV describe el experimento llevado a cabo. Esto comprende la preparación de muestras, el montaje experimental y la técnica utilizada para obtener los datos.

Finalmente, en el capítulo V, se presentan los resultados obtenidos y una discusión de éstos.

CAPITULO I

LA FUNCION DIELECTRICA DE LOS METALES

I.1 INTRODUCCION.

Una pieza ordinaria de metal es un agregado cristalino que consiste de pequeños cristales con una orientación aleatoria. Los cristales sencillos con dimensiones apreciables son muy raros, pero pueden ser producidos artificialmente.

Las propiedades sobresalientes de los metales son sus altas conductividades eléctricas y térmicas. Así, tan pronto como se descubrió el electrón, varios investigadores, en particular Lorentz y Drude (Wooten F., 1972), intentaron explicar dichas propiedades basándose en el hecho de que un metal contiene un cierto número de electrones "libres". Se suponía que los electrones libres eran capaces de moverse a través de la red, sufriendo colisiones con los átomos.

Como la principal característica de los metales es la alta densidad de los electrones de conducción, la existencia de esa alta densidad de portadores cuasi-libres tiene dos importantes consecuencias físicas: los portadores siguen la estadística de Fermi-Dirac y la reflectancia de los metales en el infrarrojo es muy alta. Así, aunque ϵ es grande a bajas frecuencias, casi toda la energía que incide en la superficie del metal es encontrada en el haz

reflejado. Desde este punto de vista podemos decir que los metales reflejan aproximadamente la totalidad de la energía incidente.

Como en los procesos de transporte, la conductividad está asociada con la generación de calor, la propagación de una onda electromagnética en un metal es irreversible en el cual la energía electromagnética de la onda es destruida o, más precisamente, es transformada en calor, en consecuencia, una onda electromagnética en un conductor es atenuada. En los metales, tomando en cuenta su alta conductividad, este efecto es tan grande que son prácticamente opacos. A consecuencia de esto, los metales juegan una parte importante en la óptica. Una fuerte absorción es acompañada por una alta reflectividad, así que las superficies metálicas actúan como excelentes espejos. A causa de la parcial penetración de la luz en el metal, es posible obtener información acerca de la constante de absorción y el mecanismo de absorción a partir de las observaciones de la luz reflejada, aunque la profundidad de penetración sea pequeña. Un haz de electrones incidiendo sobre ella nos puede proporcionar información sobre fenómenos y excitaciones superficiales. Sin embargo, una onda electromagnética nos provee información acerca de las propiedades ópticas de la superficie. Un modelo útil, por medio del cual es posible entender la interacción de la luz con la materia, es el modelo de osciladores, para

aislantes, desarrollado por Lorentz, con el cual, haciendo varias consideraciones, podemos derivar el modelo Drude, el cual es aplicable a metales de electrones libres.

I.2 EL OSCILADOR DE LORENTZ.

El modelo de Lorentz considera a un átomo ligado a un núcleo de la misma manera que una masa pequeña puede estar ligada a una gran masa por un resorte. El movimiento del electrón ligado al núcleo puede ser descrito por la siguiente ecuación

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\Gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}_{loc} \quad (1)$$

donde m es la masa electrónica y e es la magnitud de la carga electrónica. El campo \mathbf{E}_{loc} es el campo eléctrico local actuando sobre el electrón. El término $m\Gamma(d\mathbf{r}/dt)$ representa un amortiguamiento viscoso y el término $m\omega_0^2 \mathbf{r}$ es la fuerza restauradora tipo "ley de Hooke". Existe una fuerza pequeña $-e\mathbf{v} \times \mathbf{b}/c$ que es la interacción del electrón con el campo magnético de la onda de luz, el cual puede ser despreciado a causa de que la velocidad del electrón es pequeña comparada con c .

Si el campo local varía en el tiempo como $e^{-i\omega t}$; así la solución para la ecuación (1) es

$$\mathbf{r} = \frac{-e\mathbf{E}_{loc}/m}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2)$$

y el momento dipolar inducido es

$$\mathbf{p} = \frac{e^2 \mathbf{E}_{loc}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (3)$$

Si suponemos que el desplazamiento de r es lo suficientemente pequeño como para que exista una relación lineal entre \mathbf{p} y \mathbf{E}_{loc} , entonces

$$\mathbf{p} = \alpha(\omega) \mathbf{E}_{loc} \quad (4)$$

donde $\alpha(\omega)$ es la polarizabilidad atómica dependiente de la frecuencia. De las ecs. (3) y (4), obtenemos la polarizabilidad para un átomo de un solo electrón

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (5)$$

La polarizabilidad es compleja a causa de la inclusión de un término de amortiguamiento.

Si existen N átomos por unidad de volumen, la polarización macroscópica es

$$\mathbf{P} = N\alpha\mathbf{E}_{loc} \quad (6)$$

Si definimos un desplazamiento \mathbb{D} como

$$\mathbb{D} = \epsilon\mathbf{E} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} \quad (7)$$

La función dieléctrica está definida por

$$\epsilon = \frac{\mathbb{D}}{\mathbf{E}} \quad (8)$$

Combinando la ecs. (5)-(7), obtenemos una expresión para la función dieléctrica ϵ :

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (9)$$

Se puede extender este resultado para átomos con más de un electrón por átomo: se define a N_j como la densidad de electrones ligados con frecuencia de resonancia ω_j ,

entonces,

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi e^2}{m} \sum_J \frac{N_J}{(\omega_J^2 - \omega^2) - i\Gamma_J \omega} \quad (10)$$

donde

$$\sum_J N_J = N \quad (11)$$

Definiremos ahora a la función dieléctrica compleja en términos del índice de refracción n y del coeficiente de extinción k ,

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \frac{n^2}{\mu} = \frac{(n + ik)^2}{\mu} \quad (12)$$

igualando las partes real e imaginaria,

$$\epsilon_1 = \frac{(n^2 - k^2)}{\mu} \quad (13)$$

$$\epsilon_2 = \frac{2nk}{\mu} \quad (14)$$

e igualando los términos real e imaginario con los de la ecuación (9), tenemos para materiales no-magnéticos

$$\epsilon_1 = (n^2 - k^2) = 1 + \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (15)$$

$$\epsilon_2 = 2nk = \frac{4\pi N e^2}{m} \frac{\Gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2 \omega^2} \quad (16)$$

La Fig. 1 muestra la gráfica de las ecs. (8) y (9) en función de la frecuencia ω y en ellas se observa que, excepto para una región angosta cercana a ω_0 , ϵ_1 aumenta conforme aumenta la frecuencia, a esto se le conoce como dispersión normal. Sin embargo, existe una región cercana a ω_0 donde ϵ_1 disminuye con el incremento de la frecuencia, ésta es la llamada dispersión anómala.

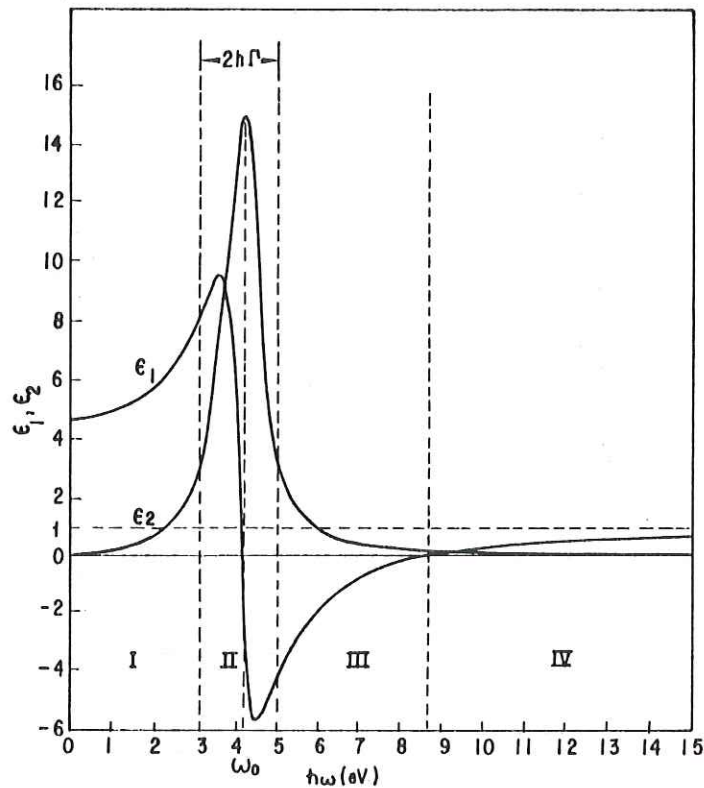


Fig. 1. Dependencia espectral de ϵ_1 y ϵ_2 . Las curvas son calculadas para el caso cuando $\hbar\omega_0 = 4$ eV, $\hbar\Gamma = 1$ eV y $4\pi Ne^2/m = 60$.

Ahora, utilizando las ecs. (13 y (14), encontramos que para materiales no magnéticos,

$$n = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} + \epsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (17)$$

$$k = \left\{ \frac{1}{2} [(\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2)^{1/2} - \epsilon_1] \right\}^{1/2} \quad (18)$$

Podemos analizar, a partir de la ecs (15)-(18), el comportamiento de un sólido en función de la frecuencia. Los resultados se ven resumidos en las Figs. 1-3.

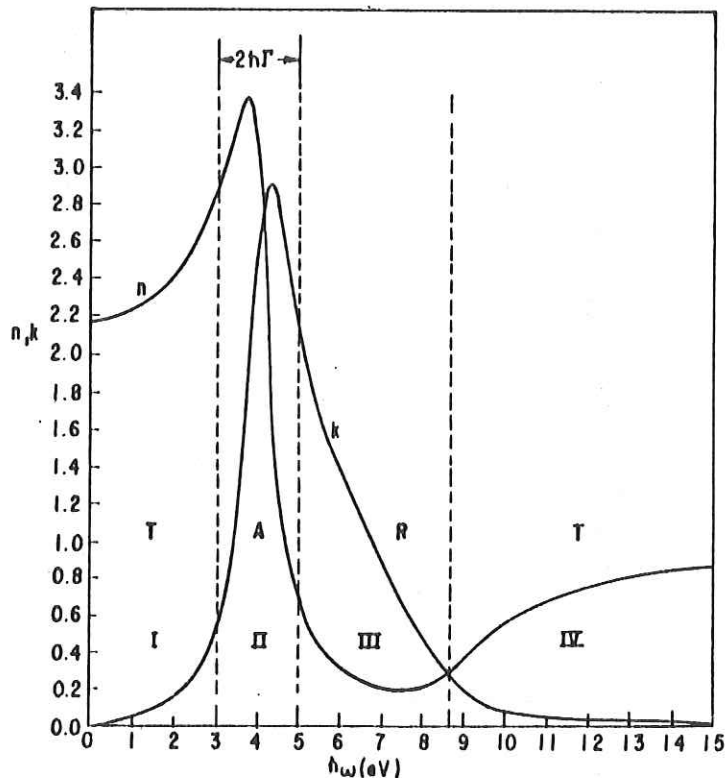


Fig. 2. Dependencia espectral de n y k . Las curvas son calculadas para los valores de ϵ_1 y ϵ_2 dados en la Fig. 1.

La región I, $\omega \gg \omega_0$, está caracterizada por una alta transmitancia sin absorción y una pequeña resistividad para los aislantes. La región II está caracterizada por una fuerte absorción. Existe también una reflectividad apreciable. Esto significa que aunque los valores de n y k pueden ser altos, llevándonos a una reflectividad apreciable, la luz que no es reflejada es fuertemente absorbida por el material. En la región III, $\omega \gg \omega_0$ y los electrones del aislante responden como si fueran electrones libres. Esto es porque la energía del fotón es mucho más grande que la energía de amarre del electrón, resultando

que estos materiales se comporten como un metal a estas frecuencias. La región IV está definida por $\epsilon_1 = 0$, esto sucede a la frecuencia de plasma ω_p . Suponiendo que $\omega \gg \omega_0 \gg \Gamma$, encontramos que

$$\omega_p = 4\pi N e^2 / m \quad (19)$$

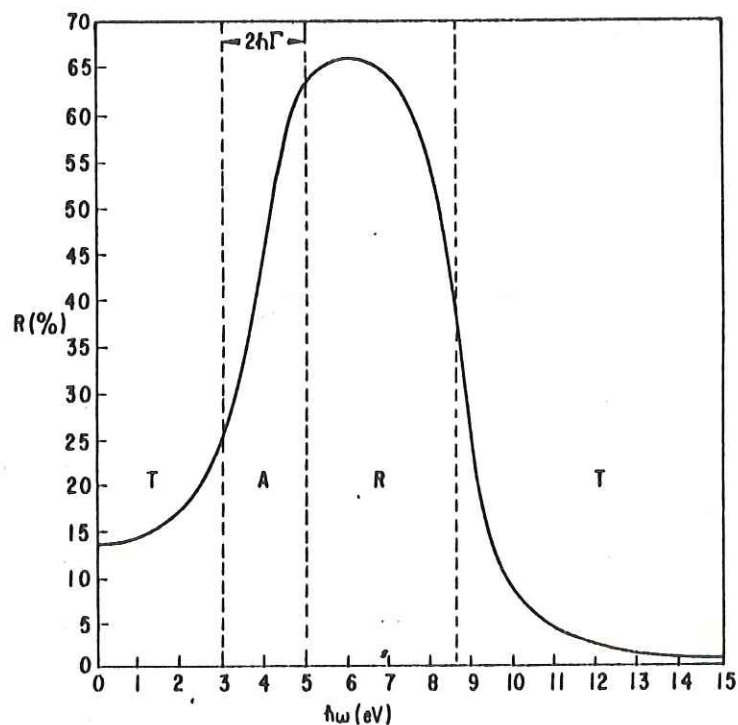


Fig. 3. Dependencia espectral de la reflectividad. La curva es calculada para los valores de n y k dados en la Fig. 2.

I.3 EL MODELO DE DRUDE PARA METALES.

El modelo de Drude para metales se obtiene directamente del modelo de Lorentz para dieléctricos igualando la fuerza restauradora a cero, lo que significa que los electrones de conducción del metal no están

ligados. De las ecs. (15) y (16), haciendo $\omega_0 = 0$, obtenemos

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{1}{(\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (20)$$

$$\epsilon_2 = \frac{4\pi Ne^2}{m} \frac{\Gamma}{\omega (\omega^2 + \Gamma^2)} \quad (21)$$

El origen del término de amortiguamiento viscoso para un metal de electrones libres es la dispersión ordinaria de los electrones asociada con la resistividad eléctrica. Ahora, si sustituimos $\Gamma = \tau^{-1}$, donde τ es el tiempo promedio entre colisiones y utilizando la ecuación (19), de las ecs. (20) y (21), obtenemos

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (22)$$

$$\epsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega (1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (23)$$

Como el modelo de Drude se obtiene directamente del modelo de Lorentz cuando $\omega_0 = 0$, las propiedades ópticas de un metal de electrones libres serán similares a las de un aislante para frecuencias mayores que ω_0 .

Las figuras 4 y 5 muestran las gráficas de las funciones dieléctricas y las constantes ópticas para un metal de Drude. El comportamiento de la reflectividad se observa en la Fig. 6; en ella se puede ver que, para un metal ideal de electrones libres, la reflectividad se aproxima a la unidad por abajo de la frecuencia de plasma. Arriba de la frecuencia de plasma, el metal es transparente y la reflectividad disminuye rápidamente con el incremento

de la frecuencia.

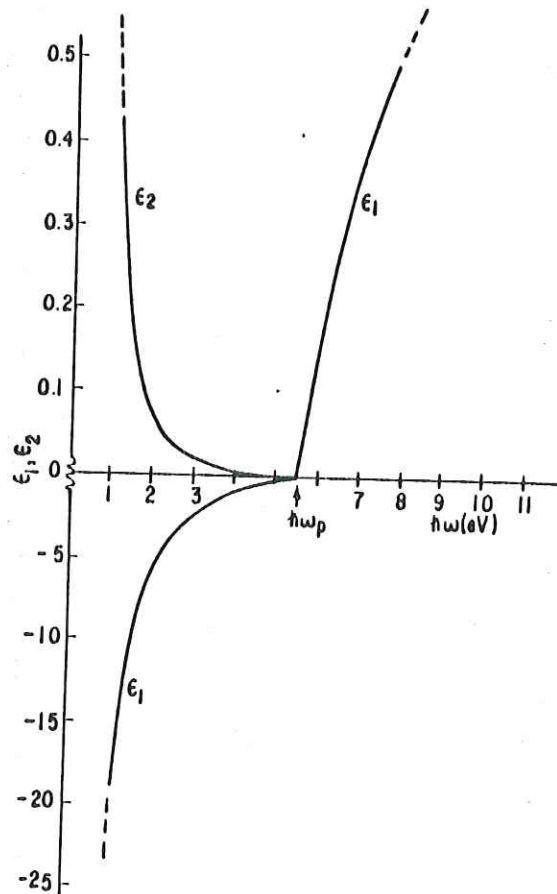


Fig. 4. Dependencia espectral de ϵ_1 y ϵ_2 para un metal de electrones libres. Los cálculos fueron hechos para $\hbar\Gamma=0.02$ eV y $4\pi Ne^2/m = \omega_p^2 = 30$ eV².

La frecuencia de plasma típica se encuentra en la región visible o ultravioleta del espectro; esto corresponde a $\omega > 10^{15}$ seg⁻¹ y el tiempo promedio entre colisiones para los electrones en el metal es de $\tau = 10^{-14}$ seg. Así, en la región de la frecuencia de plasma, $\omega \gg 1$, y de la ec. (22), obtenemos

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 = 1 - (\omega_p^2/\omega^2) \quad (24)$$

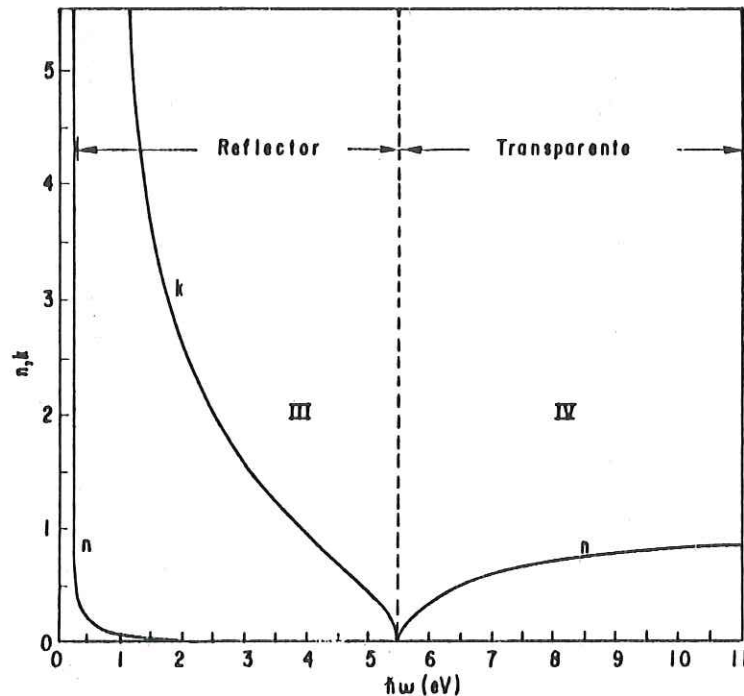


Fig. 5. Dependencia espectral de n y k para un metal de electrones libres. Las curvas fueron calculadas para los valores de \mathcal{E}_1 dadas en la Fig. 4. Las regiones III y IV corresponden a las mismas regiones mostradas en la Fig. 2

En la Fig. 5 se observa que justo arriba de la frecuencia de plasma, $n \gg k$ por lo que la ec. (24) se simplifica a

$$n^2 \approx 1 - (\omega_p^2/\omega^2) \quad (25)$$

para $\hbar\omega > \hbar\omega_p$. En la frecuencia de plasma, $n \approx 0$, pero como el índice de refracción se define en términos de la velocidad de fase como $v_p = c/n$, el valor cero de n significa una velocidad de fase y una longitud de onda infinita, lo cual quiere decir que los electrones están oscilando en fase, sin embargo, no existe una polarización en la densidad de carga como en la oscilación de plasma.

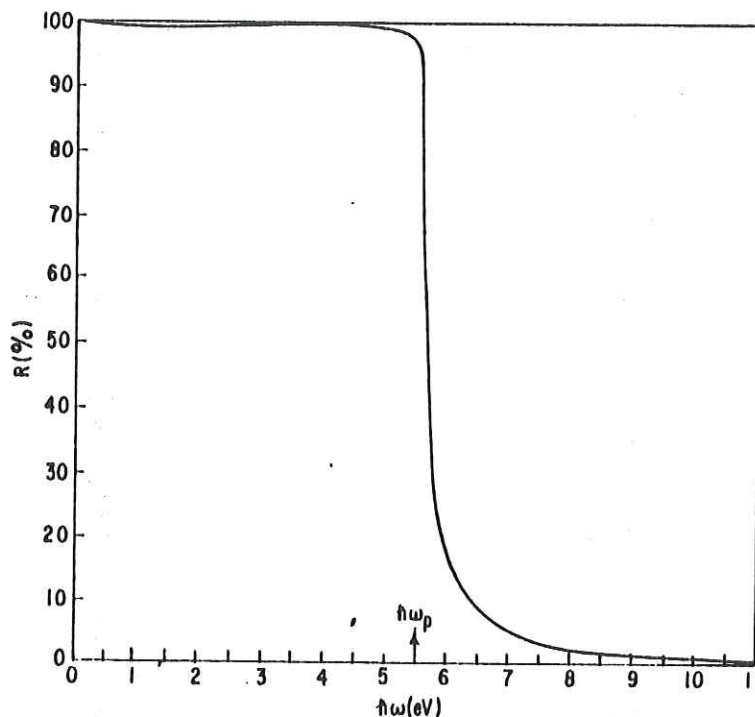


Fig. 6. Dependencia espectral de la reflectividad para un metal de electrones libres. Los cálculos fueron hechos para valores de n y k dados en la Fig. 5.

I.4 UNA DESCRIPCION CUALITATIVA DE LOS METALES REALES.

Para examinar el comportamiento óptico de algunos metales reales utilizaremos los modelos de Lorentz y de Drude. Los metales exhiben aspectos de ambos modelos. Para observar el papel que juegan ambos modelos en la descripción de los metales reales, considere el diagrama esquemático de las bandas para un metal como se observa en la Fig.7, en ella se muestran dos transiciones típicas, la primera de ellas, llamada una transición intrabanda, corresponde a la excitación óptica de un electrón por debajo de la energía de Fermi a otro estado por arriba de

la energía de Fermi pero en la misma banda. Estas transiciones son descritas por el modelo de Drude. No existe una energía umbral para tales transiciones; sin embargo, sólo pueden ocurrir en los metales. Los aislantes, al no tener bandas parcialmente llenas que permitan la excitación de un electrón desde un estado lleno debajo de la energía de Fermi a un estado vacío en la misma banda, son malos conductores.

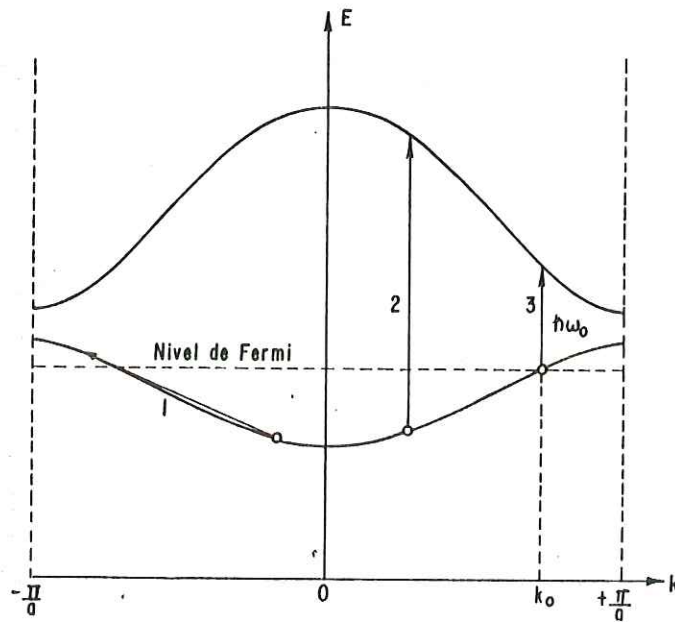


Fig. 7. Un diagrama de bandas para un metal. El umbral para transiciones directas es a partir de la energía de Fermi en k_0 a el mismo estado k_0 en una banda superior.

La segunda transición ilustrada en la Fig. 7 es una transición interbandas directa; es la excitación óptica de

un electrón a otra banda y es llamada transición directa o vertical porque involucra la excitación de un electrón por un fotón solamente.

Las transiciones interbandas directas tienen una energía de umbral que, para el diagrama de bandas mostrado en la Fig. 7, es la energía $h\omega_0$ para la transición desde la energía de Fermi correspondiente a k_0 hasta el mismo estado k_0 en la siguiente banda superior.

Ahora, utilizaremos los dos modelos anteriores para examinar el comportamiento de la plata. La Fig. 8 muestra un diagrama de las bandas de un metal noble, donde se observa que la banda d se encuentra varios eV debajo de la energía de Fermi, por lo tanto, a bajas energías, sólo son posibles las transiciones interbandas de los electrones de conducción.

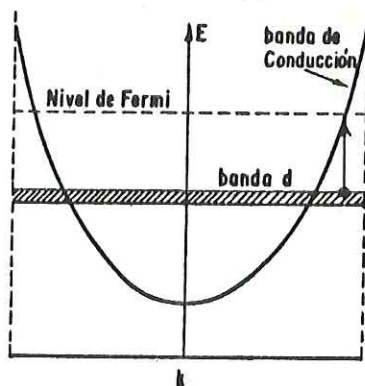


Fig. 8. Diagrama esquemático de las bandas para los metales nobles.

Bajo estas circunstancias es factible separar la

función dieléctrica en dos partes, la libre (f) y la ligada (b).

$$\epsilon = \epsilon_1^f + \epsilon_1^b \quad (25)$$

$$\epsilon_2 = \epsilon_2^f + \epsilon_2^b \quad (26)$$

donde ϵ_1^f y ϵ_2^f son descritas por las ecs. (22) y (23) y ϵ_1^b y ϵ_2^b son descritas por las ecs. (15) y (16).

Los efectos de la estructura de bandas son incluidos utilizando una masa efectiva en dichas ecuaciones en lugar de utilizar la masa del electrón libre. La separación se justifica porque ϵ_2^f y ϵ_2^b están en regiones espectrales separadas. Así, ϵ_2^f puede ser determinada utilizando los datos experimentales a bajas frecuencias y el modelo de Drude, usando el tiempo de relajación y la masa efectiva como parámetros ajustables. Habiendo determinado $\epsilon_2^f(\omega)$ de esta manera, $\epsilon_2^b(\omega)$ se encuentra sustrayendo $\epsilon_2^f(\omega)$ de la $\epsilon_2(\omega)$ determinada experimentalmente. Entonces, utilizando el análisis de Kramers-Kronig de $\epsilon_2^f(\omega)$ y ϵ_2^b , podemos determinar, respectivamente, $\epsilon_1^f(\omega)$ y $\epsilon_1^b(\omega)$. Los resultados del análisis para la plata son mostrados en las figuras 9 y 10.

La reflectancia de plata es alta cuando la energía del fotón anda por debajo de 3.9 eV, aquí, la reflectancia cae drásticamente pero vuelve a levantarse casi inmediatamente, como se muestra en la Fig. 11.

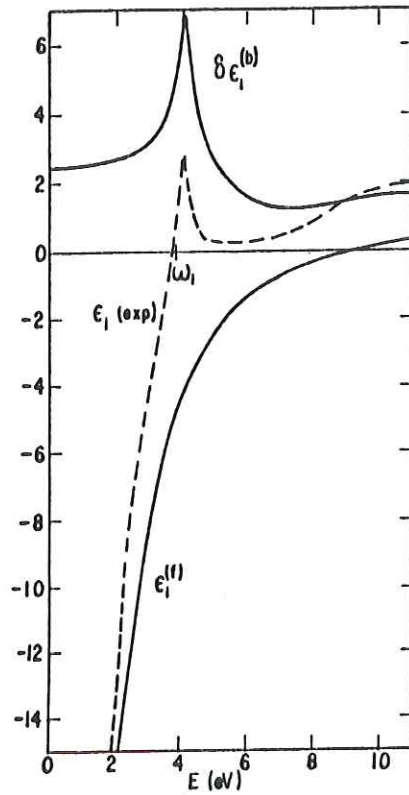


Fig. 9. Dependencia espectral de las funciones dieléctricas real e imaginaria de la plata.

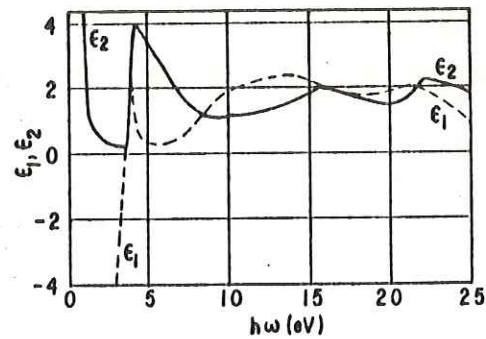


Fig. 10. Descomposición de los valores experimentales de $\epsilon_1(\omega)$ de la plata en contribuciones libres y ligadas. La energía de umbral para transiciones interbandas está indicada por ω_1 .

Este comportamiento puede interpretarse de una manera sencilla: el brusco descenso de la reflectancia en 3.9 eV

está identificado con la frecuencia del plasma (una oscilación colectiva de los electrones); estas oscilaciones serán modos normales del sistema si están sólo débilmente amortiguadas y pueden mantenerse a sí mismas en la ausencia de un campo externo. Así, tendremos

$$\mathbb{E}^{\text{ext}} = \mathbb{D} = \epsilon \mathbb{E} = 0 \quad (27)$$

La separación neta de la carga en el gas de electrones produce el campo \mathbb{E} que actúa como una fuerza restauradora para las oscilaciones. Donde $\mathbb{E} \neq 0$, la condición para las oscilaciones de plasma es

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 0 \quad (28)$$

Entonces, la frecuencia de plasma queda definida por $\epsilon_1 = 0$ con $\epsilon_2 \ll 1$.

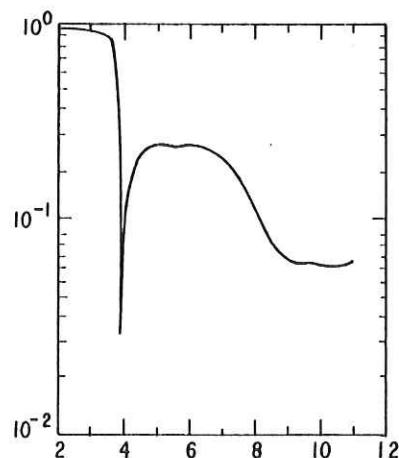


Fig. 11. La reflectancia de la plata.

La respuesta de un gas de electrones a una onda electromagnética transversal a la frecuencia de plasma, es

una oscilación colectiva en el sentido que involucra el movimiento de muchos electrones desplazándose en fase sobre una región extendida a causa de $\lambda \rightarrow \infty$. Sin embargo, es una oscilación forzada del sistema, existe solamente en la presencia de una fuerza electromagnética externa. Así, cuando uno habla de la resonancia del plasma en el contexto de estudios ópticos, se refiere a esta oscilación colectiva forzada externamente, pero no es realmente una oscilación de plasma. La verdadera oscilación de plasma es una reunión de oscilaciones colectivas aun después de haber desaparecido el campo externo, esto es porque existe un mecanismo que sostiene la oscilación.

Ahora el comportamiento inusual de la plata es entendible, el brusco descenso de la reflectancia a 3.9 eV es verdaderamente característico a la frecuencia de plasma. Sin embargo, la razón por la que $\epsilon_1(\omega)$ pasa a través de cero a $\hbar\omega = 3.9$ eV y no a $\hbar\omega = 9.2$ eV, calculada para la plata usando un modelo de electrón libre, es a consecuencia de la influencia de los estados d colocados a 4 eV por debajo de la energía de Fermi en la plata, como se muestra en la Fig. 11, el efecto de los estados d es contribuir en una forma positiva a $\epsilon_1(\omega)$ y así cambiar a energías más bajas el punto en el cual $\epsilon_1(\omega)$ pasa por cero. Inmediatamente después existe un aumento en $\epsilon_2(\omega)$ (Fig. 9) a consecuencia de transiciones reales de los estados d, las oscilaciones de plasma son atenuadas y la reflectancia

aumenta.

La oscilación de plasma en la plata consiste de una oscilación colectiva involucrando a los electrones s y d. Se puede pensar también como una oscilación colectiva de los electrones de conducción apantallados por los electrones ligados d, tal como lo muestra la Fig. 12.

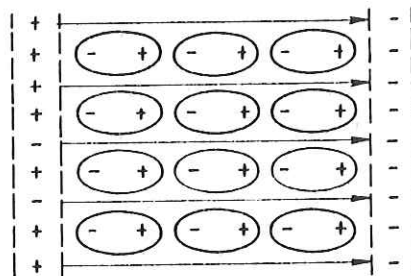


Fig 12. Apantallamiento de las oscilaciones de plasma por polarización de los electrones localizados. Obsérvese que los electrones d están altamente localizados en sitios atómicos, sin embargo, su polarizabilidad puede ser lo suficientemente alta para causar un apantallamiento apreciable de las fuerzas entre fluctuaciones en las densidades de carga de los electrones de conducción. El resultado puede tener un cambio significativo en la frecuencia del plasma.

CAPITULO II

PLASMONES

II.1 INTRODUCCION.

Muchas de las propiedades electrónicas fundamentales del estado sólido pueden ser descritas por electrones sencillos moviéndose en un arreglo periódico de átomos. Es posible utilizar otro enfoque completamente diferente para derivar las propiedades del estado sólido introduciendo el concepto de plasma, en donde los electrones libres de un metal son tratados como un gas electrónico de alta densidad, aproximadamente 10^{23} cm^{-3} . En este modelo podemos decir que en un metal, una excitación longitudinal colectiva del gas de electrones de conducción se propagará como una oscilación del plasma a través del volumen del metal.

Un plasmón se define como un cuanto de oscilación del plasma y tendrá una energía de $\hbar\omega_p = \hbar(4\pi n e^2/m_0)^{1/2}$ que es del orden de 10 eV. Podemos excitar un plasmón haciendo pasar un electrón por una lámina metálica delgada o haciendo reflejar un electrón o un fotón en una película metálica. Existe un acoplamiento entre la carga del electrón y las fluctuaciones del campo electrostático de las oscilaciones del plasma por lo que el electrón transmitido o reflejado perderá una energía igual a un múltiplo entero de la energía del plasmón.

Podemos extender la física de los plasmones para dar paso a un concepto importante: los plasmones de superficie. Al igual que los plasmones de volumen, los plasmones de superficie son oscilaciones colectivas cuantizadas de los electrones de conducción en los metales, propagándose como ondas de polarización a lo largo de la superficie del metal con amplitudes de oscilación que decaen exponencialmente conforme se alejan de la superficie, y como las velocidades de fase de estas ondas en una superficie plana son menores que las de la luz en el medio con el cual la superficie del metal está en contacto, los plasmones son incapaces de decaer en fotones y de aquí que se los llame plasmones de superficie no radiativos. Sin embargo, los plasmones de superficie pueden decaer directamente en fotones si en la superficie del metal existen rugosidades, o bien, puede existir la emisión de fotoelectrones si la energía del plasmón excede a la función de trabajo del metal. Los plasmones sufren, primero, un decaimiento no radiativo en estados excitados de un electrón, aquí es cuando puede venir la emisión de un fotoelectrón. El resto de los electrones excitados se relajan no radiativamente a través de procesos de colisiones electrón-electrón y electrón-fonón y eventualmente se degradan en pequeños cuantos de energía de la red. Este principal canal de decaimiento de los plasmones de superficie no radiativos es difícil de estudiar a causa de que los productos del

decaimiento son en forma de calor.

II.2 RELACIONES DE DISPERSION.

Las cargas electrónicas en la superficie de un metal pueden desarrollar fluctuaciones coherentes, las cuales son llamadas oscilaciones de plasma superficiales, donde la frecuencia ω de estas oscilaciones longitudinales está relacionada con su vector de onda k_x por una relación de dispersión $\omega(k)$ (Raether H., 1988). Estas fluctuaciones de la carga están localizadas, en la dirección, z dentro de la longitud de apantallamiento de Thomas-Fermi, que es de aproximadamente 1 Å, acompañadas por una combinación de un campo electromagnético transversal y longitudinal, los cuales desaparecen cuando $|z| \rightarrow \infty$, como se muestra en la Fig. 13., y tiene su máximo en la superficie $z = 0$, típico para ondas de superficie. El campo está descrito por

$$E = E_0^{\pm} \exp [+i(k_x x \pm k_z z - \omega t)] \quad (1)$$

con + para $z \geq 0$, - para $z \leq 0$ y con k_z imaginaria, lo cual provoca el decaimiento exponencial del campo E_z . El vector de onda $k_x = 2\pi/\lambda_p$, se encuentra paralelo a la dirección x , donde λ_p es la longitud de onda de la oscilación del plasma.

Utilizando las ecuaciones de Maxwell podemos obtener la relación de dispersión para la interfaz de un metal semi-infinito con función dieléctrica ($\epsilon_1 = \epsilon_1' + i\epsilon_1''$) y un medio ϵ_2 adyacente como el aire o el vacío.

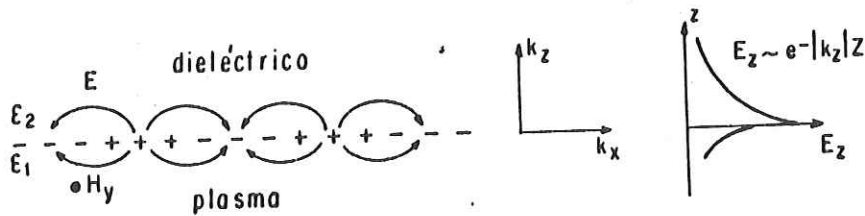


Fig. 13. Las cargas y el campo electromagnético de los plasmones de superficie propagándose sobre una superficie en la dirección X son mostrados esquemáticamente. A la derecha se observa la dependencia exponencial del campo E_x . H_y muestra el campo magnético en la dirección Y de esta onda polarizada P .

La Fig. 13 muestra un sistema con una interface (1/2), e.g., metal (ϵ_1)|aire (ϵ_2), en donde se propagan ondas polarizadas p en la dirección x . Como no existe dependencia en y , podemos describir los campos en el medio (1) y (2) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} z > 0 \quad H_2 &= (0, H_{y_2}, 0) \exp i(k_{x_2}x + k_{z_2}z - \omega t) \\ E_2 &= (E_{x_2}, 0, E_{z_2}) \exp i(k_{x_2}x + k_{z_2}z - \omega t) \quad (2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} z < 0 \quad H_1 &= (0, H_{y_1}, 0) \exp i(k_{x_1}x - k_{z_1}z - \omega t) \\ E_1 &= (E_{x_1}, 0, E_{z_1}) \exp i(k_{x_1}x - k_{z_1}z - \omega t). \quad (3) \end{aligned}$$

Estos campos tienen que cumplir con las ecuaciones de Maxwell:

$$\text{rot } H_1 = \epsilon_1 \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} E_1 \quad (4)$$

$$\text{rot } E_1 = - \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} H_1 \quad (5)$$

$$\text{div } \epsilon_1 E_1 = 0 \quad (6)$$

$$\text{div } H_1 = 0, \quad (7)$$

de las relaciones de continuidad tenemos que

$$E_{x_1} = E_{x_2} \quad (8)$$

$$H_{y_1} = H_{y_2} \quad (9)$$

$$\epsilon_1 E_{z_1} = \epsilon_2 E_{z_2} . \quad (10)$$

De las ecuaciones (8) y (9) obtenemos

$$k_{x_1} = k_{x_2} = k_x . \quad (11)$$

Resolviendo la ecuación (4)

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_{y_1}}{\partial z} &= -\epsilon_1 E_{x_1} \frac{\omega}{c} \quad \text{ó} \\ +k_{z_1} H_{y_1} &= + \frac{\omega}{c} \epsilon_1 E_{x_1} \\ +k_{x_2} H_{y_2} &= - \frac{\omega}{c} \epsilon_2 E_{x_2} . \end{aligned} \quad (12)$$

La ecuación (12), junto con la (8) y (9), resulta

$$\begin{aligned} H_{y_1} - H_{y_2} &= 0 \\ \frac{k_{z_1}}{\epsilon_1} H_{y_1} + \frac{k_{z_2}}{\epsilon_2} H_{y_2} &= 0 . \end{aligned} \quad (13)$$

Para que exista solución del sistema de ecuaciones, el determinante D_0 tiene que ser igual a cero

$$D_0 = \frac{k_{z_1}}{\epsilon_1} + \frac{k_{z_2}}{\epsilon_2} = 0 . \quad (14)$$

Esta es la relación de dispersión de los plasmones de superficie en el sistema mostrado en la Fig. 13. De las ecs. (4), (5) y (12)

$$k_x^2 + k_{z_1}^2 = \epsilon_1 \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 . \quad (15)$$

De la ec. (14) junto con la (15) obtenemos

$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} . \quad (16)$$

Si decimos que el medio $\epsilon_2 = 1$ (aire) y para el medio ϵ_1 (metal), donde $\epsilon_1 < 0$, $|\epsilon_1| > 1$, entonces $k_x > \omega/c$ y k_{z_1} se vuelve imaginario. El campo tiene su máximo valor en la superficie $z = 0$ y decae exponencialmente en ambas direcciones de z , como es característico para ondas de superficie.

Si tomamos una ω real y una ϵ_2 tal que $\epsilon_1'' < |\epsilon_1'|$,

obtenemos una k_x compleja ($k_x = k_x' + ik_x''$) con

$$k_x' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1' \epsilon_2}{\epsilon_1' + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad (17)$$

$$k_x'' = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1' \epsilon_2}{\epsilon_1' + \epsilon_2} \right)^{3/2} \frac{\epsilon_1''}{2(\epsilon_1')^2} \quad (18)$$

Para k_x' real necesitamos que $\epsilon_1' < 0$ y $|\epsilon_1'| > \epsilon_2$, lo cual se puede cumplir en un metal y también en un semiconductor con impurezas cerca de la eigenfrecuencia; k_x'' determina la absorción interna.

La relación de dispersión, como se observa en la Fig. 14, se aproxima a la línea de luz $\sqrt{\epsilon_2}\omega/c$ para un k_x pequeño pero permanece más grande que $\sqrt{\epsilon_2}\omega/c$, así que los plasmones de superficie no se pueden transformar en luz: esto es un plasmón de superficie "no radiativo".

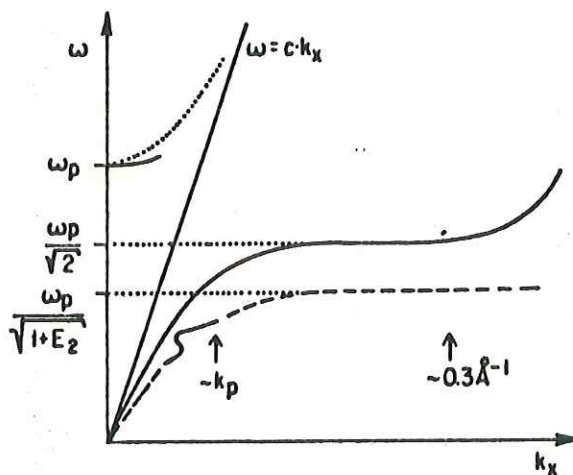


Fig. 14. La relación de dispersión de los plasmones de superficie (—), a la derecha de la línea de luz $\omega = ck_x$; la región de retraso se extiende desde $k_x = 0$ hasta cerca de $k_p = 2\pi/\lambda_p$ (λ_p es la longitud de onda de la oscilación del plasma). La línea discontinua, a la derecha de $\omega = ck_x$, representa los plasmones de superficie en una superficie metálica cubierta por una película dieléctrica (ϵ_2).

Para k_x grande o

$$\epsilon_1' \rightarrow -\epsilon_2 \quad (19)$$

el valor de ω se aproxima a

$$\omega_{sp} = \left(\frac{\omega_p}{1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad (20)$$

para un gas de electrones libres donde ω_{sp} es la frecuencia de los plasmones de superficie y ω_p es la frecuencia del plasma $(4\pi n e^2/m)^{1/2}$, con n la densidad electrónica en el volumen. Si ϵ_2 aumenta, el valor de ω_{sp} se reduce.

II.3 EXCITACIONES DE SUPERFICIE.

La materia en el estado sólido presenta diferentes tipos de excitaciones dependiendo, en particular, del estado en que se encuentre dicho sólido, de las variables intensivas tales como la temperatura o la presión y depende también con que va interaccionar, ya sea con campos eléctricos o magnéticos, electrones, neutrones, fotones, etc.

Eventualmente, cualquier estado excitado se relajará en una excitación térmica del sólido. Existen, sin embargo, excitaciones que tienen tiempos de vida más largos que otros, *i.e.*, sin un canal de decaimiento, es por esto que no interaccionan con las otras posibles excitaciones de los sólidos.

Para cualquiera de estas excitaciones elementales, existe un modelo teórico en el cual, la interacción con las otras excitaciones pueden ser consideradas como una

perturbación débil.

Las vibraciones de la red (fonones) son excitaciones bien definidas que también pueden ser clasificadas como excitaciones elementales. Existen varios tipos de excitaciones elementales que involucran a los electrones, éstas son:

(a) cuasipartículas, como los electrones apantallados, los electrones de Bloch y polarones.

(b) plasmones, energía cuantificada de las oscilaciones colectivas de los electrones.

(c) excitones (el estado ligado entre un electrón excitado y un hueco).

En óptica, uno está interesado en la interacción de los fotones con las excitaciones elementales. Los fotones, en el intervalo de frecuencias del infrarrojo al ultravioleta tienen longitudes de onda grandes comparadas con la constantes de la red de los sólidos cristalinos. Por, esta razón, en las interacciones lineales que involucran procesos de fotones con excitaciones elementales, el fotón sólo interactúa con excitaciones elementales polares de longitudes de onda largas. Una excitación elemental con longitudes de onda largas es llamada polar.

Se ha vuelto común llamar polaritón a cualquier estado acoplado entre una excitación elemental y un fonón. El estado acoplado entre un fonón y un fotón puede, por

ejemplo, ser llamado fonón polaritón.

II.4 LA CONSTANTE DIELECTRICA Y EXCITACIONES ELEMENTALES POLARES DE LONGITUD DE ONDA LARGA.

Existen campos eléctricos muy fuertes $E_{loc,0}(r)$ dentro de una escala atómica en un sólido en su estado base. En un cristal infinito, el valor de expectación de este campo es periódico, donde esta periodicidad está dada por la estructura del cristal.

Cuando un campo de prueba débil E_{test} se aplica al sólido,

$$E_{test} = D(r,t), \quad (21)$$

el campo eléctrico local responderá linealmente de la siguiente manera:

$$(E_{loc} - E_{loc,0})(r,t) = \int \epsilon^{-1}(r,r',t) D(r',t') dr' dt', \quad (22)$$

Esta es una relación vectorial no local en el espacio y tiempo. El concepto de un campo de prueba controlable es solamente un concepto teórico que permite el cálculo de la respuesta dieléctrica del sistema, del cual resulta la relación entre el desplazamiento dieléctrico $D(r,t)$ y el campo eléctrico. Suponiendo que tenemos una red cristalina infinita y el campo de prueba como una onda plana

$$E_{test} = D(k,\omega) \exp [i(k \cdot r - \omega t)] = D(r,t), \quad (23)$$

la respuesta del campo eléctrico es

$$E(r,t) = (E_{loc} - E_{loc,0})(r,t) = E(k,\omega) \exp[i(k \cdot r - \omega t)] \\ + \sum E(g,k,\omega) \exp\{i[(k + g) \cdot r - \omega t]\} \quad (24)$$

donde g son los vectores de la red recíproca y la suma es sobre todas la g .

Si el campo de prueba tiene una forma senoidal en el espacio, el campo eléctrico resultante no es, por supuesto, senoidal, pero estará modulado por la red, lo cual está expresada por el segundo término de la derecha de la ec. (4) y se muestra cualitativamente en la Fig. 15. Aquí, k es muy pequeño, del orden de k en la región del polaritón Por lo tanto E_{loc} cambia solamente muy poco en los tres espaciamentos de la red descritas en la Fig 15.

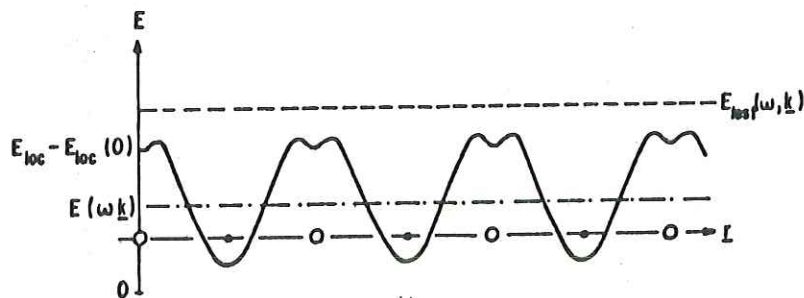


Fig. 15. La relación de los campos eléctricos local y macroscópicos.

La modulación del campo eléctrico local resultante es causada por el desplazamiento del núcleo atómico, por la polarización de su coraza electrónica o por la precesión de los espines. Cuando k es pequeño comparado con la extensión de la zona de Brillouin, el campo

$$E_{\text{makr}}(r, t) = E(k, \omega) \exp[i(k \cdot r - \omega t)] \quad (25)$$

es llamado campo macroscópico. Este es el campo eléctrico

principal, promediado sobre varios, digamos n , espaciamentos de la red, pero donde n veces la constante de la red es todavía pequeña comparada con la longitud de onda $\lambda = 2\pi|k|^{-1}$. El tensor dieléctrico macroscópico $\epsilon(k, \omega)$ está definido por

$$D(k, \omega) = \epsilon(k, \omega) E(k, \omega). \quad (26)$$

Cuando la velocidad de fase $v_{ph} = \omega/k$ de las ondas macroscópicas es mucho más pequeña que la velocidad del fotón desacoplado $v = c/\epsilon\omega^{1/2}$, podemos omitir el retraso y trabajar en el límite electrostático. Por el hecho de no haber cargas libres en el sólido, no existen fuentes de D , esto es

$$\text{div } D(r, t) = 0. \quad (27)$$

El campo eléctrico es irrotacional, de aquí,

$$\text{rot } E(r, t) = 0. \quad (28)$$

De las ecs. (27) y (28) para los campos en las ecs. (23) y (24)

$$k \cdot D(k, \omega) = 0, \quad (29)$$

$$k \times E(k, \omega) = 0, \quad (30)$$

y para cualquier g

$$(k + g) \times E(g, k, \omega) = 0. \quad (31)$$

Las excitaciones elementales polares de longitudes de onda largas están definidas por campos macroscópicos E y D no disipativos. Las excitaciones elementales no polares de longitudes de onda largas incluyen, por supuesto, también campos eléctricos, pero solamente los campos microscópicos

$E(\mathbf{g}, \mathbf{k}, \omega)$.

Por razones de simplicidad, a partir de aquí, omitiremos la dispersión espacial (la dependencia de $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ sobre \mathbf{k}). Esta es una buena aproximación, por ejemplo; consideremos cristales cúbicos o sólidos amorfos, $\epsilon(\omega, \mathbf{k})$ puede ser entonces reemplazado por $\epsilon(\omega) \cdot 1$, y $D(\mathbf{k}, \omega)$, $E(\mathbf{k}, \omega)$ por $D(\omega)$, $E(\omega)$.

De las ecs. (26), (29) y (30), obtenemos

$$\mathbf{k} \cdot \mathbb{D} = \mathbf{k} \epsilon(\omega) E(\omega) = 0, \quad (32)$$

$$\mathbf{k} \times E(\omega) = 0. \quad (33)$$

De la ec. (32), tenemos que \mathbb{D} es transversal o cero y de la ec. (33) que E es longitudinal o cero. Existen dos posibilidades para E o \mathbb{D} no disipativos, si E es diferente de cero, $E(\omega_L) = E_L(\omega_L) \mathbf{k}/k$, de la ec. (32), $\epsilon(\omega_L) E_L(\omega_L) = 0$ y $D(\omega_L) = 0$ la cual se satisface cuando

$$\epsilon(\omega_L) = 0. \quad (34)$$

Por lo tanto, las excitaciones elementales polares longitudinales tienen frecuencia ω_L , donde la constante dieléctrica es cero.

Para las excitaciones transversales E es cero, con

$$\epsilon^{-1}(\omega_L) \mathbb{D} = E = 0. \quad (35)$$

Por tanto, las excitaciones elementales polares transversales tiene frecuencia ω_T , donde la constante dieléctrica tiene una singularidad.

Generalmente, Las excitaciones elementales, por ejemplo, los fonones, muestran una pequeña dispersión con k

para k pequeña comparada con la zona de Brillouin. De aquí que los ceros y polos de ϵ no dependan de k y así, la dependencia de ϵ con k pueda ser omitida. Si tomamos en cuenta la dispersión espacial, la teoría se vuelve más complicada, el acoplamiento del campo del fotón con las excitaciones polares de longitudes de onda largas tienen que ser estudiadas tomando en cuenta el retraso, que para campos con fase $\exp [i(k \cdot r - \omega t)]$ nos lleva, utilizando las ecuaciones de Maxwell, a la ecuación de onda

$$\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon(\omega) \mathbb{E}(\omega) = - [k \cdot \mathbb{E}(\omega)]k + k^2 \mathbb{E}(\omega). \quad (36)$$

La ec. (36) tiene dos tipos de soluciones, (i) ecs. (37a,b) y (ii) (38a,b):

$$\mathbb{E}(\omega) = \mathbb{E}(\omega)k/k, \quad (37a)$$

$$\epsilon(\omega) = 0, \quad (37b)$$

Esta es la excitación polar longitudinal, ec. (34), la cual no cambia aun incluyendo el retraso. El campo electromagnético del fotón no se acopla a la excitación longitudinal:

$$\mathbb{E}(\omega) \cdot k = 0, \quad (38a)$$

$$k^2 = \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon(\omega). \quad (38b)$$

Esta es la solución transversal. Para $k \gg \omega/c$, nos lleva de regreso a la ec. (35), la cual es característica de la excitación elemental transversal. Para $k \sim (\omega/c)$, Sin embargo, (38b) no produce una excitación elemental transversal, sino más bien, el modo acoplado con el campo electromagnético del fotón, esto es, el polaritón. Esto es

descrito para una excitación elemental transversal y longitudinal en la Fig. 16. La constante dieléctrica $\epsilon(\omega)$ tiene un cero en ω_L y una singularidad en ω_T . Por la tanto, uno puede escribir

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty(\omega_L^2 - \omega^2)/(\omega_T^2 - \omega^2). \quad (39)$$

Esta expresión es insertada en la ec. (38b). La función resultante $\omega = \omega(k)$ es descrita en la Fig 16b.

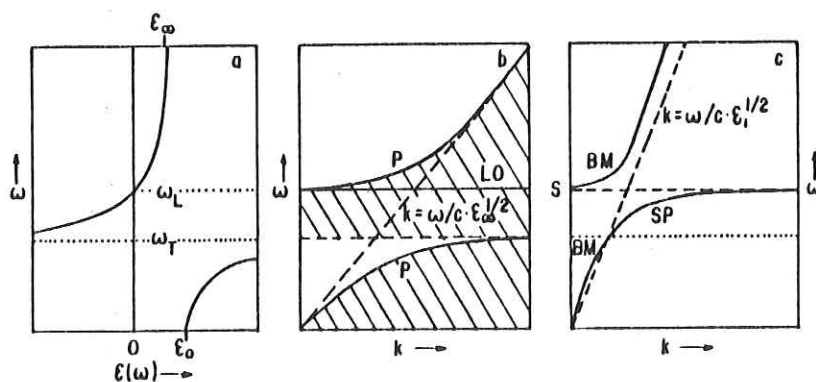


Fig. 16. (a) Constante dieléctrica $\epsilon(\omega)$. (b) Dispersión de polaritones P y fonones longitudinales ópticos LO. (c) Dispersión de polaritones superficiales SP en la región no radiativa (a la derecha de la línea de luz $k = \sqrt{\epsilon_1}\omega/c$) y el modo Brewster BM en la región radiativa.

II.5 EXCITACIONES MACROSCOPICAS EN LA SUPERFICIE.

Las excitaciones polares de longitudes de onda largas en el volumen de cristales cúbicos o materiales amorfos, son transversales o longitudinales. En el caso longitudinal, uno tiene $\mathbb{D} = 0$ y $\text{div } \mathbb{E} \neq 0$. Existen cargas de polarización en el volumen dadas por

$$\text{div } \mathbb{E} = \text{div } (\mathbb{D} - 4\pi\mathbb{P}) = -4\pi\text{div } \mathbb{P}, \quad (40)$$

En el caso transversal, $D \neq 0$ pero $E = 0$, por lo tanto no existen cargas de polarización.

La existencia de una superficie abre la posibilidad de una nueva excitación polar de longitud de onda larga, donde $E \neq 0$, $D \neq 0$ y $\text{div } E = 0$ en el volumen. La fuente del campo eléctrico es una capa muy delgada de las cargas de polarización en la superficie.

En la siguiente discusión, se derivan las expresiones para la frecuencia ω_s y el campo patrón de dicha excitación superficial elemental, para la interfaz plana entre dos medios con constantes dieléctricas diferentes $\epsilon_a(\omega)$ y $\epsilon_i(\omega)$ (ver la Fig. 17).

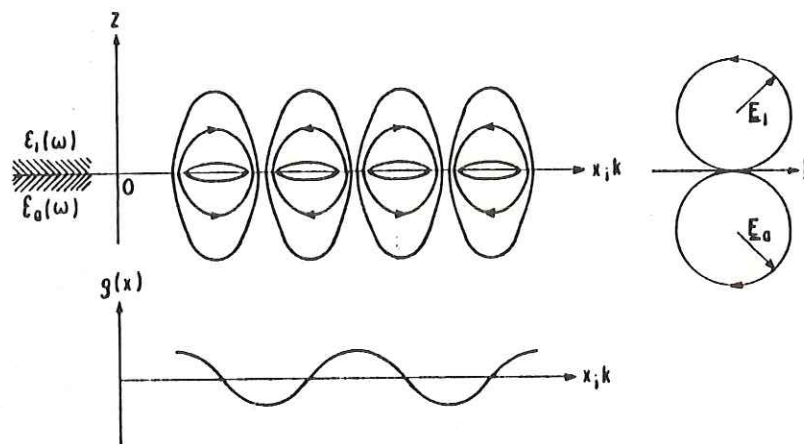


Fig. 17. Patrón cualitativo del campo de una excitación macroscópica superficial con cargas de polarización en la superficie $\rho(x)$ y rotación programada de los vectores eléctricos en los medios i y a .

En el límite electrostático, de las ecs. (27) y (28) y $\text{div } E = 0$, utilizando la ecuación de Poisson en ambos

medios

$$\nabla^2 \psi = 0, \quad \mathbb{E} = -\text{grad } \psi. \quad (41)$$

Aplicando las ecs. (41) en nuestro problema y proponiendo soluciones en la interfaz de la forma:

$$\psi = \psi_a \exp[i(kx - \omega t) - kz], \quad \mathbb{E}_a = -\psi(ik, 0, -k) \quad \text{para } z > 0 \quad (42a)$$

$$\psi = \psi_i \exp[i(kx - \omega t) + kz], \quad \mathbb{E}_i = -\psi(ik, 0, k) \quad \text{para } z > 0 \quad (42b)$$

Los campos decrecen exponencialmente en direcciones normal a la superficie. Las soluciones para $z > 0$ y $z < 0$ son semejantes por las condiciones de frontera, la continuidad de las componentes de \mathbb{E} y las componentes normales de \mathbb{D} , lo que nos lleva a

$$\psi_a = \psi_i = \psi_{a1}, \quad (43)$$

$$\epsilon_a(\omega_s) = -\epsilon_i(\omega_s). \quad (44)$$

La ec. (44) determina la frecuencia de las excitaciones superficiales. Cuando el medio i es el vacío, obtenemos a partir de la ec. (44):

$$\epsilon_a(\omega_s) = -1. \quad (45)$$

Por haber omitido la dispersión espacial, trabajamos solamente con $\epsilon(\omega)$ en lugar de $\epsilon(\omega, k)$. Consecuentemente, la excitación de superficie descrita por las ecs. (34) y (45) no muestran dispersión.

Es obvio que a partir de la ec. (44), los materiales a e i deben tener constantes dieléctricas reales con signos opuestos. Los materiales con la parte real negativa de la función dieléctrica se conocen como "superficialmente activos", aquéllos con parte real positiva como

"superficialmente inactivos".

Para algunos modelos sencillos de $\epsilon_a(\omega)$, la frecuencia ω_s se puede obtener fácilmente para una $\epsilon_1(\omega)$ positiva y constante. Para un aislante diatómico, utilizando aproximaciones armónicas para los fonones:

$$\epsilon_a = \epsilon_\infty(\omega_L^2 - \omega^2)/(\omega_T^2 - \omega^2), \quad (46a)$$

$$\omega_L = \sqrt{(\epsilon_0/\epsilon_\infty)}\omega_T. \quad (46b)$$

ϵ_0 es la constante dieléctrica dc. Por consecuencia, la frecuencia del plasmón de superficie está dada por

$$\omega_s = \omega_T \sqrt{(\epsilon_0 + \epsilon_1)/(\epsilon_\infty + \epsilon_1)}. \quad (46c)$$

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

$$\epsilon_a = \epsilon_\infty[1 - (\omega_p/\omega)^2]. \quad (47a)$$

La frecuencia del plasmón de superficie será

$$\omega_s = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + (\epsilon_1/\epsilon_\infty)}}. \quad (47b)$$

Igualmente, para un metal de electrones libres con frecuencia de plasma ω_p , tenemos

$$\epsilon_a = 1 - (\omega_p/\omega)^2, \quad (48a)$$

$$\omega_s = \omega_p/(1 + \epsilon_1)^{1/2}. \quad (48b)$$

Nótese que para portadores libres en semiconductores y metales, la excitación elemental transversal es a la frecuencia cero y la excitación longitudinal es a la frecuencia del plasma.

CAPITULO III

ESPECTROSCOPIA FOTOACUSTICA

III.1 INTRODUCCION.

El efecto fotoacústico es el proceso de generar ondas acústicas en una muestra, como consecuencia de la absorción de fotones. Este proceso fue descubierto primeramente por Bell, Tyndall y Roentgen en 1880. Las técnicas basadas en este efecto tuvieron pocas aplicaciones hasta aproximadamente 1968 cuando resurgió su uso debido a la disponibilidad de fuentes láser. Desde entonces se ha utilizado para el estudio de varios fenómenos químicos y físicos en diferentes campos de la ciencia.

La teoría básica detrás de la detección fotoacústica es relativamente simple. La luz absorbida por una muestra excitará una fracción de las moléculas en su estado base a niveles de energía más altos. Estos estados excitados subsecuentemente se relajarán a través de procesos radiativos y no radiativos. La componente no radiativa producirá calor en la región gaseosa en donde se localiza el haz de luz excitador y generará una onda de presión que se propaga alejándose de la muestra. La onda de presión es entonces detectada con un sensor acústico apropiado. La espectroscopía fotoacústica es la única que se conoce hasta ahora para la detección de procesos de relajación no radiativos.

La mayor parte de la señal fotoacústica (FA) generada

La mayor parte de la señal fotoacústica (FA) generada es debida a la transformación en calor de la luz incidente: el llamado efecto "fototérmico", el cual es causado por el calentamiento de una muestra después de la absorción de energía óptica (o, en general, la absorción de un haz de energético). Después de la absorción óptica, existen varios canales de desexcitación, diferentes al de calor, como se indica en la Fig. 18. Estas otras "ramas de desexcitación" complementan la rama de calentamiento en el sentido de que todas las fracciones de las ramas deben sumar la unidad.

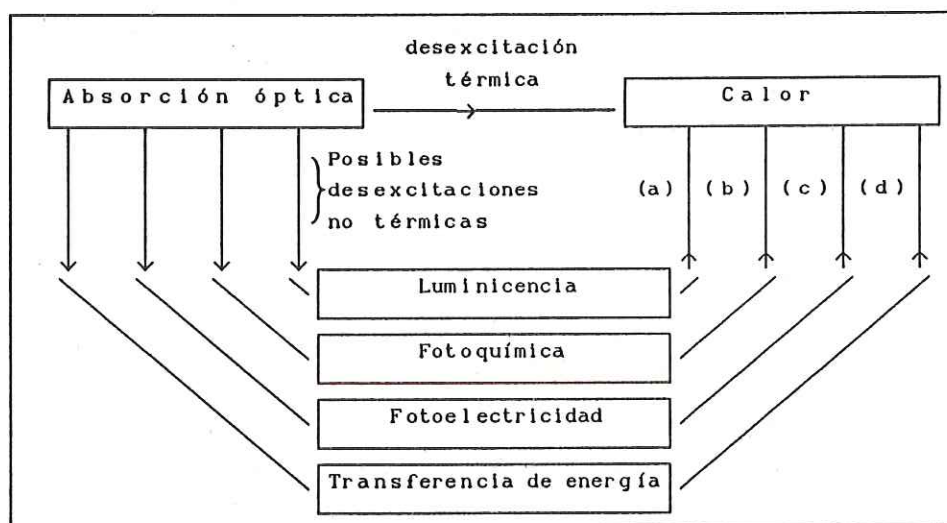


FIG. 18. Posibles consecuencias de la absorción óptica. Los posibles canales de desexcitación no térmica reduce la producción de calor de "respuesta rápida", pero puede contribuir a la generación de calor retrasado por algunos de los posibles mecanismos indicados. (a) radiación atrapada; (b) reacción en cadena; (c) recombinación de portadores; (d) colisiones, según Tam (Tam A., 1986)

La señal fotoacústica es debida generalmente a efectos de calentamiento fototérmicos, pero otros mecanismos también son posibles, por ejemplo; electrostricción,

expansión térmica, cambios fotoquímicos, evolución del gas y la formación de plasma, donde la eficiencia η de la generación de señal FA (i.e., energía acústica generada/energía de la luz absorbida) va de menor a mayor en la lista de mecanismos antes mencionada. Para los mecanismos de electrostricción y expansión térmica (también llamado termoelástico), η es pequeña, típicamente del orden de 10^{-12} a 10^{-8} , mientras que para el mecanismo de formación de plasma, η puede ser tan grande como 30 %.

La generación de señal FA puede ser directa o indirecta. En la generación de señal FA directa, la onda acústica es producida en la muestra donde el haz de excitación es absorbido. En la generación de señal FA indirecta, la onda acústica es generada en un medio acoplador adyacente a la muestra. Aquí, el medio acoplador es típicamente un gas o un líquido, y la muestra es un sólido o un líquido.

III.2. TEORIA DEL PISTON TERMICO EN LA GENERACION DE SEÑAL FOTOACUSTICA.

Como la generación de señal FA indirecta requiere de un detector acústico en el fluido acoplador en contacto con la muestra, su sensibilidad no es tan grande como la generación de señal FA directa cuando se trata de detectar absorciones débiles. Sin embargo, la generación de señal FA indirecta es muy valiosa cuando la absorción

óptica es tan fuerte que la luz no pasa a través de la muestra.

Examinemos un caso simple de generación de señal FA indirecta (los casos posibles se ilustran en la Fig. 19),

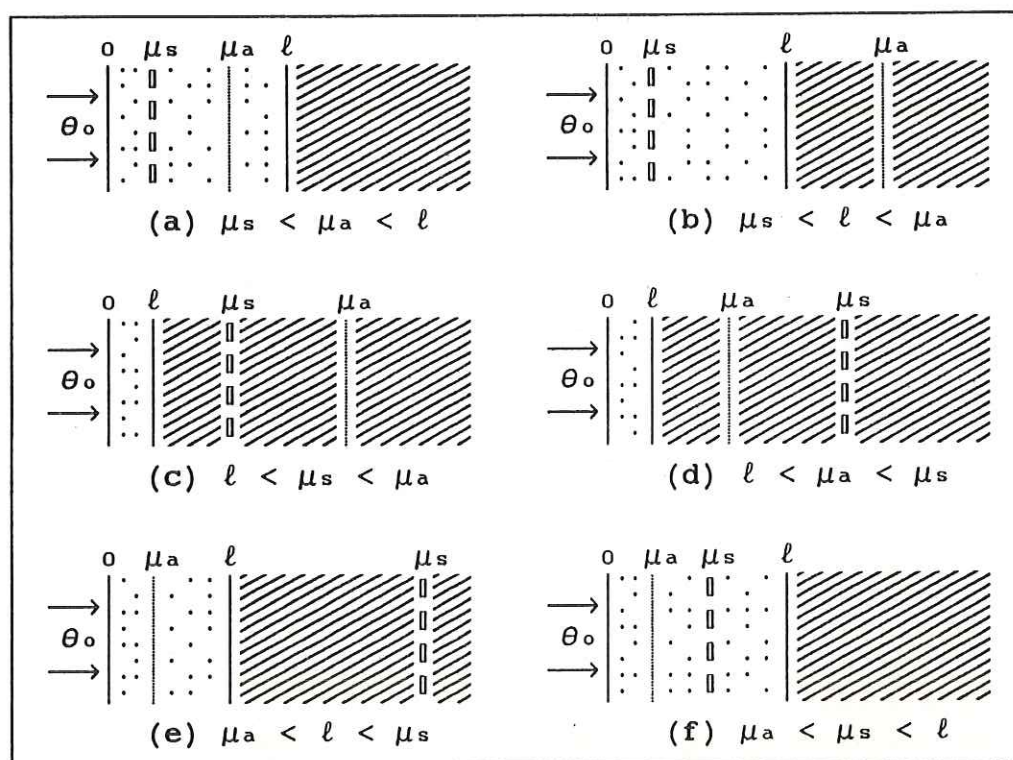


Fig 19. Varios casos posibles de generación de señal FA indirecta. El área punteada indica la muestra en contacto con el gas acoplador a la izquierda y con el material de soporte (sombreado) a la derecha.

supóngase que se hace incidir un haz láser de radio r modulado a una frecuencia f sobre una muestra de grosor l , encerrada en una celda cilíndrica cuyo radio es R con un gas acoplador de grosor l_g en contacto con la muestra (Tam A., 1986). Si el coeficiente de atenuación óptica de la muestra es α a la longitud de onda de excitación y la

longitud de absorción óptica es $\mu_s=1/\alpha$, la componente modulada del calentamiento inducido por el láser estará distribuida sobre una longitud de difusión μ_s dada por

$$\mu_s = [D_s/(\pi f)]^{1/2} \quad (1)$$

donde D_s es la difusividad térmica de la muestra. La longitud óptica y la frecuencia de modulación se escogen de tal manera que μ_s sea más corta que l y μ_a , como se indica en el caso (a) de la Fig. 19. Representaremos a la intensidad del haz láser como

$$I(t) = \frac{1}{2} I_0(1 + \text{sen } 2\pi ft). \quad (2)$$

El calor "activo" producido dentro de la longitud de difusión μ_s (i.e., la profundidad de interacción con el gas acoplador) es solamente una fracción μ_s/μ_a de la potencia de entrada, la cual es absorbida hasta una profundidad μ_a . La ecuación para la conducción de calor aplicada a la geometría de la Fig. 19(a) puede ser escrita como sigue:

(conductividad térmica) \times (gradiente térmico)

= (potencia térmica dentro de la longitud de difusión)

es decir:

$$k_s(\theta_0/\mu_s) \approx I_0(\mu_s/\mu_a) \quad (3)$$

así

$$\theta_0 \approx I_0 \frac{\alpha \mu_s^2}{k_s} \quad (3')$$

donde k_s es la conductividad de la muestra, $\alpha=1/\mu_a$, y θ_0 es la amplitud de variación de la temperatura en la superficie de la muestra, térmicamente acoplada a un volumen activo V_{act} del gas, dado por

$$V_{\text{act}} \approx \pi r^2 s_g \quad (4)$$

donde

$$s_g = \begin{cases} \mu_g & \text{para } \ell_g > \mu_g \\ \ell_g & \text{para } \ell_g < \mu_g \end{cases} \quad (4')$$

Aquí, μ_g es la longitud de difusión térmica del gas. Usando la ley de los gases ideales, la amplitud δV del cambio de volumen V_{act} es

$$\delta V = V_{\text{act}} \theta_0 / T \quad (5)$$

donde T es la temperatura absoluta. Ahora la fluctuación de volumen δV causa una fluctuación de la presión δP en el micrófono. Considerando válida la relación presión-volumen adiabática, tenemos

$$\delta P = \gamma P \delta V / V_0, \quad (6)$$

donde γ es la razón del calor específico y V_0 es el volumen total de la celda, dado por

$$V_0 = \pi R^2 \ell_g + V_r \quad (7)$$

donde V_r es el volumen residual en la celda FA (Tam y Wong, 1980; Korpion et al., 1985, 1986). Combinando las ecs. (3)-(7), obtenemos la amplitud fotoacústica δP dada por

$$\delta P \approx \frac{\gamma P s_g r^2}{T(R^2 \ell_g + V_r / \pi)} \theta_0 \approx \frac{\gamma P s_g r^2 I_0}{T(R^2 \ell_g + V_r / \pi)} \frac{\alpha \mu_s^2}{k_s}. \quad (8)$$

La ecuación (8) indica que la magnitud fotoacústica es proporcional al coeficiente de absorción α de la muestra; así, la señal FA normalizada $\delta P / I_0$, medida para un intervalo de longitud de onda de excitación λ , nos provee de espectro de absorción $\alpha(\lambda)$. La ventaja aquí, en comparación a la generación de señal FA directa, es que el

espectro de materiales totalmente opacos o altamente dispersores de luz pueden ser medidos.

Además del mecanismo del "pistón térmico" existen otros que intervienen en la generación de señal FA indirecta, *i.e.*, una excitación óptica de una muestra causa una generación de sonido en un fluido adyacente. Tales mecanismos incluyen vibraciones superficiales, evolución del gas, curvatura de la muestra, como se indica en la Fig. 20. McDonald y Westel (1978) sugirieron que, en algunas circunstancias, se pueden generar efectos adicionales cuando la onda acústica producida en la muestra causa la vibración de la interfaz. Sin embargo, este efecto de "vibración superficial" es frecuentemente pequeño comparado con el efecto del pistón térmico, excepto para el caso cuando la muestra es lo suficientemente transparente (*e.g.*, $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$) y la frecuencia de modulación f es lo suficientemente grande (*e.g.*, $f > 10^3 \text{ Hz}$). En este caso, McDonald y Wetsel (1978) y McDonald (1979) mostraron que debe ser usado un modelo de "pistón compuesto", *i.e.*, el efecto del pistón térmico y el efecto de la vibración de la muestra contribuyen significativamente a la señal FA observada.

La evolución del gas causa una componente adicional en la señal FA, especialmente cuando la muestra es porosa (con gases adsorbidos) o es fotoquímicamente activa (como en los cloroplastos activos sufriendo la fotosíntesis cuando el

oxígeno se encuentra involucrado).

Somasundaram y Ganguly (1983) reportaron que la señal FA para sólidos granulados puede ser incrementada varias veces cuando un líquido altamente volátil como el éter es introducido en la celda FA.

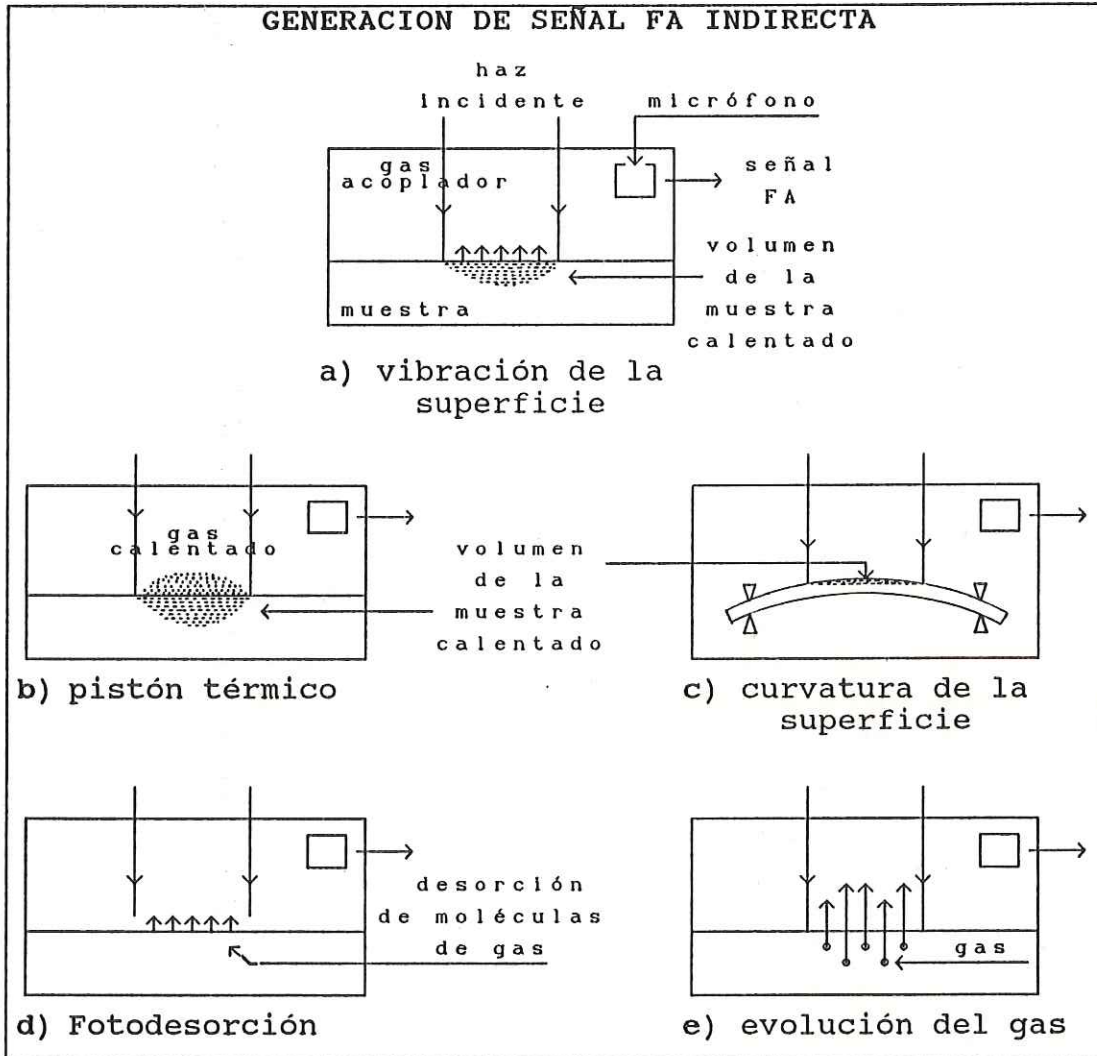


Fig. 20. Varios posibles casos de generación FA indirecta.

La curvatura de una muestra sólida delgada en una celda FA puede generar una señal fotoacústica grande bajo

ciertas circunstancias, cuando la muestra actúa como un "bimorfo". En este caso, el calentamiento fototérmico por el haz incidente causa una expansión térmica sobre un lado de la muestra, mientras la variación de la temperatura en el otro lado es mucho más pequeña.

III.3 INSTRUMENTACION.

Los componentes esenciales del aparato utilizado para espectroscopía fotoacústica son: (1) una fuente de radiación modulada periódicamente en la región espectral de interés; (2) una celda conteniendo la muestra a estudiar; (3) dispositivos para la detección de la señal acústica; y (4) equipo para el procesamiento de la señal. El arreglo experimental básico se muestra en la Fig. 21

Existen variaciones en los componentes para la espectroscopía fotoacústica, los cuales dependen del experimento a realizar, en nuestro caso particular, para el estudio de plasmones de superficie en películas delgadas de Ag, los componentes utilizados fueron: como fuente de luz, un haz láser de He-Ne, cuya longitud de onda es de 632.8 nm., un modulador mecánico, un micrófono de electrete para la detección de las ondas acústicas, un amplificador por amarre de fase y una microcomputadora para el procesamiento y manejo de los datos de la señal FA.

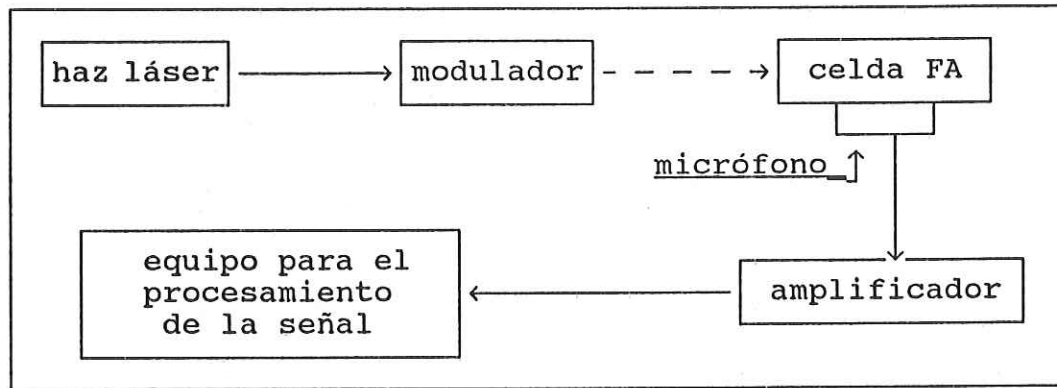


Fig. 21. Dispositivo esencial para espectroscopía fotoacústica.

a). Fuentes de luz. El sistema clásico lámpara/monocromador y el láser son dos tipos de fuente de luz actualmente utilizadas para la espectroscopía fotoacústica, donde los láseres, con su espectro casi monocromático, tienen ventajas significativas sobre las combinaciones lámpara/monocromador. Un láser típico en el visible tiene una potencia de aproximadamente 1 mW y su salida está altamente colimada. Las desventajas de los láseres son su limitado intervalo de sintonización y, en ocasiones, su alto costo.

b). modulador. El modulador mecánico consiste sólo de un motor de corriente directa con una rueda dentada adaptada al motor; ésta es una manera barata y eficiente de modulación, es de alta calidad y de frecuencia variable. Existen otros métodos de modulación tales como el eléctrico, el electro-óptico y el acusto-óptico.

c). Celda fotoacústica. La celda gas-micrófono es el detector FA más comúnmente utilizado, donde la muestra y un

gas no absorbente son encerrados en una cámara hermética con una ventanilla óptica y con un micrófono de electrete o de condensador adherido a ella. La luz induce un flujo de calor de la muestra al gas produciendo cambios de presión en el gas que son detectados por el micrófono. Variaciones de la temperatura del orden de 10^{-5} a 10^{-6} en la interface muestra-gas pueden ser detectadas.

El volumen del gas contenido por la celda debe de mantenerse con dimensiones pequeñas debido a que la señal FA disminuye al aumentar el volumen de la celda. La reducción del volumen de la celda alcanza su límite inferior cuando las pérdidas térmicas y termoviscosas a la ventanilla y a las paredes de la celda se vuelven dominantes. Por lo tanto, las distancias de la muestra a la ventanilla y de pared a pared, dentro de la celda, deberán de ser siempre superior a la longitud de difusión térmica del gas μ_g . Esta cantidad está definida por $\mu_g = (\alpha_g / \pi f)^{1/2}$, donde α_g es la difusibilidad térmica del gas y f es la frecuencia de modulación de la fuente de luz. La frecuencia de modulación más baja a utilizarse determinará razonablemente las dimensiones de la celda.

d). Detector acústico. El detector acústico más comúnmente utilizado para la detección de señal FA indirecta es el micrófono de electrete, por sus dimensiones tan pequeñas.

e). El amplificador por amarre de fase. Para el manejo de la señal FA detectada por el micrófono, es necesario contar

con un dispositivo que amplifique dicha señal, el cual debe de eliminar la influencia del ruido, este dispositivo es el amplificador por amarre de fase. Este instrumento no sólo amplifica la señal deseada, sino que también amplifica el ruido (ruido térmico, ruido de disparo, ruido atmosférico, ruido inductivo, ruido electrostático y otros tipos de ruido existentes), aunado a esto, el amplificador contribuye con su propio ruido, el cual aumenta con el ancho de banda del amplificador. Por lo tanto, el problema básico para hacer una medición es, separar la señal del ruido y, entre más pequeña es la señal más severo será este problema, llegando al punto crítico cuando la señal se encuentra totalmente oscurecida por el ruido, esto es, cuando la relación señal-ruido se vuelve muy pequeña.

El nombre de este amplificador se deriva del principio de "amarre de fase" (sincronizándose) de una frecuencia, llamada frecuencia de referencia, con la frecuencia de la señal que está siendo medida. La señal que se desea medir está modulada por la frecuencia de referencia de tal manera que todos los datos a medir están a dicha frecuencia de referencia, mientras que el ruido inevitable se encuentra en todas las frecuencias. Esto permite que la señal sea recobrada de un fondo ruidoso.

CAPITULO IV

EXPERIMENTO

IV.1 INTRODUCCION.

La técnica más comúnmente utilizada en la excitación óptica directa de los plasmones de superficie (PS) no radiativos es el método de reflexión total atenuada (RTA). En este método, la onda electromagnética evanescente que se genera a lo largo de la superficie de un prisma de índice de refracción conocido cuando los fotones incidentes son interna y totalmente reflejados en la superficie del prisma, es utilizada para crear PS en la superficie del metal colocada en las proximidades de la superficie del prisma. Para que exista acoplamiento entre la onda electromagnética incidente y el PS es necesario que la proyección del vector k de la onda sobre la superficie metálica sea igual al vector de onda del PS.

IV.2 ACOPLAMIENTO OPTICO.

Imaginemos un trozo rectangular de un sólido que es de tamaño apreciable pero con una superficie sin rugosidades en una escala submicroscópica. Si dicha superficie está rodeada de vacío, los electrones reflejados cederán energía a los PS a la frecuencia en donde $\epsilon = -1$, esto es, $\epsilon = -1$ es la condición de resonancia para los PS en una superficie plana al vacío (West, A. W. *et. al.*, 1983). Sin embargo,

los fotones incidentes no pueden estimular a los plasmones directamente en tal superficie.

La razón por la que el acoplamiento directo de un fotón con un PS no ocurre en una superficie plana es que la frecuencia ω y el vector de onda k de un fotón incidente no pueden ser simultáneamente iguales a la frecuencia y número de onda del PS. Para una k dada, la cual es igual al número de onda del PS, ω excede la frecuencia del PS. Por otro lado, cuando ω es igual a la frecuencia del PS, entonces k es menor que el número de onda del PS. En la teoría cuántica $h\omega$ es la energía del fotón y hk es su momento. Energía y momento no serán simultáneamente conservados en el evento de estimulación directa, por lo tanto, se dice que el proceso está prohibido.

Sin embargo, existen de hecho varias maneras en que los fotones pueden acoplarse a los PS; uno de ellos involucra la rugosidad de la superficie. Esto nos permitirá el acoplamiento, pero las rugosidades son difíciles de analizar sistemáticamente. En 1968, Otto hizo una contribución muy valiosa en el estudio de dispositivos que permitieran el acoplamiento óptico entre los fotones incidentes y los PS al diseñar el mecanismo de acoplamiento por reflexión total atenuada, o RTA. Para entender en detalle la operación del dispositivo de Otto debemos estudiar el concepto de la refracción.

Hemos visto como la luz es refractada cuando penetra a

un prisma de vidrio desde el aire o el vacío. Ahora imaginemos el proceso inverso cuando el haz de luz viaja a través del prisma de vidrio y al salir de él, el haz de luz se doblará alejándose (en vez de acercarse) a la línea normal a la superficie, como se muestra en la Fig. 22 siguiendo la ley de Snell. Se observa que más allá de cierto ángulo, el haz de luz es reflejado totalmente en el interior del prisma, este ángulo es conocido como el ángulo crítico θ_c . Esto quiere decir que la luz nunca abandona el vidrio sino que es especularmente reflejada en la superficie obedeciendo las leyes de reflexión.

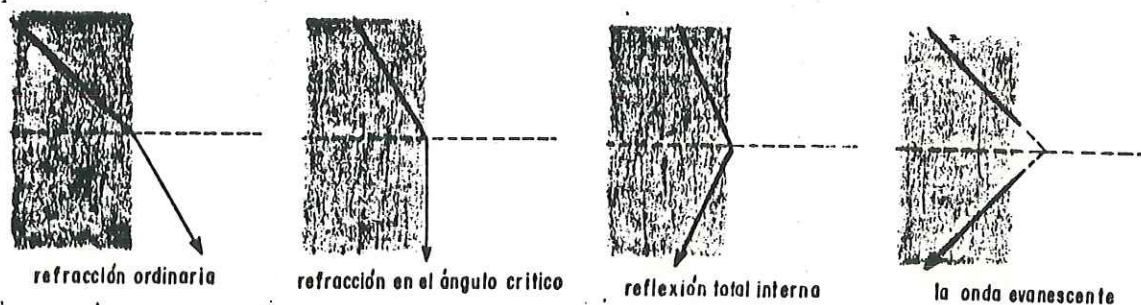


Fig. 22. Refracción de un haz de luz incidiendo desde un medio con índice de refracción mayor en otro con índice de refracción menor.

La idea de Otto para excitar PS se basa no solamente en el fenómeno de la reflexión total interna, sino que también hace uso del efecto Göos-Hanchen de la óptica clásica, ilustrado en la Fig. 22. Un haz de luz incidiendo en un punto A sobre una superficie en la cual la reflexión total interna ocurre, no tiene su vértice de reflexión en

el punto A, en lugar de esto, el haz parece emerger de la superficie en el punto B cercano al punto A, así que el vértice debe de ser imaginado saliendo del medio.

No existe pérdida de energía en el medio externo, pero el campo eléctrico de la luz se extiende en el exterior con una amplitud que decae de manera exponencial. Este campo externo es llamado onda evanescente, aunque no es oscilatorio en la dirección del medio externo. El campo eléctrico de un PS sobre un plano tiene precisamente la misma dependencia exponencial con la distancia desde la superficie. Utilizando un prisma con la onda evanescente, Otto describió como se debería llevar a cabo el acoplamiento, sabiendo que el número de onda de un fotón en el prisma es mayor que su número de onda en el aire o en el vacío para una frecuencia dada (k' es aproximadamente nk , donde n es índice de refracción del prisma utilizado). Esto permitiría acoplarla al número de onda y a la frecuencia del PS. El acoplamiento esperado ocurrió y Otto observó una intensidad reducida de la luz reflejada internamente a la frecuencia del PS. En términos cuánticos, el fotón en el dispositivo RTA de Otto "hizo un túnel" a través de una brecha en el metal y estimuló un PS.

En 1971, Kretschmann publicó un trabajo en el cual exponía una pequeña variación al dispositivo de Otto, que consistía en evaporar plata, o el metal en cuestión, directamente en la base del prisma de vidrio, permitiendo

la estimulación de PS en una película delgada.

La relación de dispersión del PS para una película delgada es diferente a la de una lámina. En una película delgada, las oscilaciones de la carga eléctrica en las dos caras opuestas interactúan mutuamente, dando dos componentes de la onda superficial. Una componente oscila de un modo antisimétrico normal a la superficie de la película (cargas de signo opuesto en los lados de la película), mientras que la otra componente oscila tangencialmente a la película de un modo simétrico (cargas de idéntico signo en los lados de la película). El modo tangencial es el que se va a estudiar en este trabajo.

IV.3 PREPARACION DE LA MUESTRA.

El método utilizado para depositar la película de Ag sobre la hipotenusa de un prisma de vidrio ($n = 1.52$) fue el de evaporación al vacío, a una presión de aproximadamente 10^{-5} Torr, para así tener una película lo más pura posible. El prisma había sido previamente limpiado utilizando alcohol, acetona y líquidos de limpieza de Balzers, de materiales tales como polvo, grasas, etc., que impidieran una buena adherencia y uniformidad a la película, además de que pudieran reaccionar con el metal bajo estudio.

La película debe tener un espesor alrededor de 50 nm, ya que teóricamente es en donde se puede obtener una mejor

respuesta fotoacústica, como se muestra en la Fig. 23. Este se controló durante el proceso de evaporación utilizando el método basado en los valores de la transmisión de un haz de luz con una longitud de onda determinada, así, cuando el monitor registraba el valor de la transmitancia calculado para la medida del espesor requerido, se suspendía inmediatamente el proceso de evaporación, en nuestro caso $R = 89\%$, $t \sim 50$ nm.

Utilizando un interferómetro de Tolanski (Tolanski S., 1970) se midió el espesor de la película resultando éste de 53 nm., tal como se había previsto.

Al teminar la evaporación de la película sobre el prisma, cuidando lo más posible de no dañarla y de que estuviera el mínimo tiempo posible en contacto con el medio ambiente, se colocó en la celda fotoacústica tal como se muestra en la Fig. 24. Ésta consiste de un marco de acrílico cuyas dimensiones son de 27.1 mm. x 20.9 mm. y un espesor de 3mm. Estas medidas se seleccionaron de conformidad con las medidas del prisma. Dicha celda tiene una cavidad, como se muestra en la Fig. 24, en donde se generará la onda acústica. Para evitar las pérdidas de presión en la cavidad, se coloca una capa delgada de grasa de vacío en la cara en donde se colocará el prisma, cuidando de no contaminar la película de plata que va a estar en contacto con el aire de la cavidad. Finalmente se sella con pegamento de silicio reforzando así la juntura.

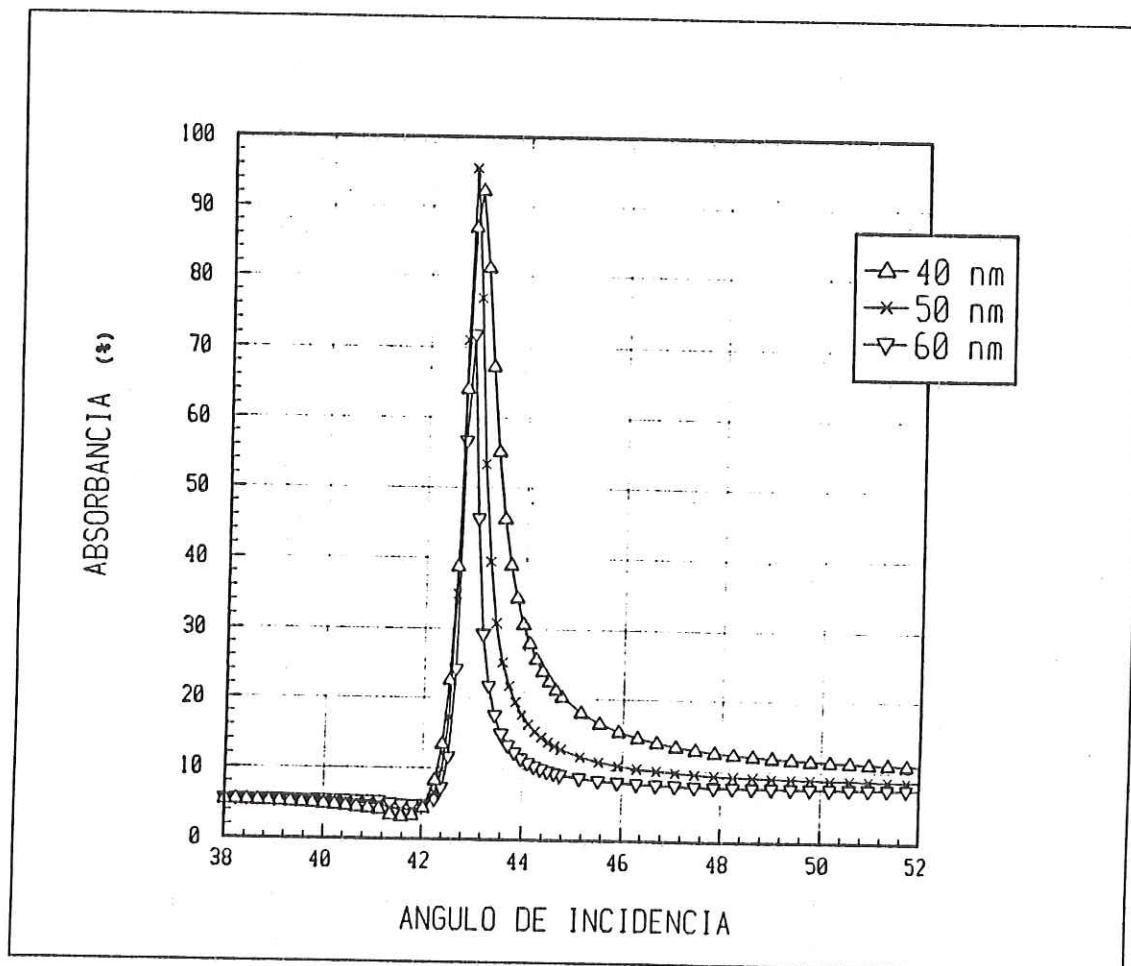


Fig. 23. Absorbancia teórica de la plata para varios espesores.

El micrófono de electrete (Radio Shack, número de catálogo 270-090) se coloca por la parte opuesta tal como se observa en la Fig 23. Al igual que el prisma se sella con una capa de grasa de vacío alrededor de él. Con el propósito de medir simultáneamente la T y R, se ha dispuesto una ranura en la parte posterior, sellada con un cubreobjetos para completar la cavidad.

IV.4. MONTAJE EXPERIMENTAL.

En nuestros experimentos el sistema para el acoplamiento fotón-plasmón es un arreglo del tipo de Reflexión Total Atenuada (RTA) utilizando la geometría Kretschmann (prisma de vidrio-película de Ag-aire).

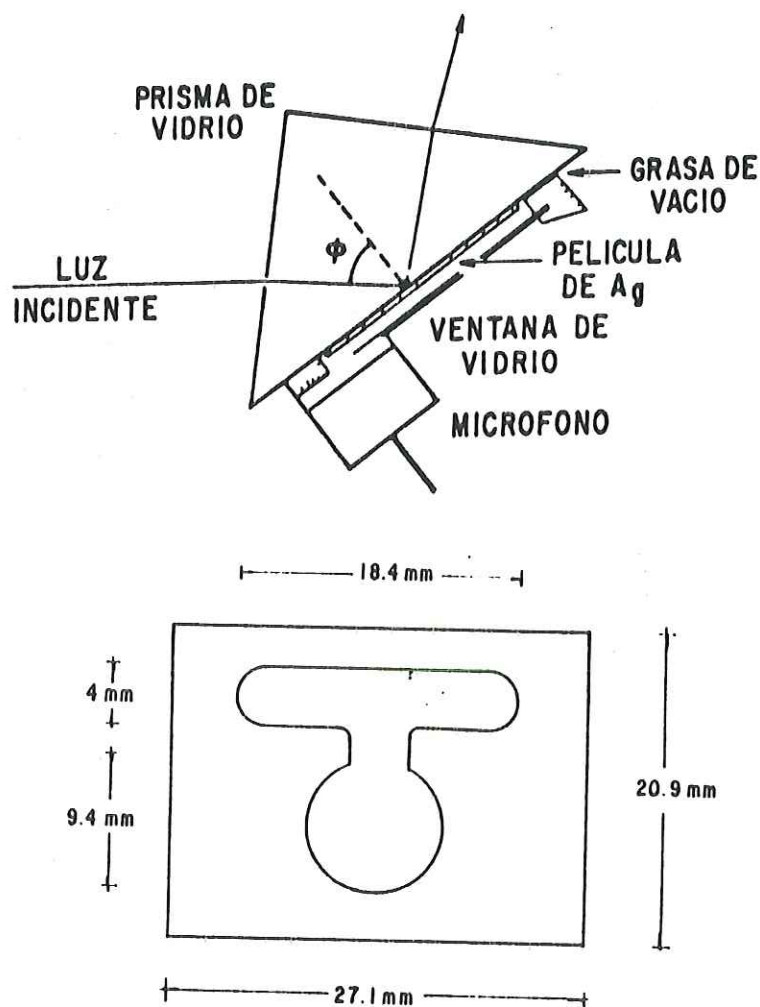


Fig. 24. a) Vista de un corte seccional de la celda fotoacústica. b) Vista frontal de la celda fotoacústica.

Primeramente se colocó la celda fotoacústica sobre una platina con movimiento angular y se iluminó la película de

Ag desde el lado del prisma con un haz láser de He-Ne de 5 mW y polarización "p" ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$), modulado a una frecuencia aproximada de 300 a 800 Hz (modulador mecánico Stanford Research Systems mod. SR540). Los plasmones de superficie no radiativos fueron excitados periódicamente en la interfaz Ag-aire, midiéndose la señal fotoacústica generada en la cavidad como función del ángulo de incidencia del haz, como se ilustra esquemáticamente en la Fig. 25.

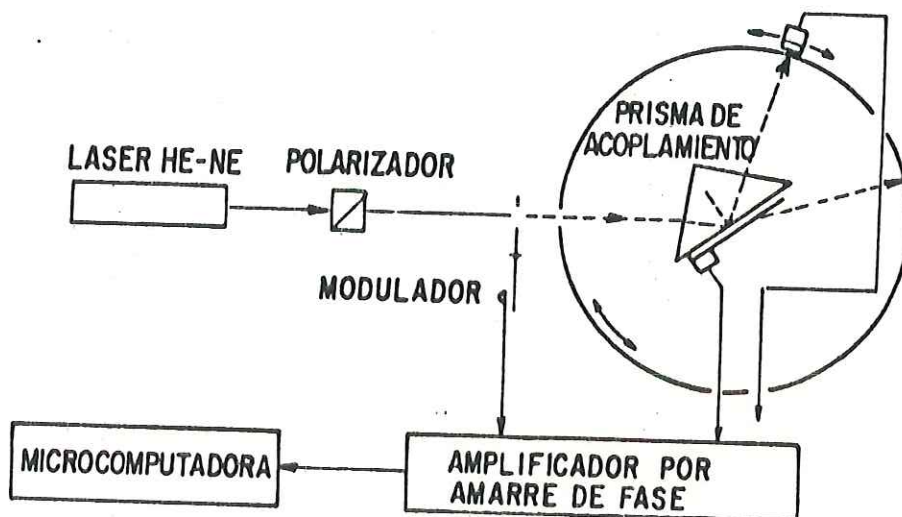


Fig. 25. Diagrama del dispositivo experimental para la espectroscopía fotoacústica.

Como se utilizó un prisma de 45° en lugar de uno semicilíndrico, el haz incidía en diferentes regiones de la película de Ag conforme se variaba el ángulo de incidencia. Sin embargo no se encontró una diferencia apreciable en la amplitud de la señal obtenida al hacer incidir el haz en

diferentes posiciones de la muestra a través de la ventana de salida a un ángulo fijo.

La intensidad del haz reflejado fue medida con un detector fotoacústico, es decir, una celda fotoacústica donde en lugar del prisma, se utilizó un cubreobjetos recubierto de una capa de carbón, que es un buen absorbente de luz en amplio espectro, similar a un termopila. La celda se selló después tal como se hizo en la celda con prisma. Este detector fotoacústico responde linealmente a diferencia de un fototransmisor, por lo que fue utilizado como un detector de fotones.

La salida del micrófono se conectó directamente al amplificador por amarre de fase ("Lock-in", Stanford Research Systems mod. S510) en la modalidad de voltaje. La señal de referencia para el amarre de fase se tomó del modulador mecánico.

Para la adquisición de datos (entrada y salida) se utilizó el puerto en serie RS-232 entre la computadora y el amplificador de amarre de fase

IV.5. ADQUISICION DE LOS DATOS.

Después de haber montado el espectrómetro fotoacústico se procedió a la toma de los datos de la señal fotoacústica.

Se seleccionó la frecuencia de modulación del haz a la cual se iba a realizar el experimento que fue de 300 Hz y

se buscó la posición en la cual el haz incidía normal a una de las caras del prisma, que por su propia geometría incidía a 45° en la película de plata. Una vez localizada dicha posición, la microcomputadora movía la platina hasta que el ángulo de incidencia sobre el prisma fuera de -10° . El hecho de emplear un prisma de 90° , exige traducir los ángulos externos de incidencia en la primera cara a la incidencia real sobre la cara paralela de la capa metálica. Otro problema adicional es que el haz reflejado sufre un corrimiento lateral (aberración esférica del prisma), sacando al haz del detector. Haciendo uso de la ley de Snell, el ángulo de incidencia sobre la película de plata fue de $38^\circ 26.2''$. De aquí en adelante la microcomputadora estaba programada para que la toma de datos fuera automática.

Moviendo el motor de la platina paso por paso, donde cada paso equivale a 0.125° externos, tomando 10 lecturas para cada ángulo de incidencia, calculando el promedio y la desviación estándar y almacenando todos los datos en un archivo para su manejo posterior. El programa terminaba en ángulo de incidencia elegido que fue de $+10^\circ$ externos ($51^\circ 33.4''$ sobre la película).

Para las mediciones de reflectancia, la toma de datos se hizo manualmente. La celda fotoacústica fue colocada en la base de un goniómetro, localizando la posición para incidencia normal y realizando la misma secuencia de la

medición de la señal fotoacústica. El detector fotoacústico se colocó en uno de los brazos del goniómetro, variando el ángulo de incidencia sobre el prisma cada 0.250° externos, y posicionando el detector fotoacústico a incidencia normal al haz reflejado. Repitiendo este paso hasta cubrir el intervalo deseado, guardando los datos en otro archivo para su manejo.

CAPITULO V

RESULTADOS Y DISCUSION

V.1 COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA.

En contraste con los experimentos usuales de espectroscopía fotoacústica para muestras sólidas, en nuestro experimento, la muestra de plata fue iluminada desde el lado del sustrato. La Fig. 26 muestra la diferencia existente entre las dos geometrías junto con la distribución exponencial de la intensidad $I(x)$ para la luz incidente dentro de la muestra, la cual se supone usualmente en la teoría de la generación de la señal fotoacústica en sólidos.

Como se ha visto, en la geometría Kretschmann utilizando sistemas de RTA, el perfil de la distribución de la intensidad de la luz en la película metálica depende fuertemente del ángulo de incidencia. Un cálculo previo para un sistema similar al presentado aquí (Callcott T. A. et. al. 1975) muestra que, para incidencia normal, la distribución de la intensidad decrece de una manera exponencial alejándose de la superficie de incidencia, tal como se muestra en la Fig. 26(b). En el ángulo de resonancia del plasmón, sin embargo, este perfil cambia y presenta un perfil muy parecido al mostrado en la Fig. 26(a), el perfil producido cuando la luz incide desde el lado del aire de la película.

En un análisis hecho por Inagaki T. et. al. 1982 utilizando la teoría de Rosencwaig y Gersho para la generación de señal fotoacústica en sólidos, obtienen que los datos de la señal fotoacústica tomados como una función del ángulo de incidencia son proporcionales a los valores de la absorbancia.

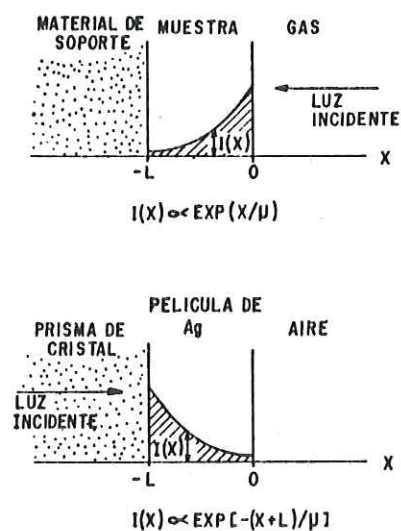


Fig. 26. (a) Geometría del experimento de espectroscopía fotoacústica usual para sólidos; (b) geometría del presente experimento.

V.2 DISCUSION SOBRE LAS CURVAS.

Los resultados para la reflectancia son presentados en la Fig. 27 como función del ángulo de incidencia ϕ , ésta presenta su muy conocido pico debido a la excitación del plasmón justo arriba del ángulo crítico ($\theta_c = 41.5^\circ$). En este ángulo se observa que más del 80% de los fotones

incidentes son absorbidos y el resto es reflejado

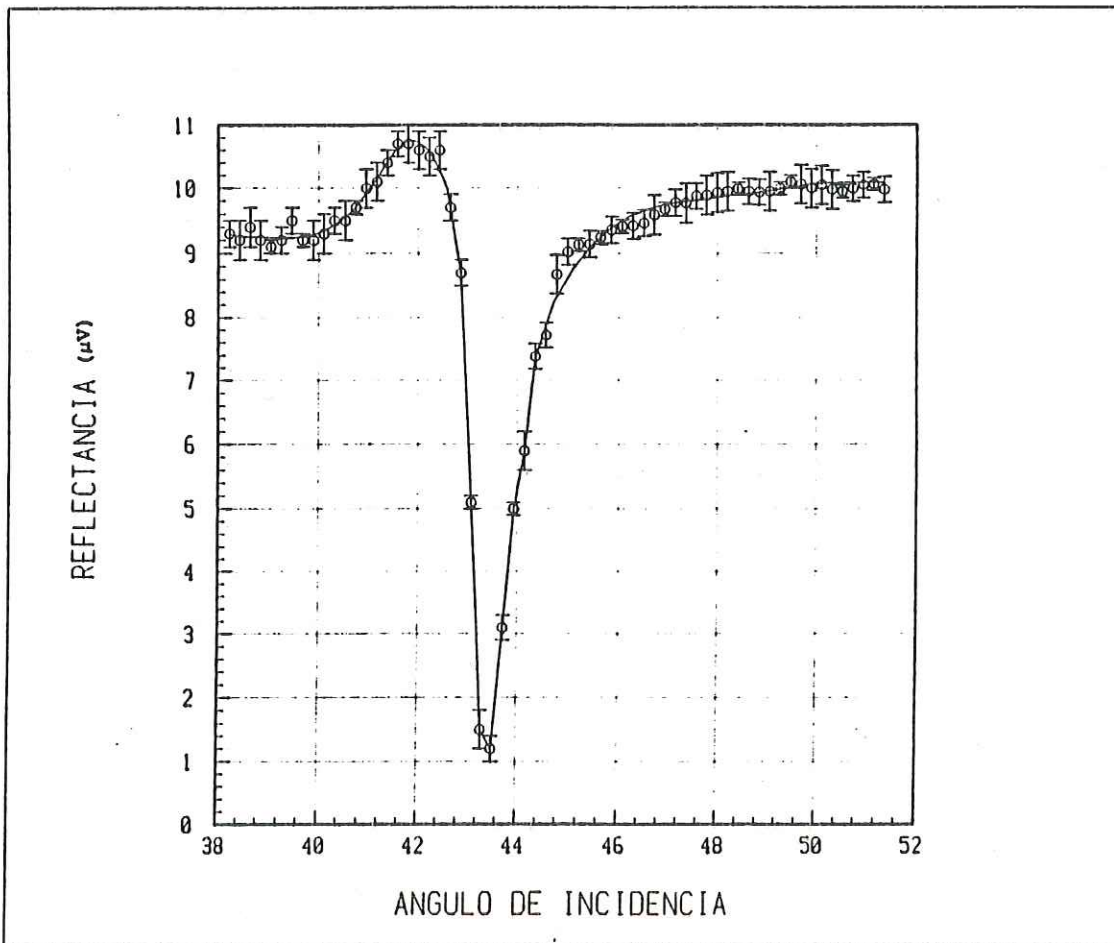


Fig. 27. La reflectancia para fotones polarizados p en función del ángulo de incidencia θ , con una frecuencia de modulación de 300 Hz.

Correspondientemente, un incremento en la amplitud de la señal fotoacústica fue observado con la celda cuando fotones con polarización p incidieron al ángulo para el cual ocurrió el pico del plasmón en la reflectancia.

Un conjunto de datos representativos tomados a la frecuencia de modulación $f = 300$ Hz son mostrados en la

Fig. 28. La señal fotoacústica para el ángulo de resonancia demuestra una observación indirecta del decaimiento no radiativo de los plasmones de superficie en calor.

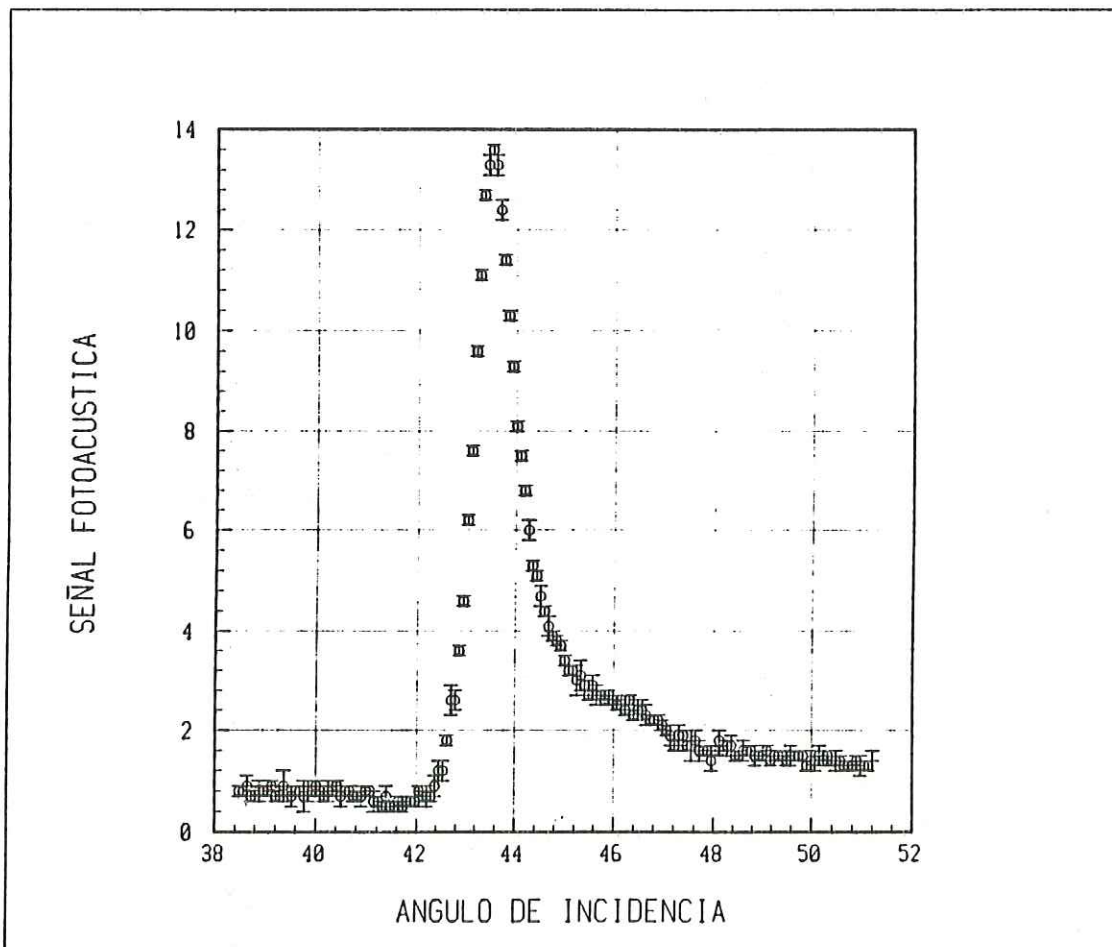


Fig. 28. Amplitud de la señal fotoacústica obtenida con fotones polarizados p a una frecuencia de modulación de 300 Hz.

La Fig. 29 muestra la comparación entre la amplitud de la señal fotoacústica obtenida con fotones con polarización p contra fotones con polarización s, en ella se observa claramente que, al no haber un acoplamiento entre los

fotones s y el plasmón de superficie, no puede existir un aumento de la amplitud de la señal fotoacústica como con los fotones p .

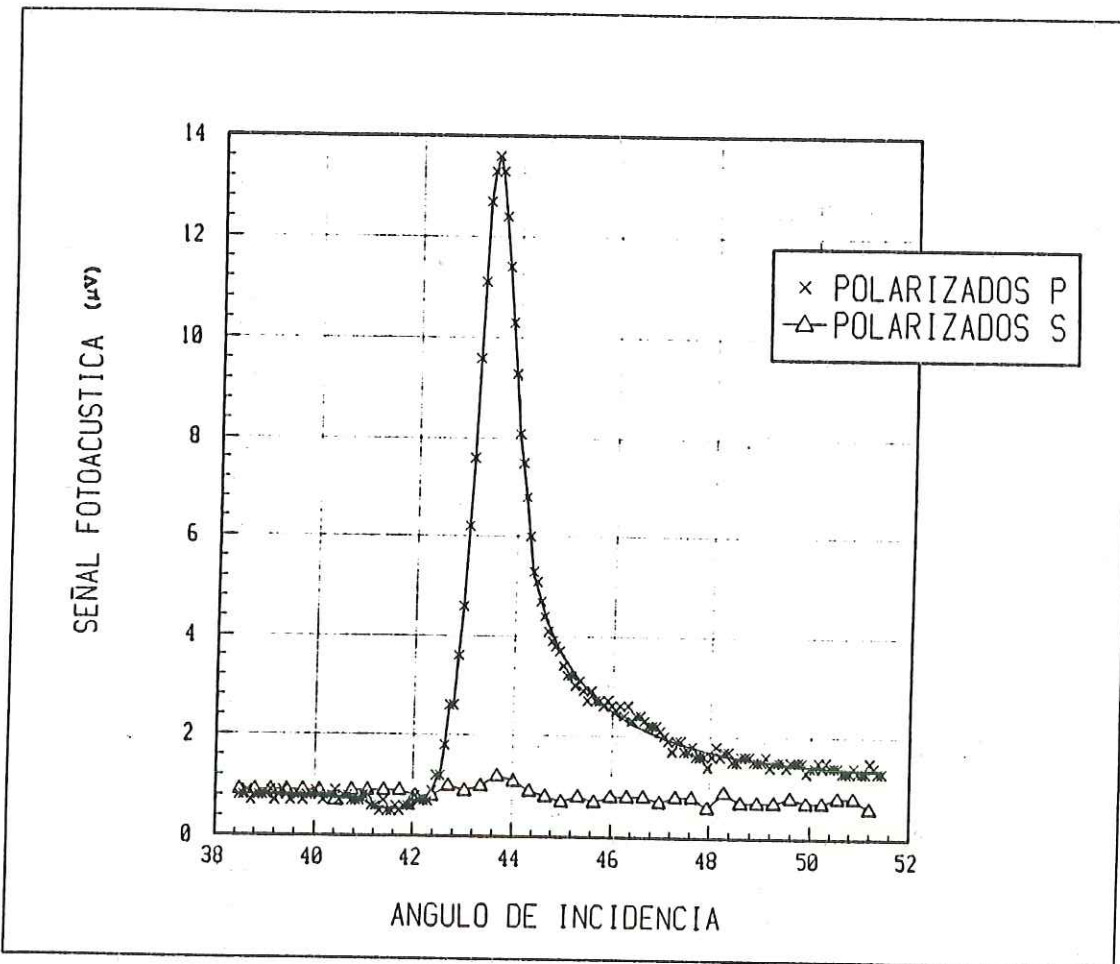


Fig. 29. Señal fotoacústica obtenida para los fotones polarizados s a una frecuencia de modulación de 300 Hz.

Los resultados obtenidos con otras frecuencias de modulación son esencialmente los mismos que los mostrados en la Fig. 28, excepto por una disminución de la amplitud de la señal fotoacústica conforme aumenta la frecuencia de modulación. Esta dependencia de la frecuencia de modulación

se muestra en la Fig. 30, donde se observa que las amplitudes de la señal medida con fotones con polarización p en el ángulo de resonancia y a otros dos ángulos de incidencia exhiben esencialmente la misma dependencia con la frecuencia, por lo que se decidió realizar el

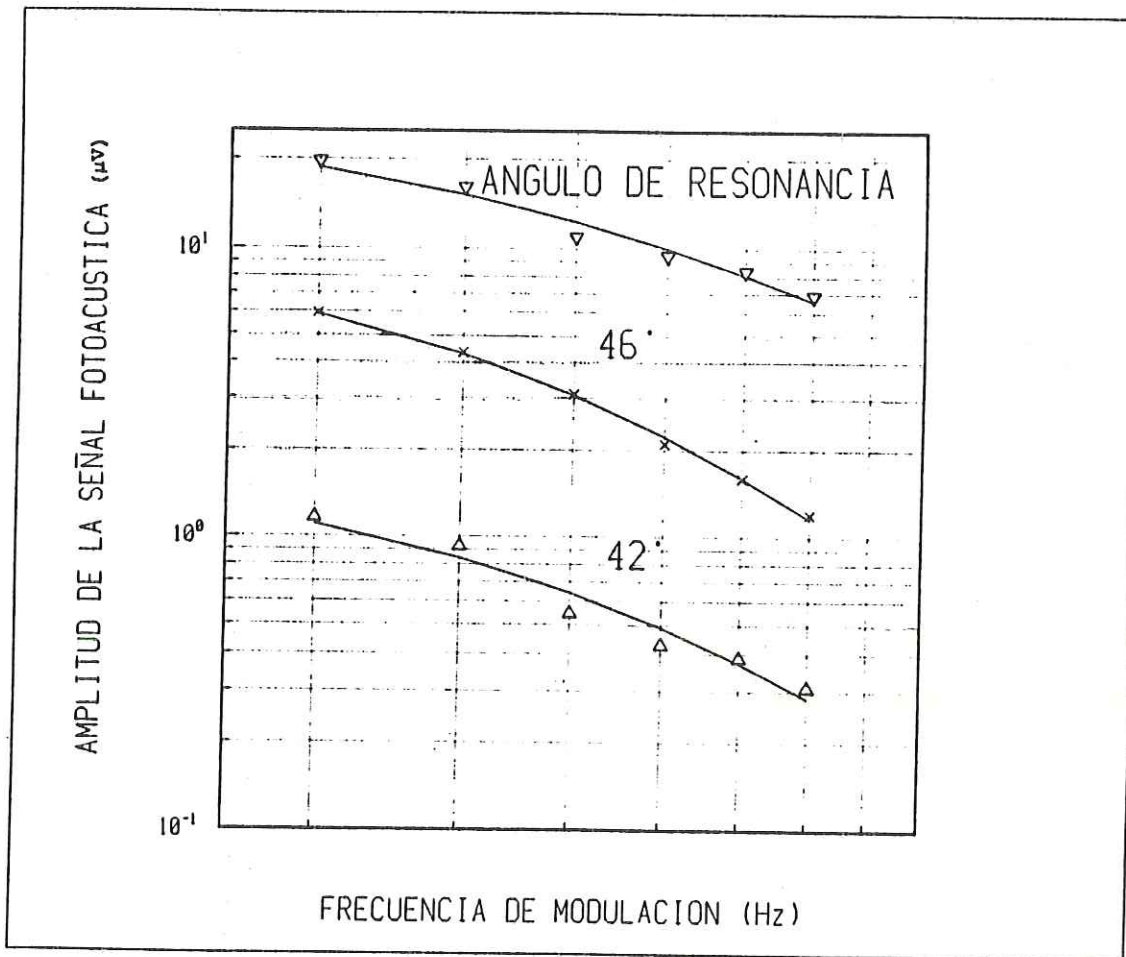


Fig. 30. Dependencia de las amplitudes de la señal fotoacústica con la frecuencia de modulación de la luz incidente.

experimento en la frecuencia en donde se obtenía una mayor respuesta fotoacústica (300 Hz).

V.3 PLASMONES NO RADIATIVOS.

Apliquemos lo obtenido anteriormente a nuestros datos de la señal fotoacústica. Supondremos que los estados excitados creados en la muestra a cualquier ángulo de incidencia de los fotones se relajan no radiativamente y contribuyen a la generación de la señal. Este es el caso en el presente experimento realizado con fotones de 1.96 eV en los cuales la absorbancia observada como una función del ángulo de incidencia es debida a la creación del plasmón o a las excitaciones intrabandas de los electrones de conducción en la plata, las cuales se desexcitan no radiativamente.

Como la energía del fotón incidente es mucho más pequeña que los valores, 4.5 ± 0.2 eV, de la función de trabajo de la plata, la posibilidad de la emisión de un fotoelectrón de estas excitaciones se puede ignorar. La Fig. 31 muestra la comparación hecha entre los datos fotoacústicos y los de la absorbancia ($100 - R$) para fotones con polarización p . Los datos fotoacústicos se normalizaron para los ángulos mayores que el de acoplamiento del plasmón. Tomaremos en cuenta la suposición hecha anteriormente: los datos de la absorbancia y los fotoacústicos son equivalentes.

Se observa, sin embargo, que los datos fotoacústicos en la Fig. 31 exhiben una amplitud de la señal apreciablemente más pequeña en la región de resonancia del

plasmón comparada con los valores de la absorbancia, indicando que parte de la energía absorbida desaparece en

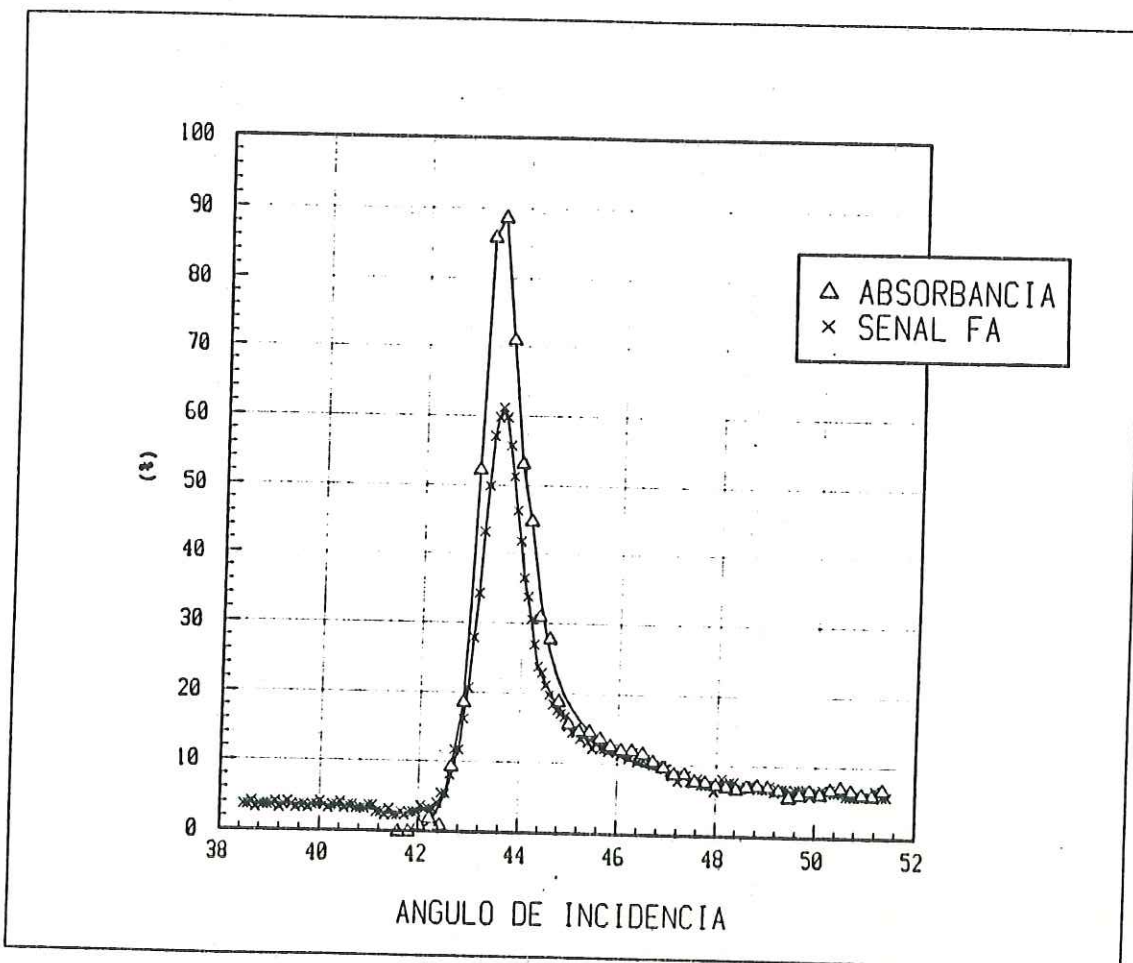


Fig. 31. Comparación entre la amplitud de la señal fotoacústica y la absorbancia.

esta región particular del ángulo de incidencia. Como los tiempos de relajación del plasmón de superficie y la excitación intrabanda en la plata, estimada a partir de las constantes ópticas son del orden de 10^{-13} y 10^{-14} seg. respectivamente, son demasiado cortas para afectar la generación de señal a las frecuencias en las que se realizó

el experimento, por lo que no se puede explicar la parte de la energía perdida por medio de los tiempos de relajación. La parte perdida de la energía absorbida es así atribuida al decaimiento radiativo de los plasmones de superficie no radiativos causado por la presencia de rugosidades en la superficie en nuestra película de plata evaporada.

De acuerdo con la interpretación hecha, la absorbancia observada para fotones con polarización p presentados en la Fig. 31, se pueden descomponer para cada ángulo de incidencia en dos partes, una de las cuales es la contribución de la señal fotocústica por el decaimiento no radiativo en forma de calor y la otra es la emisión de la muestra por el decaimiento en fotones o por la emisión de fotoelectrones, las cuales no contribuyen a la señal fotoacústica. Los resultados son presentados en la Fig. 32, en la cual se puede observar que en el ángulo de resonancia del plasmón la razón entre estas dos partes de la energía absorbida es aproximadamente dos.

V.4. CONCLUSIONES.

La conclusión más importante de este trabajo es que es posible observar el decaimiento no radiativo de los plasmones de superficie utilizando la técnica fotoacústica. Esto se muestra claramente en la Fig. 28. donde la forma de la curva presenta el comportamiento típico de la película de plata al ser iluminada por una onda electromagnética

monocromática. La Fig. 27 muestra el mismo comportamiento visto por la técnica de RTA. Además del comportamiento cualitativo que evidencian estas figuras, es posible hacer una estimación cuantitativa de la fracción de radiación incidente que da lugar a plasmones no radiativos, como se discuten en la sección V.3.

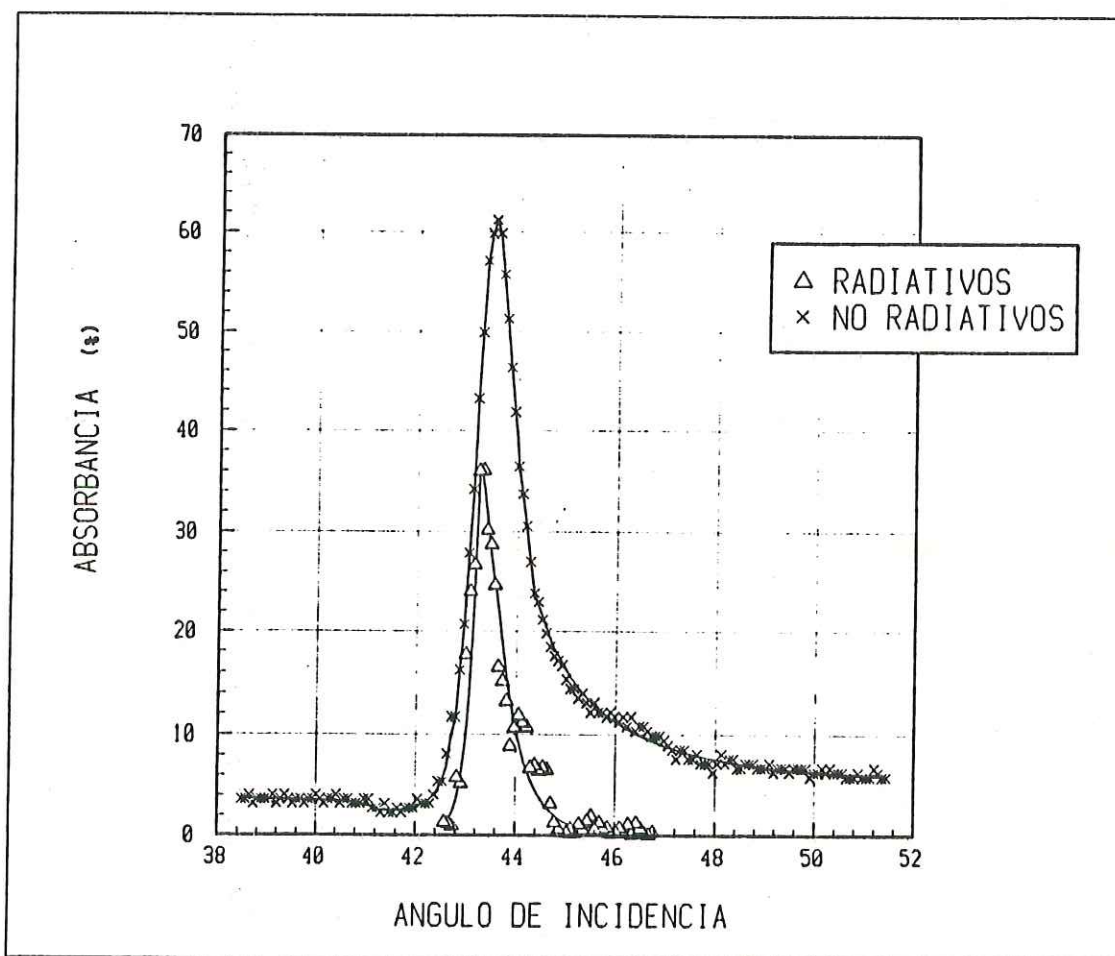


Fig. 32. Absorbancia para fotones con polarización p para relajaciones radiativas y no radiativas.

Se realizó un experimento para evaluar la señal fotoacústica en función de la frecuencia de modulación, El resultado se muestra en la Fig. 30 y en ella se puede observar que conforme se disminuye la frecuencia de modulación, la amplitud de la señal fotoacústica aumenta. En base a estos resultados y los reportados por Inagaki, se optó por trabajar a la frecuencia de 300 Hz porque es la que ofrece la mejores características de señal-ruido.

Al comparar los datos de absorción con los de la señal fotoacústica, apareció el problema de normalización de los datos experimentales, ya que las escalas utilizadas en cada experimento eran diferentes. El criterio utilizado para la normalización recurrió al hecho de que la absorbancia $(1-R)\%$ y la señal fotoacústica deben de tener la misma amplitud para ángulos mayores al ángulo de resonancia.

Al estar realizando el experimento se encontraron ciertas dificultades con respecto al diseño de la celda fotoacústica, por ejemplo, primeramente se trató de realizar el experimento con una celda que tenía una cavidad circular con el micrófono colocado en el centro, pero al tomar los datos se encontró un pico no muy pronunciado en la curva experimental justo antes del ángulo crítico, tal como se observa en la Fig. 33, lo cual no se podía explicar teóricamente. La conclusión a lo que se llegó fue que el haz incidía en el micrófono provocando un aumento en la amplitud de la señal, por lo que se optó por un nuevo

diseño en el cual el micrófono se encontraba desplazado con respecto al punto donde incidía el haz. Con este diseño el pico espurio en la curva experimental desapareció y se procedió a la toma de datos.

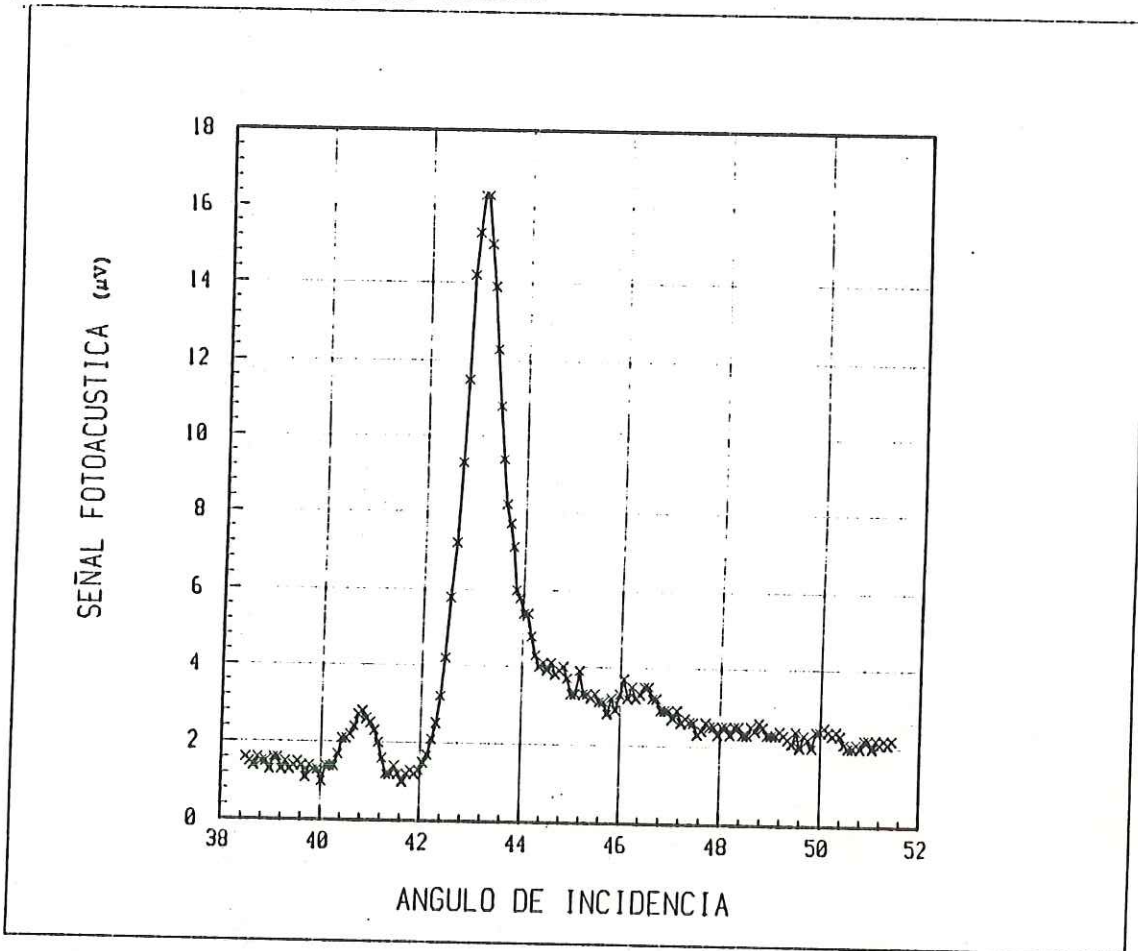


Fig. 33. Amplitud de la señal fotoacústica tomada con la celda circular.

Otra dificultad encontrada fue la de la geometría del prisma, que por ser rectangular el ángulo del haz incidente en la primera cara del prisma es diferente que el haz incidente en la película de plata, teniendo que convertir cada ángulo externo al ángulo interno aplicando la ley de

Snell. También, existe el problema de que el ángulo reflejado sufre un corrimiento lateral sacando el haz del detector, el cual es movido automáticamente por la microcomputadora y está diseñado para trabajar con un prisma semicilíndrico, por lo que la toma de datos se tuvo que hacer de manera manual.

Este trabajo podría ser ampliado pero se está limitado a una sola longitud de onda ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) de la radiación incidente, por lo que no podemos excitar a los plasmones de volumen de la muestra, ni de cualquier otra muestra en donde el vector de onda k de los plasmones, superficiales o de volumen, no se pueden acoplar al vector de onda de la luz incidente. Cabe decir que se cuenta con un monocromador adaptado al dispositivo de RTA con el cual se intentó realizar la toma de datos, pero la potencia del haz de salida del monocromador no es lo suficientemente grande para generar una señal detectable con la celda fotoacústica.

La ventaja más importante de la técnica fotoacústica es que es la única conocida para poder estudiar el decaimiento no radiativo de los plasmones de superficie.

La desventaja de utilizar esta geometría es que sólo se pueden estudiar muestras con un espesor muy delgado (no mayor de 100 nm) y sólo para materiales absorbentes, aunque si se cambia la configuración de la celda se pueden estudiar todo tipo de muestras (Rosencwaig A., 1980).

bibliografía

BENNETT H. E. AND BENNETT J. M. 1967. Precision Measurements in Thin Films. G. Hass and R. E. Thun Eds., Vol 4, Ac. Press, N. Y. 390 pp.

CALLCOTT T. A. AND ARAKAWA E. T. 1975. Physical Review. B11: 11.

FERRELL T. L., CALLCOTT T. A. AND WARMACK R. J. 1985. American Scientist. 73: 344.

INAGAKI T., KAGAMI K. AND ARAKAWA E. T. 1982. Applied Optics. 5: 949.

KORPIUN P., BÜCHNER B., TAM A. C. AND WONG Y. H. 1985. Appl. Phys. Lett. 46: 1039.

KORPIUN P., BÜCHNER B., TAM A. C. AND WONG Y. H. 1986. J. Appl. Phys. 59: 2934.

MCDONALD F. A. 1979. Applied Optics. 18: 1363.

MCDONALD F. A. AND WENTSEL G. C. 1978. Journal of Applied Physics. 49: 2313.

- OTTO A. 1976. Spectroscopy of Surface Polaritons by Attenuated Total Reflection; Optical Properties of Solids New Developments. Ed. Seraphin B. O. North-Holland, Ams. 1098 pp.
- RAETHER H. 1988. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings, Springs-Verlag, Germany. 135 pp.
- ROSENCWAIG A. AND GERSHO A. 1976. Journal of Applied Physics. 47: 64.
- ROSENCWAIG A. 1980. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy. John Wiley and Sons. New York. 186 pp.
- TAM A. C. 1986. Review of Modern Physics. 58: 381.
- TAM A. C. AND WONG Y. H. 1980. Appl. Phys. Lett. 36: 471.
- TOLANSKI S. 1970. Multiple Beam Interference Microscopy of Metals, Cap. 10, Dover, New York.
- WEST A. W., BARRET J. J., SIEBERT D. R. AND VIRUPAKSHA REDDY K. 1983. Rev. Sci. Instrum. 54: 797.
- WOOTEN F. 1972. Optical Properties of Solids, Ac. Press, New York. 260 pp.