

# laSalle

UNIVERSITAT RAMON LLULL

**Escola Tècnica Superior d'Enginyeria La Salle**

Treball Final de Màster

Màster Universitari en Enginyeria de Xarxes i Telecomunicacions

Plasmònica: un camp de recerca emergent

Alumne  
*Adriana Montero López*

Professor Ponent  
*Simó Graells Castellà*

---

# ACTA DE L'EXAMEN DEL TREBALL FI DE CARRERA

---

Reunit el Tribunal qualificador en el dia de la data, l'alumne

D. Adriana Montero López

va exposar el seu Treball de Fi de Carrera, el qual va tractar sobre el tema següent:

**Plasmònica: un camp de recerca emergent**

Acabada l'exposició i contestades per part de l'alumne les objeccions formulades pels Srs. membres del tribunal, aquest valorà l'esmentat Treball amb la qualificació de

Barcelona,

VOCAL DEL TRIBUNAL

VOCAL DEL TRIBUNAL

PRESIDENT DEL TRIBUNAL

## **Abstracte**

La nanofotònica és una de les disciplines de la nanotecnologia que destaca notablement degut a la seva capacitat per manipular radiacions electromagnètiques i òptiques a dimensions més petites que la longitud d'ona de les ones incidents en aquestes estructures. Un dels àmbits de recerca més prometedors dins la nanofotònica és la plasmònica. L'èxit de la plasmònica radica radica en les propietats òptiques úniques que reuneixen els plasmons. Els plasmons són ones que sorgeixen per l'acoblament del camp electromagnètic a l'oscil·lació del plasma d'electrons d'un conductor. El present estudi es centra en l'anàlisi de les nanoestructures metàl·liques i en els plasmons superficials localitzats, que són oscil·lacions col·lectives de càrregues d'electrons que tenen lloc a nanopartícules metàl·liques al ser excitades per la llum.

# Índex

<b>1. Introducció</b>	<b>1</b>
<b>2. Propietats òptiques de les nanoestructures metàl·liques</b>	<b>4</b>
2.1 Equacions de Maxwell i propagació d'ones electromagnètiques .....	4
2.2 Funció dielèctrica del gas d'electrons lliures .....	9
2.3 Metalls reals i interpretació de la funció dielèctrica en termes de les propietats òptiques ( $n$ i $k$ ) .....	15
2.3.1 Estudi de la resposta òptica de l'or .....	15
2.3.2 Estudi de la resposta òptica de la plata .....	24
2.4 Inclusió de les transicions interbanda al model de Drude .....	29
<b>3. Plasmons superficials localitzats</b>	<b>35</b>
3.1 Introducció als plasmons superficials localitzats .....	35
3.2 Plasmons de superfície localitzats en una esfera metàl·lica .....	36
3.3 Càlcul electrodinàmic exacte de clústers esfèrics metàl·lics (Teoria de Mie) .....	42
3.3.1 Resposta de les nanoesferes metàl·liques .....	43
3.3.2 Resposta de nanopartícules allargades .....	50
3.3.3 Resposta d'hetero-sistemes (partícules de nucli-escorça) .....	53
3.4 Acoblament entre plasmons superficials localitzats .....	54
3.5 Tècniques de simulació numèrica .....	57
3.5.1 Mètode de Green Dyadic .....	58
3.5.2. Aproximació de dipols discrets .....	58
3.5.3 Mètode de diferències finites en el domini freqüencial .....	59
3.5.4 Mètode de diferències finites en el domini temporal .....	60
3.5.5 Mètode d'elements finits .....	60
3.5.6 Conclusions extretes de les diferents metodologies exposades .....	60
3.6 Aplicacions dels plasmons superficials localitzats .....	61
3.6.1 Interacció de LSPs amb medis amb guany .....	61
3.6.2 SERS (Surface-Enhanced Raman Scattering) .....	62
3.6.3 Nanoantenes òptiques .....	63

<b>4. Mòdul didàctic sobre plasmònica. Fase II</b>	<b>70</b>
4.2 Estructura del mòdul didàctic. Fase II: Plasmons superficials localitzats .....	70
4.1 Marc de l'aplicació docent .....	73
<b>5. Conclusions</b>	<b>74</b>
<b>6. Referències</b>	<b>76</b>

# Capítol 1

## Introducció

La nanotecnologia és un camp de la ciència dedicat al control i manipulació de la matèria a una escala menor que un micròmetre, és a dir, a nivell d'àtoms i molècules. El més habitual és que tal manipulació es produeixi en un rang d'entre un i cent nanòmetres.

La característica fonamental de la nanotecnologia és que constitueix una unió interdisciplinària de diferents camps de la ciència altament especialitzats, com ara la física, la química, la biologia molecular, l'electrònica, les matemàtiques, la informàtica, la medicina, la robòtica, etc.

Històricament l'inici de la nanotecnologia data de l'any 1959, moment en el que el Nobel de Física, Richard Feynman, dona una conferència titulada *There's Plenty Room at the Bottom* (A sota hi ha espai de sobres) [1].

Una altra fita determinant en la nanotecnologia té lloc als anys 80, quan els físics G. Binnig i H. Rohrer, desenvolupen el microscopi d'efecte túnel (STM), un nou concepte de microscòpia que va permetre observar per primera vegada els àtoms individuals.

A l'any 1990, científics d'IBM van aconseguir escriure el logotip de la seva empresa a escala atòmica. Com "tinta" van utilitzar 35 àtoms de xenó; "el paper" va ser una lamina de metall cristal·lí, i el "llapis", un microscopi d'efecte túnel, amb el que van aconseguir moure i col·locar els àtoms. Des d'aquest moment, la nanotecnologia va deixar de ser la idea fantàstica que per primera vegada plantejés Richard Feynman per convertir-se en una tecnologia concreta.

La nanofotònica és una de les disciplines científiques que comprèn la nanotecnologia. L'objectiu d'aquesta disciplina és l'estudi de la generació, control i detecció de la llum a escala menor que la seva longitud d'ona; cosa que implica l'estudi de la interacció entre la llum i la matèria a escala nanomètrica. Un dels àmbits de recerca més prometedors dins la nanofotònica és la plasmònica, que tracta de tots els fenòmens relacionats amb la generació i l'ús dels plasmons superficials, el que implica afrontar el límit de difracció de la llum. Els plasmons són ones que sorgeixen per l'acoblament del camp electromagnètic a l'oscil·lació del plasma d'electrons d'un conductor. Aquests poden tenir lloc a la interfície entre un metall i un dielèctric, gràcies a la presència d'electrons lliures al metall, o bé a nanopartícules metàl·liques on aquests

són observables a les bandes d'absorció òptica i són coneguts com plasmons superficials localitzats. Al contrari que en les superfícies planes, els plasmons localitzats en nanopartícules poden escapar d'elles per acoblament directa amb la llum incident. La longitud d'ona d'aquests plasmons depèn críticament de la composició i morfologia de les partícules, convertides en objecte d'estudi d'un ampli camp de la nanofotònica interessat en sintonitzar i intensificar aquest tipus de ressonàncies.

Els plasmons han esdevingut en els últims anys una àmbit de recerca emergent, és per això que han suposat una revolució en l'estudi d'àmbits com el dels nanomaterials, les reaccions químiques, la biomedicina i l'òptica, entre d'altres. L'èxit del que gaudeix aquest camp de recerca emergent radica en les propietats òptiques úniques que reuneixen els plasmons.

Els objectius principals d'aquest treball són: realitzar un repàs dels plasmons, l'estat de l'art d'aquests i el desenvolupament d'una aplicació docent que ajuda a comprendre fenòmens relacionats amb la plasmònica.

A continuació es detalla l'estructura d'aquest projecte. Consta de cinc capítols, el primer dels quals és el que hem vist i en el que es realitza una introducció al tema del treball.

Al segon capítol, comú al que s'ha tractat al projecte final de carrera [2], es deduirà i s'interpretarà la resposta òptica d'una nanoestructura metàl·lica des de dos vessants diferents, des del model teòric proposat per Drude i des de les mesures reals extretes de les propietats dels materials. El problema arriba quan es treballa amb nanoestructures metàl·liques a freqüències òptiques ja que deixen de comportar-se com a miralls perfectes i passen a absorbir la llum de forma que modifiquen tant la quantitat d'energia radiada, com la seva direcció. Aquesta problemàtica es fa patent al model teòric, limitat per tant a la banda d'infraroig. És per aquest motiu, que a la part final d'aquest capítol s'exposen varies propostes per tal d'estendre l'abast d'aquest model al marge visible.

El tercer capítol comprèn en primer lloc un apartat introductori als plasmons superficials localitzats, per posteriorment donar pas a l'aplicació d'aquests a nananoestructures metàl·liques de diferents geometries. A continuació, s'expliquen les diferències entre l'acoblament de varies nanopartícules metàl·liques i el comportament que aquestes presenten al estar aïllades. Aquest acoblament és una de les bases principals en les quals es fonamenten les nanoantenes òptiques, una de les aplicacions més rellevants dels plasmons superficials localitzats.

Altres conceptes que es tracten en aquest tercer capítol són les tècniques de simulació numèrica, és a dir, les tècniques d'anàlisi dels dispositius plasmònics. Per finalitzar aquest tercer capítol es presenta un estat de l'art dels plasmons superficials localitzats en base a les aplicacions a les quals aquests estan sent utilitzats.

El quart capítol és la segona part d'un mòdul didàctic sobre plasmònica desenvolupat sobre un entorn flash. Aquest mòdul s'inicia al projecte de final de carrera [2] i continua en aquest treball de final de màster. La primera fase de l'aplicació docent realitza un estudi de tots els conceptes tractats al llarg del projecte, en canvi, la segona fase exposa la temàtica del present treball. L'objectiu d'aquest mòdul és permetre que estudiants amb uns coneixements bàsics d'electromagnetisme puguin assolir els conceptes més destacats que abasta el món de la plasmònica. Gràcies a un mòdul que permet la interacció de l'estudiant amb el comportament dels plasmons en els diferents àmbits que es tracten en ambdós projectes, es pretén que aquests puguin assimilar-los d'una forma fàcil. El quart capítol descriu el marc de l'aplicació docent i l'estructura que aquesta segueix. Cal notar que, l'últim punt d'ambdues fases planteja una autoavaluació a l'estudiant, per provar si els conceptes han estat assolits en major o menor mesura.

Al cinquè capítol s'exposen les conclusions finals d'aquest projecte.



## Capítol 2

# Propietats òptiques de les nanoestructures metàl·liques

El present capítol fa un resum de tots aquells fenòmens essencials que conformen la base per a l'estudi dels plasmons. En primer lloc es fa un breu recordatori de les equacions de Maxwell, ja que aquestes permeten l'estudi de la propagació d'ones electromagnètiques als sòlids, entenent aquest fenomen com la interacció entre la radiació electromagnètica i les càrregues existents al material a través de la força de Lorentz. A partir d'aquestes expressions, serà possible comprovar com les diferències entre la propagació d'ones electromagnètiques al buit i a un sòlid venen expressades per la funció dielèctrica  $\epsilon$ . Posteriorment s'analitzaran les propietats òptiques de sòlids. Finalment s'estudiaran els mètodes per a determinar aquestes propietats al llarg de tot l'espectre incloent les transicions interbanda.

### 2.1 Equacions de Maxwell i propagació d'ones electromagnètiques

La resposta òptica de les nanopartícules metàl·liques està governada per les oscil·lacions quasi estàtiques dels electrons lliures en un metall, les quals a freqüències característiques presenten excitacions ressonants, conegudes com a plasmons. La resposta òptica de les nanopartícules metàl·liques queda perfectament definida per l'electrodinàmica clàssica, amb les propietats dels materials representades per la seva funció dielèctrica, la qual depèn de la freqüència.

La interacció dels metalls amb els camps electromagnètics es pot entendre gràcies a les equacions de Maxwell, permetent deduir les característiques òptiques dels metalls en un gran marge de freqüències. A les freqüències compreses fins a la part visible de l'espectre, els metalls són altament reflectants i només una fracció menyspreable de les ones electromagnètiques radiades aconsegueix penetrar al metall. A freqüències més elevades, la propagació del camp al llarg del metall augmenta considerablement, donant lloc a un augment de la dissipació. Finalment, a freqüències ultravioletes, els metalls adquireixen un caràcter dielèctric que permet la propagació d'ones electromagnètiques,

sent lleugerament atenuades depenent de l'estructura de la banda electrònica. En el cas dels metalls nobles, com l'or i la plata, les transicions entre bandes electròniques donen lloc a una forta absorció.

Aquestes propietats dispersives es poden descriure gràcies a la funció dielèctrica complexa  $\varepsilon(\omega)$ , que es deduirà i s'explicarà en detall a l'apartat 2.2. Abans però, de descriure les propietats òptiques dels metalls, cal recordar les equacions de Maxwell en la seva forma diferencial:

$$\text{Llei de Gauss o Coulomb} \quad \nabla \cdot \vec{D} = \rho_{ext} \quad (2.1a)$$

$$\text{Llei sobre l'absència de càrregues magnètiques lliures} \quad \nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.1b)$$

$$\text{Llei de Faraday} \quad \nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.1c)$$

$$\text{Llei d'Ampère } (\nabla \cdot \vec{J} = 0) \quad \nabla \times \vec{H} = \vec{J}_{ext} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.1d)$$

on  $\vec{E}$  i  $\vec{H}$  són els camps elèctric i magnètic,  $\vec{D}$  és el desplaçament elèctric o densitat de flux elèctric i  $\vec{B}$  és la inducció magnètica o la densitat de flux magnètic.  $\rho_{ext}$  i  $\vec{J}_{ext}$  són les densitats de càrrega externa i corrent extern respectivament. Es distingeix entre densitats de càrrega i corrent externes ( $\rho_{ext}, \vec{J}_{ext}$ ) i induïdes ( $\rho_{ind}, \vec{J}_{ind}$ ), de manera que en total  $\rho_{tot} = \rho_{ext} + \rho_{ind}$  i  $\vec{J}_{tot} = \vec{J}_{ext} + \vec{J}_{ind}$ . La part externa dirigeix el sistema, mentre que la interna respon als estímuls externs [3].

Els quatre camps també es poden relacionar entre sí mitjançant les polaritzacions elèctrica i magnètica induïdes ( $\vec{P}$  i  $\vec{M}$ ) amb les següents expressions:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.2a)$$

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.2b)$$

on  $\varepsilon_0$  i  $\mu_0$  són la permitivitat elèctrica i la permeabilitat magnètica al buit. El vector  $\vec{M}$  no s'utilitza en aquest estudi perquè es fa ús de medis no magnètics. El vector  $\vec{P}$  descriu el moment dipolar elèctric per unitat de volum causat per l'alineament dels dipols microscòpics dins el material amb el camp elèctric aplicat. El vector de polarització es pot relacionar amb la densitat de càrrega interna amb l'expressió  $\nabla \cdot \vec{P} = -\rho$ . A més, és important tenir en compte que la conservació de la càrrega ( $\nabla \cdot \vec{J} = -\partial\rho/\partial t$ ) requereix que la càrrega interna i les densitats de corrent segueixin la següent forma:

$$\vec{J} = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \quad (2.3)$$

El gran avantatge d'aquest punt de vista és que el camp elèctric inclou tots els efectes de polarització, és a dir, tant el camp extern com l'intern són absorbits. Això es pot deduir inserint l'expressió (2.2a) a (2.1a), donant lloc a la relació:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho_{tot}}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

Considerant que el medi és lineal, isòtrop i no magnètic i que les quantitats  $\epsilon_0\epsilon$  i  $\mu_0\mu$  són contínues a la vora dels punts on els camps es consideren o es mesuren [4], llavors:

$$\vec{D} = \epsilon_0\epsilon\vec{E} \quad (2.5a)$$

$$\vec{B} = \mu_0\mu\vec{H} \quad (2.5b)$$

on  $\epsilon$  és la constant dielèctrica o permitivitat elèctrica relativa i  $\mu$  és la permeabilitat magnètica relativa, que en aquest estudi es considera unitària pel fet de tractar amb un medi no magnètic. Habitualment la relació lineal entre  $\vec{D}$  i  $\vec{E}$  es troba implícita a la susceptibilitat  $\chi$ , que descriu la relació lineal entre el moment dipolar i el camp elèctric mitjançant la següent expressió:

$$\vec{P} = \epsilon_0\chi\vec{E}. \quad (2.6)$$

La susceptibilitat elèctrica ( $\chi$ ) d'un material dielèctric mesura la facilitat d'aquest material a ser polaritzat per un camp elèctric, el que a la vegada determina la seva permitivitat ( $\epsilon$ ) relacionada amb la velocitat de la llum al material ( $n$ ).  $\chi$  relaciona com mostra l'expressió 2.6 el camp elèctric aplicat sobre el material i la densitat de polarització dielèctrica induïda al material ( $\vec{P}$ ).

Inserint les expressions 2.2a i 2.6 a l'equació 2.5a es dedueix que  $\epsilon = 1 + \chi$ .

És important conèixer també la relació lineal entre la densitat de corrent  $\vec{J}$  i el camp elèctric  $\vec{E}$  mitjançant la conductivitat  $\sigma$ :

$$\vec{J} = \sigma\vec{E} \quad (2.7)$$

A continuació es demostrarà l'estreta relació entre  $\epsilon$  i  $\sigma$ . Antigament, es donava preferència a la conductivitat a baixes freqüències, mentre que en l'actualitat els investigadors tendeixen a expressar les seves observacions a dites freqüències en funció de la constant dielèctrica. Assolint aquest punt, abans de continuar amb l'estudi és

important destacar que les expressions 2.5a i 2.7 són únicament correctes en medis lineals que no mostren cap dispersió temporal o espacial. Donat que la resposta òptica dels metalls depèn de la freqüència i possiblement també del vector d'ona, és necessari tenir en compte aquesta influència en temps i espai generalitzant les relacions lineals a les següents expressions:

$$D(r,t) = \varepsilon_0 \int dt' dr' \varepsilon(r-r', t-t') E(r', t') \quad (2.8a)$$

$$J(r,t) = \int dt' dr' \sigma(r-r', t-t') E(r', t') \quad (2.8b)$$

on  $\varepsilon_0 \varepsilon$  i  $\sigma$  descriuen la resposta impulsional de cadascuna de les relacions lineals. Aquestes equacions, però, es poden simplificar notablement identificant el terme  $\int dt dr e^{i(K \cdot r - \omega t)}$  com a transformada de Fourier i convertint les convolucions en multiplicacions. D'aquesta manera s'assumeix doncs que els camps es descomponen en components d'ones planes individuals de vector d'ona  $K$  i freqüència angular  $\omega$ . Aquestes consideracions deriven en les següents relacions en el domini de Fourier:

$$D(K, \omega) = \varepsilon_0 \varepsilon(K, \omega) E(K, \omega) \quad (2.9a)$$

$$J(K, \omega) = \sigma(K, \omega) E(K, \omega) \quad (2.9b)$$

Emprant les equacions (2.2a), (2.3) i (2.9) i sabent que en el domini de Fourier  $\partial/\partial t$  és  $-i\omega$ , es pot deduir la relació entre la permitivitat relativa, també coneguda com funció dielèctrica, i la conductivitat:

$$\boxed{\varepsilon(K, \omega) = 1 + \frac{i\sigma(K, \omega)}{\varepsilon_0 \omega}} \quad (2.10)$$

Aquesta expressió, es pot simplificar en el cas que es produeixi una interacció entre llum i metall, i sempre i quan a freqüències ultravioletes, la longitud d'ona al material sigui superior a les mides característiques, tals com la longitud del camí lliure mig d'electrons.

De l'equació (2.10) es pot deduir una certa arbitrietat en la separació entre càrregues lligades (electrons amb funció d'ona negligible excepte al voltant d'un àtom) i lliures. Ja que a freqüències baixes,  $\varepsilon$  s'utilitza habitualment en la descripció de la resposta de les càrregues lligades a un camp incident, fet que dóna lloc a una polarització elèctrica, mentre que  $\sigma$  descriu la contribució de les càrregues lliures al flux de corrent. No obstant, a freqüències òptiques, la diferenciació entre càrregues lligades i lliures és una mica difosa.

En general, tant la funció dielèctrica  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$  com la conductivitat  $\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$  són funcions complexes de freqüència angular  $\omega$ . És important destacar que a freqüències òptiques, en estudis de reflexió, l'índex de refracció complex del medi  $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ , definit com  $\tilde{n} = \sqrt{\varepsilon}$  pot ajudar a conèixer la funció dielèctrica. De forma explícita, aquest fet dóna lloc a les següents relacions:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 \quad (2.11a)$$

$$\varepsilon'' = 2nk \quad (2.11b)$$

$$n^2 = \frac{\varepsilon'}{2} + \frac{1}{2}\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.11c)$$

$$k = \frac{\varepsilon''}{2n} \quad (2.11d)$$

on  $k$  és el coeficient d'extinció i determina l'absorció òptica de les ones electromagnètiques que es propaguen al llarg del metall. Aquest concepte està relacionat amb el coeficient d'absorció  $\alpha$  de la llei de Beer [5], que descriu l'atenuació exponencial que pateix la intensitat d'un feix al propagar-se a través del medi, i correspon a la següent relació:

$$\alpha(\omega) = \frac{2k(\omega)\omega}{c}. \quad (2.12)$$

Per tant, la part imaginària  $\varepsilon''$  de la funció dielèctrica quantifica l'absorció al medi. Per valors d'  $|\varepsilon'| \gg |\varepsilon''|$ ,  $\varepsilon'$  determina la part real  $n$  de l'índex de refracció, la qual dóna a conèixer la disminució de la velocitat de fase de les ones que es propaguen al medi, que té lloc com a conseqüència de la polarització del material. En canvi, la part real de la conductivitat indica la quantitat d'absorció, mentre que la part imaginària contribueix a  $\varepsilon'$  i per tant a la quantitat de polarització.

Per finalitzar aquest punt, s'examinaran les solucions de les equacions de Maxwell de les ones que es propaguen a través del medi en absència de cap estímul extern ( $\vec{J}_{ext} = 0$ ). Aplicant el rotacional a ambdós costats de la igualtat 2.1c i combinant-la amb l'equació 2.1d i tenint en compte la identitat  $\nabla \times \nabla \times \vec{E} = \nabla(\nabla \cdot \vec{E}) - \nabla^2 \vec{E}$  s'arriba a les següents equacions d'ona en el domini del temps i de Fourier respectivament:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2} \quad (2.13a)$$

$$K(K \cdot \vec{E}) - K^2 \vec{E} = -\varepsilon(K, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E} \quad (2.13b)$$

on  $c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0}$  és la velocitat de la llum al buit. La relació 2.13b ens aporta molta informació, ja que es poden diferents situacions en funció del valor que prengui la funció dielèctrica [6]:

- $\varepsilon$  real i positiva. Per  $\omega$  real,  $K$  és real i una ona electromagnètica transversal es propaga amb la velocitat de fase  $c/\sqrt{\varepsilon}$ .
- $\varepsilon$  real i negativa. Per  $\omega$  real,  $K$  és imaginària i l'ona s'esmorreeix segons  $e^{-|k|x}$  amb una longitud característica igual a  $1/|K|$ .
- $\varepsilon$  complexa. Per  $\omega$  real,  $K$  és complexa i l'ona es transmet però esmorreeïda segons  $e^{-|\text{Im}(K)|x}$  degut a la part imaginària de  $K$ .
- $\varepsilon = \infty$ , implica que el sistema té una resposta finita en absència de camp incident, de manera que els pols de  $\varepsilon(K, \omega)$  determinen les freqüències de les oscil·lacions lliures del medi.
- $\varepsilon = 0$ , vol dir que els zeros de la funció dielèctrica determinen les freqüències dels modes longitudinals d'oscil·lació. La condició  $\varepsilon(\omega_L) = 0$  dóna lloc a una freqüència longitudinal  $\omega_L$  propera a  $K = 0$ .

És important afegir a les possibles situacions que just s'han comentat els següents conceptes. En funció de la direcció de polarització del vector de camp elèctric es poden distingir dos casos diferents, ones longitudinals i transversals. En el cas de les ones siguin transversals el producte  $K \cdot \vec{E} = 0$ , donant lloc a la relació de la dispersió genèrica que associa la freqüència i la longitud d'ona de la radiació en el sòlid :

$$K^2 = \varepsilon(K, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.14)$$

Un cop assolits aquests conceptes es pot concloure que els metalls simples haurien de reflectir la llum, les ones incidents, a la regió visible ( $0 < \omega \leq \omega_p$ ), és per això, que es veuen opacs. Només ser transparents a la radiació electromagnètica a altes freqüències ( $\omega > \omega_p$ ), com en el cas que els raigs incidents siguin X.

## 2.2 Funció dielèctrica del gas d'electrons lliures

A continuació s'analitzaran les propietats òptiques dels metalls seguint el model de Drude, que esdevé la teoria més simple per a l'estudi de la resposta d'un metall a la radiació electromagnètica. El model de Drude es basa en un model d'electrons lliures

conegut com *model de plasma*, en el que el metall és tractat com un cristall tridimensional d'ions positius, juntament amb un gas d'electrons deslocalitzat de densitat  $n$  que es mou en aquesta xarxa cristal·lina en sentit contrari als nuclis dels ions positius. Els electrons oscil·len com a resposta al camp elèctric aplicat i el seu moviment s'esmorreeix per les col·lisions entre ells. El model de Drude tracta el gas d'electrons metàl·lics prenent com a base la teoria cinètica d'un gas diluït neutre. Les suposicions que es realitzen a l'hora de treballar amb el model de Drude són les següents [7]:

1. Entre col·lisions la interacció d'un electró donat, tant amb els altres electrons (*aproximació d'electrons independents*) com amb els ions (*aproximació d'electrons lliures*), es menysprea. Per tant, en absència de camps electromagnètics externs cada electró es mou com determinen les lleis de Newton de moviment en presència de camps externs però obviant els camps produïts pels altres electrons i ions.
2. Les col·lisions que tenen lloc al model de Drude, fruit dels rebots dels electrons als impenetrables nuclis dels ions, són situacions instantànies que alteren de forma brusca la velocitat d'un electró.
3. Un electró col·lisiona amb una probabilitat per unitat de temps de  $1/\tau$ , on  $\tau$  és conegut com temps de relaxació, temps de col·lisió o promig de temps lliure i juga un paper molt important en la conductivitat dels metalls com es veurà més endavant.
4. Els electrons tendeixen a assolir un equilibri tèrmic amb el seu voltant mentre col·lisionen.

Cal notar, abans de continuar, que als sòlids reals existeixen defectes que dispersen els electrons i fan que els estats de Bloch, que corresponen a les següents expressions:

$$\Psi_{\vec{k}} = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.15)$$

on  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  és una funció que té la periodicitat de la xarxa cristal·lina del semiconductor, no tinguin un temps de vida infinit. Les funcions de Bloch serveixen per descriure els estats estacionaris dels electrons. Segons la densitat de defectes, impureses o vibracions de les xarxes excitades a una temperatura donada, el temps de vida d'aquests estats, és a dir, el temps promig entre dos processos de dispersió serà més o menys gran. El model més senzill consisteix en suposar que aquest temps promig, conegut com temps de relaxació ( $\tau$ ), és independent de l'energia dels electrons. Suposant que l'energia de l'electró entre xoc i xoc es perd al següent xoc, sent transferida a la xarxa, el que equival a introduir una força dissipativa proporcional a la

velocitat. Per tant, assumint que el moviment dels electrons es troba confinat a una regió molt més petita que la longitud d'ona, es pot deduir que l'equació de moviment d'un electró lliure com a resposta a un camp  $\vec{E}$  extern uniforme, tenint en compte les col·lisions amb impureses i imperfeccions de la xarxa o fonons (quantització de les vibracions a xarxes cristal·lines) és igual a:

$$m_e \ddot{\vec{x}} + m_e \gamma \dot{\vec{x}} = -e\vec{E} \quad (2.16)$$

on  $m_e$  és la massa òptica efectiva de l'electró i  $\gamma$  és la freqüència de col·lisió que correspon a la inversa del temps de relaxació del gas d'electrons lliures, que no és més que el temps mig transcorregut des de l'últim xoc de l'electró. De manera que el recorregut lliure mig entre xocs ve donat per  $\ell = v_F \tau$ , on  $v_F$  és la velocitat de Fermi. És important destacar que en el cas dels metalls nobles la validesa d'aquest model està limitada per la presència de transicions interbanda a freqüències visibles.

Assumint que sobre l'electró actua un camp  $\vec{E}$  que segueix una evolució temporal harmònica  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ , llavors una solució particular de l'equació 2.16 que descriu la oscil·lació de l'electró és  $\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-i\omega t}$ , on  $\vec{x}_0$  és l'amplitud complexa que incorpora els desplaçaments de fase entre el camp que s'aplica i la resposta a través de:

$$\vec{x}(t) = \frac{e}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \vec{E}(t). \quad (2.17)$$

En aquest anàlisi s'ha menyspreat la força deguda al camp magnètic associat al camp elèctric de l'ona ja que és molt petita. L'equació del moviment assumeix a més que a cada posició actua la mateixa força sobre cada electró, fet que no és cert si el camp elèctric aplicat varia a l'espai. Però si la longitud d'ona del camp elèctric és molt més gran que el recorregut lliure mig de l'electró,  $\lambda \gg \ell$  ( $\ell = v_F \tau$ ),  $\vec{E}$  no variarà apreciablement a distàncies comparables a  $\ell$  i la hipòtesi serà acceptable. Per tant, el resultat únicament serà aplicable per radiació amb longitud d'ona  $\lambda$  gran en comparació amb  $\ell$  com és en el cas dels metalls i la llum visible. Cal recordar que en metalls  $\ell(300 \text{ K}) \approx 100 - 300 \text{ \AA}$  i que  $\lambda(\text{espectre òptic}) = 10^3 - 10^4 \text{ \AA}$ .

Els electrons desplaçats contribueixen a una polarització macroscòpica d'aquest gas d'electrons lliures, moment dipolar per unitat de volum, és  $\vec{P} = -ne\vec{x}$  ( $n$  correspon a la densitat d'electrons i  $e$  és la càrrega de l'electró) donada per:



$$\vec{P} = -ne\vec{x} = -\frac{ne^2}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)}\vec{E} \quad (2.18a)$$

Sempre que la freqüència de col·lisió ( $\gamma$ ) sigui molt menor que la freqüència d'ona ( $\omega$ ), fet que es compleix en metalls a temperatura ambient i freqüències òptiques, la polarització es podrà aproximar a la següent expressió [8]:

$$\vec{P} \cong -\frac{ne^2}{m_e\omega^2}\vec{E} \quad (2.18b)$$

Substituint el moment dipolar de l'electró (2.18a) a l'equació (2.2a) s'obté:

$$\vec{D} = \left( \varepsilon_0 - \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e (\omega^2 + i\gamma\omega)} \right) \vec{E} \quad \xrightarrow{\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m_e}} \quad \vec{D} = \varepsilon_0 \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \vec{E} \quad (2.19)$$

on  $\omega_p$  és la freqüència de plasma. Cal recordar, que un plasma és un medi amb igual concentració de càrregues positives i negatives on almenys un tipus de càrrega és mòbil. La càrrega negativa dels electrons de conducció mòbils als metalls és equilibrada per una concentració igual de càrrega positiva situada als nuclis iònics.

De l'equació (2.19) i tenint en compte l'equació (2.5a) s'extreu l'expressió de la funció dielèctrica del gas d'electrons lliures:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.20)$$

Aquesta expressió es coneix com la funció dielèctrica del model de Drude per a la resposta òptica dels metalls. La funció  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$  és complexa, amb una part real  $\varepsilon'(\omega)$  i una imaginària  $\varepsilon''(\omega)$  donades per:

$$\varepsilon'(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.21a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.21b)$$

on s'ha utilitzat  $\gamma = \tau^{-1}$ . Tot i que el model de Drude es pot estudiar en un ampli marge de freqüències en funció del valor que prengui la freqüència de col·lisió  $\gamma$ , aquest estudi es limitarà a freqüències  $1 < \omega\tau \leq \omega_p\tau$ , on els metalls mantenen el seu comportament metàl·lic i no es pot propagar cap radiació, la part real de la constant dielèctrica ( $\varepsilon'$ ) és negativa, equival aproximadament a  $(\omega^2 - \omega_p^2)/\omega$  i dona com a resultat:

$$k \approx \sqrt{\omega_p^2/\omega^2 - 1} \quad \text{i} \quad n \approx \frac{\omega_p^2}{2\tau\omega^2 \sqrt{\omega_p^2 - \omega^2}}. \quad (2.22)$$

Donat que l'índex de refracció  $\tilde{n}$  és petit en comparació amb el coeficient d'extinció  $k$ , gairebé tota la radiació que incideix sobre el metall serà reflectida.

Per freqüències superiors a  $\omega_p$ , la radiació es pot propagar, el producte  $\omega\tau \gg 1$ , fet que deriva en un esmorteïment menyspreable [7]. A més, En aquest marge ( $\omega \geq \omega_p$ ) la part real de la constant dielèctrica en un primer moment disminueix i després esdevé positiva a mesura que  $\omega$  augmenta. El metall es torna pràcticament transparent a la radiació incident, amb un índex de refracció i un coeficient d'extinció donats per les següents expressions:

$$n \approx \sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2} \quad \text{i} \quad k \approx \frac{\omega_p^2}{2\tau\omega^2 \sqrt{\omega^2 - \omega_p^2}}. \quad (2.23)$$

En aquest cas,  $\varepsilon(\omega)$  és bàsicament real i per tant l'expressió següent:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad (2.24)$$

es pot considerar com a funció dielèctrica del plasma d'electrons lliures sense esmorteïment. Cal notar que el comportament dels metalls nobles en aquest rang de freqüències es veu alterat per la presència de transicions interbanda, fet que provoca un augment en  $\varepsilon''(\omega)$ . Més endavant i amb més profunditat a l'apartat 2.4 es descriuran exemples de metalls nobles, tals com l'or i la plata.

Analitzant el marge de freqüències molt baixes, on  $\omega \ll \tau^{-1}$  ( $0 < \omega\tau \leq 1$ ), fa que  $\varepsilon'' \gg \varepsilon'$ , de manera que el metall absorbeix la radiació incident i com a conseqüència, les parts real i imaginària de l'índex de refracció complex ( $\tilde{n}$ ) són de magnitud comparable amb

$$n \approx k = \sqrt{\frac{\varepsilon''(\omega)}{2}} = \sqrt{\frac{\tau\omega_p^2}{2\omega}}. \quad (2.25)$$

A aquesta regió els metalls presenten un comportament bàsicament absorbent, amb un coeficient d'absorció

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\omega_p^2 \tau\omega}{c^2}}. \quad (2.26)$$

La utilització de la llei d'absorció de Beer implica que per a freqüències baixes els camps cauen a l'interior del metall com  $e^{-z/\delta}$ , on  $\delta$  és la profunditat pel·licular (definida com la profunditat a la qual la densitat de corrent ha disminuït  $1/e$  respecte el seu valor a la superfície):

$$\delta = \frac{2}{\alpha} = \frac{2}{\sqrt{\frac{2\omega_p^2 \tau \omega}{c^2}}} \quad (2.27)$$

En realitat, però, aquesta descripció a baixes freqüències només és vàlida quan el camí lliure mig  $\ell \ll \delta$ , condició que es compleix a temperatura ambient. No obstant a temperatures baixes, es dona l'efecte pel·licular anormal [9], ja que el camí lliure de conducció dels electrons esdevé comparable amb la profunditat de penetració del camp elèctric, de manera que deixa de complir-se la llei d'Ohm [10].

A freqüències elevades ( $1 \leq \omega\tau \leq \omega_p\tau$ ), l'índex de refracció complex és principalment imaginari i la conductivitat  $\sigma$  adquireix un caràcter més i més complex.

Fins aquest punt la descripció ha pres com a model d'anàlisi un metall ideal d'electrons lliures, però a continuació es comparà el model estudiat amb exemples de metalls reals. En el model d'electrons lliures,  $\epsilon$  tendeix a la unitat a freqüències  $\omega \gg \omega_p$ . Als metalls nobles com l'or o la plata entre d'altres, es requereix una extensió d'aquest model a la regió de  $\omega > \omega_p$ . Donat que els metalls, a més de pel gas d'electrons, estan formats per la xarxa d'ions positius. Aquesta és la causant de l'existència d'una polarització residual que es pot descriure mitjançant l'addició de  $\vec{P}_\infty = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)\vec{E}$  a l'equació 2.2a, on  $\vec{P}$  en aquest cas només representa la polarització deguda als electrons lliures. Per tant, aquest efecte es descriu gràcies a la funció dielèctrica a freqüències ( $\epsilon_\infty$ ) suficientment elevades com per a considerar menyspreables els efectes dels portadors lliures (típicament  $1 \leq \epsilon_\infty \leq 10$ ) i que dona lloc a la següent expressió:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.28)$$

Els límits de validesa de la descripció dels electrons lliures (2.28) es determinen en detall gràcies a les mesures dels índexs de refracció complexes realitzades per investigadors como Palik [4] o Johnson i Christy [11] entre d'altres al següent apartat.

## 2.3 Metalls reals i interpretació de la funció dielèctrica en termes de les propietats òptiques ( $n$ i $k$ )

El model d'electrons lliures dels metalls proporciona informació rellevant sobre l'electrodinàmica dels metalls, però el model no proporciona dades suficients com per a distingir entre metalls, semiconductors o materials aïllants. Com a conseqüència és necessari l'estudi d'aquestes característiques dels materials a través d'altres aspectes com a continuació es relaten.

Tot sòlid conté electrons, és per aquest motiu que recau una gran importància en la manera en la que aquests electrons responen a un camp elèctric aplicat. Als cristalls, els electrons s'ordenen en bandes d'energia separades per regions d'energies a les que no és permet cap electró. Les denominades bandes prohibides es coneixen com buits d'energia o buits de banda, i es donen com a resultat de la interacció de les ones dels electrons conductors amb els nuclis dels ions del cristall. Cristall que es comporta com un metall si una o més d'aquestes bandes d'energia es troben parcialment completes [6].

Per tal de determinar la validesa del model de Drude a les diferents regions de l'espectre, es compararan i contrastaran les gràfiques que es donen com a resultat de les mesures realitzades per Palik [4], Johnson i Christy [11], i Ashcroft [7] de metalls nobles tals com l'or i la plata, que són els metalls més emprats en aplicacions de plasmònica.

### 2.3.1 Estudi de la resposta òptica de l'or

El mètode utilitzat per Johnson *et al.* per a conèixer els valors de la part real i imaginària de l'índex de refracció complex al llarg de tot un seguit de longituds d'ona ha estat el de realitzar tres mesures de pel·lícules fines. Aquest mètode és útil sempre i quan es disposi d'un espectròmetre òptic i en el cas que es tracti amb materials fàcilment evaporables com és el cas dels metalls nobles. Les mesures que Johnson *et al.* realitzen són la reflexió i transmissió d'ones a través de metalls a angles d'incidència normals a la superfície metàl·lica ( $R_0$  i  $T_0$ ) i la transmissió amb polarització  $P^1$  amb un angle d'incidència de  $60^\circ$  respecte la superfície de la mostra ( $T_{60^\circ}^p$ ), fet que permet conèixer valors precisos de les dos constants òptiques ( $n$  i  $k$ ) i a més determina sense error el gruix de la pel·lícula. Les corbes de R i T es creuen en varis punts del pla  $n - k$ .

---

<sup>1</sup> Ones de polarització P són ones que presenten un camp elèctric que vibra paral·lelament al pla de la pel·lícula metàl·lica en aquest cas.

Com a solució en el cas dels metalls nobles, es pren com a vàlida és aquella que té lloc al valor de  $n$  més baix. Cal notar, que aquest mètode només és precís quan  $n < 3$  i  $k < 3,2$ , regió a la que els efectes dels electrons lliures juguen un paper determinant. Per a deduir, el valor de les constants òptiques en el cas de l'or, Johnson *et al.* van realitzar dos experiments amb pel·lícules de gruix 343 i 456 Å. Amb l'or, a l'igual que amb la resta de metalls amb els que van experimentar (Ag i Cu) van concloure que la part real i imaginària de la funció dielèctrica eren independents del gruix de la pel·lícula i que conforme la pel·lícula es feia més prima obtenien resultats més precisos. Posteriorment van sotmetre una de les pel·lícules a nitrogen a 150°C durant una hora, i van poder comprovar com independentment del recuit que patís la mostra, les propietats òptiques d'aquesta romanien intactes.

A la [figura 2.1](#) es mostren la part real i imaginària de la funció dielèctrica de l'or, deduïdes a partir dels valors de la part real i imaginària de l'índex de refracció complex facilitats per Johnson *et al.* Ja que les transicions electròniques en un sòlid estan molt més relacionades amb la constant dielèctrica complexa, que no pas amb l'índex de refracció complex. La constant dielèctrica es determina a partir del temps de relaxació i la massa òptica dels electrons com així ho determina la teoria d'electrons lliures de Drude. Cal notar que l'expressió per a  $\epsilon(\omega)$  facilitada pel model de Drude és només vàlida per a energies per sota del límit energètic a partir del qual tenen lloc les transicions interbanda. Per sobre d'aquest límit energètic, la forma de la corba  $\epsilon''$  depèn de l'estructura de bandes d'energia del material.

Per tal de comparar les mesures reals amb els resultats deduïts de la teoria de Drude, Johnson *et al.* van utilitzar com a temps de relaxació  $9,3 \times 10^{-15}$  s i com a massa òptica 0,99 vegades la massa efectiva ( $m_e$ ). De les gràfiques es pot deduir que el comportament dels electrons lliures domina el rang d'infraroigs on  $n$  és petita i  $k$  és més gran. En canvi l'absorció interbanda predomina en el rang visible i ultravioleta on  $n$  i  $k$  són d'ordre 1.

L'investigador Okamoto [12] corrobora els resultats obtinguts per Johnson *et al.* i a més afegeix que  $\epsilon'$  és negativa, i que conseqüentment la llum pot penetrar al metall, en aquest cas l'or, però només a una àrea molt petita ja que la constant dielèctrica negativa dona lloc a una part imaginària de l'índex de refracció complex molt gran. En canvi, en referència a la part imaginària,  $\epsilon''$ , afirma que aquesta descriu la dissipació d'energia associada al moviment d'electrons al metall.

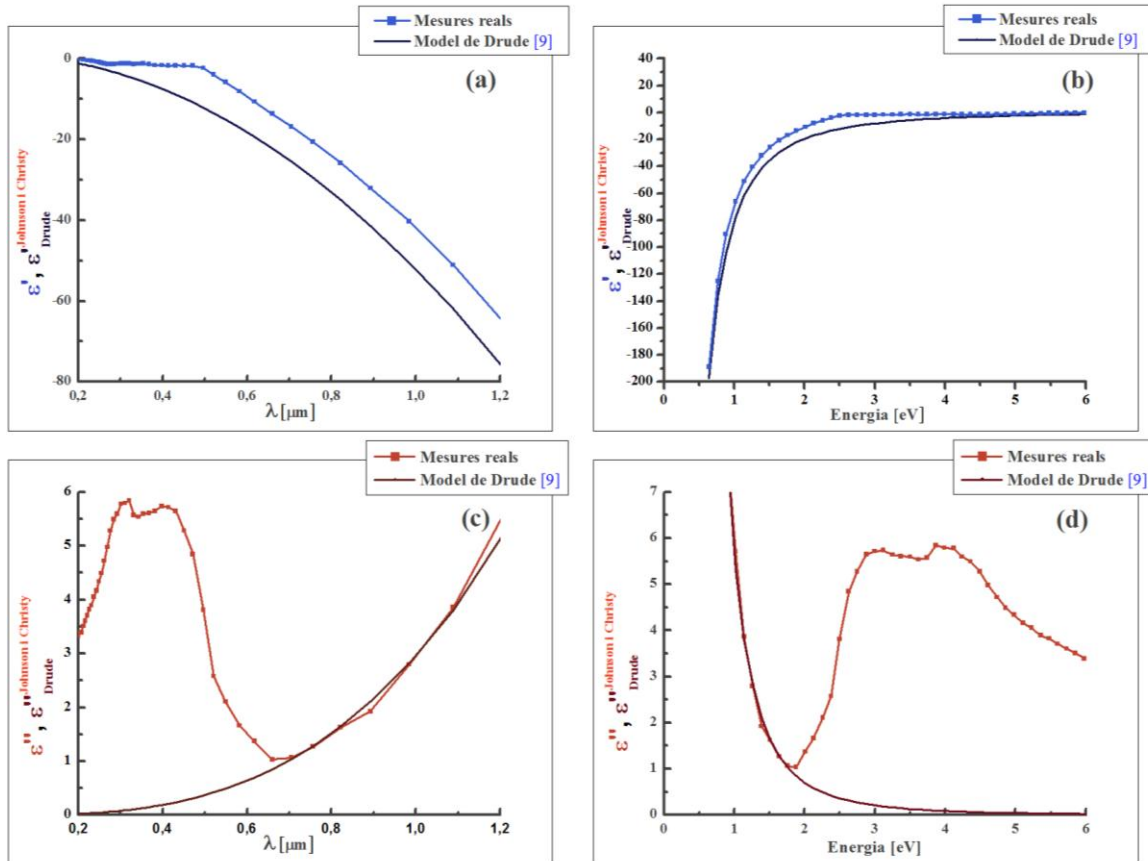


Fig. 2.1 Mostra l'evolució de la part real (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) i la part imaginària (en funció de (c) la longitud d'ona i (d) l'energia) de la funció dielèctrica de l'or extreta de les mesures reals i del model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets de l'article de Johnson i Christy [11]).

Okamoto destaca que tot i que el model de Drude aporta informació bastant precisa de les propietats òptiques dels metalls al rang d'infraroigs, al marge visible aquestes dades s'han de completar amb la resposta dels electrons lligats per tal de que no tinguin lloc les transicions interbanda i les mesures reals i els valors deduïts del model de Drude siguin iguals. Tot i que la majoria dels electrons presents als metalls són lligats i acostumen a trobar-se a les capes inferiors dels àtoms dels metalls, cal notar que els electrons lliures són essencials en l'estudi del comportament òptic dels metalls. Metalls com l'or, la plata o el coure tenen característiques òtiques totalment diferents en funció de la resposta dels electrons lligats. És necessari, abans de continuar, remarcar que en referència al paper que realitzen tant els electrons negatius com els nuclis carregats positivament, en general ambdós poden moure's mentre són excitats per camps elèctrics externs però els nuclis són molt més pesats. Per tant, a altes freqüències, el moviment dels nuclis es pot menysprear, mentre que a baixes freqüències, habitualment el rang

d'infraroigs, el moviment dels nuclis determina les propietats òptiques del material. De manera que no tots els electrons estan tan estretament lligats [13].

En referència a les mesures obtingudes per Okamoto, que coincideixen amb les aportades per Novotny, Okamoto posa de manifest la següent observació i és que per a una longitud d'ona inferior a 0,55  $\mu\text{m}$ ,  $\varepsilon''$  mesurada augmenta més ràpidament que no pas la  $\varepsilon''$  de la teoria de Drude. Aquest fet és degut a que els fotons de més energia poden induir als electrons de nivells energètics inferiors a pujar a la zona de conducció. Aquestes transicions es poden descriure excitant l'oscil·lació dels electrons lligats. Per tal de conèixer l'equació de moviment d'un electró lligat, és necessari recordar el moviment d'un portador de càrrega lligada a la seva posició d'equilibri ( $x=0$ ) per una força de restauració elàstica. Un camp oscil·lant podria donar pas a petits moviments ( $x \ll \lambda$ ) dels portadors de càrrega i per tant induir la interacció entre els dipols i el camp. En contrast amb l'equació 2.16, l'equació d'un únic portador de càrrega és ara:

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + m\omega_0^2 x = -e\vec{E} \quad (2.29)$$

on  $m$  és la massa efectiva dels electrons lligats, que no coincideix generalment amb la  $m_e$  (massa efectiva dels electrons lliures) en un potencial periòdic (format per infinits pous de potencial),  $\gamma$  és la constant d'esmoreïment que descriu bàsicament l'esmoreïment radiatiu, que no és més que l'energia vibrant de les càrregues en moviment, com els electrons, es converteix en energia electromagnètica i s'emet en forma d'ones de ràdio o infraroigs o llum visible.

Emprant la mateixa expressió que als electrons lliures es pot deduir la següent equació, que mostra la contribució dels electrons lligats a la funció dielèctrica:

$$\varepsilon_{interbanda}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\gamma\omega} \quad (2.30)$$

on  $\tilde{\omega}_p = \sqrt{\tilde{n}e^2/m\varepsilon_0}$  i  $\tilde{n}$  la densitat d'electrons lligats.  $\tilde{\omega}_p$  és anàloga a la freqüència de plasma però amb un significat físic diferent i  $\omega_0 = \sqrt{\alpha/m}$ . Al igual que al model de Drude a continuació es reescriu l'expressió 2.30 però separant la part real i imaginària:

$$\varepsilon_{interbanda}(\omega) = 1 + \frac{\tilde{\omega}_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2} + i \frac{\gamma\tilde{\omega}_p^2\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \quad (2.31)$$

A l'apartat 2.4 es descriuran dos mètodes, coneguts com l'oscil·lador de Lorentz i el model de bandes d'energia, per tal de que les mesures reals i el model de Drude resultin

en parts reals i imaginàries de la funció dielèctrica que convergeixin en tots els seus punts.

Maier [5] observa dels resultats obtinguts arran dels valors de  $n$  i  $k$  de facilitats per Johnson i Christy, que a freqüències visibles l'aplicació del model d'electrons lliures es veu limitada a conseqüència de les ja mencionades transicions interbanda, fet que deriva en un increment de  $\varepsilon''$ . De manera que la funció dielèctrica del model de Drude descriu adequadament la resposta òptica dels metalls només a energies per sota de les transicions entre bandes electròniques. Per tant, aquesta teoria no és adequada per conèixer de forma precisa  $\varepsilon'$  ni  $\varepsilon''$  a altes freqüències, i en el cas de l'or deixa de complir-se el model a la frontera entre els infraroigs propers i el marge visible. Per sobre d'aquest límit fronterer, al igual que succeeix amb la plata com es veurà posteriorment, els fotons són molt eficients en quant a inducció de les transicions interbanda es refereix, on els electrons de les bandes completes per sota de la superfície de Fermi són excitats per bandes superiors. Per aquest motiu, per tal de descriure les propietats òptiques de l'Au i l'Ag al marge visible proposa utilitzar l'equació de moviment dels electrons lligats a l'igual que Okamoto.

Ashcroft [7] utilitza els mateixos valors de  $n$  i  $k$  però diferent temps de relaxació ( $\tau = 3 \times 10^{-14} s$ ), valor amb el que obté les següents gràfiques:



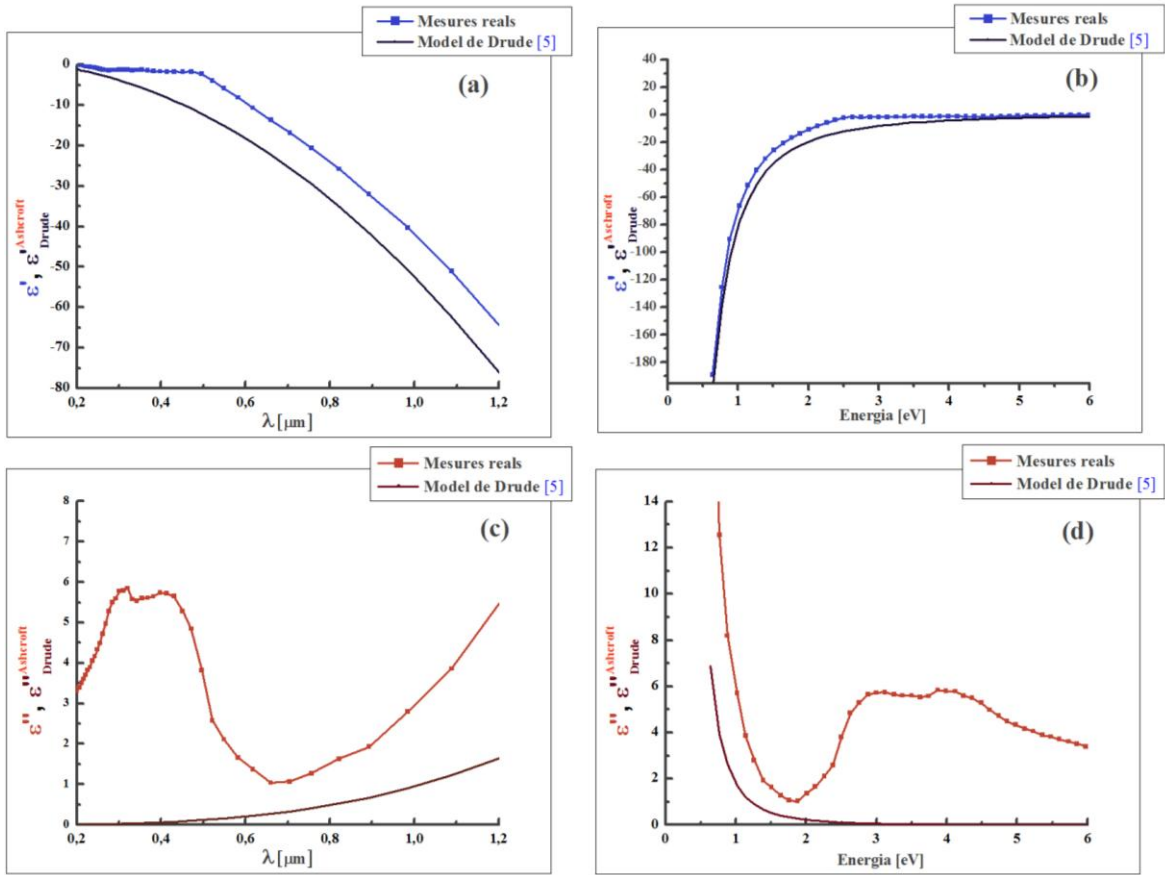


Fig. 2.2 Mostra l'evolució de la part real (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) i la part imaginària (en funció de (c) la longitud d'ona i (d) l'energia) de la funció dielèctrica de l'or extreta de les mesures reals i del model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets del llibre de l'Ashcroft et al [7]).

Al llibre escrit per Palik [4] es troben diferents valors de  $n$  i  $k$  que els proposats per Johnson i Christy però les corbes de  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  que se'n dedueixen segueixen la mateixa dinàmica, com es pot comprovar a les següents figures donat que el model de Drude obvia l'existència d'electrons lligats:

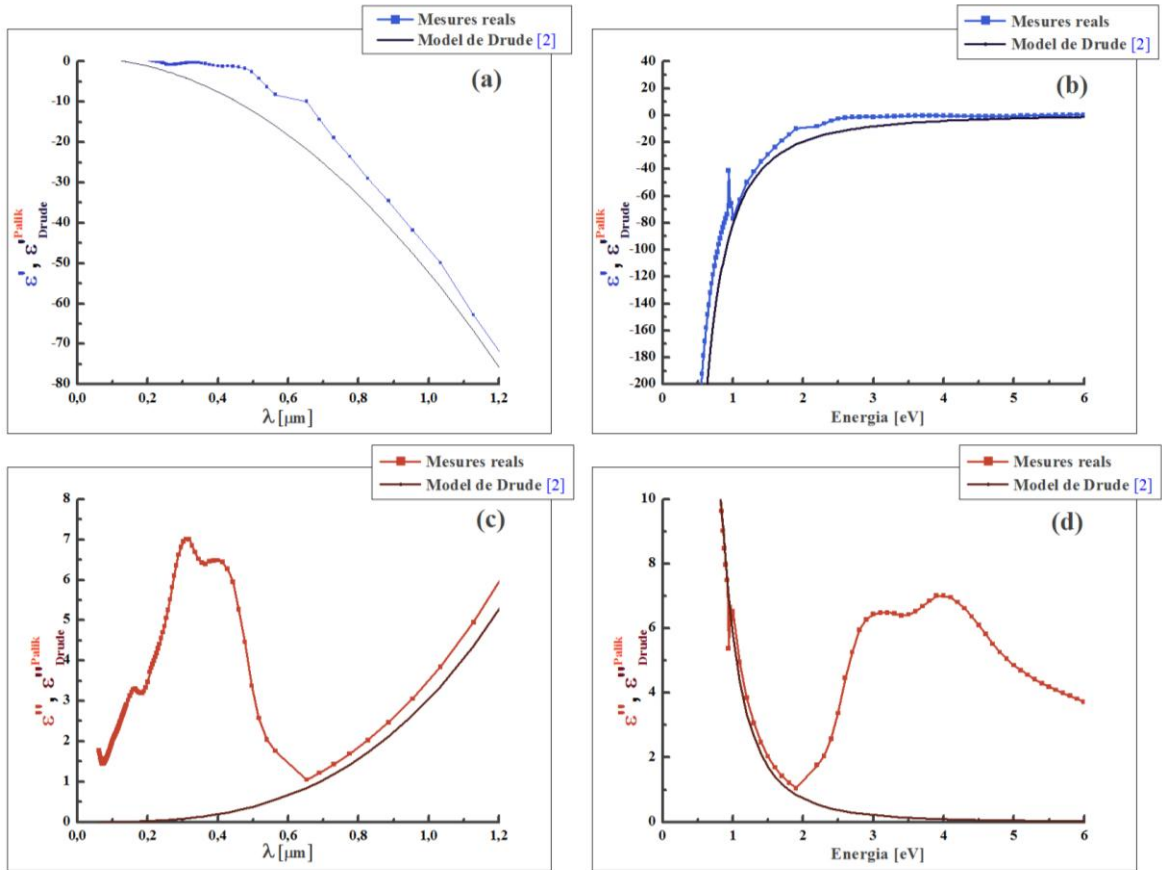


Fig. 2.3 Mostra l'evolució de la part real (en funció de (a) la longitud d'ona i (c) l'energia) i la part imaginària (en funció de (b) la longitud d'ona i (d) l'energia) de la funció dielèctrica de l'or extreta de les mesures reals i del model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets del llibre del Palik [4]).

Palik recull els diferents valors de  $n$  i  $k$  d'autors com Hagemann *et al.* [14], Canfield *et al.* [15], Thèye [16] o Dold i Mecke [17] entre d'altres. Cadascun dels quals utilitza mètodes per aïllar  $n$  i  $k$  [fig. 2.4] basats en les mesures de la reflexió i/o la transmissió habitualment a la posició normal a la superfície metàl·lica. Cal notar que Thèye al igual que Johnson i Christy va sotmetre una de les pel·lícules a un recuit entre 100 i 150°C però en aquest cas no especifica l'atmosfera concreta a la qual es va realitzar.

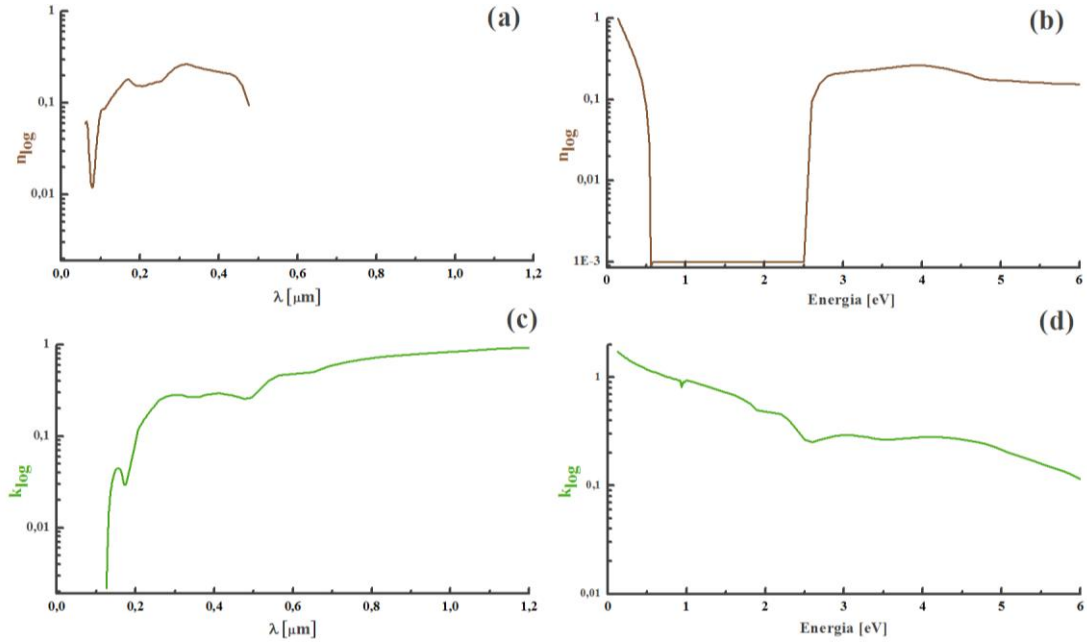


Fig. 2.4 Mostra l'evolució dels valors en logarímic de  $n$  (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) i  $k$  (en funció de (c) la longitud d'ona i (d) l'energia). (Valors extrets del llibre del Palik [4]).

Cal notar que els electrons (càrrega lliure dels metalls) es comporten com oscil·ladors esmorteïts però sense força de restauració, i com a conseqüència no hi ha freqüències pròpies ( $\omega_{0i} = 0$ ). L'única freqüència característica que marca dos comportaments diferents és la de plasma, ja que com al final del punt 2.1 s'ha mencionat, per  $\omega < \omega_p$  el conductor és transparent i per a  $\omega > \omega_p$  l'índex de refracció és complex ( $\tilde{n}$ ) i es produeix una forta absorció que es tradueix en una reflexió selectiva.

La reflexió en el cas d'un medi amb índex de refracció complex ( $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$ ) és:

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}. \quad (2.32)$$

Als metalls  $\tilde{n}$  és imaginari pur quan  $\omega < \omega_p$ , el que suposa que la reflexió sigui unitària. Fet que dona lloc a que l'ona transmesa s'absorbeixi fortament a les primeres capes del material, a que no hi hagi propagació ja que l'ona és incapaç de penetrar a capes profundes del material. També fa que l'absorció només es doni a les poques capes a les que penetra l'ona, donant com a resultat una baixa dissipació de l'energia en forma de calor la reparició de l'energia en forma d'ona reflectida.

Continuant amb l'anàlisi de la figura 2.4, l'aspecte que més crida l'atenció per la seva absència és que, l'índex de refracció hauria de ser menor a 0 dB a regions

espectrals amplies. La conseqüència d'aquesta característica en els metalls és que la velocitat de fase de la llum pot ser més gran que al buit. En el cas que  $\omega \rightarrow \infty$ , donada la poca mobilitat dels electrons, aquests no són capaços de complir amb les oscil·lacions que són massa ràpides. De manera que els electrons no interactuen amb el camp i per tant el camp no “nota” els electrons. És per això que les constants òptiques del sistema s'aproximen a les del buit (en lineal  $n = 1$  i  $k = 0$ ). En canvi, en el cas estàtic, només la part real de la funció dielèctrica pren un valor finit i les altres funcions esdevenen infinites. Aquest comportament té lloc com a conseqüència de què en un camp elèctric estàtic, els electrons lliures no oscil·len però s'allunyen dels nuclis, donant lloc a corrents elèctrics finits però moments dipolars infinits [13]. Cal afegir que a l'igual que amb la resta de metalls, la part imaginària de l'índex de refracció complex de l'or és molt més gran que la seva part real.

Abans de prosseguir amb l'anàlisi amb altres metalls com ara la plata, és necessari conèixer el valor de  $\epsilon_\infty$  (conseqüència de polarització residual deguda al fons d'ions positius) a considerar, en funció de les corbes resultants de només la part real de la funció dielèctrica, ja que és l'expressió a la qual li afecta aquest terme. Les següents figures mostren l'evolució de  $\epsilon'$  en funció de la longitud d'ona i energia, segons  $n$  i  $k$  de cadascun dels autors mencionats fins al moment, un cop afegit el terme  $\epsilon_\infty$  [fig. 2.5, 2.6 i 2.7].

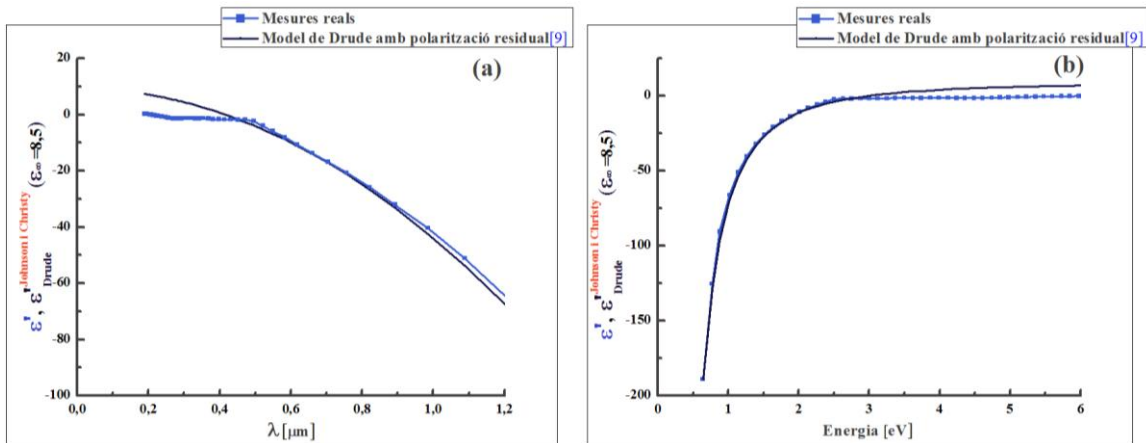


Fig. 2.5 Evolució de part real de la funció dielèctrica (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) extreta de les mesures reals i del model de Drude havent afegit el terme  $\epsilon_\infty = 8,5$  al model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets de l'article de Johnson i Christy [11]).

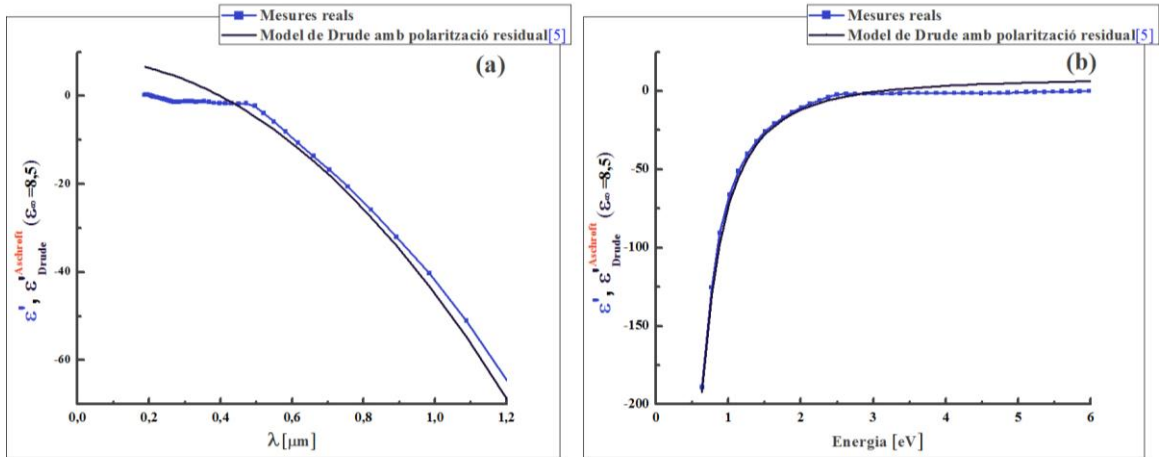


Fig. 2.6 Evolució de part real de la funció dielèctrica (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) extreta de les mesures reals i del model de Drude havent afegit el terme  $\epsilon_\infty = 8,5$  al model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets del llibre de l'Ashcroft et al. [7]).

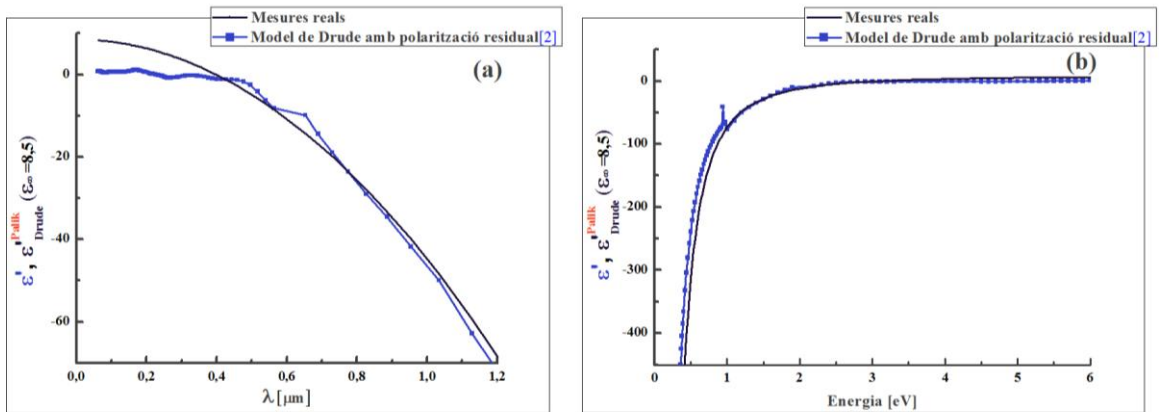


Fig. 2.7 Evolució de la part real de la funció dielèctrica (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) extreta de les mesures reals i del model de Drude havent afegit el terme  $\epsilon_\infty = 8,5$  al model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets del llibre del Palik [4]).

### 2.3.2 Estudi de la resposta òptica de la plata

En referència a la plata, el metall que s'analitzarà a continuació, va ser estudiat a l'igual que l'or per Johnson i Christy, arribant a les mateixes conclusions que amb l'or. Ja que van analitzar dos pel·lícules de 304 i 375 Å de gruix, i a l'igual que amb l'or van corroborar que  $\epsilon'$  i  $\epsilon''$  són independents del gruix de la pel·lícula i que s'obtenen valors més precisos de les constants òptiques amb pel·lícules primes. Però, a diferència del Palik, que no va trobar cap diferència significativa durant el procés respecte l'or, Johnson i Christy ja que aquests van obtenir un percentatge d'error del voltant de  $\pm 40\%$  del valor de  $n$ . A continuació es mostren les gràfiques de Johnson i Christy, Ashcroft *et al.* i Palik

de la part real i imaginària de la funció dielèctrica en funció de la longitud d'ona i l'energia [fig. 2.8, 2.9 i 2.10]. En el cas del Johnson, Christy i Palik el temps de relaxació és de  $3,1056 \times 10^{-14} s$ , en canvi als càlculs de l'Ashcroft correspon a  $4 \times 10^{-14} s$ .

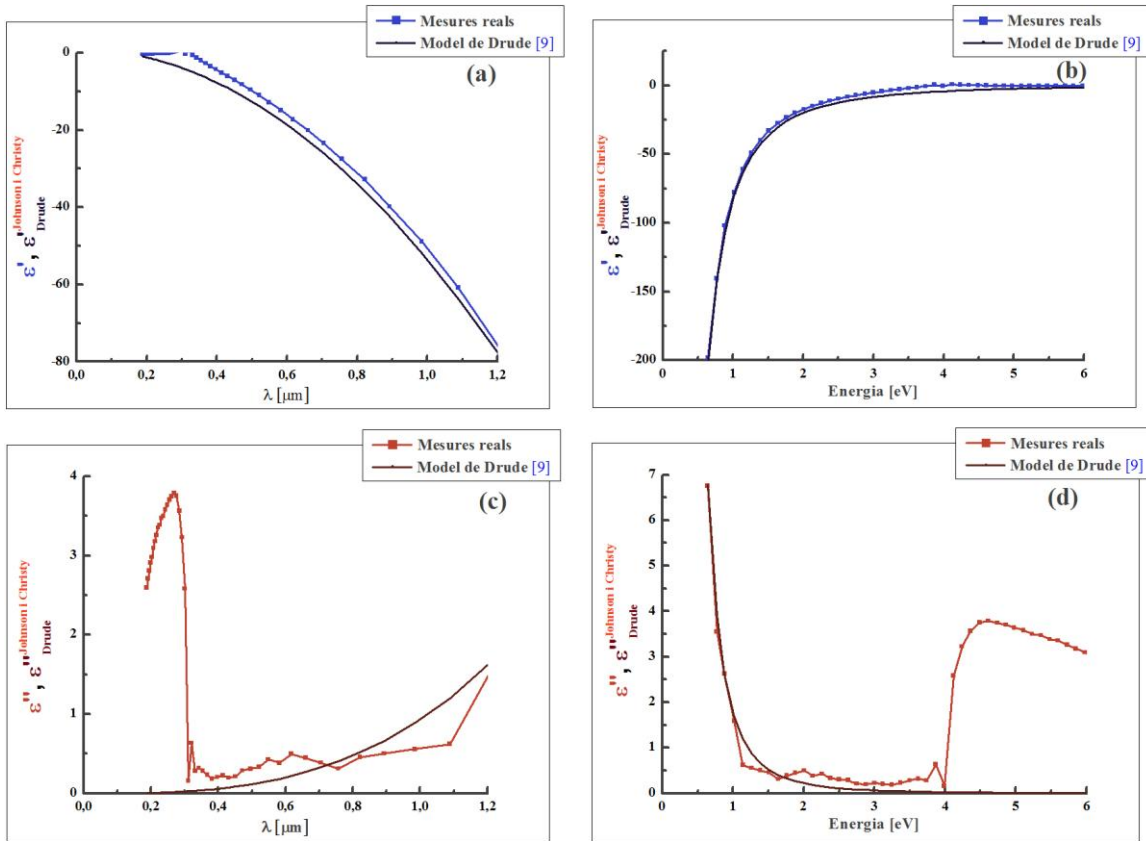


Fig. 2.8 Mostra l'evolució de la part real (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) i la part imaginària (en funció de (c) la longitud d'ona i (d) l'energia) de la funció dielèctrica extreta de les mesures reals i del model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets de l'article de Johnson i Christy [11]).

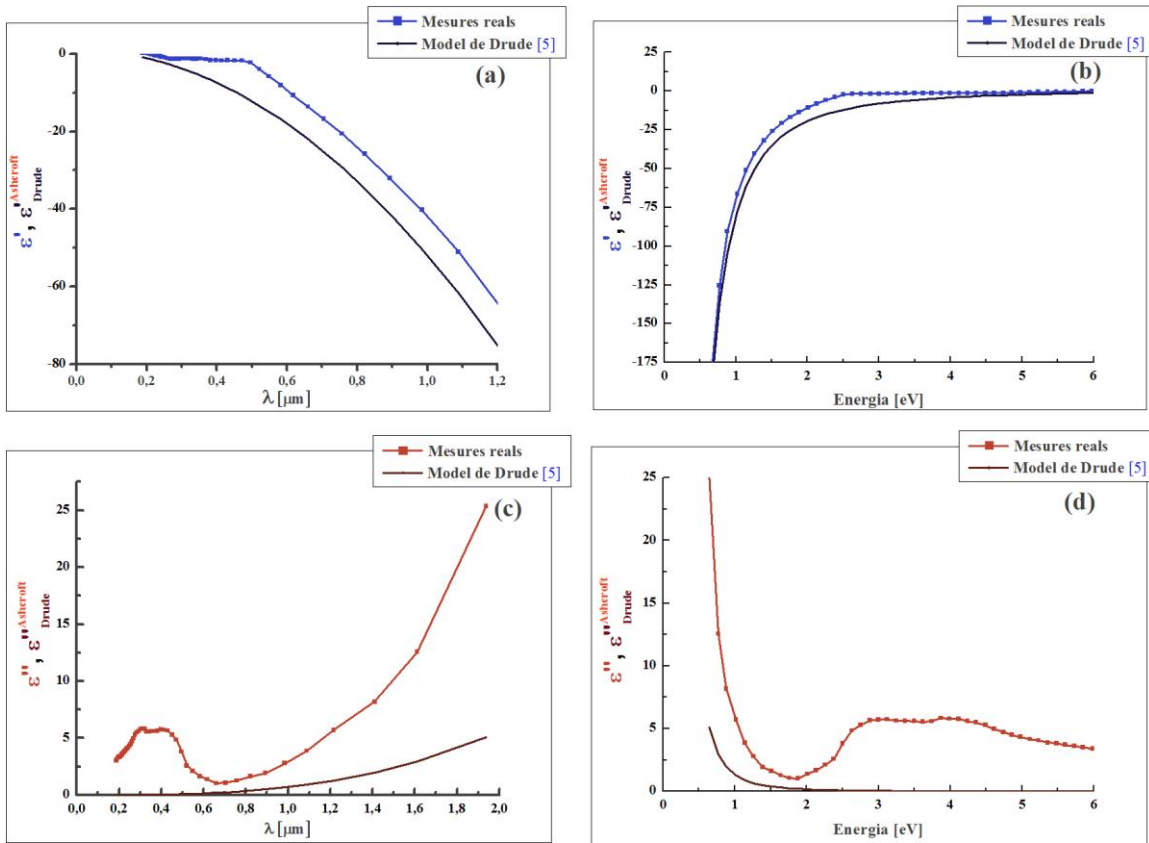


Fig. 2.9 Mostra l'evolució de la part real (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) i la part imaginària (en funció de (c) la longitud d'ona i (d) l'energia) de la funció dielèctrica extreta de les mesures reals i del model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets del llibre de l'Ashcroft et al. [7]).

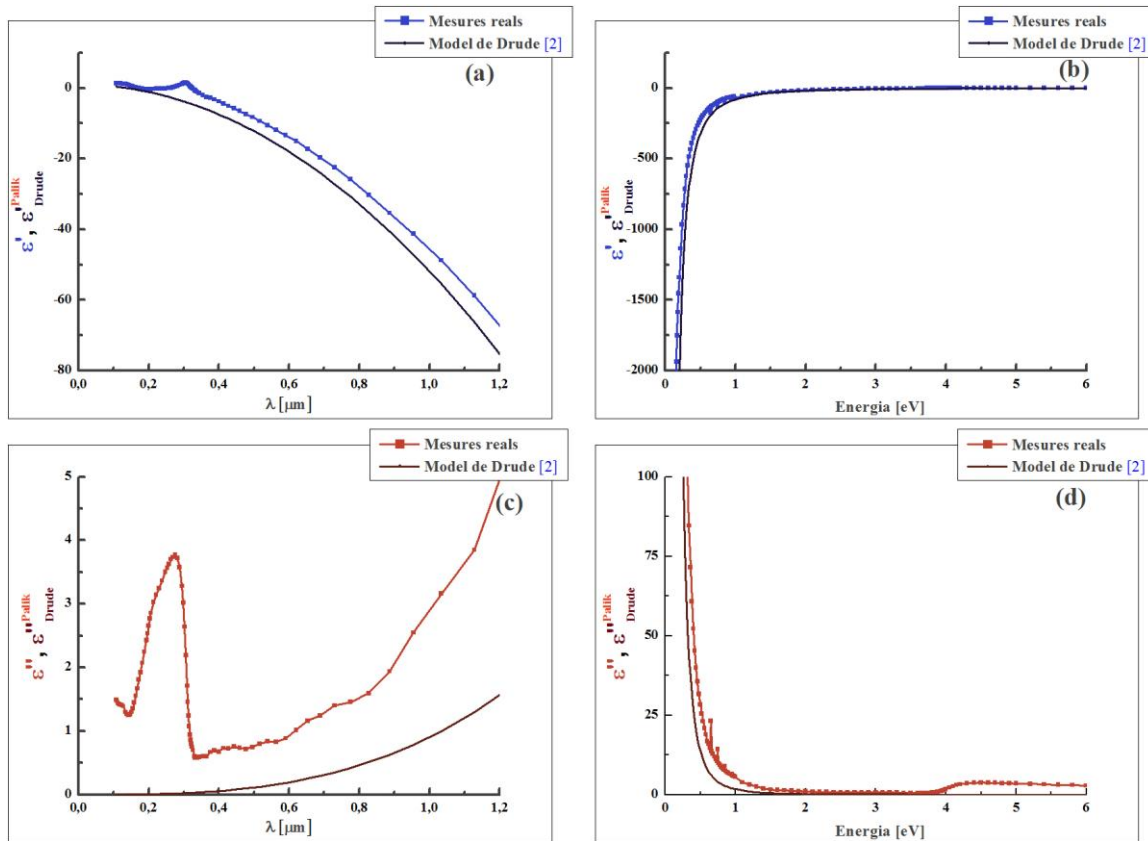


Fig. 2.10 Mostra l'evolució de la part real (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) i la part imaginària (en funció de (c) la longitud d'ona i (d) l'energia) de la funció dielèctrica extreta de les mesures reals i del model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets del llibre del Palik [4]).

En referència a  $\epsilon_\infty$  en el cas de la plata pren un valor més gran, sobretot en el cas de Johnson, Christy i Palik per defecte on existeix un error tan gran en la mesura de  $n$ , que en el cas de l'or ja que acostuma a ser de 9,56 o 10 com mostren les figures següents [fig. 2.11, 2.12 i 2.13].



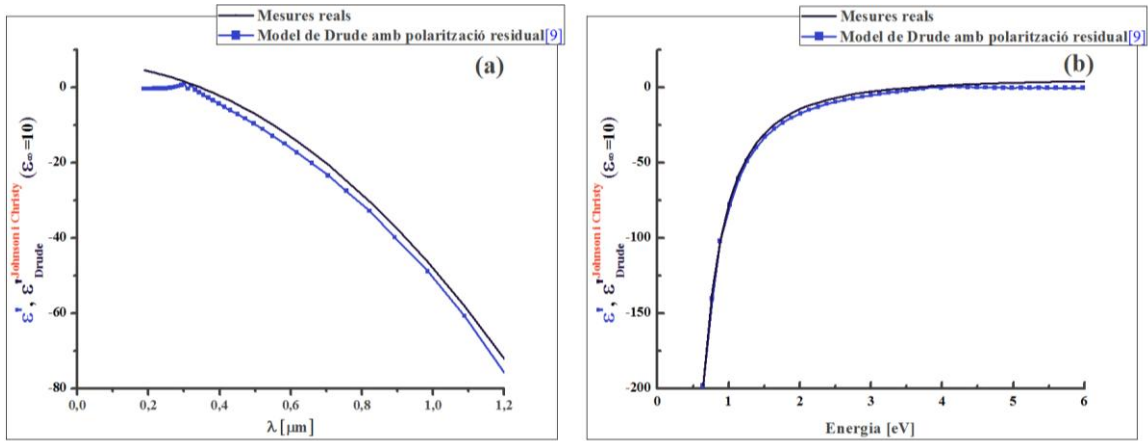


Fig. 2.11 Evolució de part real de la funció dielèctrica (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) extreta de les mesures reals i del model de Drude havent afegit el terme  $\epsilon_{\infty} = 10$  al model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets de l'article de Johnson i Christy [11]).

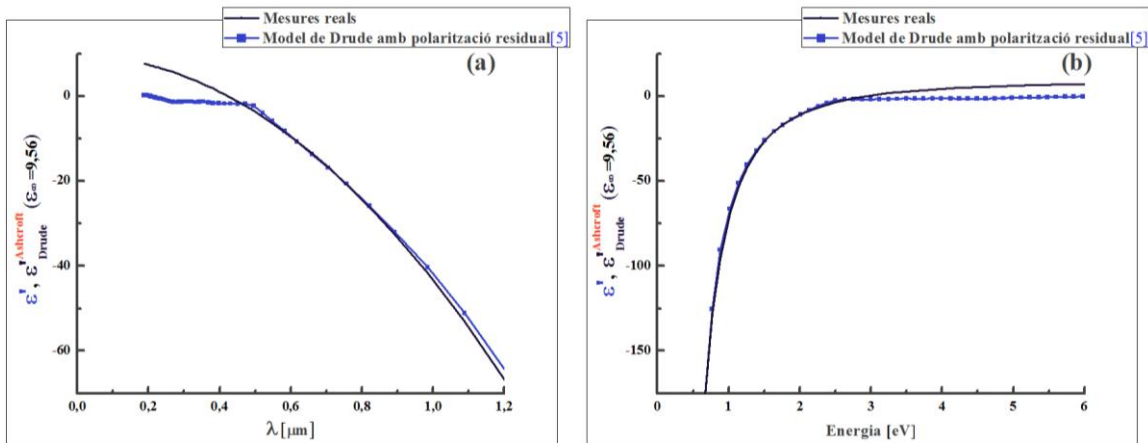


Fig. 2.12 Evolució de part real de la funció dielèctrica (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) extreta de les mesures reals i del model de Drude havent afegit el terme  $\epsilon_{\infty} = 9,56$  al model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets del llibre de l'Ashcroft et al.[7]).

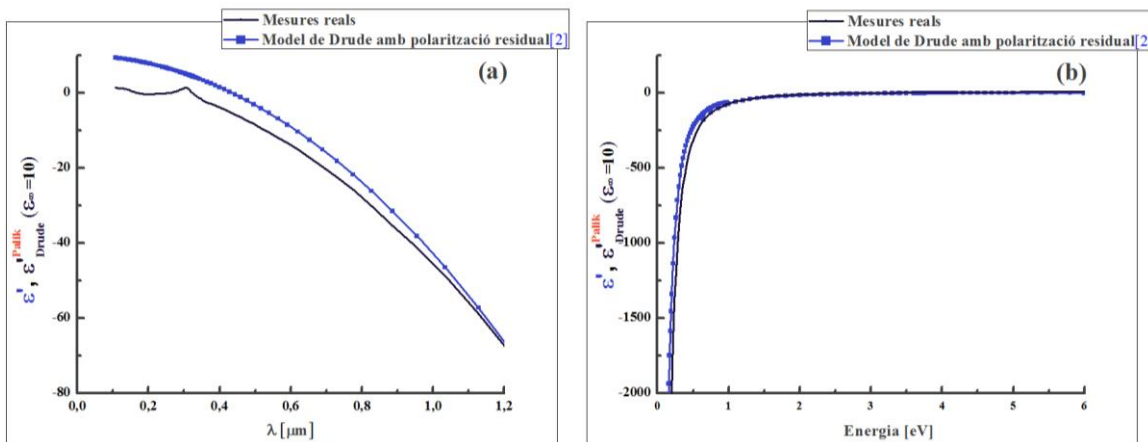


Fig. 2.13 Evolució de part real de la funció dielèctrica (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) extreta de les mesures reals i del model de Drude havent afegit el terme  $\epsilon_{\infty} = 10$  al model de Drude. (Valors de  $n$  i  $k$  extrets del llibre del Palik [4]).

## 2.4 Inclusió de les transicions interbanda al model de Drude

El coneixement complet de la funció dielèctrica del material sobre tot l'espectre òptic no és habitual, cosa que dificulta l'anàlisi quantitatiu de les propietats òptiques realitzat fins aquest punt. No obstant, la naturalesa corpuscular de la radiació electromagnètica, fotons d'energia  $h\nu$ , i el model de bandes d'energia al igual que el model de l'oscil·lador de Lorentz poden ajudar a completar l'estudi d'aquestes propietats. L'existència o no de transicions electròniques, fruit de l'absorció de fotons, serà el fet que determinarà la transmissió o reflexió de la radiació incident.

La [figura 2.14](#) mostra l'estructura de bandes d'energia d'un metall. L'alta reflexió que presenten els metalls és conseqüència de la seva banda de conducció parcialment plena que permet l'absorció i posterior reemissió de fotons en un marge ampli de freqüències, que va des dels infraroigs fins la llum visible. No obstant, la reflexió disminueix a causa de la impossibilitat d'excitar electrons per sobre de la banda de conducció, en el marge visible-ultravioleta. Aquest fet es dona quan el fotó incident presenta una energia superior a la diferència entre el nivell de fermi i el límit de la banda de conducció.

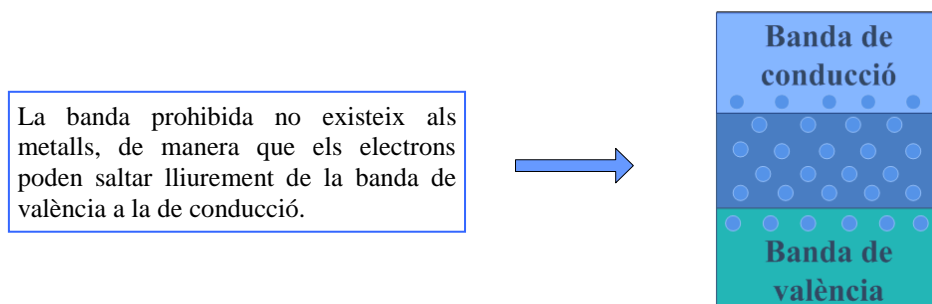


Fig. 2.14 Esquema de l'estructura de bandes d'energia d'un metall.

Utilitzant aquest model les transicions electròniques possibles poden ser classificades de la següent manera tal i com s'observa a la [figura 2.15](#).

### a) Transicions interbanda

- 1- Les transicions energètiques més altes són aquelles que es donen entre el límit inferior de la banda de valència i el límit superior de la banda de conducció.
- 2- Les transicions energètiques més baixes es donen entre el límit superior de la banda de valència i el límit inferior de la banda de conducció. El límit d'absorció té lloc quan  $h\nu = E_g$  ( $\nu$  és la freqüència de radiació), on els

coeficients d'absorció ( $\eta$ ) són alts de l'ordre de  $10^7$ - $10^8$   $m^{-1}$ .  $\eta$ , però, decreix notablement quan l'energia de radiació incident és inferior a  $E_g$ .

- 3- Generació d'excitons com a conseqüència de la combinació electró-forat.
- 4- Excitació d'electrons des de nivells permesos dins de la banda prohibida d'energia i per tant amb una energia menor que  $E_g$ . Aquests nivells permesos poden ser induïts per impureses, defectes, etc.

b) Transicions intrabanda

- 5- Als metalls, l'absorció de fotons per electrons es dona sobre un continu d'energia provocant transicions dins de la mateixa banda.

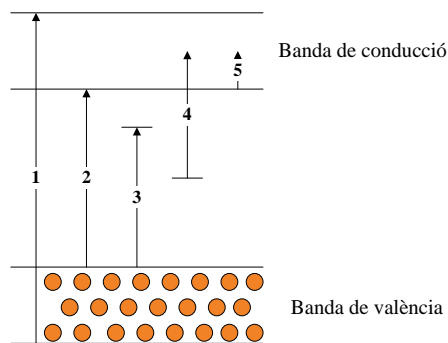


Fig. 2.15 Classificació dels principals tipus de transicions electròniques.

L'altre mètode per a completar el model de Drude és coneguda com el model de Lorentz. Com ja s'ha comentat anteriorment, el model de Drude només és vàlid per a energies inferiors a la frontera a partir de la qual es donen les transicions entre bandes electròniques. Aquesta teoria no serveix per a l'estudi de  $\epsilon'$  o  $\epsilon''$  a altes freqüències. Per tal de conèixer les propietats òptiques de l'or i la plata freqüències visibles es pot utilitzar l'equació de moviment dels electrons lligats. Cal notar però, que s'han d'emprar un gran nombre d'equacions de l'estil a la de moviment de l'electró lligat, cadascuna de les quals esdevindrà una petita contribució a la polarització total, facilitant el modelatge d' $\epsilon(\omega)$  dels metalls nobles de forma precisa. Cadascuna d'aquestes equacions deriva en un terme de l'oscil·lador de Lorentz que pren la forma  $\frac{A_i}{\omega_i^2 - \omega^2 - i\gamma_i\omega}$

i posteriorment s'afegirà al resultat obtingut dels electrons lliures.

El model de Lorentz és una teoria clàssica de les propietats òptiques en la que els electrons i ions són tractats com a simples oscil·ladors harmònics. A aquest model l'electró està unit per una força elàstica al nucli però no es tenen en compte les

vibracions dels nuclis que donen lloc a l'oscil·lació de l'electró. L'equació de moviment de l'oscil·lador és [18]:

$$m\ddot{\vec{x}} + b\dot{\vec{x}} + K\vec{x} = -e\vec{E}_{local} \quad (2.33)$$

on  $m$  és la massa de l'oscil·lador,  $k$  és la constant elàstica,  $\vec{x}$  és el desplaçament respecte l'equilibri i  $b$  és la constant d'esmoreïment.  $\vec{E}_{local}$  és el camp local vist per un únic oscil·lador i el camp macroscòpic  $\vec{E}$ , que és un promig de tota una regió plena d'oscil·ladors, en general acostumen a ser diferents, tot i que en l'estudi assumiren que són iguals per simplicitat. El camp elèctric es considera harmònic en temps i de freqüència  $\omega$ . La solució a l'equació 2.33 es compon d'una part transitòria, que depèn de les condicions inicials i es perd passat un cert temps, teòricament infinit, a conseqüència de l'esmoreïment, i una part oscil·lant de la mateixa freqüència que el camp incident, independent de les condicions inicials i que roman després de desaparèixer l'estat transitori. Només és interessant doncs la part oscil·lant, que correspon a la següent expressió:

$$\vec{x} = \frac{(e/m)\vec{E}}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.34)$$

on  $\omega_0^2 = K/m$  és la freqüència natural o pròpia de l'oscil·lador i  $\gamma = b/m$  és la constant d'esmoreïment. Si  $\gamma \neq 0$ , el factor de proporcionalitat entre  $\vec{x}$  i  $\vec{E}$  és complex, per tant els desplaçaments i el camp en general no es troben en fase. Per tal de determinar les conseqüències d'aquesta diferència de fase, es considerarà el desplaçament com  $Ae^{i\Theta}$  ( $eE/m$ ), on l'amplitud  $A$  i la fase  $\Theta$  són:

$$A = \frac{1}{\sqrt{[(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2]}} \quad \text{i} \quad \Theta = \tan^{-1} \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}. \quad (2.35)$$

Ambdós paràmetres es mostren en funció de la freqüència a la [figura 2.16](#). Cal destacar que l'amplitud és màxima a  $\omega \approx \omega_0$ . A freqüències baixes ( $\omega \ll \omega_0$ ) l'oscil·lador respon en fase amb la força incident ( $\Theta = 0^\circ$ ), mentre que a altes freqüències ( $\omega \gg \omega_0$ ) els dos termes es troben en contrafase. Aquest canvi de  $180^\circ$  a la fase es dona al voltant de la freqüència de ressonància  $\omega_0$ .

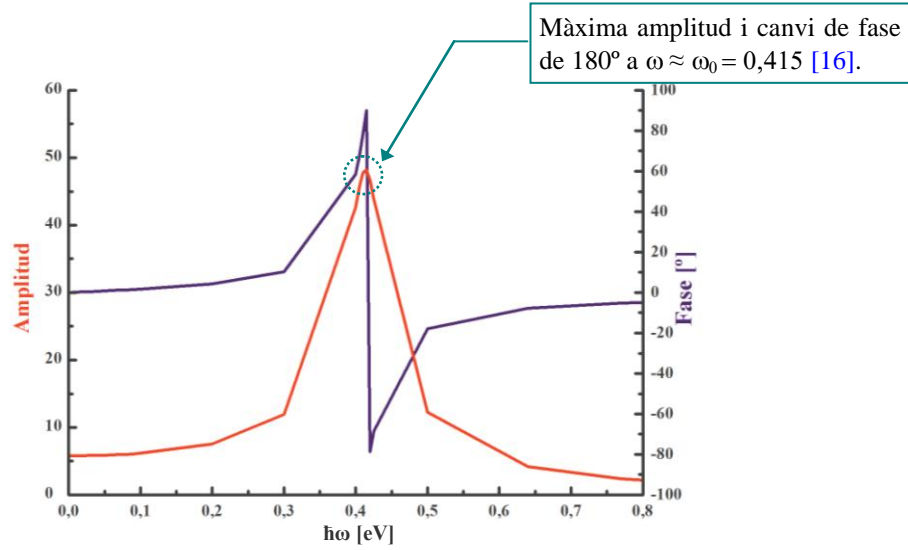


Fig. 2.16 Característiques del model de Lorentz per a un únic oscil·lador.

Un cop coneguda la resposta d'un únic oscil·lador a un camp elèctric harmònic en temps, es poden determinar les constants òptiques apropiades per a un conjunt d'aquests oscil·ladors. Com s'ha afirmat ja a l'apartat 2.3 la funció dielèctrica complexa es pot expressar de la següent manera:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega)^{\text{lliures}} + \varepsilon(\omega)^{\text{ligats}}. \quad (2.36)$$

L'expressió 2.36 separa explícitament els efectes intrabanda o efectes dels electrons lliures dels efectes interbanda o efectes dels electrons lligats. La part intrabanda de la funció dielèctrica ( $\varepsilon(\omega)^{\text{lliures}}$ ) respon al model de Drude, que formulat segons la notació utilitzada per Rakic *et al.*[19]:

$$\varepsilon(\omega)^{\text{lliures}} = 1 - \frac{\Omega_p^2}{\omega(\omega - i\Gamma_0)}. \quad (2.37)$$

L'aportació dels electrons lligats a la funció dielèctrica ( $\varepsilon(\omega)^{\text{ligats}}$ ) es descriu gràcies al model de Lorentz:

$$\varepsilon(\omega)^{\text{ligats}} = \sum_{j=1}^k \frac{f_j \omega_p^2}{(\omega_j^2 - \omega^2) + i\omega\Gamma_j}, \quad (2.38)$$

on  $\omega_p$  és la freqüència de plasma,  $k$  és el número d'oscil·ladors amb freqüència  $\omega_j$ , força  $f_j$  i temps de vida  $1/\Gamma_j$ , mentre que  $\Omega_p = \sqrt{f_0} \omega_p$  és la freqüència de plasma associada a les transicions intrabanda, a la força de l'oscil·lador  $f_0$  i a la constant d'esmoreïment  $\Gamma_0$ . A la figura 2.17 es mostren la funció dielèctrica de les mesures

reals i la funció dielèctrica que inclou els electrons lligats, és a dir, la resultant de l'aplicació del model de Lorentz. Els valors utilitzats són els disposats als articles dels investigadors Rakic [19] i Djuricic [20].

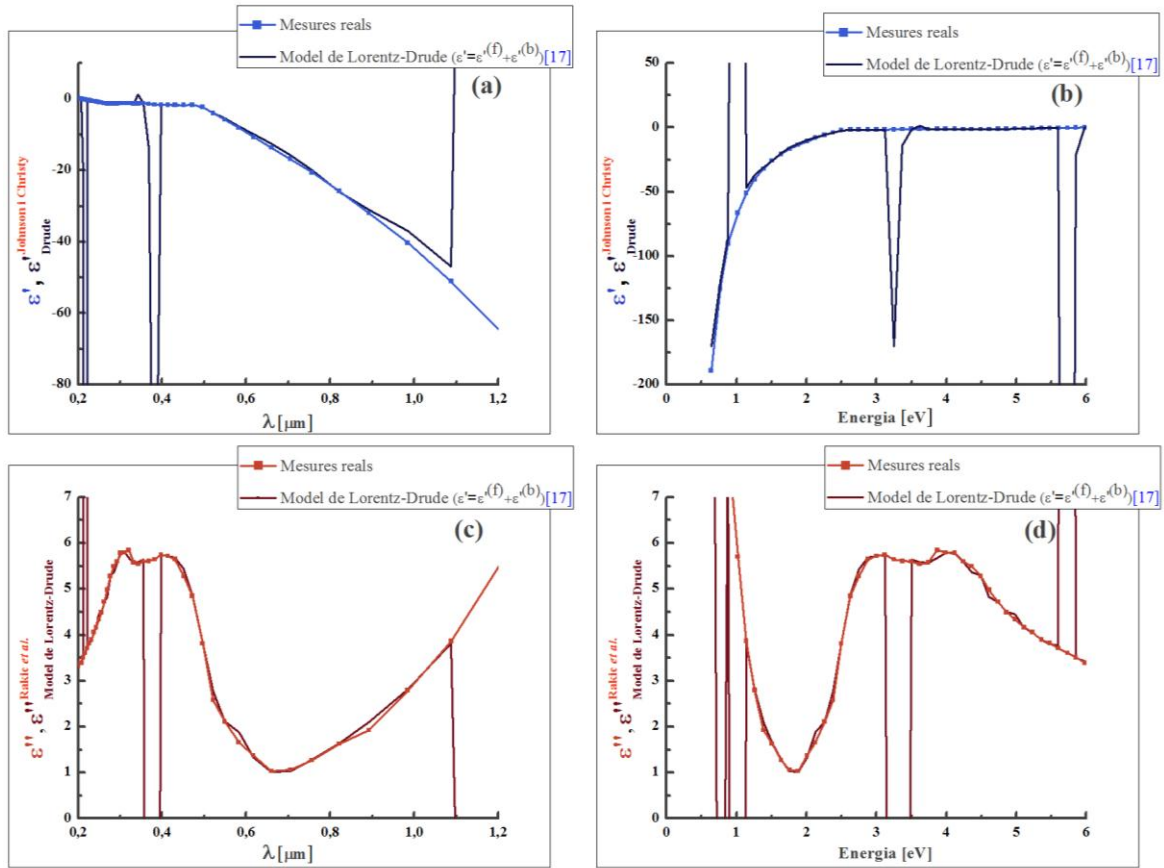


Fig. 2.17 Evolució de la part real (en funció de (a) la longitud d'ona i (b) l'energia) i la part imaginària (en funció de (c) la longitud d'ona i (d) l'energia) de la funció dielèctrica de l'or deduïda de les mesures reals i del model de Lorentz-Drude. (Valors necessaris per als càlculs extrets de les referències [19] i [20]).

És important conèixer que en el cas que no s'utilitzi un gran número de termes, el model de Lorentz-Drude no és útil en la descripció dels pics d'absorció que s'observen a alguns metalls. De fet, el model de Lorentz-Drude no pot aproximar de forma correcta l'aparició d'absorció interbanda a metalls nobles com la plata, l'or o el coure tot i que es considerin fins a cinc termes Lorentzians [21]. A la figura 2.17 es mostren tres punts conflictius, que es donen a 1,02eV (1,21 $\mu\text{m}$ ), a 3.3eV (0,36816 $\mu\text{m}$ ) i a 5.7eV (0,21653 $\mu\text{m}$ ), que no s'afiten als resultats òptims. Aquests punts són fruit de la poca precisió de les dades necessàries per a realitzar els càlculs pertinents proveïdes pels articles rellevants en aquest àmbit. Cal notar que en aquest cas inclús considerant cinc

termes Lorentzians la diferència entre ambdues corbes sovint resulta en un factor d'error de dos a certes energies [21].

## Capítol 3

# Plasmons superficials localitzats

Els plasmons superficials són deguts a l'acoblament entre les ones electromagnètiques dispersives i el moviment del plasma d'electrons del conductor que es propaguen al llarg d'una interfície metall-dielèctric [2]. En canvi, els plasmons superficials localitzats (LSP- *Localized Surface Plasmon*) són oscil·lacions de densitat de càrrega confinades en nanopartícules metàl·liques. Aquestes oscil·lacions ressonants dels electrons lliures en presència de llum, poden radiar llum (dispersió de Mie) o ser convertides en calor (absorció). Al llarg d'aquest capítol amb l'objectiu de deduir la condició de ressonància, s'estudiarà la física dels LSPs considerant la interacció de nanopartícules metàl·liques amb una ona electromagnètica. A continuació es determinarà el comportament de les ressonàncies dels plasmons a partícules de diferents geometries (nanoesferes, nanorods o nanoestructures nucli-escorça) i els efectes de les interaccions entre conjunts de partícules.

### 3.1 Introducció als plasmons superficials localitzats

Les propietats òptiques de les nanopartícules metàl·liques mostren diferències importants amb la resposta òptica de les pel·lícules metàl·liques del mateix material. Aquesta disparitat és deguda a la presència de plasmons de superfície localitzats en les nanoestructures metàl·liques. Els LSPs són excitacions que no es propaguen dels electrons de conducció de nanoestructures metàl·liques acoblats amb el camp electromagnètic [Fig. 3.1]. Com a resultat del confinament d'aquests electrons de conducció al petits volums dels que disposen les nanopartícules, aquestes presenten un comportament electromagnètic ressonant. Ja que, quan la llum incideix a la partícula metàl·lica que té un diàmetre molt menor que la longitud d'ona de la llum ( $d \ll \lambda$ ), el camp electromagnètic és bàsicament uniforme al llarg de la partícula. A mesura que aquest camp oscil·la cap a enrere i cap a davant (en la direcció de la polarització del camp elèctric), els electrons lligats feblement en el metall respondran col·lectivament. Quan la freqüència de la llum incident coincideix amb la freqüència d'oscil·lació dels electrons, la llum és absorbida, donant lloc a l'absorció dels plasmons superficials. Com menys lligats es trobin els electrons, menor serà la freqüència de ressonància o més gran



serà la longitud d'ona a la que l'absorció té lloc. Això és degut a que les partícules d'or i plata estan formades per electrons de conducció lligats feblement o lliures, aquesta oscil·lació o ressonància es dona a la regió espectral visible, típicament al voltant de 390 nm en el cas de la plata i 520 nm en el cas de l'or a les nanopartícules esfèriques [24]. A posteriors apartats però, es deduiran totes gràfiques i s'aportaran les explicacions pertinents que corroboren els conceptes d'absorció i dispersió d'aquestes nanopartícules conductores d'escala sublongitud d'ona en un camp oscil·lant electromagnètic [3].

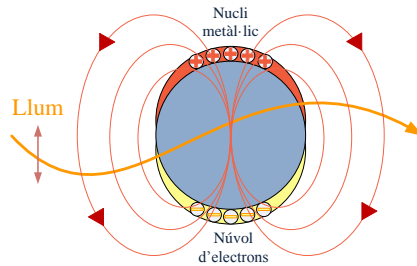


Fig. 3.1 La interacció entre un camp electromagnètic extern i una nanopartícula metàl·lica induïx oscil·lacions coherents col·lectives dels electrons lliures donant lloc a una única resposta òptica associada a ressonàncies plasmòniques superficials localitzades (LSPR).

En el cas de nanopartícules esfèriques, la superfície corba de la partícula exerceix una força restauradora en els electrons de conducció, de forma que es pot generar una ressonància que correspon al mode del plasmó de superfície localitzat. Aquestes ressonàncies permeten l'augment del camp a l'interior i prop de la superfície per la cara externa de la partícula, a més del confinament de la llum a nanoescala i el seu ús amb la finalitat d'alterar les interaccions llum-matèria. Una altra conseqüència que es desprèn de la superfície corba és que les ressonàncies plasmòniques es poden generar amb la il·luminació directa, a diferència dels plasmons superficials, on es requereix de tècniques d'ajust de fases per a aconseguir l'excitació d'aquests com es detalla a l'apartat 3.3.5 del projecte final de carrera [25].

### 3.2 Plasmons de superfície localitzats en una esfera metàl·lica

La interacció d'una partícula de radi  $a$  amb un camp electromagnètic es pot analitzar utilitzant l'aproximació quasi-estàtica sempre i quan es compleixi la condició que  $a \ll \lambda$ , és a dir, que la partícula sigui molt més petita que la longitud d'ona de la llum al medi circumdant. En tal cas, la fase del camp electromagnètic oscil·lant harmònicament és pràcticament constant a tot el volum de la partícula, de manera que

es pot calcular la distribució del camp espacial tractant-lo com un problema molt més simple, el d'una partícula en un camp electroestàtic. La dependència temporal harmònica es pot afegir a posteriori a la solució un cop conegudes les distribucions de camp.

L'estudi que es farà a continuació comença amb la geometria més adequada en un tractament analític, ja que es basa en una esfera homogènia, isotròpica de radi  $R$  ubicada a l'origen d'un camp elèctric uniforme i estàtic  $\vec{E} = E_0 \hat{z}$  [fig. 3.2]. El medi envoltant és isòtrop i no absorbent amb constant dielèctrica  $\epsilon_m$ , i les línies de camp són paral·leles a la direcció  $z$  a una distància suficient de l'esfera. La resposta dielèctrica de l'esfera és descrita per la funció dielèctrica  $\epsilon(\omega)$ .

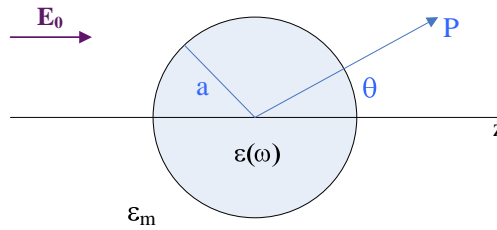


Fig. 3.2 Esfera homogènia ubicada a un camp electroestàtic.

Per a realitzar l'estudi es considera que les càrregues positives són immòbils i que les càrregues negatives es mouen sota la influència del camp extern. Des del punt de vista electroestàtic, és interessant partir de l'equació de Laplace que considera el potencial,  $\nabla^2 \Phi = 0$ , a partir de la qual es determinarà el camp elèctric  $\vec{E} = -\nabla \Phi$ . Donada la simetria azimutal o de revolució del problema, la solució general segueix la forma següent [26]:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [A_l r^l + B_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta), \quad (3.1)$$

on  $P_l(\cos \theta)$  són polinomis de Legendre d'ordre  $l$ , i  $\theta$  és l'angle entre el vector de posició  $r$  al punt  $P$  i l'eix  $z$  (veure fig. 3.2). Tenint en compte que els potencials han de a l'origen romandre finits, la solució per als potencials dintre ( $\Phi_{in}$ ) i fora de l'esfera ( $\Phi_{out}$ ) es poden escriure com

$$\Phi_{in} = \sum_{l=0}^{\infty} A_l r^l P_l(\cos \theta) \quad (3.2a)$$

$$\Phi_{out} = \sum_{l=0}^{\infty} [B_l r^l + C_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos \theta). \quad (3.2b)$$

Els coeficients  $A_l$ ,  $B_l$  i  $C_l$  es poden determinar a partir de les condicions de contorn a  $r \rightarrow \infty$  i a la superfície de la esfera  $r = a$ . El requeriment de  $\Phi_{out} \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$  a mesura que  $r \rightarrow \infty$  exigeix que  $B_l = -E_0$  i  $B_l = 0$  per  $l \neq 1$ . Els coeficients restants  $A_l$  i  $C_l$  resulten de l'aplicació de les condicions de contorn a  $r = a$ . Igualant les components tangencials del camp elèctric,

$$-\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\frac{1}{a} \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}, \quad (3.3)$$

i les components normals del desplaçament local

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=a} = -\varepsilon_0 \varepsilon_m \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=a}. \quad (3.4)$$

L'aplicació d'aquestes condicions de contorn dóna lloc a  $A_l = C_l = 0$  per  $l \neq 1$ , i mitjançant el càlcul dels coeficients restants  $A_l$  i  $C_l$  els potencials esdevenen [26]:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0 r \cos \theta \quad (3.5a)$$

$$\Phi_{out} = -\vec{E}_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0 a^3 \frac{\cos \theta}{r^2}. \quad (3.5b)$$

És interessant interpretar l'expressió 3.5b físicament:  $\Phi_{out}$  descriu la superposició del camp aplicat i el d'un dipol ubicat al centre de la partícula. Es pot reescriure per tant  $\Phi_{out}$  introduint el moment bipolar  $\vec{P}$  com:

$$\Phi_{out} = -\vec{E}_0 r \cos \theta + \frac{\vec{P} \cdot \vec{r}}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_m r^3} \quad (3.6a)$$

$$\vec{P} = 4\pi\varepsilon_0 \varepsilon_m a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0. \quad (3.6b)$$

Per consegüent els camp aplicat indueix un moment dipolar a l'interior de l'esfera de magnitud proporcional a  $|\vec{E}_0|$ . Si s'afegeix la polaritzabilitat  $\alpha$ , definida per  $\vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0$ , es dedueix la següent expressió:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (3.7)$$

En el cas dels metalls,  $\varepsilon(0) = -\infty$  i això dóna lloc a la clàssica polaritzabilitat elèctrica d'una esfera metàl·lica:

$$\alpha_{cl} = 4\pi\varepsilon_0 a^3. \quad (3.8)$$

Cal tenir en compte que aquesta solució emprant l'electroestàtica és vàlida per a esferes metàl·liques de dimensions petites, que es poden considerar sotmeses a un camp electromagnètic en el règim quasi-estàtic. Aquest règim es caracteritza per mantenir la dependència temporal, però no l'espacial del camp electromagnètic [27].

Les figures 3.3 i 3.4 mostren el valor absolut i la fase d' $\alpha$  respecte la longitud d'ona i l'energia del camp elèctric incident utilitzant com a resposta dielèctrica la de l'or i de la plata segons el model de Drude, extreta de les mesures de Johnson i Christy [11].

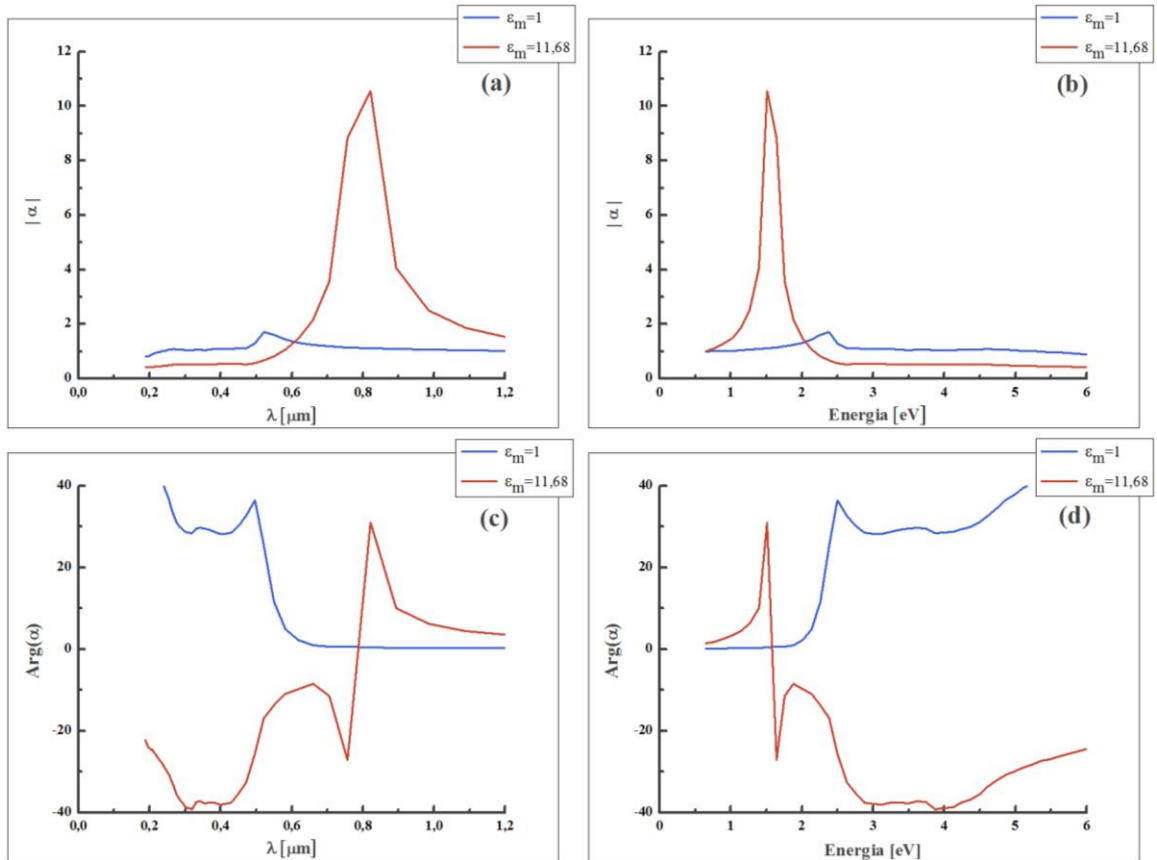


Fig. 3.3 Valor absolut i fase de la polaritzabilitat  $\alpha$  (veure expressió 3.7) d'una nanopartícula d'or de 5 nm de radi en funció de la longitud d'ona (a i c) i l'energia (b i d) del camp elèctric incident. En aquest cas,  $\varepsilon(\omega)$  ha estat extreta de la funció dielèctrica segons el model de Drude de l'article de Johnson i Christy [11].

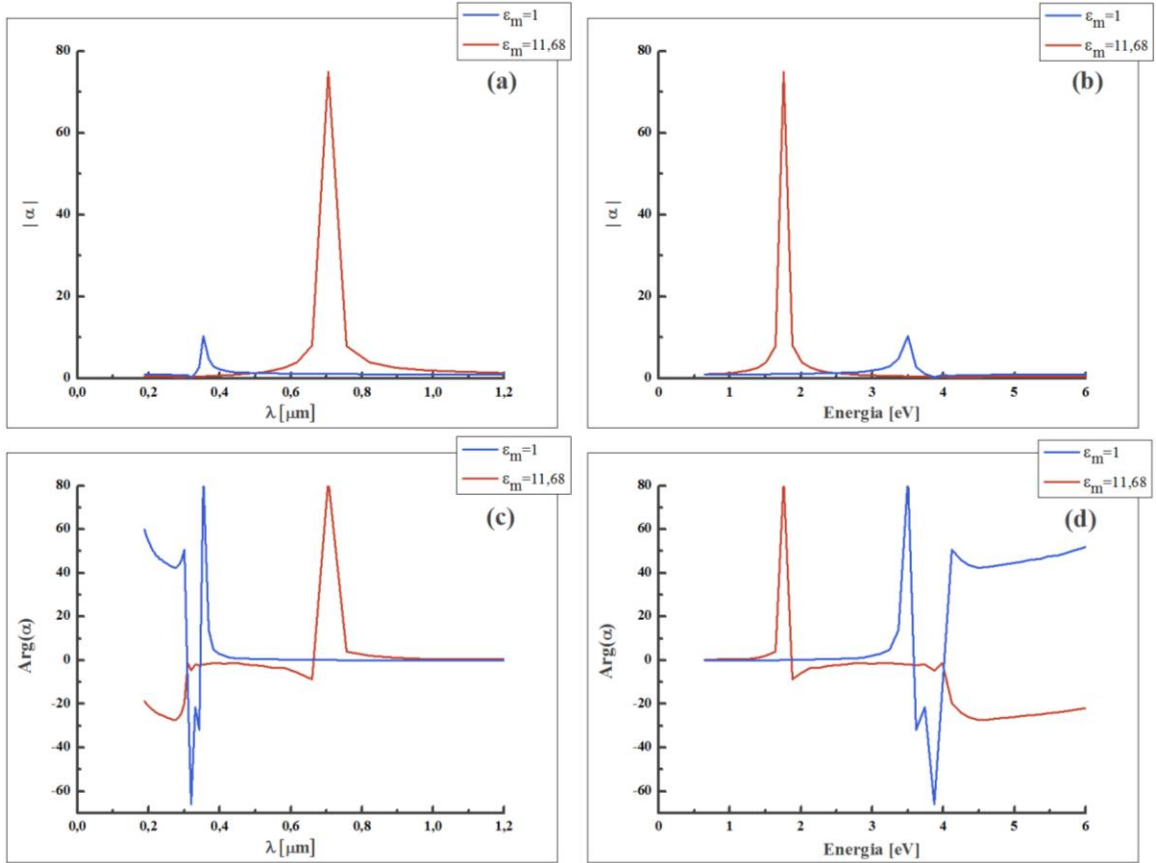


Fig. 3.4 Valor absolut i fase de la polaritzabilitat  $\alpha$  (veure expressió 3.7) d'una nanopartícula de plata de 5 nm de radi en funció de la longitud d'ona (a i c) i l'energia (b i d) del camp elèctric incident. En aquest cas,  $\varepsilon(\omega)$  ha estat extreta de la funció dielèctrica segons el model de Drude de l'article de Johnson i Christy [11].

La distribució del camp elèctric intern de l'esfera metàl·lica deduït de l'expressió 3.5a és:

$$\vec{E}_{in} = \frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \vec{E}_0, \quad (3.9)$$

mostra un comportament ressonant, com s'observa a les figures 3.3 i 3.4 quan  $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$ , és a dir,  $[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2$  és mínim. Expressió que en cas que  $\text{Im}[\varepsilon]$  sigui petita o variï lentament al voltant de la ressonància es redueix a  $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m$ . Aquesta relació correspon a l'excitació del mode de Fröhlich i no és possible a la pràctica, ja que com  $\varepsilon_m$  és real, això implica que  $\varepsilon' = -2\varepsilon_m$  i  $\varepsilon'' = 0$ . No existeix cap material a la natura que compleixi els requeriments anteriors. A la pràctica es pot excitar un mode similar al mode de Fröhlich sota les condicions:

$$\varepsilon' = -2\varepsilon_m \quad (3.10)$$

$$\varepsilon'' \ll \varepsilon' \quad (3.11)$$

Aquesta excitació correspon al mode del plasmó de superfície localitzat (LSP) en una nanoesfera metàl·lica. Per a un metall caracteritzat pel mode de Drude amb una funció dielèctrica com la de l'equació 2.21a envoltat per aire ( $\varepsilon_m = 1$ ), aquestes condicions es donen a la freqüència de ressonància  $\omega_0$ ,

$$\omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (3.12a)$$

on  $\omega_p$  és la freqüència de plasma definida al capítol 2. També es pot obtenir  $\omega_0$  afegint l'expressió 3.8 a la freqüència:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_e \alpha_{cl}}}, \quad (3.12b)$$

on  $N$  correspon al nombre total d'electrons de conducció presents a l'esfera.

De les figures 3.3 i 3.4 es dedueix que l'amplitud d' $\alpha$  a la ressonància es troba limitada per la completa desaparició del seu denominador, degut a que  $\text{Im}[\varepsilon(\omega)] \neq 0$ . La ressonància en  $\alpha$  també implica un augment ressonant dels camps intern i dipolar. Moltes aplicacions de les nanopartícules metàl·liques en dispositius òptics i sensors es basen en aquest augment de camp a la ressonància del plasmó.

Fins el moment, tot l'anàlisi s'ha realitzat en base a l'electroestàtica però d'ara endavant s'estudiaran els camps electromagnètics radiats per petites partícules excitades a la seva freqüència de ressonància plasmònica. Les esferes petites de radi  $a \ll \lambda$ , es poden representar com dipols ideals només al règim quasi-estàtic, és a dir, permeten camps variants en el temps però obvien els efectes de retards espacials sobre el volum de la partícula. Sota una ona plana il·luminant amb  $\vec{E}(r, t) = \vec{E}_0 e^{-i\alpha t}$ , els camps indueixen un moment dipolar oscil·lant  $\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_m \alpha \vec{E}_0 e^{-i\alpha t}$ , on  $\alpha$  prové del resultat electroestàtic de l'equació 3.7. La radiació d'aquest dipol dóna lloc a la dispersió de l'ona plana per part de l'esfera [5].

Des del punt de vista de l'òptica, altra conseqüència que s'esdevé de l'augment de la polaritzabilitat al punt ressonant és un increment associat a l'eficiència amb la que una nanopartícula metàl·lica dispersa i absorbeix llum. De fet una de les raons per les quals els nanomaterials metàl·lics estan adquirint tanta importància és per la forta absorció

que presenten a la regió visible de l'espectre electromagnètic. Fins a tal punt, que absorbeixen més llum de la indicada per la seva secció eficaç. Per exemple, les partícules de plata són capaces d'interactuar amb deu vegades més llum de la que es podria esperar com a resultat de la gran capacitat d'absorció que presenten. Aquestes partícules actuen com receptors de fotons, concentrant una quantitat important d'energia electromagnètica en un volum molt petit. És per això que poden beneficiar a qualsevol aplicació amb aquest aprofitament de llum o l'augment de camp [24]. Aquest concepte s'explicarà amb més detall amb el suport d'expressions matemàtiques i gràfiques que corroboren la teoria al següent apartat, el 3.3.

### 3.3 Càlcul electrodinàmic exacte de clústers esfèrics metàl·lics (Teoria de Mie)

La descripció al règim quasi-estàtic realitzada a l'apartat anterior serveix com a primera aproximació ja que només es pot aplicar a partícules molt petites i requereix estendre's considerablement per tal de poder respondre també a partícules de majors dimensions i a distribucions de partícules.

Al 1908 Mie va ser el primer en proposar una solució general al problema de difracció d'una única esfera d'un material arbitrari dintre del marc de l'electrodinàmica. Aquesta teoria es va desenvolupar amb l'objectiu proporciona una descripció quantitativa de l'espectre d'absorció i dispersió de nanopartícules metàl·liques en una matriu dielèctrica [28]. La teoria es basa en tres hipòtesis:

1. L'energia de la llum incident és la mateixa que la de la dispersada.
2. Principi de linealitat: es suposa que la llum absorbida per  $N$  partícules, és  $N$  vegades la dispersada per una d'elles.
3. Les nanopartícules són esfèriques i homogènies.

Sota aquestes hipòtesis es poden resoldre les equacions de Maxwell i permet expressar la funció dielèctrica com  $\varepsilon(\omega, a)$ . Sense aquesta suposició les equacions proposades per Mie no poden ser resoltes analíticament. Tot i que cal notar que la major desviació respecte aquesta teoria, ocorre quan es formen aglomerats de partícules o la forma d'aquestes no és esfèrica.

La teoria, per tant, troba la solució de les equacions de Maxwell (equacions 2.1) per a una ona plana que interacciona amb una esfera de radi  $a$ . L'objectiu de la teoria de Mie és descriure l'absorció òptica i la dispersió de la llum per un clúster.

La solució de Mie divideix el problema en dos parts, la part electromagnètica que és tractada des dels primers principis i el problema del material que es sorteja mitjançant la introducció de funcions dielèctriques fenomenològiques  $\varepsilon(\omega, a)$  que es poden extreure tant dels experiments com dels càlculs.

És important destacar que la gran aplicació que abasta la teoria de Mie i la seva reputació en clústers metàl·lics són degudes a aquestes funcions òptiques del material introduïdes fenomenològicament ja que poden incorporar tots els efectes dels clústers importants. La funció dielèctrica  $\varepsilon(\omega, a)$  del material de la partícula implica un promig extret de les contribucions de tots els elements electrònics i atòmics del clúster. En aquest sentit les funcions dielèctriques associades a alguns clústers són aquelles que, al aplicar la teoria de Mie, donen lloc a una gran resposta espectral que es pot observar experimentalment [27].

No obstant, la teoria de Mie es troba limitada per aquest caràcter fenomenològic a l'hora de proporcionar un enteniment de les propietats del material, com per exemple informació sobre el moviment dels electrons dintre de les partícules metàl·liques. No va ser fins 60 anys després, quan l'absorció de Mie es va interpretar seguint el concepte modern de oscil·lacions col·lectives de plasmons d'ordres de multipols diferents [29]. Aquestes excitacions col·lectives són polaritons plasmònics excitats per medis òptics a diferència dels plasmons lliures que són excitats per exemple per electrons ràpids.

Cal notar que, Mie va assumir que la funció dielèctrica era independent de les dimensions de la partícula i no va considerar el moviment d'electrons de la mateixa, és a dir, una dependència del tipus  $\varepsilon(\omega)$ . Aquesta suposició pot ser viable per partícules de radis superiors als 100 nm, en els que la constant dielèctrica és la mateixa que la del material massiu. No obstant per nanopartícules petites, amb un diàmetre inferior als 100 nm, la dependència de la funció dielèctrica amb el radi és bastant pronunciada, aquesta és una funció del tipus  $\varepsilon(\omega, a)$ . És a dir, Mie només va tenir en compte el problema de la interacció ona-matèria, sense considerar el moviment dels electrons dins de la partícula. Per tenir en compte, el moviment d'aquests electrons a l'interior de la partícula és necessari considerar el model de Drude explicat prèviament al capítol 2.

### **3.3.1 Resposta de les nanoesferes metàl·liques**

La resposta de les nanoesferes metàl·liques es realitza resolent les equacions de Maxwell (equacions 2.1) en coordenades polars esfèriques i utilitzant les condicions de



contorn pels camps a la superfície de la partícula. El contorn es determina gràcies a la densitat d'electrons, que en el següent estudi s'assumeix que presenta una discontinuïtat aguda a la superfície del clúster de radi  $a$ .

És habitual expressar les propietats òptiques en termes de seccions eficaces de la dispersió ( $C_{sca}$ ) i de l'absorció ( $C_{abs}$ ). Aquests dos paràmetres es relacionen amb la pèrdua d'intensitat d'un feix de llum provocada per l'absorció, amb la consegüent generació de calor, o la dispersió, amb els consegüents canvis en la direcció de propagació del feix.

La secció eficaç de la dispersió i de l'absorció contribueixen a la secció eficaç de l'extinció a través de:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca}. \quad (3.15)$$

Les seccions eficaces de l'absorció, la dispersió i l'extinció es calculen mitjançant la teoria de Mie amb l'expansió en sèries dels camps en ones parcials amb diferents simetries [27]:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \text{Re}[a_L + b_L] \quad (3.16)$$

$$C_{sca} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (3.17)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}, \quad (3.18)$$

on els coeficients  $a_L$  i  $b_L$  corresponen a (suposant que les permeabilitats magnètiques de l'esfera i del medi envoltant són iguals) [28]:

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi_L'(x) - \psi_L'(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta_L'(x) - \psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (3.19)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi_L'(x) - m\psi_L'(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta_L'(x) - m\psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (3.20)$$

on  $m^2 = \varepsilon/\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon$  i  $\varepsilon_0$  són les funcions dielèctriques de les nanopartícules i del medi envoltant, respectivament.  $k$  és el vector d'ona i  $x = |k|a$ .  $\psi_L$  i  $\eta_L$  són les funcions cilíndriques de Ricati-Bessel. L'índex  $L$  del sumatori correspon a l'ordre de l'ona parcial. Per a  $L=1$  s'obté el camp del mode dipolar de la partícula. Però, cal notar que aquest càlcul recurrent no és necessari en aquest estudi donat que s'analitzen modes dipolars i no quadrupolars o octupolars per exemple. A més al tractar-se d'una esfera de diàmetre 10 nm es pot utilitzar per a representar les seccions eficaces de forma precisa,

l'aproximació quasi-estàtica, en la qual només s'utilitza el terme  $a_1$  de les expressions 3.16 i 3.17 i s'avaluen en el límit de  $k \rightarrow 0$ . Aquests aspectes permeten reduir les seccions eficaces corresponents a la dispersió ( $C_{sca}$ ) i l'absorció ( $C_{abs}$ ) a les expressions[30]:

$$C_{sca} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2 = \frac{8\pi}{3} k^4 a^6 \left| \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right|^2 \quad \text{i} \quad (3.21)$$

$$C_{abs} = k \text{Im}[\alpha] = 4\pi k a^3 \text{Im} \left[ \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right], \quad (3.22)$$

on  $k = 2\pi/\lambda$ . En el cas de partícules petites amb  $a \ll \lambda$ , l'eficiència de l'absorció, amb factor  $a^3$ , domina respecte l'eficiència de dispersió, que escala amb  $a^6$ . Les expressions 3.21 i 3.22 són vàlides tant per dispersors dielèctrics com metàl·lics. Aquestes denoten que per nanopartícules metàl·liques tant l'absorció com la dispersió i per consegüent l'extinció augmenten a la ressonància de la partícula plasmònica dipolar, és a dir, quan es dona la condició de Fröhlich (veure expressió 3.9) [27].

Les figures 3.5 i 3.6 mostren els espectres de la secció eficaç de la dispersió i de l'absorció per nanoesferes de 5 nm de radi envoltades per aire i silici.

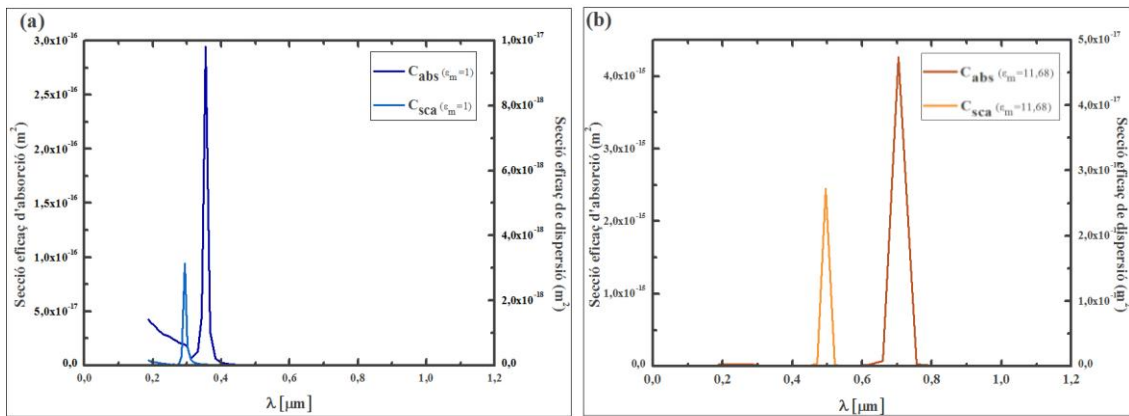


Fig. 3.5 Espectres de la secció eficaç de la dispersió i l'absorció d'una nanoesfera de diàmetre de 10 nm envoltada per (a) aire o (b) silici, prenent les mesures realitzades per Johnson i Christy per a la funció dielèctrica de la plata [11].

Les ressonàncies de Mie a la plata no es poden considerar com a ressonàncies d'electrons lliures, sinó com a ressonàncies híbrides resultants d'un comportament

cooperatiu dels electrons de la banda  $d$  i dels electrons de conducció. Aquest efecte, és encara més gran en la resta de metalls nobles. L'estructura espectral d'una ressonància d'un plasma superficial en un metall noble com la plata o el coure pot ser d'alguna manera una conseqüència accidental de la posició energètica particular de la banda  $d$  respecte la superfície de Fermi i la força de la transició interbanda resultant.

És important remarcar que només alguns metalls com els alcalins, plata, alumini, mercuri o magnesi, mostren ressonàncies de plasmons superficials pronunciades en cas que  $\varepsilon_m = 1$ , degut a lo petita que és  $\varepsilon''(\omega)$  en la regió espectral respectiva. De fet inclús alguns d'aquests alcalins com la plata presenten ressonàncies en la regió espectral visible.

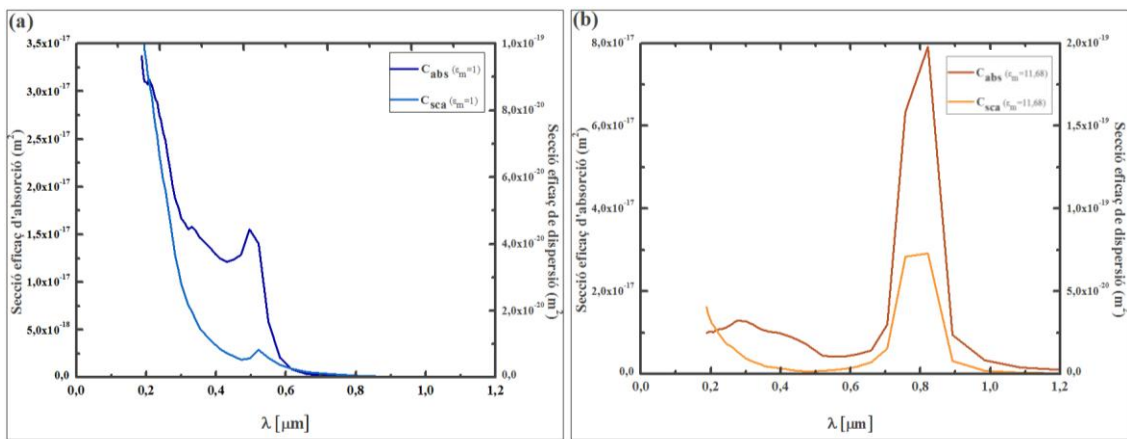


Fig. 3.6 Espectres de la secció eficaç de la dispersió i l'absorció d'una nanoesfera de diàmetre de 10 nm envoltada per (a) aire o (b) silici, prenent les mesures realitzades per Johnson i Christy per a la funció dielèctrica de l'or [11].

De les figures 3.5 i 3.6 es pot deduir que la secció eficaç de l'absorció és més gran que la de dispersió, per tant, en comparació, la generació de calor fruit de l'absorció, és més gran que no pas les desviacions en la direcció de propagació del feix que puguin tenir lloc com a conseqüència de la dispersió [31]. Les nanopartícules tant de plata com d'or mostren ressonàncies LSP en el marge visible (400-700 nm), com a conseqüència que en presència de llum, els electrons lliures de les nanopartícules metàl·liques experimenten una oscil·lació col·lectiva, coneguda com oscil·lació de la ressonància del plasmó superficial localitzat. Aquesta oscil·lació és la que es mostra a les figures 3.5 i 3.6 i es pot considerar com simplement un fotó confinat en una nanoestructura, fet que dona pas a la presència d'un camp elèctric intens al voltant de la partícula. La oscil·lació plasmònica superficial decau al radiar la seva energia, fet que es tradueix en la dispersió

de la llum o pel contrari decau de forma no radiativa. Com a resultat de la conversió de la llum absorbida a calor fruit de les col·lisions entre electrons, entre electrons i fonons del reticle o bé entre electrons i tipus de superfícies [32]. La intensitat de camp elèctric i les seccions eficaces de dispersió i absorció augmenten dràsticament a la freqüència de ressonància del LSP, que com just s'ha mencionat, es troben compreses en la regió visible [33].

Tot i que la contribució de la dispersió a nanoesferes de 10 nm de diàmetre no és determinant, aquesta augmenta ràpidament conforme el volum de la nanoestructura també augmenta (veure figura 3.7). El fet que la secció eficaç experimenti aquest canvi tan brusc dota de més sensibilitat i contrast a la detecció de nanopartícules mitjançant un microscopi òptic com ara el de camp fosc, on la partícula il·luminada dispersa la llum i es fa així visible contra el fons fosc que té al darrera. De manera que mentre que la majoria de tècniques de visualització requereixen de làsers, components òptics i detectors sofisticats i cars, la visualització d'imatges de camp fosc fent ús de nanopartícules d'or o plata només necessita un microscopi òptic equipat amb un condensador de camp fosc. Aquest condensador assegura que la llum d'excitació és incident a angles tals que només la llum dispersada per la mostra sigui captada per l'objectiu del microscopi. Les nanopartícules tant d'or com de plata s'exciten gràcies a una font de llum blanca, però únicament les freqüències corresponents a les ressonàncies dels LSPs són les que es dispersen. Les nanopartícules es veuen com punts brillants del color corresponent a la freqüència de la ressonància sobre un fons fosc. De fet, a conseqüència de l'elevada secció eficaç de dispersió, també es poden visualitzar nanopartícules individualment. La rellevància de tots aquests conceptes s'explicarà amb més detall a l'apartat d'aplicacions 3.6, on es veu l'ampli ventall de possibilitats al que donen pas aquestes característiques.

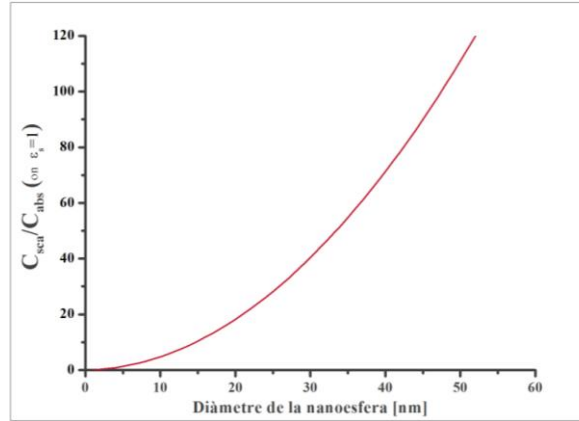


Fig. 3.7 Augment de la secció eficaç de dispersió respecte la d'absorció conforme el volum d'una nanoesfera de plata envoltada per aire augmenta.

Per tal de determinar la longitud d'ona de ressonància de la partícula es considera el règim quasi-estàtic. En aquest cas ( $a \ll \lambda$ ) no es té en compte ni el retard de fase ni les solucions d'ordre superior, i per consegüent la fórmula de Mie es simplifica considerablement. Aplicant aquesta consideració a l'expressió 3.16 o simplement sumant les equacions 3.21 i 3.22 s'obté:

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \epsilon_m^{3/2} V_0 \frac{\epsilon''(\omega)}{[\epsilon'(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon''(\omega)^2} \quad (3.23)$$

on  $V_0 = \frac{4\pi}{3} R^3$  és el volum de la partícula,  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$  és la seva funció dielèctrica complexa i  $\epsilon_m$  és la constant dielèctrica del medi envoltant.

La secció eficaç de l'extinció de l'expressió 3.23 presenta una ressonància quan el denominador  $[\epsilon'(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon''(\omega)^2$  prengui el seu valor mínim (veure fig. 3.8). D'igual manera que en el cas de l'electroestàtica aquesta condició es simplifica a  $\epsilon'(\omega) = -2\epsilon_s$  i, a més,  $\epsilon''(\omega)$  pren un valor petit enfront  $\epsilon'(\omega)$  o no varia molt al voltant de la ressonància. Per tant es donen les circumstàncies idònies al igual que en l'anterior apartat per a l'excitació del mode del plasmó superficial localitzat.

La figura 3.8 mostra l'espectre de la secció eficaç d'extinció de nanoesferes de plata i or de 5nm de radi immerses en dos medis diferents, en l'aproximació quasi-estàtica calculada fent ús de l'expressió 3.14. Els valors de la funció dielèctrica  $\epsilon(\omega)$  de la plata i l'or s'han extret de les mesures realitzades per Johnson i Christy [11]. Les diferents

corbes mostren la dependència de la magnitud i la posició de la ressonància amb la constant dielèctrica del medi que envolta la nanoesfera.

Tal i com es pot comprovar a l'equació 3.23 la posició i la forma de la ressonància no depèn directament del radi de la nanoesfera, però sí que hi ha una dependència en les partícules allargades (no esfèriques).

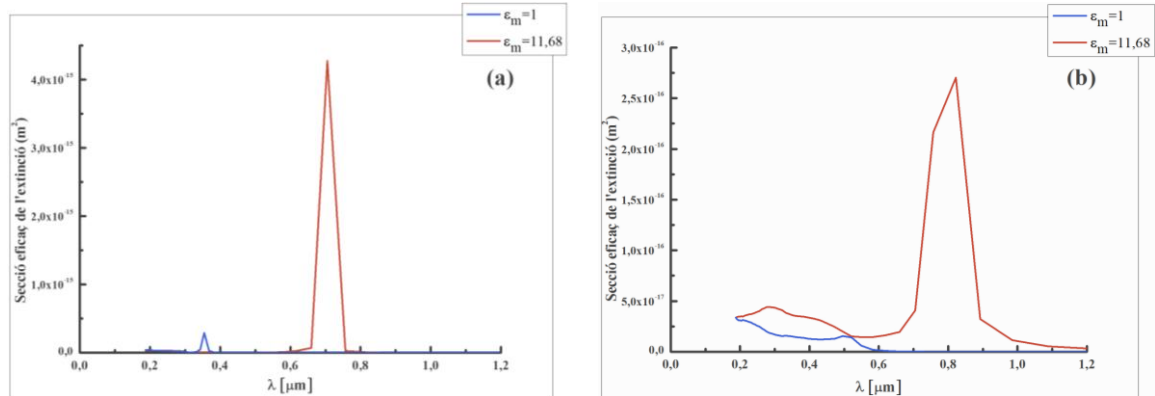


Fig. 3.8 Espectre de la secció eficaç de l'extinció d'una nanoesfera amb un radi de 5 nm, prenent les mesures realitzades per Johnson i Christy [9] per a la funció dielèctrica (a) de la plata i (b) de l'or.

Totes les figures anteriors permeten identificar una de les principals virtuts dels plasmons superficials localitzats i és que es poden ajustar les seves ressonàncies variant les dimensions, la forma, la composició o bé l'entorn de les nanoestructures [33].

Cal notar que les nanopartícules esfèriques són en principi completament simètriques i és per això que només presenten una ressonància plasmònica [fig. 3.9(a)], si aquesta nanoestructura s'estén només en una dimensió, mentre que la component transversal roman igual, la component longitudinal és de menor energia [fig. 3.9(b)]. Com les partícules esdevenen més complexes, es donen molts més modes no degenerats i la seva absorció òptica es torna molt més complicada amb moltes bandes ubicades a una regió espectral bastant ampla. Alguns casos que es troben inclosos dins d'aquest grup de nanopartícules són els nanorods, els nanoprismes, els agregats, les nanogàbies, i nanoestructures nucli/escorça. La ressonància plasmònica del nanorod longitudinal presenta molta més sensibilitat que no pas la ressonància de la nanoesfera, ja que augmenta pràcticament de forma quadràtica respecte la relació d'aspecte, és a dir, la curvatura de la superfície [34]. Les nanocapes metàl·liques o estructures nucli/escorça també augmenten la sensibilitat. Al disminuir el gruix de l'escorça respecte el del nucli, es produeix un augment exponencial en la sensibilitat del plasmó. En escorces més

primes, l'acoblament plasmònic és més fort i la sensibilitat de la junció o el sistema híbrid és més elevat. Un altre exemple interessant de nanopartícules és el de les nanoesferes d'or buides en el seu interior (HGNs - *Hollow Gold Nanospheres*), que presenten una única i estreta ressonància com a conseqüència de tenir una estructura de capa o escorça molt uniforme [fig. 3.9(c)]. Per a determinar l'origen de tal efecte, cal admetre que la interpretació de què la ressonància dels plasmons és deguda al constant moviment dels electrons d'un costat a altre de la partícula no és del tot correcta. La ressonància és el resultat del moviment col·lectiu dels electrons on cap electró es mou notablement del seu origen. La variació de les dimensions i la forma altera l'energia d'aquest mode col·lectiu, però no necessàriament la longitud del camí sota el qual un electró donat ha de propagar-se. Mentre que un nanorod d'or presenta ressonàncies al llarg dels dos eixos diferents, una esfera buida no pateix una degeneració tal i per tant presenta un comportament similar a les nanoesferes.

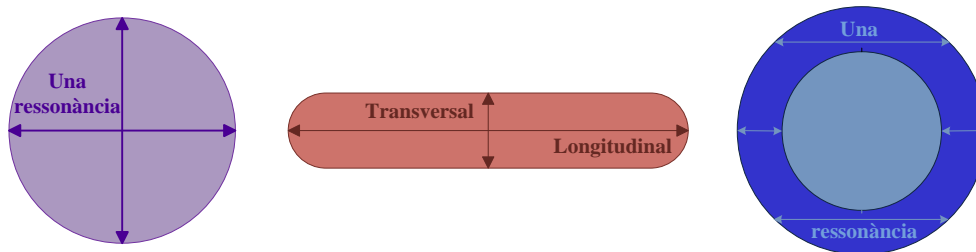


Fig. 3.9 Il·lustració esquemàtica de la ressonància plasmònica en un metall sòlid, com per exemple una nanopartícula d'or (a), un nanorod d'or (b) o una HGN d'or (c).

A continuació s'explica detalladament la resposta dels diferents tipus de nanopartícules de més rellevància en l'actualitat. Ja que és important conèixer que al variar la forma de la nanopartícula, es modifica la ressonància del plasmó i per consegüent la sensibilitat plasmònica.

### 3.3.2 Resposta de nanopartícules allargades

Per a determinar la resposta òptica de les pel·lícules metàl·liques allargades com ara els esferoides o els el·lipsoïdes es pot emprar l'aproximació quasi-estàtica. Els esferoides són el·lipsoïdes de revolució, per tant, dos dels seus tres semieixos són iguals. La forma de les partícules està definida per les dimensions  $a_1$ ,  $a_2$  i  $a_3$ , definides sobre cada eix. Aquestes dimensions ens determinen els factors geomètrics  $L_i$  (on  $i = a_1, a_2, a_3$ ), on  $\sum L_i = 1$ . Així doncs, una esfera està definida per  $L_{a_1} = L_{a_2} = L_{a_3} = 1/3$ , un esferoide

per  $L_{a_1} \neq L_{a_2} = L_{a_3}$  i un el·lipsoide per  $L_{a_1} \neq L_{a_2} \neq L_{a_3}$  [Fig. 3.10]. Els factors geomètrics determinen la polaritzabilitat elèctrica en els tres eixos.



Fig. 3.10 Dibuix d'un el·lipsoide, el qual consta de tres semieixos diferents ( $a_1$ ,  $a_2$  i  $a_3$ ).

Per als el·lipsoïdes la polaritzabilitat  $\alpha_i$  per un camp en la direcció paral·lela a l'eix principal  $i$ , correspon a [27]:

$$\alpha_i(\omega) = \varepsilon_0 \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + [\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m]L_i} V_0 \quad (3.24)$$

on  $V_0 = \frac{4\pi}{3} a_1 \cdot a_2 \cdot a_3$  és el volum de la partícula,  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega)$  és la funció dielèctrica complexa de la partícula i  $\varepsilon_m$  és la constant dielèctrica del medi que l'envolta.

A l'igual que s'havia vist en el cas de les partícules esfèriques a l'equació 3.7, els zeros en el denominador de l'equació 3.24 determinen les ressonàncies òptiques. D'aquesta expressió es dedueixen fins a tres ressonàncies en cas d'el·lipsoïdes arbitraris, la magnitud de les quals depèn de la direcció de polarització de la llum respecte l'eix principal (veure figura 3.11).

Per a partícules amb forma d'el·lipsoide orientades de forma arbitrària cap a qualsevol direcció, la polaritzabilitat correspon a [27]:

$$\alpha = \varepsilon_0 \left( \frac{1}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\xi[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m] + 3\varepsilon_m} + \frac{2}{3} \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{3\xi'[\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m] + 3\varepsilon_m} \right) V_0 \quad (3.25)$$

on  $\xi$  es relaciona amb l'excentricitat  $e$  d'un esferoïde ( $a_1 > a_2 = a_3$ ) a través de:

$$\xi = \frac{1-e^2}{e^2} \left[ \frac{1}{2e} \log \left( \frac{1-e}{1+e} \right) - 1 \right] \quad (3.26)$$

$$\xi' = \frac{1-\xi}{2} \quad (3.27)$$

$$e = \frac{\sqrt{a_1^2 - a_2^2}}{a_1} \quad (3.28)$$



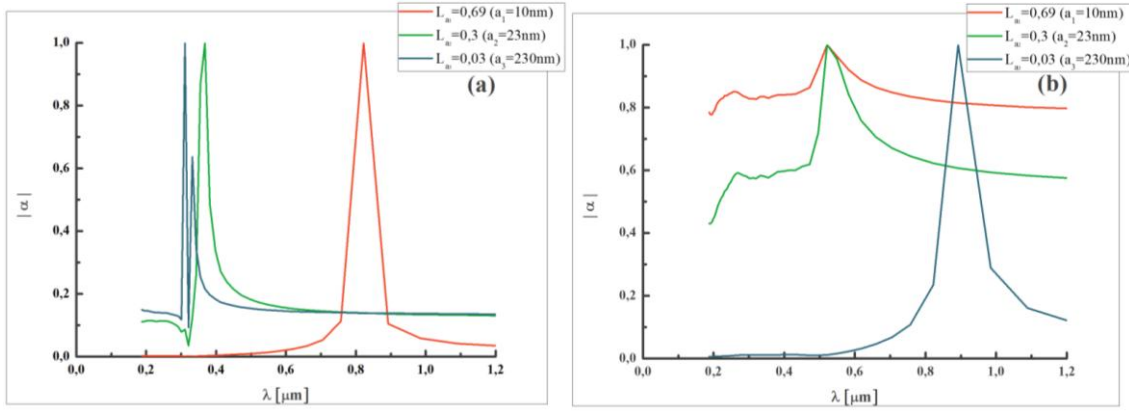


Fig. 3.11 Mòdul de polaritzabilitat d'el·lipsoïdes de plata (a) i d'or (b) orientats arbitràriament.

L'espectre dels el·lipsoïdes distribuïts de forma aleatòria mostra tres ressonàncies [27]. Els el·lipsoïdes utilitzats es caracteritzen per  $L_{a_1} = 0,69$ ,  $L_{a_2} = 0,3$  i  $L_{a_3} = 0,03$ . Aquests factors geomètrics corresponen a  $a_1 = 10 \text{ nm}$ ,  $a_2 = 23 \text{ nm}$  i  $a_3 = 230 \text{ nm}$ .

L'aproximació quasi-estàtica es pot utilitzar també per simplificar els càlculs de la secció eficaç d'absorció i de dispersió. En aquest límit, la secció eficaç d'extinció d'un esferoïde metàl·lic immers en un medi homogeni, en cas que la polarització de la llum incident sigui paral·lela a l'eix de simetria de l'esferoïde, es dedueix de la següent expressió [28]:

$$C_{ext} \propto \frac{1}{\lambda} \text{Im} \left\{ \frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_m}{\varepsilon(\omega) + \chi \varepsilon_m} \right\} \quad (3.29)$$

on  $\chi$  és el factor de forma de la partícula que pot ser 2,  $< 2$  o bé  $> 2$  en funció de si es tracta d'una esfera, d'un esferoïde oblat (esferoïde aplatat, on els dos eixos menors són iguals ( $a_2 = a_3$ )) o pel contrari d'un esferoïde prolat (esferoïde allargat, on els dos eixos més grans són iguals ( $a_1 = a_2$ )) respectivament. Una expressió similar és la que s'obté en cas que la polarització de la llum incident sigui perpendicular a l'eix de simetria, tret que ara el paràmetre  $\chi$  és  $< 2$  si és un esferoïde prolat o  $> 2$  si és un esferoïde oblat. Fet que dóna lloc a dos ressonàncies plasmòniques diferents.

Si pel contrari es tracta d'un esferoïde metàl·lic incrustat en un medi no homogeni format per una capa de molècules envoltades per un solvent, a l'equació 3.29 la funció dielèctrica del medi envoltant esdevindria  $\varepsilon_{m, \text{effect}} = \varepsilon_{mol} x + \varepsilon_m (1 - x)$  on  $\varepsilon_{mol}$  correspon a la funció dielèctrica de la molècula i  $x$  al paràmetre empíric (entre 0 i 1), que es

determina gràcies a les quantitats relatives de molècules i solvent que es troben contingudes dins del rang de camp electromagnètic al voltant de la partícula [35].

### 3.3.3 Resposta d'hetero-sistemes (partícules de nucli-escorça)

Seguint amb l'estudi dels diferents tipus de geometries de nanoestructures que suporten els modes plasmònics localitzats, ara es detallaran les estructures metàl·liques que contenen inclusions dielèctriques de dimensions molt inferiors a la longitud d'ona de l'ona incident ( $a \ll \lambda$ ). La forma més simple en la que es pot presentar aquest tipus d'estructures és mitjançant la inclusió d'una estructura esfèrica de constant dielèctrica  $\varepsilon_m$  en un cos metàl·lic homogeni descrit per la funció dielèctrica  $\varepsilon(\omega)$ , com mostra la figura 3.12(a). Aquest nanobuit pot suportar una ressonància dipolar electromagnètica similar a la que es dona en una nanopartícula metàl·lica. De fet, el resultat del moment dipolar del buit es pot deduir a partir del de la esfera simplement intercanviant entre sí els termes  $\varepsilon_m$  i  $\varepsilon(\omega)$  en l'expressió 3.7. La polaritzabilitat del nanobuit és per tant:

$$\alpha = 4\pi a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon}{\varepsilon_m + 2\varepsilon}. \quad (3.30)$$

Cal notar que en contrast amb les nanopartícules metàl·liques, el moment dipolar induït es troba en aquest cas orientat de forma antiparal·lela (paral·lels però en sentits oposats) al camp extern aplicat. La condició de Fröhlich ara pren la següent forma:

$$\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -\frac{1}{2} \varepsilon_m. \quad (3.31)$$

Un exemple important d'una ressonància de buit tridimensional és la d'una partícula nucli/escorça formada per un nucli dielèctric (típicament silici) i una fina escorça metàl·lica (per exemple or). La polaritzabilitat d'aquest sistema nucli/escorça es pot descriure utilitzant la teoria quasi-estàtica de Mie que dona lloc a l'expressió [5]:

$$\alpha = 4\pi a_2^3 \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) + f(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_m + 2\varepsilon_2)}{(\varepsilon_2 + 2\varepsilon_m)(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m) + f(2\varepsilon_2 - \varepsilon_m)(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}, \quad (3.32)$$

on el radi del nucli és  $a_1$  i és de material  $\varepsilon_1(\omega)$  i el radi de l'escorça és  $a_2$  i és de material  $\varepsilon_2(\omega)$ .  $f = a_1^3/a_2^3$  correspon a la fracció del volum ocupat per l'esfera interior.

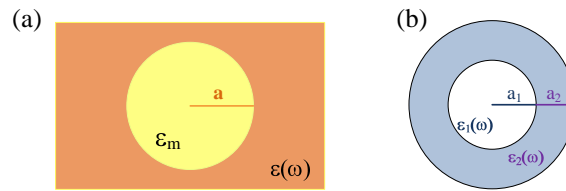


Fig. 3.12(a) Inclusió dielèctrica esfèrica en un metall homogeni. (b) Estructura capa/escorça, on habitualment el nucli és de silici i l'escorça d'un metall noble.

Aquest tipus de nanopartícules consten de límits interns addicionals on s'han de complir les condicions de contorn de forma separada. Per tant, certs modes plasmònics especials es poden excitar al nucli al igual que a les escorces i entre ells s'acoblen fortament gràcies a les seves interfícies, resultant en un espectre d'extinció complex [27].

Cal notar que, a la escorça esfèrica es produeix una localització de la càrrega que produeix una esmorteïment extra dels plasmons superficials i per tant l'eixamplament de la banda d'absorció [5].

### 3.4 Acoblament entre plasmons superficials localitzats

Les nanopartícules metàl·liques que suporten modes plasmònics superficials localitzats es caracteritzen per l'augment significatiu dels seus camps electromagnètics locals. Les elevades intensitats que s'obtenen són conseqüència de l'excitació d'oscil·lacions de densitat de càrrega d'electrons col·lectives en les partícules metàl·liques. Tals ressonàncies plasmòniques permeten el confinament de la llum a escala nanomètrica [36]. A més, cal notar que la ressonància plasmònica localitzada d'una nanopartícula metàl·lica aïllada depèn de les dimensions, la forma de la partícula i les funcions dielèctriques de la partícula i del medi envoltant. L'alteració de qualsevol d'aquests paràmetres es tradueix en el desplaçament freqüencial de la ressonància respecte la freqüència de Fröhlich definida per l'expressió 3.10. En cas que es tracti de conjunts de partícules habitualment utilitzats en molts experiments, les propietats de les partícules individuals varien considerablement com a conseqüència de la interacció d'aquestes amb el substrat o amb altres partícules. En el cas de petites partícules, aquestes interaccions són essencialment de natura dipolar, i el conjunt de partícules es pot tractar com un conjunt de dipols que interactuen entre ells.

A continuació es descriuran els efectes d'aquest tipus d'interaccions en grups de nanopartícules metàl·liques ordenades. Per a realitzar l'estudi, es suposa que les

partícules de mida  $a$  s'agrupen en col·lectius unidimensionals o bidimensionals ordenats, formats per partícules espaiades una distància  $d$ . També s'assumeix que  $a \ll d$ , de manera que l'aproximació dipolar abans mencionada, es troba justificada i per consegüent les partícules es poden tractar com dipols puntuals.

S'han de distingir dos rangs en funció de la magnitud de la distància entre partícules  $d$ . Si les partícules es troben a prop una de l'altre, és a dir, que  $d \ll \lambda$ , predominen les interaccions de camp proper amb una dependència de la distància de  $d^{-3}$  i el grup de partícules es pot descriure com un grup de dipols puntuals que interaccionen gràcies al seu camp proper. En aquest cas, es produeix una forta localització del camp en espais d'escala nanomètrica entre partícules adjacents en cadenes de partícules unidimensionals [37]. La localització del camp és deguda a la supressió de la dispersió en camp proper mitjançant l'excitació de modes plasmònics de les partícules al llarg de l'eix de la cadena gràcies a l'acoblament en camp proper. Per tal d'observar aquest efecte, a la [figura 3.13](#) es mostren la distribució experimental (a, c) i simulada (b, d) del camp elèctric sobre nanopartícules d'or i sobre una cadena de partícules. En aquest estudi, proposat pel grup d'investigadors Krenn *et al.*, es van excitar les estructures mitjançant acoblament per prisma del cantó del substrat i el camp proper es va visualitzar fent ús d'un microscopi de camp proper. Es pot deduir de les imatges obtingudes que es suprimeix de forma dràstica la dispersió en cas de partícules properes i que els camps es troben altament localitzats a llocs intersticials, és a dir, als buits que existeixen entre els àtoms que formen l'estructura cristal·lina.

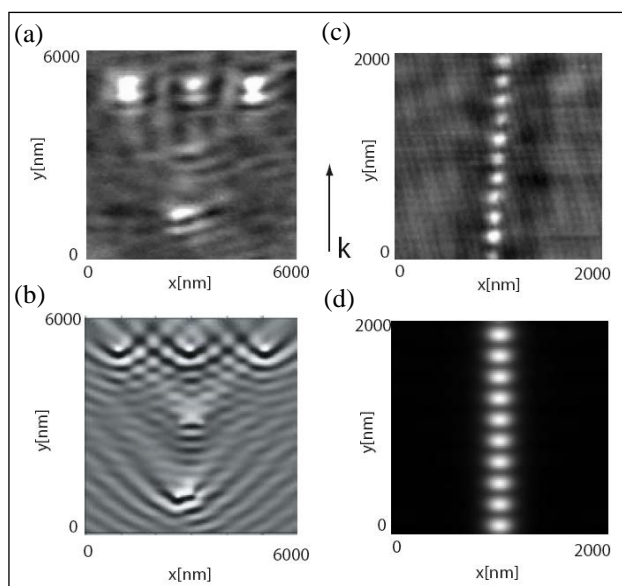


Fig. 3.13 Imatges de la distribució experimental (a, c) i simulada (b, d) del camp elèctric sobre un grup de nanopartícules d'or ben separades (a, b) i una cadena de nanopartícules d'or properes entre sí (c, d). Les ressonàncies plasmòniques es van excitar utilitzant acoblament per prisma amb la direcció de la component del moment incident com es mostra a les imatges (figura extreta de [38]).

Cal notar, que l'acoblament entre partícules condueix a moviments en la posició espectral de la ressonància plasmònica en comparació amb el cas d'una única partícula aïllada. Basant-se en l'aproximació d'un grup de dipols puntuals que interactuen, es pot determinar la direcció dels desplaçaments ressonants si es consideren les forces de Coulomb associades a la polarització de les figures. Com es mostra a la figura 3.14, la força restauradora que actua en els electrons oscil·lants de cada partícula de la cadena augmenta o disminueix segons la distribució de càrregues de les partícules veïnes. En funció de la direcció de polarització de la llum incident, es dona un desplaçament a vermell dels modes longitudinals, és a dir, els modes s'allunyen de l'observador cap a longituds d'ona més grans i a més un desplaçament a blau de la ressonància plasmònica per a l'excitació dels modes transversals, és a dir, tendeixen a longituds d'ona menors. A més, la força d'acoblament entre partícules adjacents es pot incrementar modificant la geometria de las partícules amb forma d'esferoide. És necessari destacar que com a conseqüència de les interaccions de camp proper, un grup lineal de nanopartícules metàl·liques properes entre sí, es pot considerar com una cadena de dipols que interactuen, fet que permet la propagació de les ones polaritzades [3].

D'altra banda, mentre que l'acoblament de camp proper ocorre en partícules properes, distanciades tot just desenes de nanòmetres pot produir un fort confinament

del camp elèctric local, l'acoblament de camp llunyà es dona gràcies als camps de llum dispersada que presenten un caràcter dipolar [39]. Per tant, en les partícules que es troben més allunyades entre sí, predomina l'acoblament dipolar de camp llunyà amb una dependència de la distància de  $d^{-1}$ .

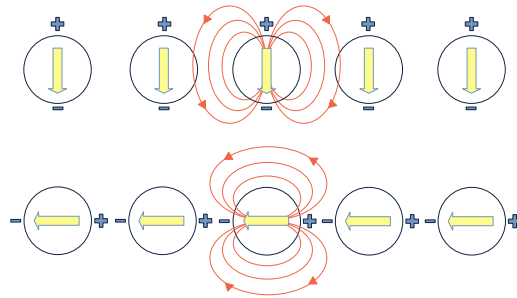


Fig. 3.14 Acoblament de camp proper entre nanopartícules metàl·liques per les dos polaritzacions diferents.

Finalment, és important puntualitzar que es pot augmentar el número d'interaccions entre nanopartícules metàl·liques sempre que l'estructura del substrat subjacent pugui proporcionar modes de guia d'ona que es propaguin. [40].

### 3.5 Tècniques de simulació numèrica

En aquest apartat es donarà una visió general de les tècniques d'anàlisi dels dispositius plasmònics. Visió que es centrarà en els mètodes de simulació numèrica i no considerarà mètodes analítics, els quals només es poden aplicar a geometries planes o a objectes de formes específiques com ara esferes o cilindres, i per consegüent tenen una rellevància limitada en l'anàlisi de dispositius i estructures de plasmons.

Els mètodes numèrics de modelatge de dispositius plasmònics impliquen una sèrie de reptes que a continuació s'exposaran. En primer lloc, cal tenir en compte que els dispositius plasmònics poden tenir formes arbitràries. Seguidament, cal notar que la constant dielèctrica dels metalls, com s'ha vist a varis dels punts anteriors, a longituds d'ona òptiques és complexa i varia segons la freqüència. Per a l'estudi de la dependència de la permitivitat de la freqüència, es recorre al model de Drude, però aquest només és vàlid a un marge de longituds d'ona limitat. Aquest rang però es pot estendre gràcies a l'addició de termes Lorentzians, per obtenir així el model de Lorentz-Drude també conegut com model de Lorentz. De manera, que es poden descartar totes aquelles tècniques de simulació que només són aplicables a materials sense pèrdues, no

dispersius. En tercer lloc, és necessari considerar que com ja es veurà al capítol 2 al propagar-se els plasmons superficials al llarg de la interfície entre un metall i un dielèctric, el camp es concentra en aquesta interfície i decau exponencialment a mesura que s'allunya de la superfície tant a la regió metàl·lica com a la dielèctrica. Per consegüent, per a mètodes numèrics basats en la discretització dels camps a una quadrícula numèrica, es requereix d'una quadrícula amb una resolució molt precisa a la interfície metall-dielèctric per a resoldre de forma adequada els camps locals. Als següents subapartats s'estudien algunes de les tècniques de simulació més emprades al modelatge de dispositius plasmònics. Al igual que s'explica com aquestes afronten els diferents reptes que s'acaben de mencionar [19].

### 3.5.1 Mètode de Green Dyadic

El mètode de *Green Dyadic* (GDM) es fonamenta bàsicament en la discretització d'una integral per a obtenir una matriu [20].

El mètode GDM és particularment eficient al modelatge de la dispersió d'estructures metàl·liques gravades a medis uniformes o formats per capes planes. Això és degut al fet que les funcions de Green estan disponibles per aquests sistemes de referència i només s'ha de discretitzar el volum d'estructura metàl·lica. No obstant, és difícil utilitzar el GDM a problemes més generals a conseqüència de la dificultat que comporta la construcció de les funcions de Green. GDM és una tècnica de domini freqüencial, de manera que pot estudiar la dispersió de materials arbitraris. El GDM, a més, requereix la discretització del volum d'estructura metàl·lica. Per tant, es necessita d'una resolució molt precisa a la quadrícula per a modelar de forma acurada la ràpida decaiguda que té lloc al metall. L'eficiència de la discretització es pot augmentar mitjançant l'ús de quadrícules no uniformes i/o no ortogonals. Quadrícules no uniformes permeten discretitzacions més precises al voltant de la interfície metall-dielèctric. En canvi, les quadrícules no ortogonals permeten una millor aproximació de superfícies corbes. Tots aquests aspectes però impliquen un augment del cost com a conseqüència de l'augment de la complexitat del codi [40].

### 3.5.2. Aproximació de dipols discrets

L'aproximació de dipols discrets (DDA) és una aproximació d'un array finit de punts polaritzables que adquireixen moments dipolars en resposta al camp elèctric local. És un

mètode que permet la computació de la dispersió de la radiació de partícules de forma arbitrària i d'estructures periòdiques. Donada una determinada geometria arbitrària, la tècnica permet calcular les seves propietats de dispersió i absorció [41].

El mètode DDA és equivalent al GDM al rang de freqüències més baixes. El DDA només es pot utilitzar per a modelar la dispersió dels objectes metàl·lics gravats a medis uniformes, ja que es basa en el camp d'un dipol en un medi homogeni. És una tècnica de domini freqüencial, de manera que pot tractar dispersions de materials arbitraris. De forma similar al GDM, el DDA es basa en la discretització de volums d'estructura metàl·lica, de manera que es necessiten quadrícules no uniformes i/o no ortogonals per a tractar de forma eficient les superfícies corbes i les decaigudes sobtades del camp a les interfícies metall-dielèctric [28].

### ***3.5.3 Mètode de diferències finites en el domini freqüencial***

Als mètodes de diferències finites, les derivades a les equacions diferencials s'aproximen per diferències finites. Als mètodes de diferències finites un problema continu s'aproxima per un de discret. El mètode de diferències finites al domini freqüencial (FDFD) es basa en la transformació de les equacions de Maxwell (equacions 2.1) o altres equacions diferencials a medis lineals per a camps a una freqüència constant a una matriu de la forma  $Ax=b$ . La matriu  $A$  deriva de l'operador de l'equació d'ona, el vector  $x$  conté les components de camp, i el vector  $b$  descriu la font. FDFD pot ser utilitzat per modelar dispositius plasmònics amb geometries arbitràries. En comparació al GDM, el mètode FDFD no requereix la construcció d'una funció de Green i és per tant un mètode més versàtil. A problemes als que es poden utilitzar ambdues tècniques, FDFD és en general menys eficient perquè requereix de la discretització dels objectes metàl·lics i del medi que l'envolta. No obstant, FDFD dona com a resultat sistemes de matrius més reduïts, a diferència de GDM. Els problemes reduïts es poden solucionar més eficientment que els més densos amb el mateix nombre d'incògnites, tant si s'utilitzen tècniques de matrius reduïdes directes o iteratives. Cal afegir que el mètode FDFD es basa en el domini de la freqüència i per tant pot tractar amb materials amb una dispersió arbitrària. Al igual que amb GDM, es requereix de quadrícules no uniformes i/o no ortogonals per a superfícies corbades i decaigudes ràpides del camp a interfícies metall-dielèctric [42].



### ***3.5.4 Mètode de diferències finites en el domini temporal***

El mètode de diferències finites al domini temporal (FDTD) és una tècnica a la que els camps transitoris es computeritzen com a funció de temps. FDTD permet la caracterització acurada d'estructures inhomogènies complexes per a les quals els mètodes analítics estan obsolets [43].

FDTD és un mètode de diferències finites, per tant la seva aplicació al modelatge de dispositius plasmònics és similar a la utilització del mètode FDFD. No obstant, es diferencien en varis aspectes, ja que als mètodes de domini temporal les propietats dispersives dels metalls han d'aproximar-se amb les expressions analítiques adequades, les quals introdueixen errors significatius als càlculs de banda ampla, a més del cost computacional i d'emmagatzematge que aquest càlcul comporta. Per altre banda, fent ús del mètode FDTD és possible obtenir la resposta freqüencial completa amb una única simulació mitjançant l'excitació d'un pols de banda ampla i el càlcul de la transformada de Fourier de l'excitació i de la resposta [44].

### ***3.5.5 Mètode d'elements finits***

Una metodologia que no pateix les limitacions geomètriques de modelatge dels mètodes de diferències finites, i és d'especial interès per resoldre problemes de domini freqüencial, és el mètode d'elements finits (FEM) [45].

FEM és idoni pel modelatge de geometries irregulars i per simular de forma eficient grans dominis que continguin petits detalls. Aquests detalls s'aconsegueixen fent ús de petits elements en regions on les propietats del material canvien dràsticament i on es suposa que els camps variïn notablement i utilitzant grans elements a tot arreu. Gràcies a aquesta flexibilitat, els problemes que habitualment requereixen de múltiples CPUs per ser resolts, es poden solucionar fàcilment utilitzant FEM en una sola màquina [28].

### ***3.5.6 Conclusions extretes de les diferents metodologies exposades***

La multitud de mètodes i aplicacions en els quals aquests es poden aplicar, demostra la riquesa d'aquest àmbit d'estudi i el impacte que aquest exerceix en diferents experiments. Cal notar que l'èmfasi d'aquest apartat ha estat en els mètodes electromagnètics a utilitzar per descriure partícules aïllades o petits clústers, però que la major part del treball que realitzen els investigadors en l'actualitat inclou nanoestructures més complicades que combinen metalls i altres partícules, a vegades

amb fines pel·lícules, per tal de generar materials amb la capacitat de ressonar plasmònicament. Tot i això, les tècniques descrites en aquest apartat proporcionen eines per tractar aquests problemes més complicats, on a vegades és necessari combinar els diferents mètodes entre sí i d'altres es requereix de processos que s'executin de forma paral·lela per tractar amb estructures molt més grans.

### **3.6 Aplicacions dels plasmons superficials localitzats**

Un cop explicats els conceptes més importants que pertocuen als LSPs, en aquest apartat es posaran de manifest totes aquelles aplicacions més emergents que aprofiten les característiques que presenten aquest tipus de plasmons.

#### ***3.6.1 Interacció de LSPs amb medis amb guany***

Una de les aplicacions que dia rere dia està rebent més importància és la interacció de plasmons superficials amb medis amb guany. La motivació d'aquesta aplicació ve donada per dos aspectes: l'augment de camp que s'aconsegueix a les ressonàncies de nanoestructures metàl·liques pot conduir a una reducció del llindar necessari per aconseguir inversió en el medi envoltant òpticament actiu, i la presència de guany pot contrarestar les pèrdues d'absorció inherents al metall.

En la seva forma més simple, el problema d'un increment del guany induït en la força de la ressonància plasmònica es pot tractar analitzant el cas d'una nanoesfera metàl·lica de sublongitud d'ona incrustada en un medi homogeni mostrant un comportament de guany òptic. Es pot utilitzar per tal anàlisi l'aproximació quasi-estàtica presentada al principi d'aquest capítol, substituint la constant dielèctrica real  $\epsilon_m$  de l'aïllant que envolta l'esfera amb funció dielèctrica complexa  $\epsilon_2(\omega)$ .

Utilitzant aquest model analític, l'investigador Lawandy juntament amb els seus col·laboradors va demostrar que la presència de guany, expressada per  $\text{Im}[\epsilon_2] < 0$ , pot resultar en una intensificació significativa de la ressonància plasmònica [46]. Això és degut al fet que a més de la cancel·lació de la part real del denominador de la polaritzabilitat (expressió 3.7), la part imaginària positiva d'  $\epsilon_2$  pot donar lloc a una completa anul·lació dels termes del denominador i per tant a una magnitud infinita de la polaritzabilitat ressonant. Prenent com a punt de partida l'expressió 3.9 del camp

elèctric, el camp de despolarització  $\vec{E}_{pol} = \vec{E}_{in} - \vec{E}_0$  dins de la partícula ve donat per l'expressió:

$$\vec{E}_{pol} = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon + 2\varepsilon_2} \vec{E}_0. \quad (3.33)$$

Per un metall de Drude on  $\varepsilon$  prové de l'expressió 2.20 en el límit de baix esmorteïment amb un ritme de dispersió d'electrons  $\gamma \ll \omega$ , la no total anul·lació del denominador de l'expressió 3.33 a la ressonància es pot solucionar mitjançant guany òptic. Obviant la saturació del guany, el valor de guany crític  $\alpha_c$  a la ressonància plasmònica  $\omega_0$  és:

$$\alpha_c = \frac{\gamma(2 \operatorname{Re}[\varepsilon(\omega_0)] + 1)}{2c\sqrt{\operatorname{Re}[\varepsilon(\omega_0)]}}. \quad (3.34)$$

A mode de curiositat en el cas que es tracti de partícules de plata o d'or, aquest guany és aproximadament  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$  [46].

### 3.6.2 SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*)

Una de les aplicacions més destacades de la plasmònica fins avui és l'espectroscòpia SERS (*Surface-Enhanced Raman Scattering*), que aprofita la generació de camps de llum altament localitzats al camp proper de les nanoestructures metàl·liques per augmentar la dispersió de Raman espontània. La major part d'aquest increment és fruit dels camps altament confinats (coneguts com *punts calents*) que es creen a les unions de les nanopartícules metàl·liques com a conseqüència de les ressonàncies dels plasmons superficials localitzats [47].

L'efecte Raman descriu el procés de dispersió inelàstica entre un fotó i una molècula, que té lloc al produir-se un canvi en l'estat vibracional o rotacional de la molècula. Al donar-se un intercanvi d'energia entre fotó i molècula, el fotó incident d'energia  $h\nu_L$  és desplaçat en energia per l'energia característica de la vibració  $h\nu_M$ . Aquests desplaçaments poden donar-se en ambdues direccions, en funció de si la molècula en qüestió es troba en el seu estat fonamental vibracional o en un estat excitat. En el primer cas, el fotó perd energia per l'excitació d'un mode vibracional (dispersió de Stokes). Altrament, en el segon cas a més es poden l'energia pot augmentar al desexcitar l'estat en el que es trobi la molècula (dispersió anti-Stokes). Les freqüències d'aquestes dues bandes de Raman són per tant:

$$v_S = v_L - v_M, \quad (3.35a)$$

$$v_{aS} = v_L + v_M. \quad (3.35b)$$

Cal notar que, la dispersió de Raman que es dona en aquesta aplicació és espontània i per consegüent un procés lineal. Fet que indica que la potència total del feix dispersat de forma inelàstica varia linealment amb la intensitat del feix d'excitació incident.

SERS descriu l'augment del procés de Stokes, que ocorre al col·locar les molècules de Raman actives al camp proper d'una nanoestructura metàl·lica. L'increment de la potència dispersada pel procés d'Stokes pot ser deguda a dos efectes, a què la secció eficaç de la dispersió de Raman variï al canviar l'entorn de la molècula, o bé a l'augment del camp electromagnètic al excitar els LSPs [48]. Aquesta segona raó implica un augment tant del camp incident com del camp de llum emès.

### 3.6.3 Nanoantenes òptiques

Les antenes són estructures dissenyades per incrementar l'eficiència de radiació de determinades fonts. Principalment són emprades en radiocomunicacions però quan presenten una mida molt més reduïda es coneixen com nanoantenes o antenes òptiques, ja que a longituds tan baixes s'utilitzen espectres òptics. L'èxit d'aquest tipus d'antenes radica en el seu ús per superar el límit de la difracció. Antenes construïdes adequadament tindran un paper important en la manipulació de la llum a escala nanomètrica, també ajudaran a optimitzar els processos de nanofabricació, manipulació i caracterització òptica, així com la fabricació d'aparells optoelectrònics integrats i microscòpia òptica [49].

És necessari tenir en compte dos aspectes per tal que una antena presenti una elevada eficiència, i aquests són: l'adaptació d'impedàncies entre l'antena i la seva alimentació, i la presència espectral de determinades ressonàncies, en ambdós casos dependrà de la longitud d'ona de la llum emprada. També cal destacar que les propietats elèctriques dels metalls varien considerablement amb la freqüència de treball, en el règim òptic s'obtenen potencials per l'excitació de plasmons ressonants, però també augmenta considerablement l'efecte del esmorteïment (reducció de l'amplitud de les oscil·lacions en un sistema oscil·lant) degut a les pèrdues òhmiques. Una de les característiques més importants de les nanoestructures metàl·liques i de les nanopartícules, és l'amplificació de l'emissió espontània d'un emissor, i l'augment de la

seva fluorescència implicant un augment de camp i un confinament d'aquest molt elevat [50].

Quan la dimensió d'aquestes partícules és molt més petita que la longitud d'ona d'operació, aplicar una excitació òptica resulta en la generació de llum blanca súper contínua degut a l'augment de camp aconseguit dintre del forat d'alimentació de les partícules. Segons això, les nanopartícules poden ser modelades com dipols elèctrics induïts amb una sèrie de paràmetres com la polarització, obtinguts a partir de l'aproximació de Mie [5].

En el cas d'utilitzar més d'una partícula, les ressonàncies del conjunt també dependran de la separació que hi hagi entre aquestes.

La principal diferència entre antenes òptiques i antenes de ràdio freqüències és el paper que juga la inducció electromagnètica sobre la massa d'electrons en les oscil·lacions del plasma. Aquest efecte de la massa d'electrons queda reflexat per la part real negativa de les constants dielèctriques dels metalls a freqüències òptiques, que converteix l'efecte capacitiu convencional associat amb una polaritzabilitat positiva en un efecte inductiu. Degut a aquesta inductivitat addicional, els equivalents òptics de les antenes de radio freqüència tendeixen a ser una mica més petits que els seus equivalents de ràdio freqüència. A mesura que la mida de la partícula es redueix, l'efecte inductiu de la constant dielèctrica negativa arriba a ser molt més fort que la inducció magnètica, i la ressonància del plasma arriba a ser independent de la mida de la partícula.

Per tal de millorar el disseny i el rendiment de les nanoantenes, es poden prendre diferents mesures, des de reproduir una clàssica antena ràdio a escala nanomètrica fins a l'ús d'antenes òptiques, les quals a diferència de les ràdio depenen de les ressonàncies dels electrons en el metall de l'antena [51].

A continuació es presenten els diferents tipus de nanoantenes més emprades en l'actualitat.

#### *Nanoantenes bowtie*

Les nanoantenes bowtie consisteixen en dos nanotriangles de metall encarats, fabricats a sobre d'un substrat semiconductor. A la [figura 3.15](#) es mostren dos imatges d'aquest tipus d'antena òptica obtinguda a partir d'un microscopi de força atòmica (AFM). Aquestes, combinen les propietats electromagnètiques de les puntes esmolades amb els modes dels plasmons ressonants associats a la parella de nanopartícules [52].

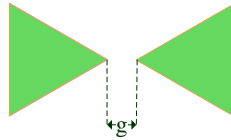


Figura 3.15 Imatge d'una nanoantena bowtie amb una distància entre els seus braços de  $g$ .

Degut a la forma que presenten aquest tipus d'antenes, la seva fabricació resulta molt difícil, principalment quan les mides amb les que es treballa són molt reduïdes. Per contra, mitjançant la interacció dels camps entre els dos triangles i a les seves puntes esmolades, el camp que es genera entre els dos braços és més elevat que en altres tipus de nanoantenes.

### Dipols

Un nanorod metàl·lic és la forma més simple d'aconseguir una antena dipol [fig. 3.16]. Els dipols al igual que les antenes bowtie combinen la formació de punts calents en el seu espai d'alimentació entre les nanoestructures i la sintonització de la seva ressonància. Les antenes dipol presenten un únic mode ressonant, a diferència de les antenes bowtie que consten de varis modes. La intensitat a l'espai de l'antena dipol és cinc vegades més gran que no pas als extrems d'aquesta. Conforme la mida de l'espai disminueix, el camp a l'espai augmenta, la longitud d'ona de la ressonància es desplaça cap a la corresponent a un antena monopòl i la sensibilitat de l'antena augmenta [53].

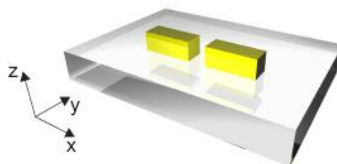


Figura 3.16 Geometria d'una antena dipol (figura extreta de la referència [53]).

### Antenes dimer

Les antenes dimer consten de dues nanopartícules metàl·liques (esferes, rods, triangles, etc.) acoblades entre sí per un espai d'escala nanomètrica. Aquestes antenes proporcionen un augment ressonant del camp elèctric en un punt d'escala sublongitud d'ona (espai dimer), si la longitud d'ona del camp incident coincideix amb la longitud d'ona del plasmó superficial localitzat [54]. Les ressonàncies LSP de les nanoantenes es poden ajustar en funció del material escollit, de la forma de les partícules o bé mitjançant l'addició de nanocàrregues a l'espai [55]. Els espectres de les nanoantenes

també es poden modificar per donar lloc a un pic ressonant ubicat a  $\lambda_r$ , incrustant aquestes antenes d'escala nanomètrica en reixetes unidimensionals o bidimensionals periòdiques, de període  $d \approx \lambda_r$ , permetent així l'acoblament dels LSPs als modes fotònics [56]. En cas d'acoblar antenes LSP a modes fotònics de reixetes de múltiples períodes es pot augmentar el camp a múltiples freqüències en els punts de focalització d'escala de sublongitud d'ona d'antenes dimer. Les antenes formades per varies nanopartícules esfèriques de metalls nobles com ara la plata es dissenyen a partir de la teoria de Mie, no obstant, tant l'estratègia de disseny com les conclusions són genèriques i no depenen de la forma de la partícula o del material pel qual aquestes estiguin formades.

A la [figura 3.17\(a\)](#) es mostra una antena multifocal de múltiples longituds d'ona basada en tres dimers idèntics de nanopartícules, cadascun dels quals es troba incrustat en una reixeta periòdica de doble braç de 10 períodes de longitud i de diferent periodicitat en la direcció  $y$ . Mitjançant litografia de feix d'electrons s'obtenen els dimers emprats en aquest cas, que consten de varies esferes de 50 nm de radi acoblades mitjançant un espai de 20 nm d'amplada. La separació entre les antenes en la direcció  $x$  és d'1  $\mu\text{m}$ , lo suficientment gran com per evitar interferències mútues. Com a conseqüència de l'ús d'aquest tipus d'antenes, al incidir una ona plana electromagnètica, s'obté un augment d'intensitat (veure [figura 3.17\(b\)](#)). Les característiques d'aquests tres punts venen donades per les periodicitats de les diferents reixetes emprades. Aquests pics són el resultat de l'acoblament de tipus Fano<sup>2</sup> entre la ressonància fotònica amb una amplada de feix molt estreta de la reixeta (nivell energètic discret) i l'àmplia ressonància del LSP de la nanoantena dimer (continu). Els patrons de camp proper de l'antena als pics [[fig. 3.17\(c\)-\(e\)](#)] mostren la formació de modes plasmònics fotònics en cada reixeta unidimensional.

---

<sup>2</sup> La ressonància de Fano és una forma de línia asimètrica molt característica, resultant d'un procés d'interferència quàntica entre un estat discret i un continu d'estats [57].

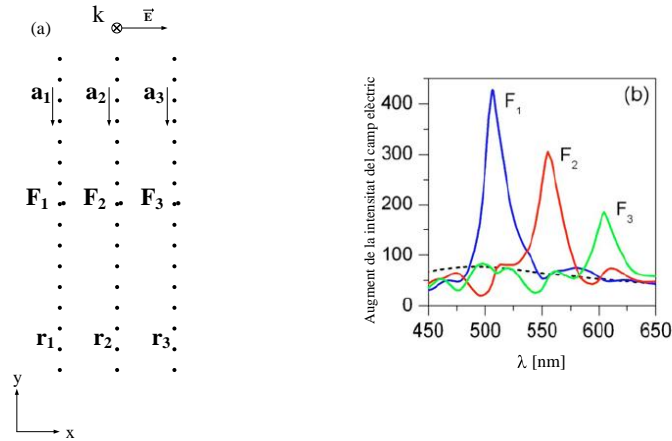


Fig. 3.17 Antena multifocal basada en fotònica de plasmons. (a) Esquema d'una antena multifocal. (b) Augment de la intensitat de tres antenes en funció de la longitud d'ona de la longitud de la llum incident per  $r_1=55$  nm,  $a_1=500$  nm,  $r_2=60$  nm,  $a_2=550$  nm,  $r_3=65$  nm i  $a_3=600$  nm (figura extreta de la referència [54]).

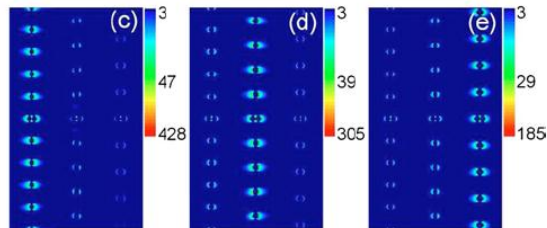


Fig. 3.17 (c)-(e) Distribucions d'intensitat de camp proper (escala logarítmica) en la part central de l'antena a tres longituds d'ona ( $\lambda_1=507$  nm,  $\lambda_2=557$  nm i  $\lambda_3=610$  nm) corresponents als pics de la figura 3.17(b) (figura extreta de la referència [54]).

### Antenes òptiques ressonants

Les antenes òptiques ressonants (ORA - *Optical Resonant Antenna*) destaquen entre front altres estructures perquè combinen la concentració del camp a un espai en concret, l'adaptació òptima de la impedància a ones que es propaguen lliurement i oscil·lacions col·lectives ressonants (plasmons) del gas d'electrons lliures en els braços de l'antena.

L'escala nanomètrica de les antenes òptiques ressonants presenta un doble repte experimental, la fabricació amb suficient precisió i la identificació de determinat efectes de l'antena. El primer obstacle es pot solucionar utilitzant modernes tècniques de microfabricació com ara el fresat basat en un feix d'ions focalitzat (FIB - *Focused Ion Beam*). Per superar el segon repte es pot fer ús de polsos de làser de picosegons [58].



### Antenes basades en nanorods creats amb EBID

Segons el tipus d'aplicació al qual s'orienti l'ús dels nanorods de metalls nobles, aquests es poden fabricar tant per síntesi química, per litografia de feix d'electrons o bé fresat basat en un feix d'ions focalitzat. Els dos últims mètodes són útils en cas d'haver de focalitzar de forma precisa en un punt molt concret del substrat. Tot i la flexibilitat que presenta el mètode de litografia de feix d'electrons, aquest esdevé inviable en superfícies no planes. El fresat FIB soluciona aquest problema, però presenta un gran contaminació iònica que pot afectar de forma notable a les propietats òptiques de l'estructura final, incrementant les pèrdues d'absorció. Una alternativa a aquests mètodes és la deposició induïda per un feix d'electrons focalitzat (EBID - *Electron Beam Induced Deposition*) [59]. EBID es basa en l'aprofitament de l'energia que presenten els electrons un cop accelerats mitjançant el microscopi electrònic, per fer-los interaccionar amb una molècula normalment en estat gasós (precursor), per tal d'aconseguir la dissociació de la molècula adsorbida a la superfície del substrat. L'adsorció és un procés pel qual les molècules són retingudes a la superfície d'un material, donant com a resultat la formació d'una pel·lícula líquida o gasosa a la superfície. En cas d'utilitzar precursors organometàl·lics, l'estructura resultant de la deposició consisteix en diversos nanocristalls d'or incrustats en una matriu orgànica amorfa. El carbó i l'oxigen són impureses són impureses indesitjades que limiten tant les propietats electròniques com les òptiques. Mètodes com l'escalfament de la partícula durant o després de la deposició, inclusió de gas reactius o vapor d'aigua entre d'altres s'han proposat per tal de millorar la puresa del material dipositat [60]. En aplicacions electròniques, EBID es porta a terme sobre substrats de silici i en canvi en aplicacions òptiques s'utilitzen substrats transparents, com ara substrats de vidre coberts d'una fina capa de titani. Sota determinades condicions d'exposició, es poden crear antenes d'or formades per rods allargats. Per aconseguir aquesta forma allargada, es pot fer créixer el rod com una única línia d'exposicions puntuals [fig. 3.18(a)] o bé escanejar el feix d'electrons endavant i enrere reiteradament amb un temps d'exposició menor que en l'anterior opció [fig. 3.18(b)].

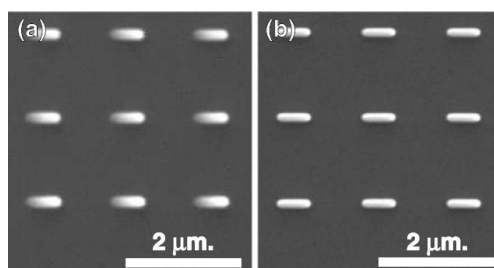


Fig. 3.18 Microgràfiques obtingudes per un microscopi electrònic d'escombrat (SEM – *Scanning Electron Microscope*) de grups de rods generats a partir de la tècnica d'EBID utilitzant dos tipus de tècniques d'exposició diferents: (a) una única línia d'exposicions puntuals, (b) 10 escanejats successius endavant i enrere (figura extreta de la referència [59]).

El problema que es planteja és que aquestes estructures estan formades per un material de nanocristalls d'or dispersats dins d'una matriu orgànica. Aquesta composició no dota a les estructures del comportament ressonant que típicament mostren les estructures de pur or. Per tant, per tal de crear un nucli metàl·lic continu i consegüentment millorar la concentració d'or, es poden sotmetre les estructures a un recuit en aire a 400°C durant 30 minuts [59]. Després d'aquest tractament, les dimensions de les estructures disminueixen com a resposta a la sublimació de les impureses presents en aquestes mostres. Per tant, es pot concloure que la combinació d'EBID amb un recuit posterior a la deposició, pot ser utilitzada per fer créixer nanorods d'or sobre un substrat transparent. Cal notar que, aquestes antenes recuïtes es comporten de forma similar a les d'or pur, donat que presenten ressonàncies transversals i longitudinals.



## Capítol 4

# Mòdul didàctic sobre plasmònica. Fase II

Aquest capítol té per objectiu descriure tots aquells aspectes a considerar per tal de seguir adequadament el mòdul didàctic sobre plasmònica. Aquest mòdul és una eina desenvolupada en un entorn flash, dirigida a estudiants amb coneixements bàsics d'electromagnetisme. Es compon de dues fases, la primera rep el nom de plasmons superficials, és la que fa referència a tots els conceptes exposats al projecte de final de carrera [2] i la segona part, és la s'explica en el curs d'aquest treball i que rep el nom de plasmons superficials localitzats.

### 4.1 Estructura del mòdul didàctic. Fase II: Plasmons superficials localitzats

El mòdul didàctic sobre plasmònica consta de dos fases, la primera d'elles rep el nom de plasmons superficials i la segona de plasmons superficials localitzats. La primera, és la que s'exposa al projecte de final de carrera i la segona és la s'explicarà a continuació i que rep el nom de plasmons superficials localitzats. Aquesta etapa comprèn quatre punts principals coincidint amb la memòria del projecte, a excepció del darrer punt que correspon al test d'avaluació. Aquest test, conegut l'objectiu de l'aplicació, busca determinar el grau d'assoliment dels conceptes exposats per part dels estudiants un cop finalitzat el mòdul.

El primer apartat, denominat propietats òptiques de les nanopartícules metàl·liques, es divideix en quatre subapartats. El primer d'ells explica breument les metodologies a seguir per tal de deduir i interpretar les propietats òptiques de les nanoestructures metàl·liques. Com ja s'ha explicat detalladament al segon capítol de la memòria, es poden utilitzar dues metodologies per tal de determinar les propietats òptiques. Es poden aprofitar les propietats dels materials per tal de deduir la funció dielèctrica de les estructures metàl·liques, o bé es pot emprar el model teòric de Drude. El model de Drude es basa en un model d'electrons lliures conegut com *model de plasma*. El fet de no considerar que el metall també està constituït per una xarxa d'ions positius i electrons lligats, provoca que el model no sigui vàlid en el marge visible. Per tal de posar fi a la problemàtica que es planteja, es presenten varies propostes. La primera

d'elles, és la que contempla que la xarxa d'ions presents al metall provoca l'aparició d'una polarització residual, que es tradueix en un "offset" en la funció dielèctrica [Fig. 4.1]. La segona solució, coneguda com model Lorentz-Drude, considera els electrons lligats que el model de Drude no inclou. Amb aquesta segona opció s'aconsegueix que tant la part real com la part imaginària de la funció dielèctrica del model teòric coincideixen amb la funció dielèctrica que es dedueix de les mesures reals.

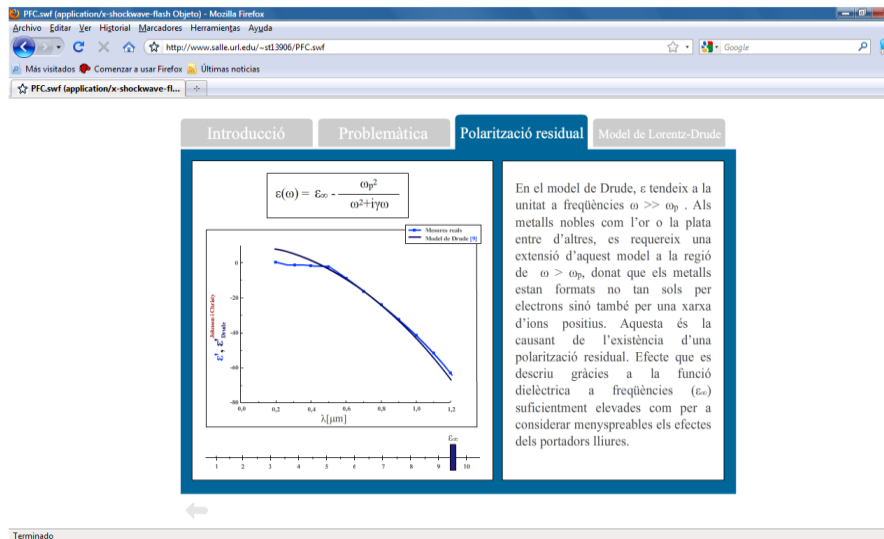


Fig. 4.1 Captura del mòdul didàctic que mostra la variació de la part real de la funció dielèctrica de Drude en funció de la longitud d'ona, al aplicar l'"offset" fruit de la xarxa d'ions positius present al metall ( $\epsilon_{\infty}$ ).

El segon punt del que consta aquesta primera fase, és el que correspon al tercer capítol de la memòria d'aquest treball. Es titula, plasmons superficials localitzats i està format per cinc subapartats. Primerament, es fa una introducció als plasmons superficials localitzats (LSP). Els LSPs són oscil·lacions col·lectives de càrregues d'electrons que tenen lloc a nanopartícules metàl·liques al ser excitées per la llum. La ressonància d'aquest tipus de plasmons representa un augment del camp proper, un camp que es troba confinat a la nanopartícula i que decau al allunyar-se de la interfície nanopartícula-dielèctric cap al dielèctric. A continuació es presenten els diferents tipus de nanopartícules a les quals es pot donar aquest fenomen. La primera d'elles i la més habitual és la nanoesfera [Fig. 4.2], a continuació es mostren les nanopartícules allargades com és el cas dels esferoides i finalment es descriu el comportament de les estructures nucli-escorça. L'estudi que es realitza d'aquestes geometries es fa des de dos vessants diferents, però ambdues extreuen les mateixes conclusions. La primera d'elles estudia la polaritzabilitat de les partícules i la segona es basa en la teoria de Mie. La

teoria de Mie proporciona una descripció quantitativa de l'espectre d'absorció i dispersió de nanopartícules metàl·liques en una matriu dielèctrica [Fig. 4.3]. Aquesta teoria, permet gràcies al secció eficaç d'absorció corroborar com les nanopartícules metàl·liques actuen com a receptors de fotons, concentrant una quantitat important d'energia electromagnètica en un volum molt petit.

Per concloure aquest segon apartat s'expliquen les diferents tècniques de simulació numèrica que ajuden a modelar dispositius plasmònics. No considera els mètodes analítics, els quals només es poden aplicar a geometries planes o a objectes de formes específiques com ara esferes o cilindres.

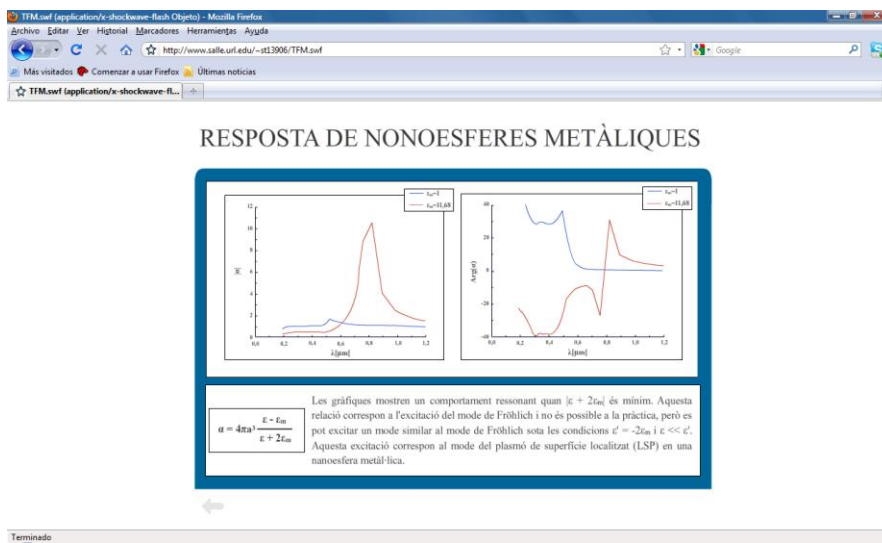


Fig. 4.2 Captura de la fase dos del mòdul didàctic que mostra el valor absolut i de la fase de la polaritzabilitat  $\alpha$  d'una nanoesfera d'or de 5 nm de radi en funció de la longitud d'ona.

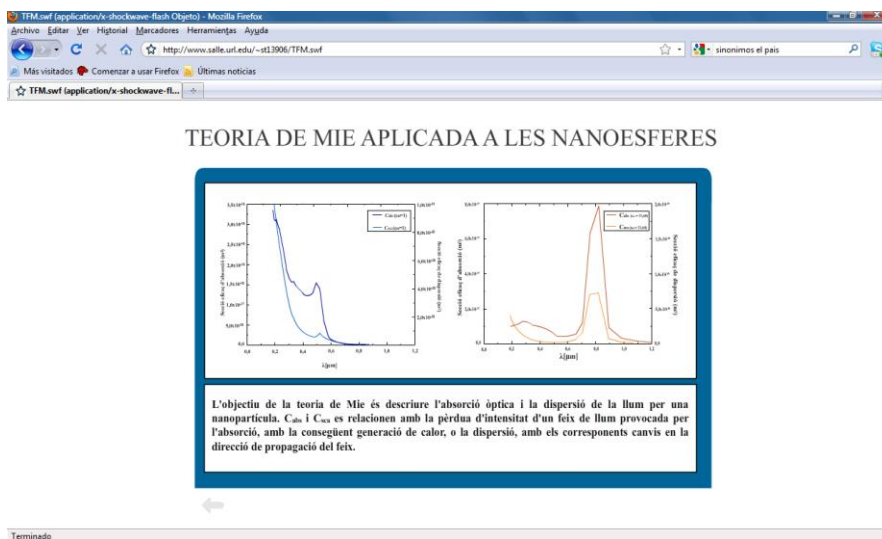


Fig. 4.3 Captura de la segona fase del mòdul didàctic dels espectres de la secció eficaç de la dispersió i l'absorció d'una nanoesfera de 5 nm de radi envoltada per (a) aire o (b) silici.

El tercer punt del mòdul consisteix en un estat de l'art dels plasmons superficials localitzats en base a les aplicacions en les quals aquests estan sent utilitzats.

Un cop assolits tots els conceptes exposats en el curs del mòdul, es pot procedir a la realització d'un test d'avaluació que consta de varies preguntes, que tenen per objectiu determinar el grau d'assimilació dels conceptes per part de l'estudiant del món de la plasmònica, gràcies a l'aplicació docent.

## **4.2 Marc de l'aplicació docent**

Donat que la temàtica del treball inclou conceptes tècnics i de caire innovador en l'entorn de la nanotecnologia, és important partir amb una certa base en l'àmbit de l'electromagnetisme. És per aquest motiu, que el mòdul està bàsicament enfocat a enginyers que reuneixin aquestes condicions per tal de poder seguir l'aplicació.

L'aplicació ha estat desenvolupada realitzada en flash, per tal que l'estudiant tingui la possibilitat d'interactuar amb les gràfiques que es presenten en el curs del mòdul i comprovar de primera mà la variació en l'evolució d'aquestes.

En referència a la duració temporal de l'aplicació, aquesta suposa una dedicació total d'una hora aproximadament, organitzada de la següent manera: el primer i el segon apartat, igual que en la primera fase del mòdul, són els que més temps absorbeixen. Aquest fet és conseqüència de la utilització d'un seguit de gràfiques que recolzen ambdós apartats i que són les que determinen el gruix temporal d'aquests punts. El següent apartat, no suposarà més de quinze minuts de dedicació per part de l'estudiant, ja que aquest punt explica breument les diferents aplicacions dels plasmons superficials localitzats a nivell teòric. En referència a l'últim apartat, que té per objectiu avaluar els conceptes assolits per part de l'estudiant un cop realitzat el mòdul i segons la capacitat de l'estudiant a l'hora d'assimilar nous conceptes, l'elaboració del test repercutirà més o menys en el temps total.

Cal notar, que en funció de si es realitzen les dues fases de les que consta el mòdul de forma simultània, el primer capítol, que és el que ambdues comparteixen restarà temps al còmput de temps total i òbviament l'estudiant trigarà menys temps que si realitzés les parts separadament.

## Capítol 5

# Conclusions

S'ha complert l'objectiu principal d'aquest treball és realitzar un repàs de plasmons, un anàlisi de l'estat de l'art dels plasmons superficials localitzats i el desenvolupament d'una aplicació docent en dos etapes que permetés la comprensió dels enginyers de la plasmònica. La segona de les etapes és la que aquest projecte exposa i és la que interpreta el comportament dels plasmons superficials localitzats.

Per assolir aquests propòsits, s'ha seguit el següent model d'anàlisi. En primer lloc, després d'un capítol introductorí a la temàtica que es tracta al llarg del projecte, s'ha procedit a un segon apartat, en el qual s'han analitzat les propietats òptiques de les nanoestructures metàl·liques. La resposta òptica d'aquestes nanopartícules es troba condicionada per les oscil·lacions quasi estàtiques dels electrons lliures en un metall, les quals a determinades freqüències presenten excitacions ressonants, conegudes com a plasmons. La resposta òptica ha estat definida des de dos vessants. La primera d'elles es basa en les mesures reals extretes de les propietats dels materials i la segona es basa en el model teòric de Drude. Ja que l'ús d'aquest model es troba limitat al marge visible, s'han proposat varies solucions per tal d'incloure les transicions interbanda que el model teòric obvia, donat que només tracta el gas d'electrons lliures del metall. Per tal de superar aquest obstacle, s'han plantejat varies solucions. Una de les solucions passa per considerar que els metalls no només consten d'un gas d'electrons lliures sinó també d'una xarxa d'ions positius que provoca una polarització residual, que es tradueix en un "offset" a la funció dielèctrica. Una altra possible opció és coneguda com model de Lorentz-Drude que també té en compte tant els electrons lliures com els lligats als àtoms del metall. En el primer cas, al aplicar l'offset a la part real s'aconsegueix que les parts reals de les mesures reals i del model teòric coincideixin i al aplicar la segona proposta, tant les parts reals com les imaginàries concorden.

Del conjunt de fenòmens físics que apareixen al treballar amb nanopartícules metàl·liques a freqüències òptiques, és de destacar el paper que juguen els plasmons superficials localitzats. Els plasmons superficials localitzats (LSP) són oscil·lacions



col·lectives de càrregues d'electrons que tenen lloc a nanopartícules metàl·liques al ser excitades per la llum. La ressonància d'aquest tipus de plasmons representa un augment del camp proper, un camp que es troba confinat a la nanopartícula i que decau al allunyar-se de la interfície nanopartícula-dielèctric cap al dielèctric. Aquest tipus de plasmons s'han tractat al tercer capítol, i s'estudien a partícules nanomètriques de diferents geometries. La influència que la forma i les dimensions de la partícula exerceixen sobre el comportament de la ressonància dels LSPs, es presenta en aquest capítol en funció de dos metodologies diferents. La primera d'elles estudia les ressonàncies de les partícules a partir de la polaritzabilitat i la segona tècnica es basa en la teoria de Mie. En aquesta teoria prima l'estudi del comportament absorbent i dispersiu de les nanopartícules front d'altres paràmetres. Aquest tercer capítol també explica les tècniques de simulació numèrica utilitzades en el modelatge de dispositius plasmònics i les millores que aquestes presenten en comparació amb els mètodes analítics.

Per concloure aquest capítol, es presenta l'estat de l'art dels plasmons superficials localitzats en base a les aplicacions més destacades, en les que aquests plasmons són utilitzats.

Al quart capítol s'ha realitzat un mòdul didàctic sobre plasmònica de dos etapes. La primera d'elles, és la que es troba al projecte final de carrera [2], que com a capítol central detalla el comportament dels plasmons superficials. La següent fase del mòdul és la que es contempla en aquest treball.

L'objectiu d'aquesta aplicació docent és introduir a la plasmònica a estudiants amb coneixements bàsics d'electromagnetisme. Aquest mòdul, plasma en flash, d'una forma interactiva, molts dels conceptes tractats en el curs d'aquest treball. El darrer apartat del mòdul, rep el nom de test d'avaluació. En aquest punt, es pretén determinar el grau d'assoliment dels conceptes de plasmons per part dels estudiants que hagin realitzat el mòdul.

Finalment, es pot afirmar que en aquest projecte s'han complit els objectius que aquest propsava. A més, gràcies a l'aplicació docent s'han pogut plasmar d'una forma més visual tots els conceptes tractats en el curs del projecte.

## Capítol 6

# Referències

- [1] R.P. Feynman - *There's plenty of room at the bottom* - Annual Meeting of the American Physical Society at the California Institute of Technology (1959).
- [2] A. Montero - *Fotònica dels plasmons superficials en nanoestructures metàl·liques* - Projecte final de carrera (2010).
- [3] M. P. Marder - *Condensed Matter Physics* - John Wiley & Sons, Inc., NY (2000).
- [4] E.D. Palik - *Handbook of Optical Constants of Solids* - Academic Press, Inc. (1985).
- [5] S. A. Maier - *Plasmonics: Fundamentals and Applications* - Springer (2007).
- [6] C. Kittel - *Introduction to Solid State Physics* - John Wiley & Sons, Inc., New York, NY, eighth edition (1996).
- [7] N. W. Ashcroft, and N. D. Mermin - *Solid State Physics* - Saunders College Publishing, Orlando, FL, first edition (1976).
- [8] E. Castaño - *Propiedades físicas de la materia condensada. Cap. 6: Propiedades ópticas* - Campus tecnológico Universidad de Navarra.
- [9] R. W. Boyd - *Nonlinear Optics* - Academic Press (2003).
- [10] A. B. Pippard - *Frequency Dependence of the Surface Resistance of Superconducting Tin in the Millimeter Wavelength Region* - Proceedings of the Royal Society, A, 191, 385 (1947).
- [11] P. B. Johnson, and R. W. Christy - *Optical Constants of Noble Metals* - Physical Review B, Vol. 6, No. 12 (1972).

[12] T. Okamoto - *Near-field Optics and Surface Plasmon Polaritons* - Topics in Applied Physics, Vol. 81, 97–122, Springer (2001).

[13] O. Stenzel - *The Physics of Thin Film Optical Spectra* - Springer Series in Surface Sciences 44 (2005).

[14] H. J. Hagemann, W. Gudat, and C. Kunz - Optical constants from the far infrared to the x-ray region: Mg, Al, Cu, Ag, Au, Bi, C, and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 65, Issue 66, 742-744 (1975).

[15] L. R. Canfield, G. Hass, and W. R. Hunter - The optical properties of evaporated gold in the vacuum ultraviolet from 300 Å to 2 000 Å – *Journal de Physique*, Vol. 25, No. 1-2, 124-129 (1964).

[16] M. L. Thèye - *Investigation of the optical properties of Au by means of thin semitransparent films* - Physical Review B, Vol. 2, No. 8 (1970).

[17] B. Dold, and R. Mecke - *Optische Eigenschaften von Edelmetallen, Übergangsmetallen und deren Legierungen im Infrarot* - *Optik* 22, 435 (1965).

[18] G. F. Bohren, and D. R. Huffman - *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* - Wiley-VCH (2004).

[19] A. D. Rakic, A. B. Djurisic, J. M. Elazar, and M. L. Majewski - *Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices* - *Applied Optics*, Vol. 37, No. 22 (1998).

[20] A. B. Djurisic, J. M. Elazar, and A. D. Rakic - *Modeling the optical constants of solids using genetic algorithms with parameter space size adjustment* - *Optics Communications*, Vol. 134 (1997).

[21] G. Veronis, and S. Fan - *Overview of Simulation Techniques for Plasmonics Devices* - Springer Series in Optical Sciences, Vol. 131 (2007).

- [22] C. Girard, E. Dujardin, G. Baffou, and R. Quidant - *Shaping and manipulation of light fields with bottom-up plasmonic structures* - New Journal of Physics, Vol. 10 (2008).
- [23] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan and M. A. El-Sayed - *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes* – Chemical Reviews, Vol. 105, No. 4 (2005).
- [24] A.M. Schwartzberg and J.Z. Zhang - *Novel Optical Properties and Emerging Applications of Metal Nanostructures* - The Journal of Physical Chemistry, Vol. 112, No. 28 (2008).
- [25] L. Novotny and B. Hecht - *Principles of Nano-Optics*- Cambridge University Press (2006).
- [26] J.D. Jackson - *Classical Electrodynamics* - John Wiley & Sons, Inc., NY, 3rd edition (1999).
- [27] U. Kreibig and M. Vollmer - *Optical Properties of Metal Clusters* - Springer, 1st edition (1995).
- [28] J. Zhao, A.O. Pinchuk, J.M. McMahon. S. Li, L.K. Ausman, A.L. Atkinson, and G.C. Schatz - *Methods for describing the electromagnetic properties of silver and gold nanoparticles* - Accounts of Chemical Research, Vol. 41, No. 12 (2008).
- [29] U. Kreibig, B. Schmitz, and H.D. Breuer - *Separation of plasmon-polariton modes of small metal particles* - Physical Review B, Vol. 36 (1987).
- [30] C.F. Bohren and D.R. Huffman - *Absorption and scattering of light by small particles* - John Wiley & Sons, Inc. , NY, 1st edition (1983).
- [31] T.W. Odom and C.L. Nehl - *How gold nanoparticles have stayed in the light: The 3M's Principle* - American Chemical Society, Vol. 2, No. 4 (2008).

- [32] S. Link, M.A. El-Sayed - *Shape and Size Dependence of Radiative, Non-Radiative and Photothermal Properties of Gold Nanocrystals* - International Reviews in Physical Chemistry, Vol. 19 (2000).
- [33] P.K. Jain, X. Huang, I.H. El-Sayed, and M.A. El-Sayed - *Noble metals on the nanoscale: Optical and Photothermal Properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine* - Accounts of Chemical Research, Vol. 41, No. 12 (2008).
- [34] J. Pérez Juste, I. Pastoriza Santos, L.M. Liz Marzán, and P. Mulvaney - *Gold Nanorods: Synthesis, Characterization and Applications* - Coordination Chemistry Reviews, Vol. 49 (2005).
- [35] G. Mie - *Contributions to the Optics of Turbid Media, Especially Colloidal Metal Solutions* - Annals of Physics, Vol.25 (1908).
- [36] A. Christ, G. Léveque, O.J.F. Martin, T. Zentgraf, J. Kuhl, C. Bauer, H. Giessen, and S. H. Tikhodeev - *Near-field-induced tunability of surface plasmon polaritons in composite metallic nanostructures* - Journal of Microscopy, Vol. 229 (2008).
- [37] J. R. Krenn, A. Dereux, J.C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J.P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F.R. Aussenegg, and C. Girard - *Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles* - Physical Review Letters, Vol. 82 (1999).
- [38] J. R. Krenn, M. Salerno, N. Félidj, B. Lampbrecht, G. Schider, A. Leitner, F.R. Aussenegg, J.C. Weeber, A. Dereux, and J.P. Goudonnet - *Light field propagation by metal micro- and nanostructures* - Journal of Microscopy, Vol. 202 (2001).
- [39] N. Félidj, J. Aubard, G. Lévi, J.R. Krenn, G. Schider, A. Leitner, and F.R. Aussenegg - *Enhanced substrate-induced coupling in two-dimensional gold nanoparticle arrays* - Physical Review B, Vol. 66 (2002).

- [40] J.C. Weeber, A. Dereux, C. Girard, J.R. Krenn, and J.P. Goudonnet - *Plasmon polaritons of metallic nanowires for controlling submicron propagation of light* - Physical Review B, Vol. 12, No. 60 (1999).
- [41] B. T. Draine and P. J. Flatau: - *Discrete-dipole approximation for scattering calculations* - Journal of the Optical Society of America A, Vol. 11, No. 4 (1994).
- [42] A. Taflove - *Computational Electrodynamics* - Artech House, Boston (1995).
- [43] M. Futamata, Y. Maruyama, and M. Ishikawa - *Local electric field and scattering cross section of Ag nanoparticles under surface plasmon resonance by finite difference time domain method* - Journal of Physical Chemistry B, Vol. 107, No. 31 (2003).
- [44] C. Oubre, P. Nordlander - *Optical properties of metallodielectric nanostructures calculated using the finite difference time domain method* - Journal of Physical Chemistry B, Vol. 108, No. 46 (2004).
- [45] J. Jin - *The Finite Element Method in Electromagnetics* - Wiley, 2nd ed. (2002).
- [46] L.M. Lawandy - *Localized surface plasmon singularities in amplifying media* - Applied Physics Letters, Vol. 85, No. 21 (2004).
- [47] R. K. Chang and T. E. Furtak - *Surface Enhanced Raman Scattering* - Plenum, New York (1982).
- [48] D.A. Weitz, S. Garoff, J.I. Gersten, and A. Nitzan - *The enhancement of Raman scattering, resonance Raman scattering, and fluorescence from molecules adsorbed on a rough silver surface* - Journal of Chemical Physics, Vol. 78, No. 9 (1983).
- [49] J.W. Liaw - *The quantum yield of a metallic nanoantenna* - Applied Physics A, Vol. 89 (2007).

- [50] O.L. Muskens, V. Giannini, J.A. Sánchez-Gil, and J. Gómez - *Strong Enhancement of the Radiative Decay Rate of Emitters by Single Plasmonic Nanoantennas* - Nanoletters, Vol.7, No. 9 (2007).
- [51] J.J. Greffet - *Nanoantennas for Light Emission* - Applied Physics, Vol. 308, No. 5728 (2005).
- [52] M. Kahl, A. Zuschlag, A. Sell, A. Halm, J. Boneberg, P. Leiderer, A. Leitenstorfer, and R. Bratschitsch - *Nanomechanical Control of an Optical Antenna* - Nature Photonics, Vol. 2 (2008).
- [53] H. Fischer, and O.J.F. Martin - *Engineering the optical response of plasmonic nanoantennas* - Optics Express, Vol. 16, No. 12 (2008).
- [54] S.V. Boriskina and L. Dal Negro - *Multiple-wavelength plasmonic nanoantennas* - Optic Letters, Vol. 35, No. 4 (2010).
- [55] A. Alù and N. Engheta - *Tuning the scattering response of optical nanoantennas with nanocircuit loads* - Nature Photonics, Vol. 2, No. 307 (2008).
- [56] S. Zou and G.C. Schatz - *Narrow plasmonic/photonic extinction and scattering line shapes for one and two dimensional silver nanoparticle arrays* - Journal of Chemical Physics, Vol. 121 (2004).
- [57] U. Fano - *Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts* - Physical, Vol. 124 (1961).
- [58] P. Mühlshlegel, H.-J. Eisler, O.J.F. Martin, B. Hecht, and D.W. Pohl - *Resonant Optical Antennas* - Science, Vol. 308, No. 1607 (2005).
- [59] S. Graells, S. Acimovic, G. Volpe, and R. Quidant - *Direct Growth of Optical Antennas Using E-Beam-Induced Gold Deposition* - Plasmonics published by Springer, Vol. 5, No. 2 (2010).

- [60] A. Montero - *Mètodes de purificació d'estructures fabricades amb deposició assistida per un feix d'electrons focalitzat* - Treball de fi de carrera (2008).



