



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



Máster Universitario
en Tecnologías, Sistemas y
Redes de Comunicaciones

Diseño y caracterización de nanopartículas plasmónicas para sensado en el infrarrojo

Autor: Begoña Tomás Navarro

Director: Dr. Alejandro Martínez Abiétar

Fecha de comienzo: 1/04/2010

Lugar de trabajo: Centro de Tecnología Nanofotónica (NTC)

Objetivos — El objetivo de esta tesina es el diseño y la caracterización de un sensor de sustancias químicas basado en nanoestructuras metálicas que muestran resonancias plasmónicas en el infrarrojo. Dichas resonancias son visibles en el espectro de transmisión de la muestra que contiene las nanoestructuras metálicas. El sensor se basa en la detección del desplazamiento espectral de dichas resonancias ante la presencia de las moléculas que se desean sensar (analito). El avanzado proceso de sensado incluye un proceso químico de funcionalización de la superficie de las nanoestructuras metálicas para que el analito a sensar se adhiera a éstas, potenciando así el desplazamiento frecuencial de la resonancia.

Metodología — La metodología empleada ha sido, en primer lugar, la lectura de publicaciones científicas para comprender los conceptos fundamentales de la plasmónica. En segundo lugar, la realización de diversas simulaciones numéricas para ayudar a comprender el comportamiento de los sensores basados en resonancias plasmónicas y para realizar el diseño de una nueva estructura apta para realizar sensado. Por último, se ha hecho uso de instrumentos de laboratorio como el Espectrómetro Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar las respuestas de las muestras fabricadas.

Desarrollos teóricos realizados — Los desarrollos teóricos realizados han sido el estudio del comportamiento de las estructuras formadas por nanoestructuras plasmónicas, en concreto la formada por discos sobre silicio, el diseño de una nueva estructura para sensado formada por nanocruces sobre sílice y el estudio de la sensibilidad de ambos.

Desarrollo de prototipos y trabajo de laboratorio — Ambos diseños han sido fabricados en las instalaciones del Centro de Tecnología Nanofotónica. En el laboratorio se ha caracterizado la respuesta original de las muestras así como las respuestas de éstas una vez funcionalizadas y con la sustancia a sensar depositada.

Resultados — El primer resultado ha sido la participación en las simulaciones de la estructura formada por nanodiscos de oro sobre silicio de manera que se ha adquirido gran conocimiento del comportamiento de este tipo de diseños. El segundo ha sido conseguir mejorar las prestaciones del diseño anterior mediante el diseño de una nueva estructura conformada por nanopartículas en forma de cruz que poseen una resonancia

plasmónica independiente de la polarización de la luz incidente, más estrecha frecuentemente que la de los nanodiscos, y con mayor sensibilidad ante cambios en el índice de refracción del entorno, todas ellas características deseables para los procesos de sensado.

Líneas futuras — Para un trabajo futuro queda optimizar la respuesta del dispositivo en general. Las principales mejoras serían estrechar la resonancia y conseguir una estructura con mayor sensibilidad en la frecuencia de resonancia ante las diferentes sustancias depositadas sobre ella. Otra manera de continuar el presente trabajo sería funcionalizando el sustrato de la estructura de las nanocruces (sílice), pues en este caso sólo se ha funcionalizado la nanopartícula, y estudiar el efecto que esto produce sobre la resonancia.

Publicaciones — A fecha de la entrega de esta tesina se tienen dos artículos en preparación para revista científica internacional: el primero acerca de la funcionalización del silicio en los nanodiscos, y el segundo acerca del sensado con nanocruces. Además se tienen dos contribuciones a congresos aceptadas: la primera es un poster (Anexo I) que fue presentado en CEN2010 en Segovia y la segunda un poster que será presentado en Metamaterials'2010 en Karlsruhe del cual se adjunta el Abstract (Anexo II). Ambos acerca de sensado con nanodiscos.

Abstract — This dissertation, after a theoretical introduction to the novel field of plasmonics, describes the research efforts undergone by the author for the devise of one structure designed to reach an advanced process of sensing by means of plasmonic resonances, chemical processes of functionalization, and spectral measurements in the infrared region. The electromagnetic simulation and the measurement results are described in detail as well as the limitations presented by the conceived structure.

Autor: Begoña Tomás Navarro, email: betomna@ntc.upv.es

Director: Dr. Alejandro Martínez Abiétar, email: amartinez@dcom.upv.es

Fecha de entrega: 10-09-10



ÍNDICE

I. Introducción a la plasmónica	4
I.1. Plasmones de superficie en una superficie metálica	4
I.2. Plasmones de superficie en una superficie metálica de espesor h	9
I.3. Resonadores plasmónicos	13
I.4 Sensado basado en resonancias plasmónicas	16
II. Diseños Realizados	19
II.1. Discos sobre Silicio	19
II.2. Cruces sobre Sílice	25
III. Estado del arte	34
IV. Conclusiones y líneas futuras	37
Agradecimientos	38
Referencias	39
Anexos	40
Anexo 1: Póster presentado en el congreso CEN2010	
Anexo 2: Abstract y aceptación para el congreso Metamaterials'2010	

I. Introducción a la plasmónica

Se denominan plasmones polaritones de superficie (en inglés *surface plasmon polaritons* o *SPs*) o simplemente plasmones de superficie a los modos electromagnéticos que surgen cuando la radiación electromagnética se acopla a oscilaciones en los electrones de un metal, confinándose la radiación a la superficie del metal. El campo genérico que se dedica a la investigación de este tipo de onda electromagnética recibe el nombre de plasmónica. Unos de los fines de la plasmónica [1] es lograr un confinamiento sub-longitud de onda mediante el uso de metales, que al fin y al cabo son un gas de electrones libres, de forma que el campo electromagnético se acople a oscilaciones en los electrones del metal, y así quede confinado a su superficie. Dichos modos cumplen las ecuaciones de Maxwell y muestran un confinamiento por debajo de la longitud de onda de la luz que se confina, superando el límite de difracción. El precio que hay que pagar es una mayor atenuación de esos modos. El primer requisito a la hora de comprender este fenómeno es hacer uso de un buen modelo para la permitividad del metal a frecuencias ópticas. Para ello emplearemos el modelo de Drude para los átomos y electrones libres de un metal, que para el caso del oro es el siguiente:

$$\varepsilon_{Au}(\omega) = \varepsilon_{\infty} - \frac{\omega_p}{\omega^2 - j\omega\gamma}$$

$$\text{tomando } \begin{cases} \varepsilon_{\infty} = 9 \\ \omega_p = 1.3673 \cdot 10^{16} \text{ rad/s} \\ \gamma = 1.0027 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1} \end{cases} \quad (1)$$

I.1. Plasmones de superficie en una superficie metálica

Como ejemplo básico de plasmones de superficie, vamos a estudiar los modos electromagnéticos que existen en el interfaz entre dos medios semi-infinitos siendo uno de ellos metálico, cuya $\varepsilon(\omega)$ viene regida por el modelo de Drude (1), y el otro dieléctrico. Para ello vamos a resolver las ecuaciones de Maxwell en la geometría mostrada en la Fig. 1:

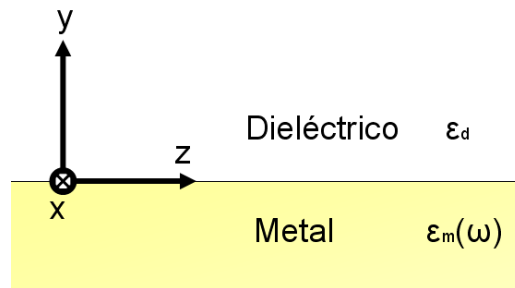


Fig. 1. Tomada de [2]. Interfaz entre un metal y un dieléctrico.

La geometría se considera invariante en las direcciones x y z , siendo el plano XZ la interfaz entre los dos medios. Para resolver las ecuaciones de Maxwell en esta geometría vamos a hacer uso de los potenciales electromagnéticos $\vec{\mathbf{A}}$ y $\vec{\mathbf{F}}$. De las ecuaciones de Maxwell se pueden obtener las ecuaciones de onda para los potenciales.

$$\begin{array}{l} \text{De las ecuaciones} \\ \text{de Maxwell} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} \nabla^2 \vec{\mathbf{A}} + k^2 \vec{\mathbf{A}} = -\mu \vec{\mathbf{J}} \\ \nabla^2 \vec{\mathbf{F}} + k^2 \vec{\mathbf{F}} = -\varepsilon \vec{\mathbf{M}} \end{array} \quad \text{siendo} \quad k^2 = \omega^2 \mu \varepsilon \quad (2)$$

A partir de los potenciales $\vec{\mathbf{A}}$ y $\vec{\mathbf{F}}$ se pueden hallar los campos $\vec{\mathbf{E}}$ y $\vec{\mathbf{H}}$ aplicando:

$$\begin{aligned} \vec{\mathbf{E}} &= (\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{A}} + \vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{F}}) = \left[-j\omega \vec{\mathbf{A}} - j \frac{1}{\omega \mu \varepsilon} \nabla(\nabla \cdot \vec{\mathbf{A}}) \right] + \left[-\frac{1}{\varepsilon} \nabla \times \vec{\mathbf{F}} \right] \\ \vec{\mathbf{H}} &= (\vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{A}} + \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{F}}) = \left[\frac{1}{\mu} \nabla \times \vec{\mathbf{A}} \right] + \left[-j\omega \vec{\mathbf{F}} - j \frac{1}{\omega \mu \varepsilon} \nabla(\nabla \cdot \vec{\mathbf{F}}) \right] \end{aligned} \quad (3)$$

Para simplificar vamos a considerar que no hay fuentes ($\vec{\mathbf{J}} = \vec{\mathbf{M}} = 0$), y, dada la simetría del problema, vamos a considerar que el modo electromagnético que estamos buscando se propaga por el interfaz en la dirección z y además es invariante en la dirección x (la cual es infinita). Expresado matemáticamente, hacemos la suposición:

$$\vec{\mathbf{E}}(x, y, z) = \vec{\mathbf{E}}(y) e^{jk_z z} \quad (4)$$

Además, cualquier solución propagándose en z puede descomponerse en modos TM_z y en modos TE_z :

$$\begin{aligned} TM_z &\Leftrightarrow \begin{cases} \vec{\mathbf{A}} = \hat{\mathbf{u}}_z A_z(x, y, z) \\ \vec{\mathbf{F}} = 0 \end{cases} \\ TE_z &\Leftrightarrow \begin{cases} \vec{\mathbf{A}} = 0 \\ \vec{\mathbf{F}} = \hat{\mathbf{u}}_z F_z(x, y, z) \end{cases} \end{aligned} \quad (5)$$

Esto convierte a las ecuaciones de onda de los potenciales (2) en un problema escalar muy fácil de resolver. Resolveremos en primer lugar los modos TM_z . La ausencia de fuentes y la simplificación del potencial (5) deja las ecuaciones de onda (2) simplificadas a una simple ecuación escalar:

$$\nabla A_z + k^2 A_z = 0 \quad (6)$$

Siendo $k^2 = \omega^2 \mu \varepsilon$. En coordenadas cartesianas desarrollamos el Laplaciano (∇^2) y se obtiene:

$$\frac{\partial^2 A_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 A_z}{\partial z^2} + k^2 A_z = 0 \quad (7)$$

Esta ecuación se puede resolver por separación de variables, llegando a una ecuación del tipo

$$A_z(x, y, z) = (Ee^{-\gamma_x x} + Fe^{+\gamma_x x})(Ae^{-\gamma_y y} + Be^{+\gamma_y y})(Ce^{-\gamma_z z} + De^{+\gamma_z z}) \quad (8)$$

En general las constantes de propagación serán complejas $\gamma_{x,y,z} = \alpha_{x,y,z} + j\beta_{x,y,z}$, de forma que α [Np/m] representa la atenuación y β [rad/m] representa la propagación, por tanto $\beta=2\pi/\lambda$ determina la longitud de onda λ [m] de la solución.

Todo lo anterior es general para TMz en coordenadas cartesianas, aún no hemos hecho uso de la geometría concreta. Para resolver la geometría de la Fig. 1, hay que aplicar la ecuación (8) por separado en cada medio.

Si empezando por el dieléctrico ($y>0$) cuya permitividad es ϵ_d y consideramos $\mu = \mu_0$ podemos considerar la propagación en un único sentido $+z$ desechando la exponencial en $-z$, y desechando también la exponencial creciente en y por no tener sentido físico [condición de contorno: $A_z(y=\infty)=0$]. Finalmente obtenemos la expresión del potencial de la cual obtenemos los campos mediante (3):

$$A_{zd}(x, y, z) = A_d e^{-\alpha_d y} e^{-j\beta_d z}$$

$$\vec{E}_d = \left[\frac{A_d \alpha_d \beta_d}{\omega \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_d} e^{-\alpha_d y} e^{-j\beta_d z} \right] \hat{u}_y + \left[-j \frac{A_d}{\omega \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_d} (-\beta_d^2 + k_d^2) e^{-\alpha_d y} e^{-j\beta_d z} \right] \hat{u}_z$$

$$\vec{H}_d = \left[-\frac{A_d \alpha_d}{\mu_0} e^{-\alpha_d y} e^{-j\beta_d z} \right] \hat{u}_x$$

$$\text{siendo} \quad \alpha_d^2 - \beta_d^2 = -k_d^2 = -\omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_d = -k_0^2 \epsilon_d \quad (9)$$

Y para el metal ($y<0$) cuya permitividad es $\epsilon_m(\omega)$ y permeabilidad μ_0 , también hacemos las mismas consideraciones:

$$A_{zm}(x, y, z) = A_m e^{\alpha_m y} e^{-j\beta_m z}$$

$$\begin{aligned} \vec{E}_m &= \left[-\frac{A_m \alpha_m \beta_m}{\omega \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_m(\omega)} e^{\alpha_m y} e^{-j\beta_m z} \right] \hat{u}_y + \left[-j \frac{A_m}{\omega \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_m(\omega)} (-\beta_m^2 + k_m^2) e^{\alpha_m y} e^{-j\beta_m z} \right] \hat{u}_z \\ \vec{H}_m &= \left[\frac{A_m \alpha_m}{\mu_0} e^{\alpha_m y} e^{-j\beta_m z} \right] \hat{u}_x \end{aligned}$$

$$\text{siendo} \quad \alpha_m^2 - \beta_m^2 = -k_m^2 = -\omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_m(\omega) = -k_0^2 \epsilon_m(\omega) \quad (10)$$

Donde además sustituimos el modelo de Drude para $\epsilon_m(\omega)$. Las constantes A_m y A_d indican la amplitud de los campos en cada medio. Para poder hallar la relación entre ambas y hallar también el valor de las constantes de propagación para cada frecuencia, es decir, la *relación de dispersión*, hay que exigir las condiciones de contorno del problema, es decir que los campos tangenciales al interfaz sean iguales a ambos lados:

$$\begin{aligned} E_{mz}(y=0) &= E_{dz}(y=0) \\ H_{mx}(y=0) &= H_{dx}(y=0) \end{aligned} \quad (11)$$

Desarrollando las condiciones de contorno se llega fácilmente a la relación de dispersión para el plasmón de superficie (SPP) en un interfaz IM (insulator-metal) infinito:

$$\beta_{SPP}(\omega) = K_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m(\omega) \epsilon_d}{\epsilon_m(\omega) + \epsilon_d}} \quad (12)$$

Dicha ecuación define los puntos del plano β - ω que, al sustituir en las expresiones del campo (9) y (10), dan lugar a unos campos que cumplen las condiciones de contorno, y por tanto que pueden existir. Además, si hicimos mal suponiendo directamente $\gamma_z = j\beta$ porque no consideramos posibles pérdidas, no pasa nada ya que matemáticamente las pérdidas aparecerán como una parte imaginaria en β .

Por tanto ya tenemos totalmente caracterizado el SPP (*Surface Plasmon Polariton*) en un interfaz IM infinito. Si representamos analíticamente los campos, tienen la forma que se muestra en la Fig. 2. Y la relación de dispersión (12), tras sustituir para $\epsilon_m(\omega)$ el modelo de Drude sin pérdidas, se muestra en la Fig. 3.

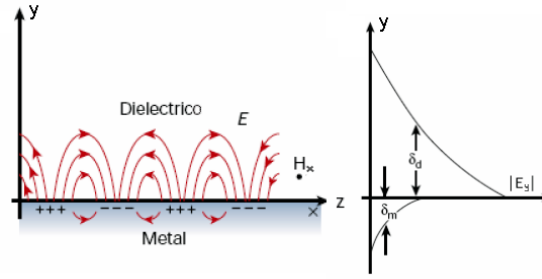


Fig. 2. Campos electromagnéticos para un SPP en una geometría Metal-Dieléctrico.

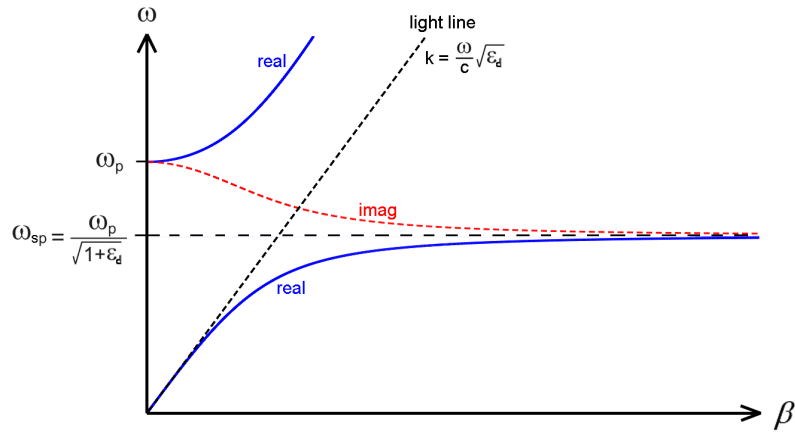


Fig. 3. Relación de dispersión para un SPP en una geometría Metal-Dieléctrico.

La relación de dispersión inicialmente sigue de cerca a la *light line* en el medio. Según aumenta la frecuencia ω aproximándose a ω_{sp} , la constante de propagación β_{SPP} [rad/m] se va incrementando respecto a la *light line* hasta tender a valores enormes de $\beta_{SPP} = 2\pi/\lambda_{SPP}$ (correspondiente a longitudes de onda del plasmón λ_{SPP} muy pequeñas). Entre ω_{sp} y ω_p se tiene que β_{SPP} se vuelve imaginaria, lo cual implica que no se propaga el plasmón sino que se atenúa: ese rango de frecuencias representa una zona prohibida para la propagación (un *band gap*). Finalmente, para $\omega > \omega_p$, sabemos que la permitividad del metal se vuelve positiva, y el metal se comporta de manera idéntica a un dieléctrico, permitiendo la propagación de las ondas electromagnéticas en su interior.

Por otro lado nos queda resolver posibles modos TE_z . Procediendo igual que antes, resulta que las condiciones de contorno llevan a la condición $A_m = A_d = 0$. Es decir, no existen modos TE_z en la geometría considerada.

I.2. Plasmones de superficie en una superficie metálica de espesor h

Cuando consideramos una lámina metálica de espesor finito h envuelta por dieléctrico aparecen plasmones en ambas superficies de la lámina, y si ésta es lo suficientemente estrecha, los plasmones se acoplan dando lugar a modificaciones en la relación de dispersión. La geometría se ilustra en la Fig. 4:

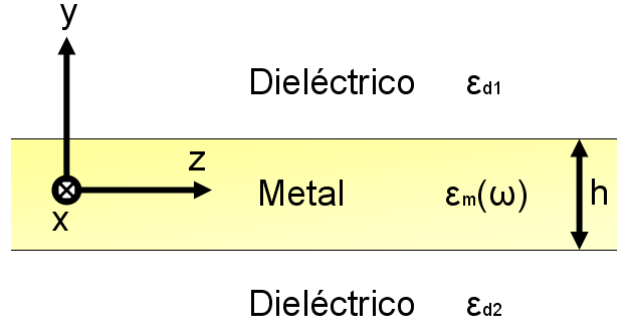


Fig. 4. Tomada de [2] Geometría IMI (insulator-metal-insulator).

De nuevo se puede demostrar que los únicos modos que pueden existir son los TM_z así que nos limitaremos a estudiar éstos. No repetiremos los primeros pasos para la obtención de los modos pues son iguales al caso anterior, y partiremos directamente de las expresiones simplificadas del potencial en cada medio, con la precaución de que ahora en el metal debemos conservar los dos términos $e^{\alpha y} + e^{-\alpha y}$ puesto que ambos tienen significado físico:

Para $y > h/2$:

$$A_{zd_1}(x, y, z) = A_{d_1} e^{-\alpha_{d_1} y} e^{-j\beta_{d_1} z}$$

Para $-h/2 < y < h/2$:

$$A_{zm}(x, y, z) = A_{m1} e^{-\alpha_m y} e^{-j\beta_m z} + A_{m2} e^{+\alpha_m y} e^{-j\beta_m z}$$

Para $y < -h/2$:

$$A_{zd_2}(x, y, z) = A_{d_2} e^{+\alpha_{d_2} y} e^{-j\beta_{d_2} z}$$

Bajo las condiciones:

$$\begin{cases} \alpha_m^2 - \beta_m^2 = -k_m^2 \\ \alpha_{d_1}^2 - \beta_{d_1}^2 = -k_{d_1}^2 \\ \alpha_{d_2}^2 - \beta_{d_2}^2 = -k_{d_2}^2 \end{cases} \text{ siendo } \begin{cases} k_m^2 = \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_m(\omega) = k_0^2 \epsilon_m(\omega) \\ k_{d_1}^2 = \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_{d_1} = k_0^2 \epsilon_{d_1} \\ k_{d_2}^2 = \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 \epsilon_{d_2} = k_0^2 \epsilon_{d_2} \end{cases} \quad (13)$$

A partir de los potenciales en cada medio es inmediato obtener los campos electromagnéticos. Las expresiones de los campos que se obtienen son:

Para $y > h/2$:

$$\begin{aligned}\bar{E}_{d1} &= \left[\frac{A_{d1} \alpha_{d1} \beta_{d1}}{\omega \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_{d1}} e^{-\alpha_{d1} y} e^{-j \beta_{d1} z} \right] \hat{u}_y + \left[-j \frac{A_{d1}}{\omega \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_{d1}} \underbrace{(-\beta_{d1}^2 + k_{d1}^2)}_{-\alpha_{d1}^2} e^{-\alpha_{d1} y} e^{-j \beta_{d1} z} \right] \hat{u}_z \\ \bar{H}_{d1} &= \left[-\frac{A_{d1} \alpha_{d1}}{\mu_0} e^{-\alpha_{d1} y} e^{-j \beta_{d1} z} \right] \hat{u}_x\end{aligned}$$

Para $-h/2 < y < h/2$:

$$\begin{aligned}\bar{E}_m &= \left[\frac{\alpha_m \beta_m}{\omega \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_m} (A_{m1} e^{-\alpha_m y} - A_{m2} e^{\alpha_m y}) e^{-j \beta_m z} \right] \hat{u}_y + \left[-j \frac{1}{\omega \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_m} \underbrace{(-\beta_m^2 + k_m^2)}_{-\alpha_m^2} (A_{m1} e^{-\alpha_m y} + A_{m2} e^{\alpha_m y}) e^{-j \beta_m z} \right] \hat{u}_z \\ \bar{H}_m &= \left[-\frac{\alpha_m}{\mu_0} (A_{m1} e^{-\alpha_m y} - A_{m2} e^{\alpha_m y}) e^{-j \beta_m z} \right] \hat{u}_x\end{aligned}$$

Para $y < -h/2$:

$$\begin{aligned}\bar{E}_{d2} &= \left[-\frac{A_{d2} \alpha_{d2} \beta_{d2}}{\omega \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_{d2}} e^{\alpha_{d2} y} e^{-j \beta_{d2} z} \right] \hat{u}_y + \left[-j \frac{A_{d2}}{\omega \mu_0 \varepsilon_0 \varepsilon_{d2}} \underbrace{(-\beta_{d2}^2 + k_{d2}^2)}_{-\alpha_{d2}^2} e^{\alpha_{d2} y} e^{-j \beta_{d2} z} \right] \hat{u}_z \\ \bar{H}_{d2} &= \left[\frac{A_{d2} \alpha_{d2}}{\mu_0} e^{\alpha_{d2} y} e^{-j \beta_{d2} z} \right] \hat{u}_x\end{aligned}$$

Donde, al igual que antes, obviamente se tendrá $\beta_m = \beta_{d1} = \beta_{d2} = \beta$

Ahora tenemos varias incógnitas (A_{d1} , A_{m1} , A_{m2} , A_{d2} , α_{d1} , α_m , α_{d2} , β) que resolvemos con grados de libertad (la amplitud del modo y la frecuencia) exigiendo las 4 condiciones de contorno del problema derivadas de la continuidad de las componentes tangenciales a los interfaces de los campos:

$$\begin{aligned}E_{m_z}(y = h/2) &= E_{d1_z}(y = h/2) \\ H_{m_x}(y = h/2) &= H_{d1_x}(y = h/2) \\ E_{m_z}(y = -h/2) &= E_{d2_z}(y = -h/2) \\ H_{m_x}(y = -h/2) &= H_{d2_x}(y = -h/2)\end{aligned}$$

Resolviendo dicho sistema finalmente se puede llegar a una expresión implícita para la *relación de dispersión*:

$$\frac{\left(\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} + \frac{\alpha_{d1}}{\varepsilon_{d1}} \right) \left(\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} + \frac{\alpha_{d2}}{\varepsilon_{d2}} \right)}{\left(\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} - \frac{\alpha_{d1}}{\varepsilon_{d1}} \right) \left(\frac{\alpha_m}{\varepsilon_m} - \frac{\alpha_{d2}}{\varepsilon_{d2}} \right)} - e^{-4\alpha_m h/2} = 0 \quad (14)$$

Donde la dependencia de β con ω está implícita al sustituir en (14) las condiciones dadas en (13). De la ecuación anterior no puede despejarse directamente β en función de ω , y por tanto debe resolverse numéricamente. En la Fig. 5 se muestra la relación de dispersión para dos láminas de plata de espesores 100 nm y 200 nm utilizando el modelo de Drude sin pérdidas y considerando el mismo dieléctrico aire a ambos lados de la lámina metálica.

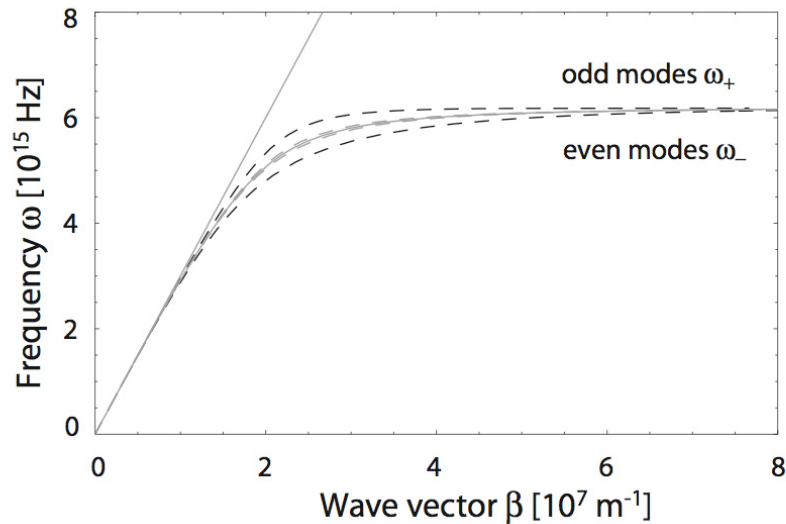


Fig. 5. Tomada de [3]. Relación de dispersión de los modos par e impar acoplados para una estructura aire/plata/aire. Las líneas discontinuas grises representan una geometría con $h_{\text{plata}} = 100$ nm y las negras con $h_{\text{plata}} = 50$ nm. La línea gris sólida representa la relación de dispersión de una estructura plata/aire.

Como puede observarse, la relación de dispersión se divide en dos debido al acoplamiento entre los plasmones en ambas superficies. Para espesores h muy grandes (mayores que dos veces la profundidad de penetración) los plasmones de ambas superficies están prácticamente desacoplados, y la relación de dispersión de los dos modos se convierte en una única idéntica al caso de un metal semi-infinito de la Fig. 3.

Para espesores h pequeños, debido al acoplamiento entre los dos plasmones de ambas superficies, aparecen dos modos claramente distinguidos que se denominan *simétrico* (s_b) y *antisimétrico* (a_b), también conocidos como *long range SPP* (LR-SPP) y *short range SPP* (SR-SPP), éste último también conocido como *slow SPP*. La Fig. 6 muestra los campos calculados para ambos modos:

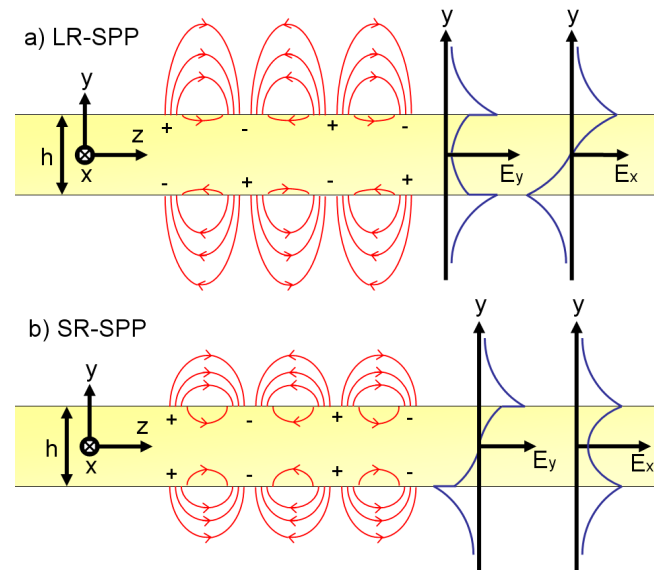


Fig. 6. Tomada de [3]. Campo eléctrico para una geometría IMI para los dos modos que soporta la estructura.

El modo LR-SPP presenta un campo eléctrico longitudinal a la propagación E_x impar, y por tanto se anula en el centro de la lámina metálica. Esto significa que el modo está poco confinado en el metal. Por otro lado, fuera del metal el campo perpendicular a la superficie (E_y) es par. Los campos externos llegan lejos mostrando poco confinamiento. A menor espesor h de la lámina metálica, mayor es la extensión de los campos fuera del metal y menos confinado está el modo. Al reducirse el confinamiento en el metal, se reducen las pérdidas de propagación, por lo que el alcance de este modo es muy largo y se incrementa drásticamente mediante una reducción en h . Se pueden lograr distancias de propagación de hasta 1 cm en el infrarrojo cercano utilizando $h = 20$ nm. Además, según disminuye h , el modo evoluciona hasta convertirse en una onda TEM propagándose en el vacío. De ahí le viene el nombre *long-range* SPP. Éste es el modo típicamente empleado como guía de onda plasmónica.

El modo SR-SPP presenta un campo eléctrico longitudinal a la propagación E_x par, de forma que las corrientes eléctricas en ambas superficies actúan en la misma dirección. Este apoyo mutuo en el interior de la lámina hace que el modo esté muy confinado en el metal, y el modo se desvanece rápidamente en los medios dieléctricos. La componente perpendicular a los interfaces E_y es impar. El alto confinamiento en el metal ralentiza el modo y además causa muchas pérdidas en el metal, por lo que el alcance del modo es corto. Además, el confinamiento del modo en el metal incrementa según se reduce el espesor h .

I.3. Resonadores plasmónicos

En esta sección se va a describir lo que ocurre con las estructuras infinitas si se cortan de forma que sean finitas en la dirección de propagación del plasmón: por ejemplo una lámina metálica de cierta longitud o un nanocable de cierta longitud. En este caso la estructura se comporta como un resonador.

El primer artículo en darse cuenta experimentalmente del comportamiento de los nanocables como resonadores es la Ref. [4]. En dicho artículo se fabricaron nanocables de diámetros variables desde varios μm hasta 200 nm, con longitudes de varios μm . La Fig. 7 muestra una fotografía de un nanocable fabricado, así como los campos medidos en campo cercano.

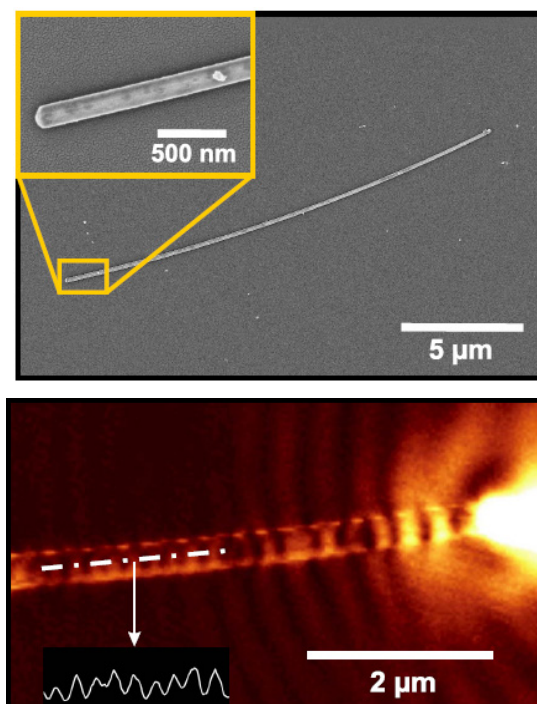


Fig. 7. Tomada de [4]. Arriba: Fotografía de un nanocable fabricado. Abajo: Imagen SNOM de campo cercano de los plasmones de superficie en el nanocable.

Los plasmones de superficie deben observarse mediante una técnica de campo cercano como Scanning Near-Field Optical Microscopy (SNOM) puesto que son modos confinados al metal que no radian y por tanto no pueden detectarse en campo lejano. Tan sólo en las discontinuidades, como se observa en el extremo del cable, los campos pueden acoplarse al campo lejano y radiar.

La imagen inferior de la Fig. 7 se obtuvo mediante la técnica SNOM, y en ella se observa claramente que los plasmones muestran máximos y mínimos a lo largo del nanocable, y además la longitud de onda de dichas variaciones es sustancialmente menor que la longitud de onda en el vacío. Aunque en el artículo original no fue propuesto, parece sensato deducir que el campo detectado en ese nanocable se corresponda con ondas estacionarias de modos SR-SPP, cuya

longitud de onda λ_{SPP} es, como ya sabemos, menor que la del vacío. Otros artículos posteriores afirman este hecho.

En una serie de artículos, se estudia numéricamente mediante simulaciones ciertos resonadores plasmónicos. Ésta vez sí que se asocia explícitamente las ondas estacionarias vistas con plasmones de tipo SR-SPP contrapropagantes formando una onda estacionaria. Inicialmente, en un caso sencillo, los artículos [5] y [6] estudian las resonancias en la geometría mostrada en la Fig. 8 (a). En ellos aplican la relación de dispersión de una geometría IMI para predecir las resonancias. Posteriormente, en el artículo [7] se estudian las resonancias en un nanocable de longitud finita L , como en la Fig. 8(b), y se aplica la relación de dispersión del modo SR-SPP del nanocable para predecir las resonancias.

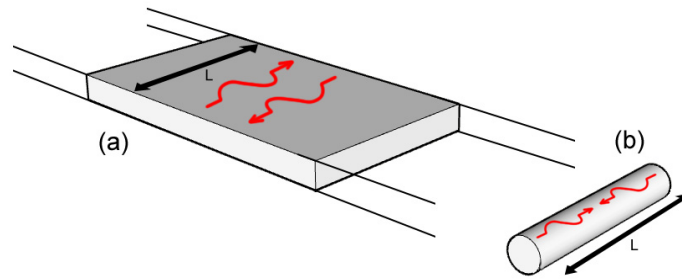


Fig. 8. Tomada de [9]. Estructuras resonantes con plasmones (a) IMI de longitud L (b) Nanocable de longitud L .

La idea es la siguiente. Supongamos por ejemplo el caso de la Fig. 8 (a). Sabemos que por una lámina metálica se propagarán modos plasmónicos cumpliendo su relación de dispersión (14). Los campos electromagnéticos de estos plasmones propagándose en la dirección $+z$ son todos de la forma:

$$\vec{E}, \vec{H} \propto f(x, y)e^{-j\beta z}$$

Si la estructura IMI de pronto presenta una discontinuidad, los SPP ya no podrán propagarse más. Al igual que ocurre en todas las líneas de transmisión, la discontinuidad generará una onda reflejada, en este caso un plasmón propagándose en la dirección $-z$ de la forma:

$$\vec{E}, \vec{H} \propto f(x, y)e^{+j\beta z}$$

Si en el otro extremo existe también una discontinuidad, los plasmones volverán a reflejarse y volverán a propagarse en la dirección $+z$. Esto continuará indefinidamente formando un resonador. Para ciertas frecuencias ω (correspondientes a ciertas longitudes de onda del plasmón λ_{SPP} mediante la relación $\beta_{SPP}(\omega) = 2\pi / \lambda_{SPP}$) los plasmones contrapropagantes podrán sumarse constructivamente, y bajo ciertas condiciones formarán un modo de la forma:

$$\vec{E}, \vec{H} \propto f(x, y)e^{-j\beta z} + f(x, y)e^{+j\beta z} = 2f(x, y)\cos(\beta z)$$

Es decir, una onda estacionaria a lo largo del resonador (tal y como se observa experimentalmente en la Fig. 7(b)). Como en todos los resonadores de este tipo, la resonancia se dará sólo bajo una cierta condición:

$$\beta_{SPP}(\omega)L = m\pi - \varphi/2 \quad (15)$$

Siendo $\beta_{SPP}(\omega)$ la relación de dispersión del plasmón, L la longitud total del resonador, m un número entero que define el modo resonante, y φ el desplazamiento de fase sufrido por el SPP al verse reflejado en la discontinuidad.

Si suponemos que $\varphi = 0$, se está modelando la discontinuidad del resonador como una pared magnética, y en ese caso la condición (15) puede reescribirse de la forma:

$$L = m \frac{\lambda_{SPP}}{2}$$

Es decir, que la longitud total del resonador es un múltiplo entero de veces media longitud de onda. Cuando a una estructura resonante se le aplica luz incidente a la frecuencia de resonancia, la estructura absorbe la energía para alimentar el modo resonante (siempre y cuando la onda incidente cumpla los criterios de simetría necesarios para el acoplamiento), lo cual se traduce en valles en el espectro de transmisión de la estructura (ver Fig. 9).

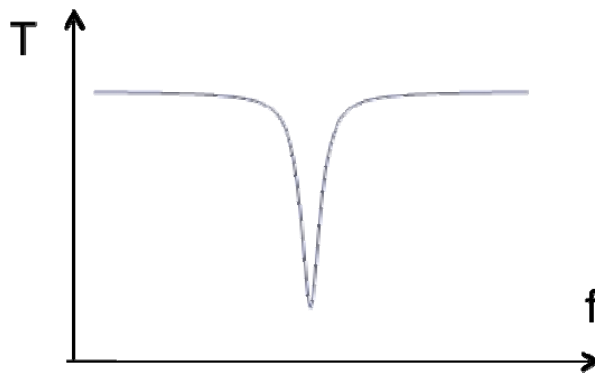


Fig. 9. Espectro de la intensidad detectada. A la frecuencia de resonancia se excitan los plasmones de superficie y la energía es consumida por estos y se observa un valle en la transmisión.

I.4. Sensado basado en resonancias plasmónicas

El número de sustancias que es necesario detectar con dispositivos de sensado aumenta cada año. Algunas de estas sustancias son relevantes para la protección ambiental (simazina y atrazina), en medicina (morfina, metanfetamina y teofilina) y para la seguridad de los alimentos (fumonisin B1, sulfadiazina y sulfamethazine) [9]. Además, las concentraciones de los analitos de interés se vuelven más pequeñas pues existe una tendencia general a miniaturizar los formatos de los sensores para facilitar la detección simultánea de un gran número de diferentes sustancias en un mismo chip.

En esta subsección se va a describir el método de sensado del cual se hace uso a lo largo de esta tesis, basado en resonancias plasmónicas SPR (Surface Plasmon Resonance) de nanopartículas o nanoestructuras metálicas. El principio de funcionamiento es en esencia muy sencillo: se parte de una muestra que contiene un conjunto de nanopartículas metálicas fabricadas sobre un sustrato; dichas nanopartículas, por su naturaleza, tienen una resonancia plasmónica a una determinada frecuencia (que depende entre otras cosas del índice de refracción del medio circundante a las nanopartículas) a la cual interactúan fuertemente con la luz incidente. En nuestro caso las nanopartículas están diseñadas para que la frecuencia de resonancia plasmónica esté en el rango de la radiación infrarroja. La posición de la resonancia plasmónica de las nanopartículas puede obtenerse con la medida del espectro de transmisión de la luz a través de la muestra, tal y como se observa en la Fig. 10. La resonancia plasmónica se observa en el espectro como un mínimo de transmisión a la frecuencia de resonancia. En nuestro caso medimos el espectro con un espectrómetro infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform InfraRed Spectrometer). La idea básica del sensor se basa en detectar el desplazamiento sufrido por la frecuencia de la resonancia plasmónica de las nanopartículas ante la presencia del analito que se desea sensar, como muestra la Fig. 11.

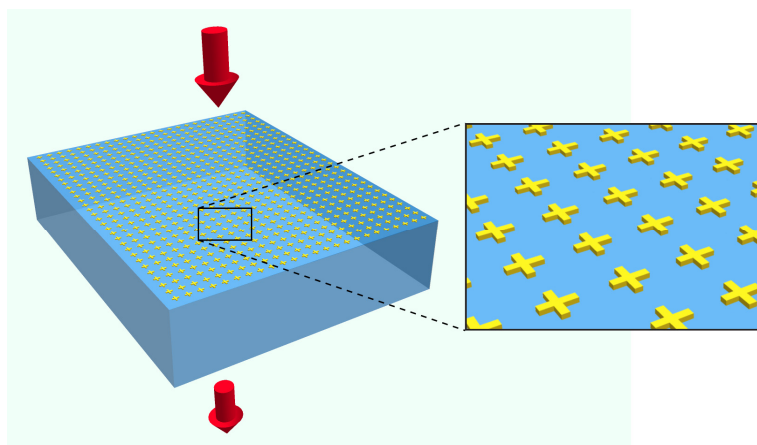


Fig. 10. Representación de la incidencia de la luz sobre la muestra fabricada.

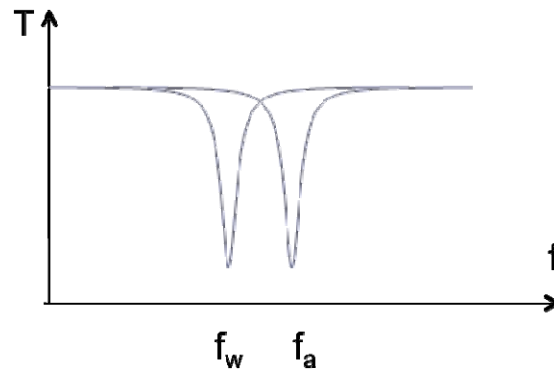


Fig. 11. Un cambio en el índice de refracción de 1 (aire) a 1.33 (agua) conduce a un redshift de la frecuencia de resonancia.

¿A qué se debe dicho desplazamiento? En las secciones anteriores se ha visto como la relación de dispersión de los SPR dependen del índice de refracción del dieléctrico por encima de la capa de metal. Si este índice de refracción cambia, por ejemplo, porque se adhieren proteínas o alguna otra molécula, cambia la relación de dispersión. Si la relación de dispersión cambia debido al cambio del índice, la frecuencia a la cual se cumple la condición de resonancia de la nanopartícula se trasladará a otra frecuencia, por tanto en el espectro se observará el mínimo en transmisión a otra frecuencia. Este cambio de índice se puede lograr depositando distintos fluidos sobre la muestra (en la Fig. 11 se ve un ejemplo al depositar agua) pero existe otro método más sofisticado donde se sensan monocapas moleculares, es decir, depositando una única capa de moléculas sobre la superficie, aunque en estos casos el cambio de índice será mucho menor a tener muchas menos moléculas sobre la superficie. En este último caso es imposible conocer el índice de refracción de la monocapa por lo que, aunque al caracterizar se aprecie un cambio, en la resonancia resultará imposible determinar la sensibilidad. En cualquier caso al tener un confinamiento del campo sub-longitud de onda la resonancia es fuertemente sensible a los cambios que tienen lugar en la superficie, incluso aún sensando monocapas atómicas.

En los biosensores actuales la superficie de las nanopartículas de metal se suele funcionalizar para asegurar que el analito a captar se adhiera a éstas. Esto incrementará ligeramente el índice de refracción $n = \sqrt{\epsilon_{diel}}$ en la del metal. Si después, en el siguiente paso, la capa de funcionalización forma enlaces con el analito, el incremento de la constante dieléctrica será mayor y por tanto el desplazamiento en frecuencia del mínimo de transmisión será también mayor [10]. Este es el tipo de sensado que hemos usado nosotros. El procedimiento de funcionalización y deposición de la sustancia se explica con detalle en la sección siguiente pues para cada tipo de funcionalización y para cada analito diferente a captar se siguen procesos distintos. De forma genérica lo que se pretende con la funcionalización es asegurar que el analito quede sobre la superficie y esto se consigue formando enlaces. En la Fig. 12 se puede ver una representación de una superficie funcionalizada sobre la que se adhieren los analitos.

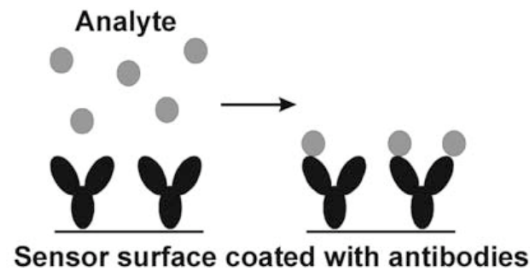


Fig. 12. Tomada de [9]. Representación de una superficie funcionalizada captando el analito.

Para comprobar el correcto funcionamiento de un sensor fabricado, este procedimiento de caracterización del espectro de transmisión se lleva a cabo en primer lugar con la estructura fabricada inicialmente y se repite tanto después de funcionalizar la muestra como después de depositar el analito, y una vez más si se han llevado a cabo procesos de regeneración (que consisten en eliminar el analito de la muestra dejando de nuevo la superficie funcionalizada sin analitos unidos lista para detectar de nuevo).

Los desplazamientos que se consiguen son del orden de varios nm y de cara a un futuro sensor comercial lo que interesa es tener un único láser y poder medir a una sola frecuencia como se muestra en la Fig. 13, de forma que se detecte el cambio en la frecuencia de resonancia como un cambio en la potencia transmitida a la frecuencia del láser. Obviamente ese cambio será mayor cuanto mayor sea el desplazamiento de la resonancia y menor sea la anchura de ésta. Los objetivos en el diseño de las nanopartículas son precisamente lograr por una parte que la resonancia tenga un ancho espectral estrecho, y por otra parte lograr que la posición de la resonancia tenga una alta sensibilidad ante cambios de índice. Estos factores dependen de los materiales usados en el sustrato, del metal utilizado para fabricar las nanopartículas, y sobre todo, de la geometría y tamaño de las nanopartículas, por lo que el diseño de todo ello es un proceso complejo pero con mucha libertad para innovar.

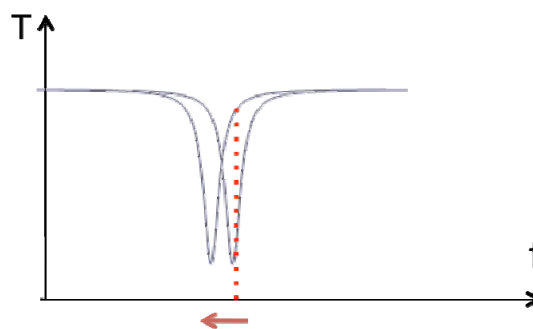


Fig. 13. Ejemplo del cambio de la resonancia y su efecto sobre una sola frecuencia.

II. Diseños realizados.

En este capítulo se va a describir el diseño de un sensor constituido por nanocruces de oro sobre un sustrato de sílice. Además, este diseño es la consecuencia de un intento por mejorar la capacidad de sensado de otra estructura realizada por el investigador del NTC Francisco José Rodríguez Fortuño, formado por nanodiscos de oro sobre silicio como sustrato, por lo que se va a proceder a presentar esta estructura en primer lugar. Para ambos diseños se ha empleado el modelo de Drude para modelar el metal con parámetros $\epsilon_{\infty} = 9$, $\gamma = 1.00 \cdot 10^{14}$ y $\omega_p = 1.367 \cdot 10^{16}$.

II.1. Discos sobre silicio.

Para diseñar un sensor de este tipo lo primero que hay que escoger es en qué rango del espectro se desea que funcione. En nuestro caso se escoge como zona de trabajo la 3ª ventana de comunicaciones ópticas que corresponde con una longitud de onda de $\lambda = 1.55 \mu\text{m}$. En este rango espectral existen multitud de componentes (láseres, detectores, filtros, etc.) que han sido desarrollados para el campo de las redes ópticas, lo que reduciría el coste del sensor si éste se pretende comercializar.

Existen numerosos parámetros que hay que tener en cuenta a la hora de realizar un diseño como el presente para que la resonancia se ajuste a la frecuencia escogida como son el índice del sustrato y el grosor de éste, geometría, tamaño y grosor de la nanopartícula y la periodicidad de la celda unidad.

El primer paso es, por tanto, hacer uso de las herramientas de simulación para ajustar el diseño a la respuesta deseada. Para diseñar este tipo de estructuras disponemos de un software denominado CTS que resuelve las ecuaciones de Maxwell en su forma integral en estructuras tridimensionales por el método numérico FIT (Finite Integration Technique). A raíz de las simulaciones se han podido establecer algunas relaciones entre los parámetros de diseño y la frecuencia de resonancia como son, por ejemplo, que al aumentar la periodicidad de la celda unidad baja ligeramente la frecuencia de resonancia lo mismo que ocurre al disminuir el grosor de la partícula de oro pues el plasmón responsable de la resonancia baja en frecuencia debido al mayor acoplo entre los plasmones de ambas superficies superior e inferior. Además el plasmón se encuentra más confinado en el metal. Otra relación es al aumento de la frecuencia de resonancia en proporción inversa al escalado de la nanopartícula.

En la Fig. 14 se pueden ver las dos estructuras de nanodiscos metálicos de oro diseñadas. Los nanodiscos se encuentran sobre un sustrato de silicio considerado semiinfinito en las simulaciones. En ambos casos la periodicidad de la celda unidad en las direcciones transversales a la propagación x e y es de 400 nm y el metal tiene un grosor de 20 nm. El primer nanodisco tiene un diámetro de 200 nm y el segundo de 360 nm. Por último, el índice de refracción del silicio es $n = 3.45$.

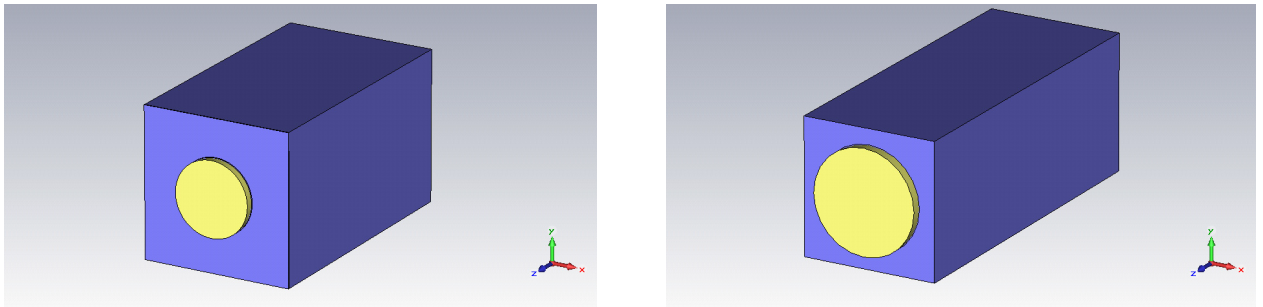


Fig.14. Estructuras de círculos de oro sobre silicio. A la izquierda $d=100$ nm y a la derecha $d=360$ nm.

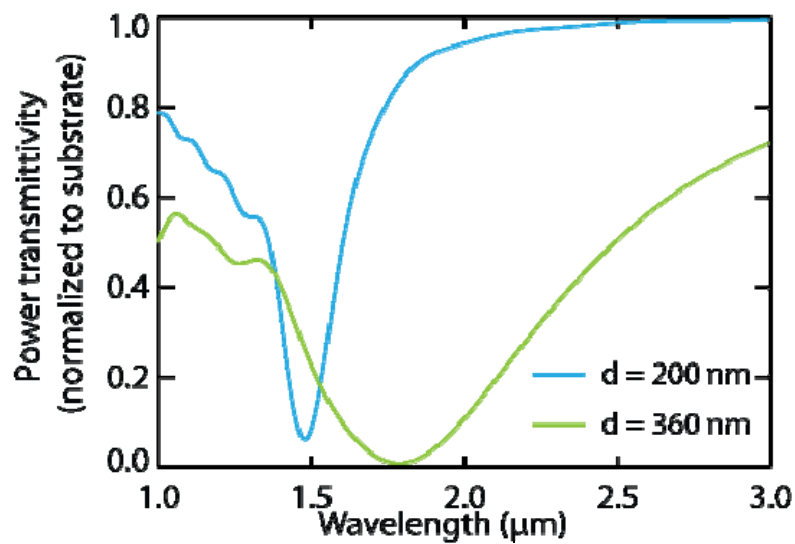


Fig.15. Resultados de simulación. Resonancias de las estructuras de círculos de oro sobre silicio.

En la Fig. 15 se puede ver las resonancias que presentan ambas estructuras al simularlas, y en la Fig. 16 la representación del campo eléctrico a la frecuencia de resonancia para la nanopartícula con $d = 360$ nm. Estas dos estructuras han sido fabricadas y su aspecto se puede ver en la Fig. 17.

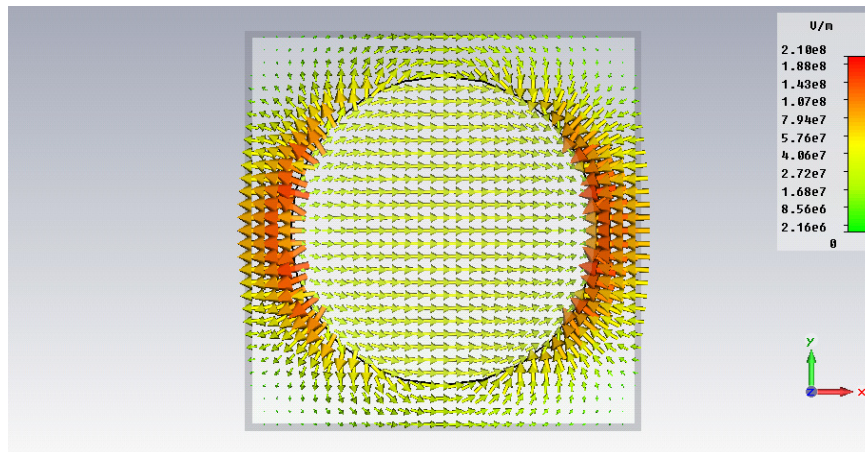


Fig.16. Representación del campo eléctrico a la frecuencia de resonancia (TOP).

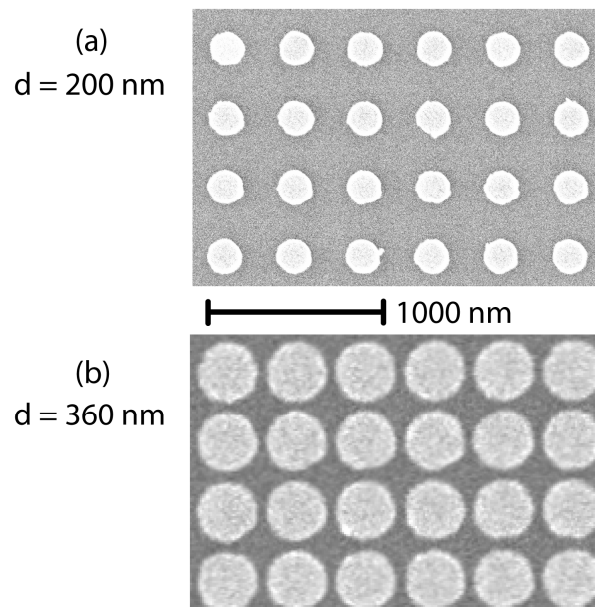


Fig.17. Fotos SEM de la muestras de nanodiscos fabricadas. Arriba $d = 200$ nm y abajo $d = 360$ nm.

El siguiente paso fue caracterizar la muestra. Para realizar las tareas de caracterización usamos un espectrómetro FTIR. En la Fig. 18 se puede ver el setup empleado.

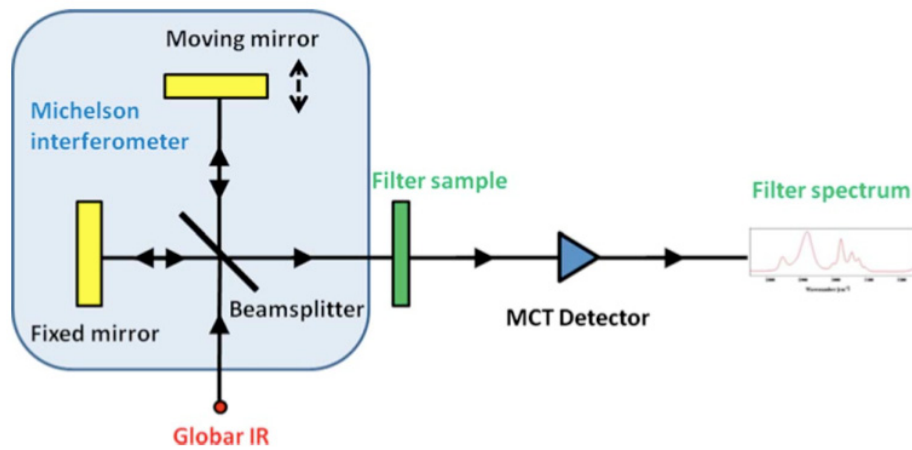


Fig.18. Tomada de [11]. Esquema del setup de medida.

El mecanismo interno del FTIR básicamente consta en un interferómetro Michelson más una fuente Globar como en el esquema que se muestra en la Fig. 18. La señal de la fuente Globar MIR se divide en el KBr beamsplitter. Uno de estos haces se refleja en un espejo fijo y el otro sobre un espejo desplazable y los haces se recombinan conforme atraviesan el beamsplitter para formar la señal del interferograma. Esta señal ilumina la muestra fabricada y la luz transmitida se recoge con un microscopio óptico (Bruker Hyperion) con un objetivo 15x (apertura numérica de 0.4) acoplado al espectrómetro del FTIR para medir el espectro de la muestra. La señal del microscopio se detecta con un detector MCT (Mercury-cadmium-telluride) enfriado con nitrógeno líquido. Finalmente, se emplea la transformada de Fourier para generar el espectro de transmisión de la muestra a partir de la señal transmitida del interferograma [11].

En la Fig. 19 se pueden ver los resultados de las medidas de las muestras comparando con los resultados de las simulaciones.

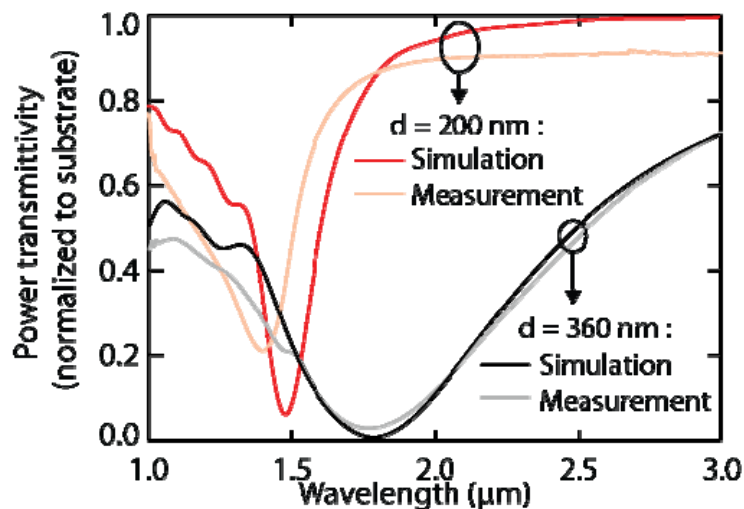


Fig.19. Simulación y resultados de las medidas de los dos diseños de nanodiscos.

Como se puede observar, los resultados de caracterizar las muestras coinciden en gran medida con los resultados de las simulaciones. Una vez caracterizadas las muestras se continuó con los procesos de funcionalización del silicio, sensado de una sustancia y regeneración de la resonancia original llevados a cabo por Mariluz Martínez Marco, Licenciada en Ciencias Químicas e investigadora del NTC.

A continuación se describe el proceso. En primer lugar se lleva a cabo la funcionalización. El procedimiento consiste en depositar una capa de moléculas sobre el silicio, de modo que la capa orgánica depositada forme enlaces con el óxido nativo del silicio presente en la superficie, quedando covalentemente unida. El óxido nativo se produce de forma espontánea al entrar en contacto el silicio con el aire del medio, por lo que siempre estará presente en todas las muestras fabricadas sobre silicio.

Las moléculas que forman la monocapa depositada contienen grupos funcionales distintos en ambos extremos. Uno de ellos va a formar enlace con la capa nativa de óxido de silicio por lo que se queda unido a éste, quedando libre el otro grupo funcional que presenta afinidad por el analito que se quiere sensar. Al reaccionar el analito con la superficie modificada mediante el grupo funcional, se produce un cambio en el índice de refracción que permite su detección.

La sustancia empleada para funcionalizar se denomina 3-isocianatopropil-trietoxisilano (3-ICPTS) y el analito que se pretende detectar es etildiamina. Cuando se funcionaliza el silicio con este grupo funcional (Isocyanate groups) se produce una variación en frecuencia de la resonancia pues al depositar la monocapa sobre el silicio cambia el índice de refracción en la superficie de éste, y al tener el plasmón parte de campo atravesando la superficie de moléculas (ver Fig. 20) cambia su frecuencia de resonancia.

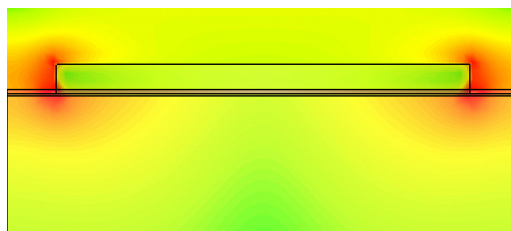


Fig. 20. Representación de la distribución del campo eléctrico a la frecuencia de resonancia (SIDE) del diseño con $d=360$ nm.

La Fig. 21 muestra la curva inicial de caracterización de las muestras y la curvas de las muestras funcionalizadas. Se observó en ambos casos un desplazamiento hacia menores longitudes de onda tras la funcionalización. A continuación se llevaron a cabo los procesos de sensado sobre las muestras. Las muestras se han sometido a dos procesos de sensado diferentes, en vapor y en disolución, pero en ambos se pretende detectar el mismo analito, etildiamina. En el primer proceso se expuso la muestra con $d = 200$ nm al vapor durante diferentes periodos de tiempo. En la Fig. 22

(a) se puede observar el desplazamiento de la resonancia hacia mayores longitudes de onda conforme más moléculas del vapor se depositaban sobre la muestra. En la Fig. 22 (b) se puede ver una gráfica de la capacidad de sensado en función del tiempo de exposición. Como se deduce de ésta gráfica, la capacidad de sensado de la muestra se satura a partir de aproximadamente 25 minutos, tiempo a partir del cual la señal es constante, por lo que se asume que la superficie está totalmente cubierta.

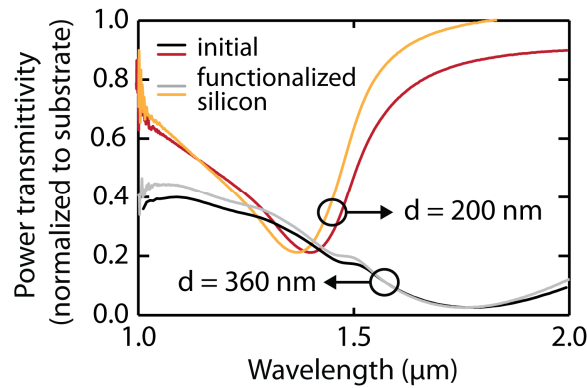


Fig. 21. Resultados de caracterización. Resonancias iniciales y resonancias tras la funcionalización.

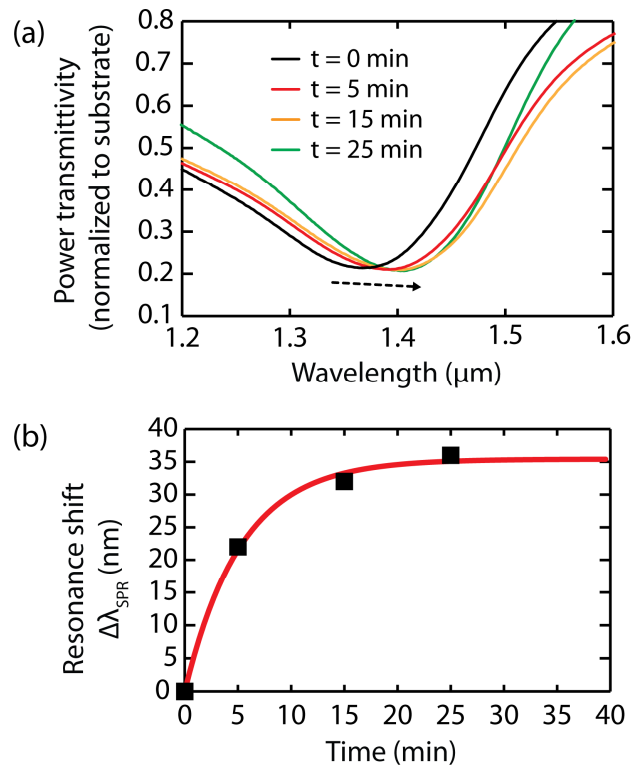


Fig. 22. Resultados de caracterización. Desplazamiento de la resonancia (izquierda) y saturación de la capacidad de sensado (derecha).

Además con la misma muestra ($d = 200$ nm) se realizó un sensado de la misma sustancia pero esta vez en una disolución acuosa con una concentración de 10^{-6} M. El objetivo de este experimento era ver si la muestra era capaz de regenerar la señal de modo que el sensor se pueda reutilizar de nuevo. Para regenerar la superficie de sensado, se calienta la muestra a 150° C de modo que se elimina el analito y queda únicamente la capa de funcionalización sobre la muestra, por lo que es posible volver a sensar. En la Fig. 23 se puede ver las señales de la muestra funcionalizada, tras el sensado y después de la regeneración, donde se recupera la señal, lo que permite la reutilización.

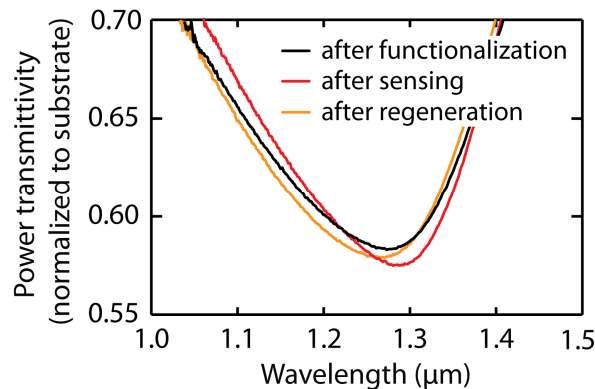


Fig. 23. Resultados de caracterización. Curva inicial de la muestra funcionalizada (negra), curva tras sensado (azul) y curva tras la regeneración (verde a rayas)

Con este diseño se consiguieron desplazamientos de la resonancia de 35 nm en el caso del sensado con vapor y 17 nm para el caso del sensado del fluido.

II.2 Cruces sobre Sílice.

En la subsección anterior se ha descrito los resultados obtenidos a partir del diseño de dos estructuras muy similares basadas en nanopartículas en forma de discos de oro sobre silicio, además de los procesos de sensado y funcionalización llevado a cabo. Aunque el diseño no es originalmente mío, formé parte de numerosas simulaciones y de los procesos de caracterización que me hicieron llegar a conocer bien su comportamiento. Es por ello que mi principal tarea ha sido intentar diseñar un sensor que mejore las prestaciones conseguidas con la estructura conformada por nanodiscos.

En primer lugar cabe destacar que el sustrato empleado ahora es sílice en lugar de silicio. La razón de emplear este nuevo sustrato es que el sílice tiene un índice de refracción de 1.45, mucho menor que el del silicio ($n = 3.45$) por lo que se esperaba menor confinamiento del campo en el

interior del sustrato y más en el exterior, para aumentar la sensibilidad ante cambios de índice en el exterior, y que la resonancia sufriera un desplazamiento mayor.

Lo primero que se quería conseguir es que el sensor tuviera una resonancia más estrecha para conseguir una mejor figura de mérito (Figure of Merit, FOM), que definiremos en la siguiente sección. Lo segundo, que tuviera mejor sensibilidad, esto es, que la resonancia se mueva más frente al mismo cambio del índice del medio que rodea a la muestra.

En la Fig. 24 se puede ver una imagen de la celda unidad del primer intento propuesto. Como se puede observar, su geometría consta de una tira de oro sobre sílice. Las dimensiones de la muestra son una longitud y ancho de la tira de 360 nm y 90 nm respectivamente y una periodicidad de la celda unidad de 680 nm. El grosor del metal es de nuevo de 20 nm.

La estructura presenta una resonancia a 186.02 THz como se puede ver en la Fig. 25 y la distribución de campo eléctrico se puede ver en la Fig. 26. Como se puede ver la resonancia que esta estructura presenta es más estrecha que la de los nanodiscos de oro. La explicación para ello se puede ver en la Fig. 27. La tira, al tener una única longitud, alberga una sola frecuencia a la cual resuena mientras que el círculo se puede ver como la unión de varias tiras con diferentes longitudes, de modo que albergará diferentes frecuencias de resonancia que, al no ser muy diferentes, se traducen en una resonancia más ancha.

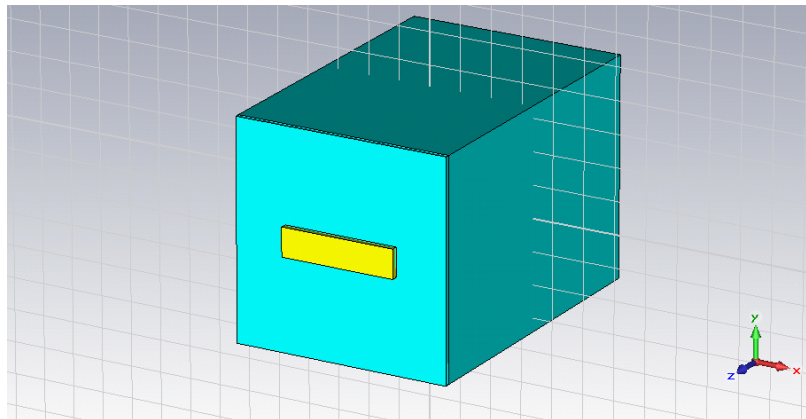


Fig. 24. Estructura de tira de oro sobre sílice

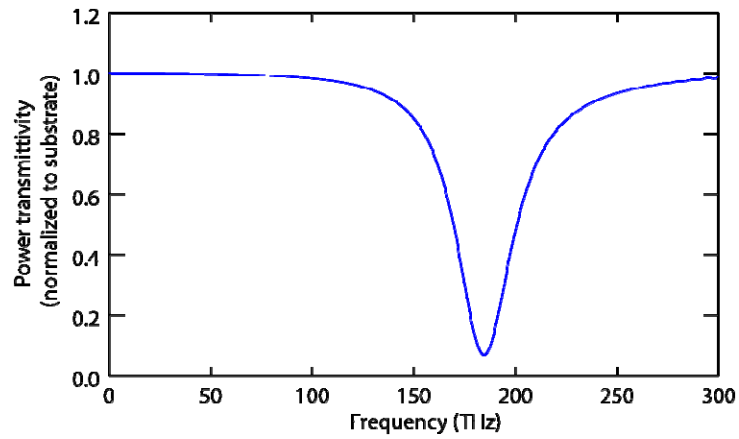


Fig. 25. Resultado de simulación. Resonancia de la estructura formada por una tira de oro sobre sílice.

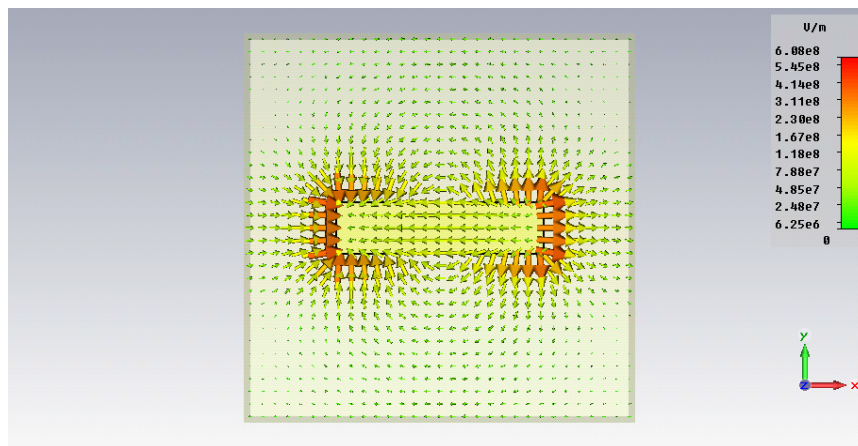


Fig. 26. Representación del campo eléctrico a la frecuencia de resonancia (TOP).

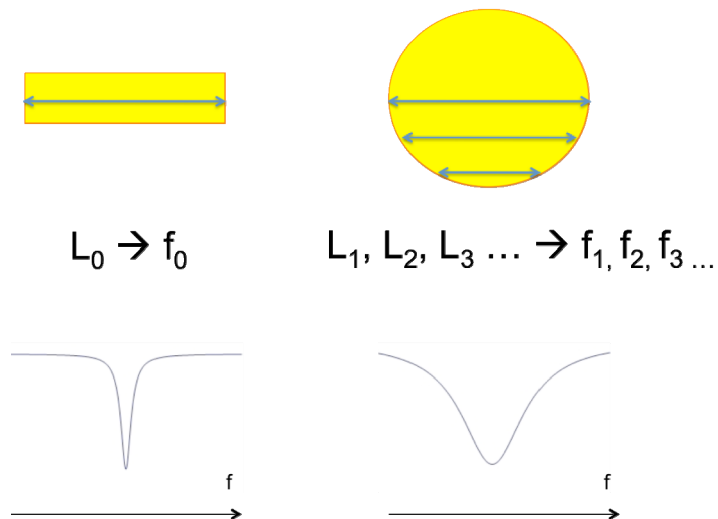


Fig. 27. Explicación del estrechamiento en frecuencia de la resonancia.

El principal inconveniente de esta estructura es que no es independiente de la polarización. El campo ha de incidir siempre con la misma polarización, paralela a la tira, de modo que se pueda excitar la estructura. Esto presenta inconvenientes a la hora de caracterizar la muestra pues hace falta un elemento adicional en el montaje: un polarizador de la luz.

La manera de solventar la dependencia con la polarización fue simular lo que pasaría al colocar otra tira idéntica perpendicular a la ya existente, obteniendo así una estructura en forma de cruz (Fig.28). En la Fig. 29 se puede ver la resonancia que la nanocruz sobre sílice presenta y en la Fig. 30 la representación del campo. Como se puede ver, la resonancia es un poco más elevada en frecuencia que la que obteníamos con la nanotira y además se cuenta con la ventaja de la independencia de la polarización, pues ahora cualquier incidencia excitará la estructura. Cuando ya se habían obtenido los resultados de la simulación de la nueva estructura descubrimos un artículo [12] en el que simulaban una estructura muy similar a la recién diseñada además de otras similares, con la diferencia de que su sustrato es silicio en lugar de sílice y sus cruces poseen tamaños mucho mayores, adecuados para resonar entre 2 y 5 THz como se muestra en la Fig. 31.

Después de leer este artículo decidí simular los otros dos diseños mostrados en [12] con los tamaños adecuados para resonar en el infrarrojo para ver si podía obtener mejores resultados.

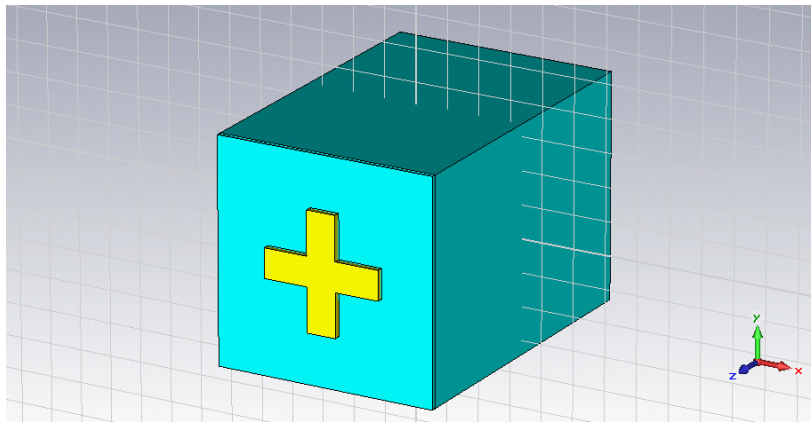


Fig. 28. Estructura de una cruz de oro sobre sílice.

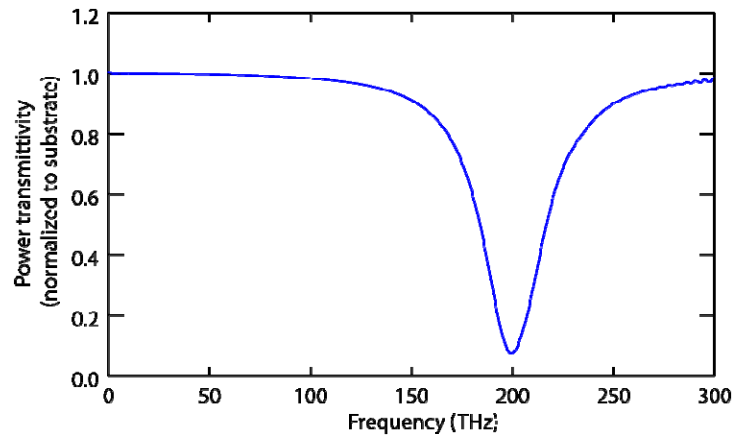


Fig. 29. Resultado de simulación. Resonancia de la estructura formada por una cruz de oro sobre sílice.

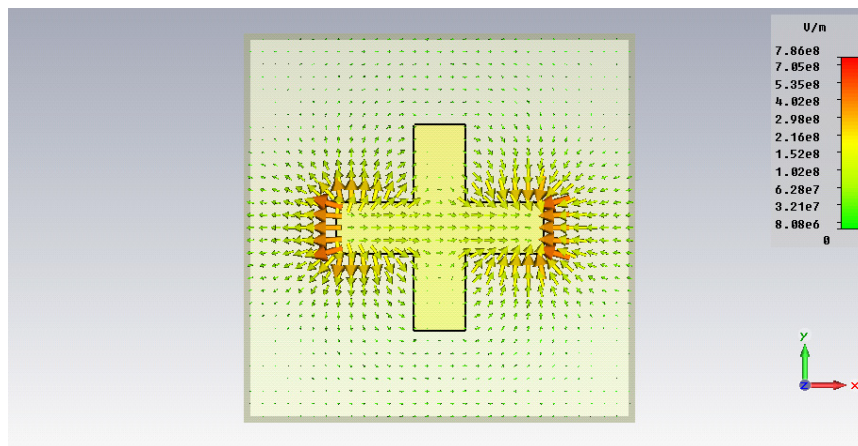


Fig. 30. Representación del campo eléctrico a la frecuencia de resonancia (TOP).

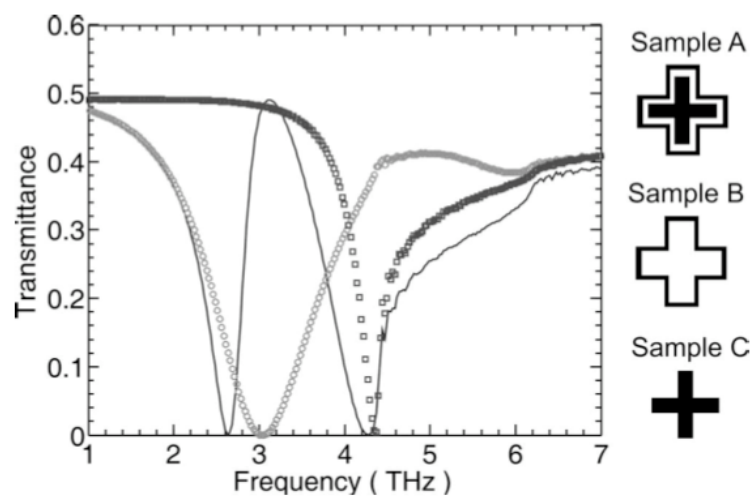


Fig. 31. Tomada de [12]. Diferentes geometrías de resonadores y sus correspondientes resonancias.

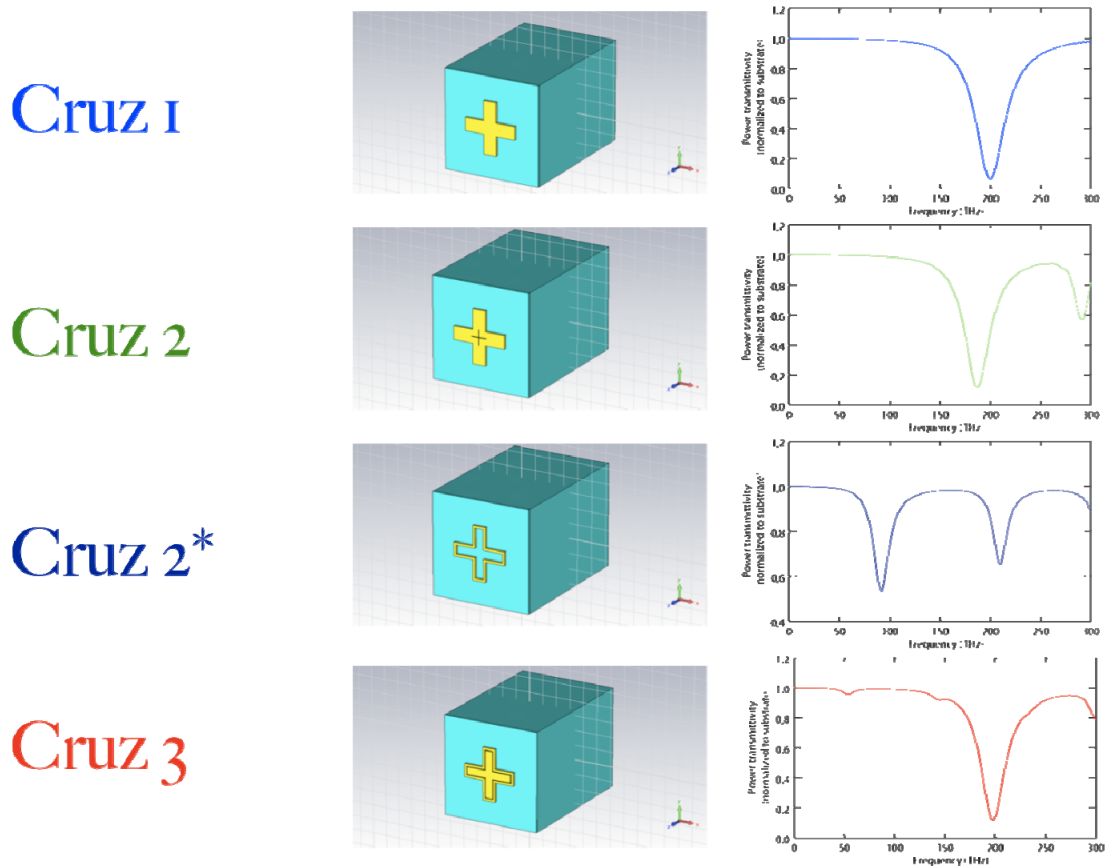


Fig. 32. Estructuras simuladas con sus correspondientes resonancias.

En la Fig. 32, se muestran las diferentes estructuras simuladas y sus correspondientes resonancias. Las estructuras nombradas como Cruz 2 y Cruz 2* son la misma pero con diferente ancho del hueco. Son los dos casos extremos del estudio que realicé sobre el efecto del tamaño del hueco en este diseño sobre la resonancia. Al aumentar el tamaño del hueco baja la resonancia principal y aparece otra de segundo orden que no es profunda y por tanto no es apta para sensado. Descartamos pues esta estructura (Cruz 2*). En la Fig. 33 se muestra una gráfica con todas las resonancias.

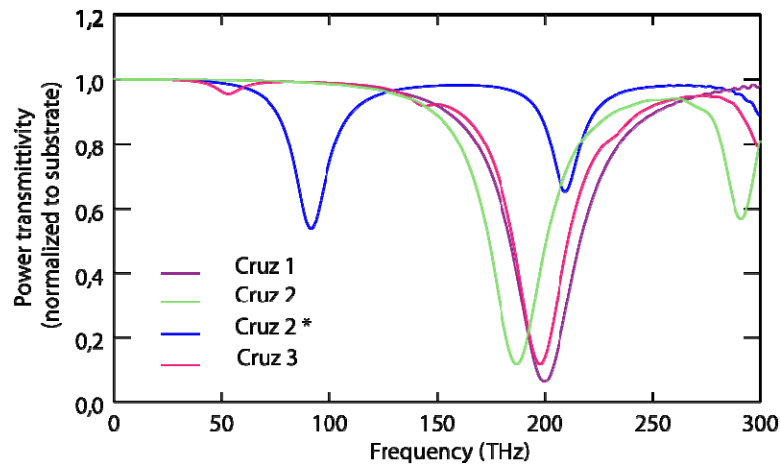


Fig. 33. Resultados de simulación. Gráfica comparativa de las resonancias de las diferentes estructuras.

Para escoger uno de los 3 diseños con la resonancia alrededor de 200 THz (Cruz 1, Cruz 2, Cruz 3) decidí medir el ancho de la resonancia a -3dB:

- Resonancia Cruz 1: 30.25 THz
- Resonancia Cruz 2 (Hueco de $w = 5$ nm y $L = 100$ nm): 45.68 THz
- Resonancia Cruz 3: 44.86 THz

Por tanto la resonancia más estrecha es la del diseño original. Por último decidí hacer un estudio de la sensibilidad variando el índice del medio que rodea la muestra. En ambos casos el diseño de la primera cruz obtuvo mejor FOM (3.8 vs 1.89) y variación de la resonancia por unidad de índice de refracción (690 nm/r.i.u vs 670 nm/r.i.u). Otra desventaja de los otros dos tipos de nanocruz es la dificultad de fabricación, pues a tan pequeña escala resulta muy difícil fabricar estructuras de tanta complejidad.

En la Fig. 34 se pueden ver dos fotos de la estructura de la Fig. 28 fabricada. Como se puede ver en la foto SEM de la estructura, las esquinas exteriores de las cruces aparecen redondeadas y las medidas no son exactamente las originales del diseño. Esto ocurre por las limitaciones a la hora de fabricar este tipo de estructuras y para ser más fiables a la hora de caracterizar la respuesta de la muestra se simuló esta estructura con las nuevas medidas además de las esquinas redondeadas y con una capa de 15 nm de ITO ($n_{ITO} = 1.5$), que es una sustancia que se deposita durante la fabricación entre el oro y el sílice necesaria para hacer que el oro se pegue al sustrato y que no se tuvo en cuenta durante la fase de diseño. La nueva estructura simulada se puede ver en la Fig. 35 y las nuevas medidas son $w = 95.05$ nm, $L = 365.9$ nm y periodicidad 684.4 nm.

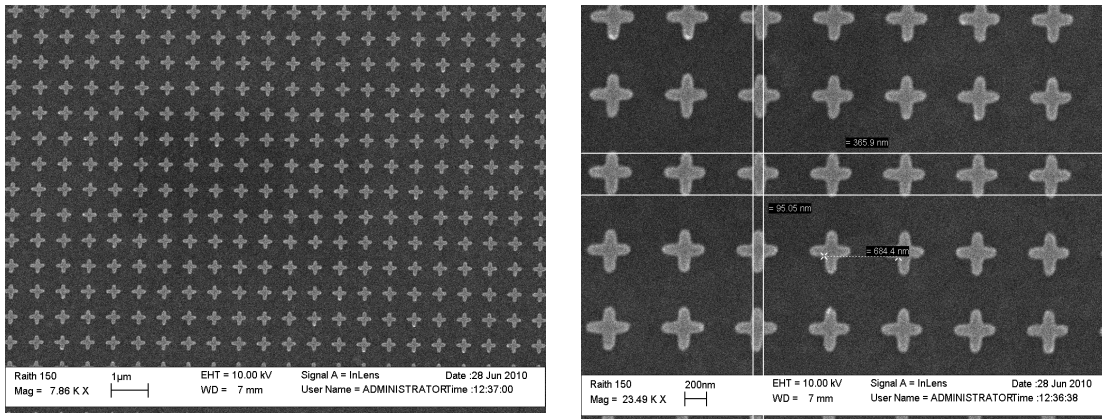


Fig. 34. Foto SEM de la muestra de nanocruces fabricada.

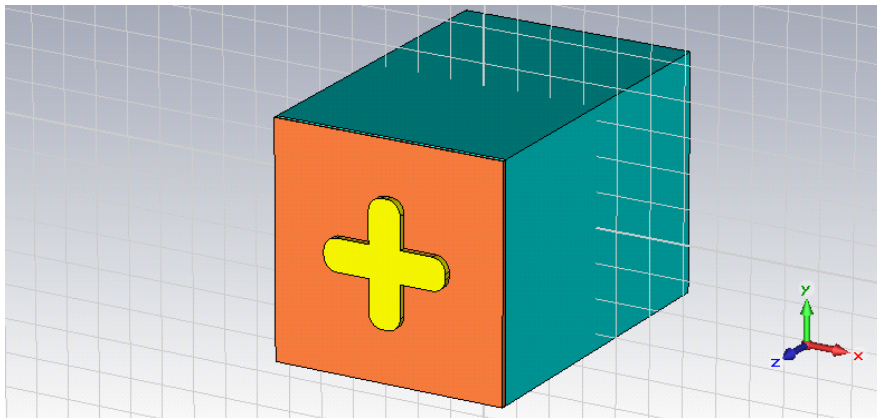


Fig. 35. Estructura con las medidas de la muestra fabricada y con las esquinas redondeadas.

El siguiente paso tras la fabricación es la caracterización de la muestra. En este caso se fabricaron 5 muestras con diferente ancho del brazo por lo que en la Fig. 36 se muestra la resonancia de todas ellas en comparación con la simulación de la estructura realista de la Fig. 35.

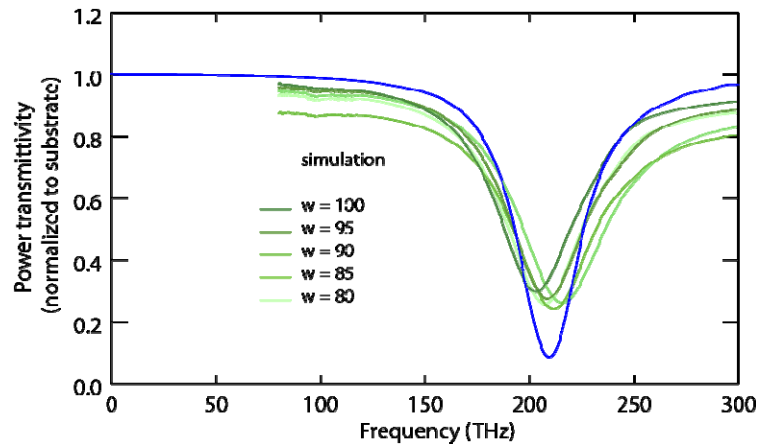


Fig. 36. Resonancia de la estructura simulada y resonancias de las diferentes muestras con diferentes tamaños de w .

A partir de ahora presentaremos los resultados de solo una de las muestras, la que posee $w = 85$ nm pues los resultados para las otras muestras son muy similares. Se ha escogido esta muestra porque es la que más desplazamiento en frecuencia presenta. El proceso de funcionalización de esta estructura difiere de la otra en que ahora se funcionaliza el oro en lugar del sustrato, aunque el principio es el mismo: se deposita una capa de moléculas con dos grupos funcionales, uno afín al oro y el otro afín al analito. En este caso la molécula con la que funcionalizamos se denomina ácido 11-mercaptopundecanoico (MUA) y el analito a sensar continúa siendo etildiamina. Para funcionalizar el oro se sumerge en una disolución de MUA en etanol durante 3 horas. Para sensar se introdujo la muestra, una vez funcionalizada, en una disolución acuosa con una concentración de 10^{-4} M. Los resultados de la funcionalización y del sensado se pueden ver en la Fig. 37. De nuevo se observa el desplazamiento de la resonancia al funcionalizar esperado y otro desplazamiento al sensar el analito. El desplazamiento obtenido al depositar el analito respecto a la resonancia después de funcionalizar es de 33 nm.

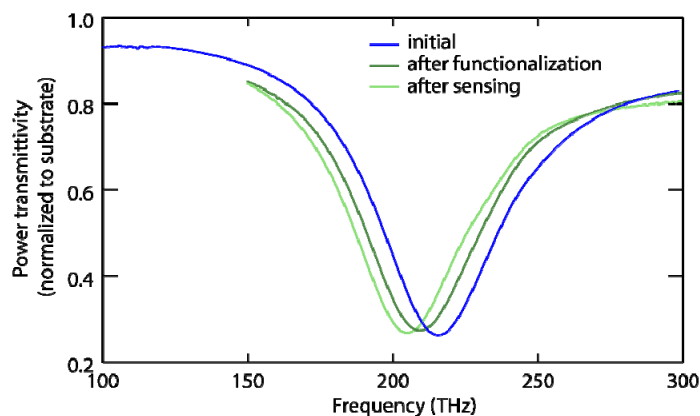


Fig. 37. Resonancia de la muestra 4 caracterizada (azul), resonancia tras la funcionalización (verde oscuro) y resonancia tras la deposición de la sustancia (verde claro).

III. ESTADO DEL ARTE.

En esta sección describiremos una serie de sensores escogidos por su relevancia, analizando sus características más importantes. Previamente fijaremos una serie de parámetros que nos servirán para evaluar la calidad de los diseños.

1.- Frecuencia de operación: Nosotros estamos interesados en sensores que funcionen en el infrarrojo cercano aunque presentaremos algún diseño centrado en frecuencias de microondas por su interés a la hora de comparar con nuestros resultados.

2.- Sensado de monocapa: Este parámetro tiene interés porque, como se ha comentado en la subsección sobre sensado con resonancias plasmónicas, en la bibliografía se encuentran publicaciones de ambos tipos. En nuestro caso interesa saber a cual de las dos situaciones corresponde cada sensor pues en el caso de sensado de monocapas moleculares no se puede calcular ni la sensibilidad ni la FOM porque no se encuentra definido el índice de refracción de una monocapa de moléculas. En nuestros diseños, aunque experimentalmente sensamos monocapas, teóricamente realizamos con el simulador un estudio de la sensibilidad variando el índice del medio que rodea a la estructura y calculamos la FOM también de forma teórica, pues, como se ha comentado, experimentalmente es imposible de realizar.

3.- $\Delta\lambda$: Con la variación en λ de la resonancia podremos apreciar cuanto se mueve la resonancia al depositar la sustancia a sensar. Este dato es experimental en todos los diseños.

4.- Sensibilidad: Es la medida de cuanto varía la resonancia en relación a la variación del índice de refracción del medio que rodea la estructura. Las unidades son *nm/r.i.u* (*refractive index unit*).

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} [nm / r.i.u]$$

5.- FOM: La Figura de Mérito indica la sensibilidad del dispositivo dividida entre la relación del ancho de la resonancia a -3dB. Ésta junto con la sensibilidad y la frecuencia de operación será nuestra manera de medir la calidad de los diseños.

$$FOM = \frac{S}{\Delta\omega}$$

A continuación se muestra una tabla con los sensores mencionados y sus parámetros más significativos.

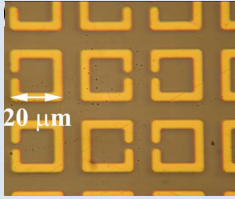
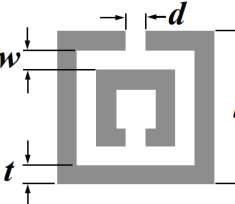
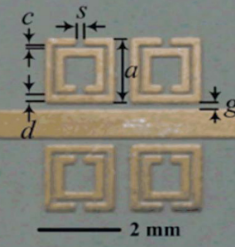
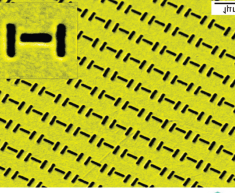
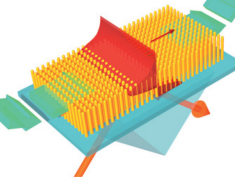
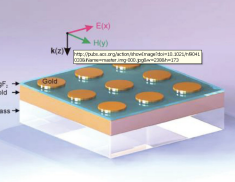
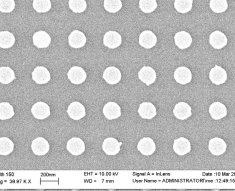
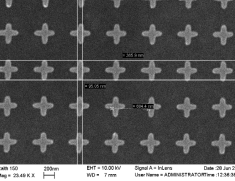
Estructura	Fecha	Ref.	f	Sensado de monocapa	$\Delta\lambda$ [μm]	nm/r.i.u	FOM
	08/07	[13]	1.20 THz	NO	6.41	?	?
	01/08	[14]	1.43 THz	Si	0.60	?	?
	06/08	[15]	10.82 GHz	SI	310	-	-
	09/09	[16]	172 THz	NO	0.03	588	3.8
	10/09	[17]	428 THz	AMBOS	0.0032	32000	330
	11/09	[18]	187 THz	NO	0.13	400	87
	-	-	203 THz	SI	0.017	457	3.2
	-	-	200 THz	SI	0.033	690	3.8

Tabla 1: Comparativa de sensores basados en resonancias plasmónicas.

La primera conclusión que se puede obtener del estudio de la tabla anterior es que de los diseños analizados, ninguno realiza el proceso de sensado exactamente igual que el nuestro. Al sensar monocapas el movimiento de la resonancia es menor en comparación con sensar un fluido colocado directamente sobre la superficie debido a la menor cantidad de moléculas presentes. Aquellos que no sensan monocapas son de los que hemos podido obtener la FOM y la sensibilidad y si los comparamos con nuestro estudio teórico vemos que excepto en relación a [17] nos encontramos dentro del rango normal del estado del arte. Los desplazamientos experimentales de las resonancias dependen mucho tanto de la sustancia depositada para sensar como de la frecuencia de operación. En [15] se observa un gran desplazamiento de la resonancia pero al estar centrado a menor frecuencia necesitaríamos conocer la FOM para poder comparar la calidad de nuestro diseño con la de éste, pero este es un dato que no se incluye en la publicación.

Finalmente se puede concluir que existe una gran variedad de sensores publicados. El nuestro pertenece a aquellos que basan su funcionamiento en el cambio del índice de forma local. Hay métodos muy ingeniosos que logran sensibilidades enormes como en [19] donde aprovechan el acoplo resonante electromagnético entre un array de SRRs y los modos vibracionales de las moléculas depositadas en su superficie. Nuestros sensores no hacen uso de ningún método de este estilo para mejorar la sensibilidad.

En cualquier caso resulta complicado comparar nuestros diseños con los actuales publicados pues difieren en demasiados parámetros. Cada diseño se comporta de una manera diferente pues se emplean distintos mecanismos para sensar. Las principales diferencias son, en primer lugar, la distinción entre sensado de monocapas moleculares o sensado de sustancias depositadas sobre la muestra, y, en segundo lugar, las diferentes sustancias empleadas en ambos casos para sensar. Así, para el caso de sensado de monocapas nosotros empleamos etildiamina en el caso de los nanodiscos y de las nanocruces, pero en [15] emplean biotina y streptavidin y en [19] emplean octadecathiol. Para el caso de la deposición de una sustancia sobre la superficie de la estructura también se han realizado diferentes experimentos, por ejemplo, en [13] depositando gradualmente una solución de nanoesferas de silicio suspendidas en etanol, en [17] emplean soluciones de glicerina con diferentes concentraciones y en [16] miden el cambio que se produce de tener agua ($n=1.332$) a una solución de glucosa al 25% ($n=1.372$).

IV. Conclusiones y líneas futuras.

En resumen, se ha realizado un trabajo de diseño y caracterización de un sensor en el infrarrojo basado en resonancias plasmónicas.

En primer lugar se ha realizado una extensa documentación teórica y un estudio del estado del arte antes de comenzar a trabajar con los diseños. Para la estructura de los nanodiscos se ha participado en gran medida durante las fases de diseño y caracterización para conocer bien el comportamiento de este tipo de sensores. De esta estructura lo más notable ha sido el proceso de funcionalizar el silicio en lugar del oro, pues nunca antes se había realizado. La razón de funcionalizar el silicio fue únicamente un intento por innovar, pues al estar el campo bastante concentrado en los bordes de los discos se pensó que quizás una monocapa en los alrededores inmediatos del disco (sobre la superficie del sustrato de silicio) influirían tanto en la resonancia como en el caso convencional en el cual la monocapa está en la superficie del metal. La prueba se llevó a cabo, puesto que se disponía de los medios necesarios, con un resultado positivo. Con esta estructura se han conseguido desplazamientos del orden de 35 nm para el caso del vapor y de 17 nm para el caso de fluido. Además se ha conseguido regenerar la señal lo cual es un dato muy importante de cara a una futura comercialización de dispositivos de este tipo. El hecho de que se funcionalice el silicio en lugar del oro significa que el proceso de regeneración es mucho más sencillo, requiriendo únicamente calentamiento de la muestra sin necesidad de posteriores procesos químicos.

En segundo lugar se ha diseñado una estructura novedosa, las nanocruces de oro sobre sílice. De este diseño lo más destacable ha sido el empleo de sílice como sustrato pues al tener menor índice de refracción se espera que la estructura sea más sensible a los cambios en el medio que la rodea. Además se ha conseguido estrechar la resonancia y mejorar la sensibilidad, que eran los dos objetivos principales al comenzar con el diseño. En este caso sólo se han realizado pruebas funcionalizando el oro, y no el sílice, puesto que la funcionalización del sílice es un procedimiento menos extendido que la funcionalización del silicio y se carecía de tiempo. Con esta estructura hemos conseguido desplazamientos de 33 nm para sensado de fluido y no se ha intentado sensado de vapor.

En cuanto a las líneas de trabajo futuro, estas deberán estar orientadas a mejorar el comportamiento de los diseños aquí expuestos. Como objetivos generales estarían subir en frecuencia la resonancia de los diseños, y estrechar las resonancias de modo que la FOM fuera mayor. También se deberían estudiar los efectos de funcionalizar el sílice.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría expresar mi agradecimiento al director de esta tesina, Dr. Alejandro Martínez Abiétar por haberme dado la oportunidad de realizar este trabajo y de aprender de él y al Centro de Tecnología Nanofotónica por hacerlo posible.

Asimismo, agradezco a mis compañeros de Metamateriales Francisco José Rodríguez Fortuño, Rubén Ortuño y Carlos García Meca por su apoyo y ayuda cada vez que lo he necesitado. Finalmente, agradecer también a todos los buenos amigos que he encontrado en el NTC.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. García-Meca, R. Ortuño, F. J. Rodríguez-Fortuño, J. Martí, and A. Martínez, “Double-negative polarization-independent fishnet metamaterial in the visible spectrum,” *Optics Letters*, **34**, 1603-1605 (2009)
- [2] Francisco José Rodríguez Fortuño. Tesina Fin de Máster: Desarrollo de un metamaterial zurdo en el espectro visible basado en guías plasmónicas.
- [3] Stefan Alexander Maier. Plasmonics: Fundamentals and Applications.
- [4] K. Y. Kim, “Guided Dispersion Characteristics of Subwavelength Nanoscale Plasmonic Coaxial Lines,” <http://arxiv.org/abs/0905.0748>.
- [5] K. Y. Kim, “Fundamental guided electromagnetic dispersion characteristics in lossless dispersive metamaterial clad circular air hole waveguides” <http://arxiv.org>
- [6] Constantine A. Balanis. *Advanced Engineering Electrodynamics* (John Wiley & Sons, 1989)
- [7] John D. Jackson. *Classical Electrodynamics (3rd Edition)* (John Wiley & Sons, 1999)
- [8] Francisco José Rodríguez Fortuño. Proyecto Final de Carrera: Estudio y diseño de metamateriales plasmónicos zurdos.
- [9] Jirí Homola. Present and future of surface plasmon Resonance biosensors. *Anal Bioanal Chrm* (2003)
- [10] V. M. Shalaev & S. Kawata. Nanophotonics with Surface Plasmons.
- [11] R. Ortuño, C. García-Meca, F. J. Rodríguez-Fortuño, A. Håkansson, A. Griol, J. Hurtado, J. A. Ayucar, L. Bellieres, P. J. Rodríguez, F. López-Royo, J. Martí, I and A. Martínez “Midinfrared filters based on extraordinary optical transmission through subwavelength structured gold films” *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 106, 124313 (2009).
- [12] Young Ma, Qin Chen, A. Khalid, Shimul C. saha and David R. S. Cumming. “Terahertz dual-band resonator on silicon”. *OPTICS LETTERS* Vol. 35, No. 4.
- [13] T. Driscoll, G. O. Andreev and D. N. Basov. Tuned permeability in terahertz split-ring resonators for devices and sensors. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 91, 062511 (2007)
- [14] John F. O’Hara, Ranjan Singh, Igal Brener, Evenya Smirnova, Jiauguang Han, Antoinette J. Taylos and Weili Zhang. Thin-film sensing with planar terahertz metamaterials: sensitivity and limitations. *OPTICS EXPRESS*. Vol 16, No. 3
- [15] Hee-Jo Lee and Jong-Gwan Yook. Biosensing using split-ring resonators at microwave regime. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 95, 254103 (2008)
- [16] Na Liu, Thomas Weiss, Martin Mesch, Lutz Langguth, Ulrike Eigenthaler, Michael Hirscher, Carsten Sönnichen, and Harald Giessen. Planar Metamaterial Analogue of Electromagnetically Induced Transparency for Plasmonic Sensing. *NANO LETTERS*
- [17] A. V. Kabashin, P. Evans, S. Pastkovsky, W. Hendren, G. A. Wurtz, R. Atkinson, R. Pollard, V. A. Podolskiy and A. V. Zayats. Plasmonic nanorod metamaterials for biosensing. *NATURE MATERIALS*. VOL 8. NOVEMBER 2009.
- [18] Na Liu, Martin Mesch, Thomas Weiss, Mario Hentsche and Harald Giessen. Infrared Perfect Absorber and Its Application As Plasmonic Sensor. *NANO LETTERS*
- [19] Ertugrul Cubukcu, Shuang Zhang, Yong-Shik Park, Guy Bartal and xiang Zhang. Split ring sensor for infrared detection of single molecular monolayers. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 95, 043113 (2009) .

ANEXO 1: Contribución al congreso CEN2010



Valencia Nanophotonics Technology Center



Plasmonic sensor based on gold nanodisk structures for toxic organic molecules detection

Mariluz Martínez-Marco, Pedro Rodríguez-Cantó, Francisco J. Rodríguez-Fortuño, Begoña Tomás-Navarro, Rubén Ortuño, Alejandro Martínez.

Nanophotonics Technology Center, Universidad Politécnica de Valencia, 46022 Valencia, Spain (e-mail: pjrodrig@ntc.upv.es)

ABSTRACT

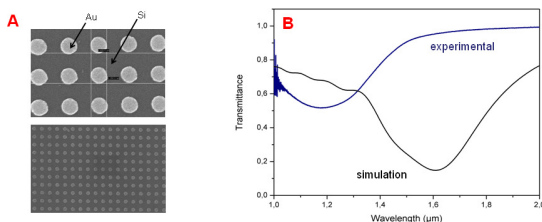
We report an experimental demonstration of toxic molecules detection using a plasmonic gold nanodisk based optical sensor. The functionalized gold nanostructure showed a high sensitivity to surface binding events in both gas and in aqueous solution.

INTRODUCTION

Surface plasmons (SPs) are collective excitations of the free electrons at the interface between a metallic structure and a dielectric. This phenomenon can be optically observed in thin metals, in metal nanostructures and nanoparticles. Optical excitations remain localized in space in case of nanostructures with respect to the light wavelength [1, 2]. It is well-known that surface plasmon resonance (SPR) strongly depends on the refractive index of the surrounding medium (substrate, solvent and adsorbates) of the surface/nanostructure [3]. Adsorption of molecules on the metal surface can lead to measurable spectral changes in both the wavelength and intensity of the SPR [2, 4, 5]. This high sensitivity allows SPR sensor to become a powerful analytical platform. In this work, we report experimental sensing results of a functionalized sensor based on plasmonic gold nanodisks, showing the capability to detect toxic organic molecules.

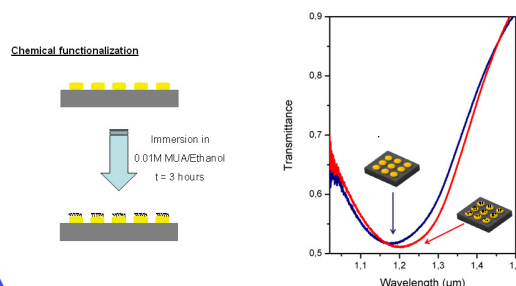
DESIGN, FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF THE PLASMONIC STRUCTURE

We designed plasmonic gold nanodisks arranged in a rectangular array on a silicon substrate. Simulated values are diameter 200 nm, thickness 20 nm and lattice constant 400 nm. Final thickness of the gold film is 20 nm and 5 nm layer of chromium is deposited before the gold to improve gold adhesion. Figure A shows electron scanning microscope (SEM) images of the fabricated structure and the measured dimension. Infrared (IR) transmission spectra were performed using a Bruker TM Fourier Transform IR spectrometer, the measurement is shown besides the simulation (Figure B).



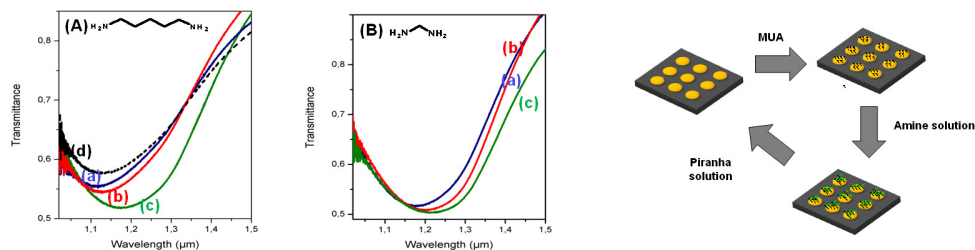
CHEMICAL FUNCTIONALIZATION OF GOLD SURFACE

After the characterization of the plasmonic surface resonance and cleaning the gold surface, chemical functionalization of the gold surface is carried out with 11-mercapto-undecanoic acid (MUA).



EXPERIMENTAL RESULTS

For the **sensing experiments** we used first cadaverine (1,5-pentadiamine). The experiment was performed by immersion of the functionalized chip in 0,1 M aqueous solution of cadaverine for 10 seconds. A shift to 1.186 μm , corresponding to the green spectrum (c), was observed after the binding of cadaverine molecules to the MUA active sites (Figure A). **Removal of the self-assembled monolayer (SAM) from the Au surfaces** is of key importance for the recycling of the sensor in order to re-obtain a clean surface. Therefore, the gold surface was cleaned with piranha solution (1:3 mixture of 30% H_2O_2 -concentrated H_2SO_4) for 1 minute, copious amount of deionized water and absolute ethanol. The resonance frequency obtained from the clean surface returned nearly to the original position (d). In order to demonstrate the gas detection capability of the optical sensor, we used another toxic molecule like methanediamine (Figure B). In this case, the experiment was performed by exposing the functionalized chip to methanediamine vapour at 25°C for 10 seconds. Here, a relevant resonance signal shift is observed when gas molecules are absorbed on the MUA layer. The blue spectrum corresponding to the bare gold structure (a) presents a resonance at 1.179 μm . For the functionalized surface with MUA, the red spectrum (b) shows a peak to 1.192 μm and, after exposing to methanediamine vapour, (c), the resonance shifted to 1.212 μm .



CONCLUSIONS

We have demonstrated experimentally the use of plasmonic gold nanodisks for the detection of toxic organic molecules in both gas and aqueous solution. It was found that the peak shift for the gas sensor is 0.011 μm and for the detection of diamine in water 0.053 μm . From these values, one can conclude that gold nanodisk structure for sensing presents increased sensitivity with regard to others configurations like nanoholes [5]. **Acknowledgment:** Financial support by the Spanish MICINN under Contracts No. TEC2008-06871-C02-02 and CSD2008-00066 Consolider EMET) is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] S. A. Maier, *et al*, Plasmonics: A route to nanoscale optical devices, *Adv. Mater.*, Vol. 13 pp. 1501-1505, 2001.
- [2] R. Gradess, *et al*, Localized surface plasmon resonance sensor based on Ag-PVA nanocomposite thin film, *J. Mater. Chem.*, Vol. 19, pp. 9233-9240, 2009.
- [3] J. N. Anker, W. P., *et al*, *Nat. Mater.*, Vol. 7, pp.442-453, 2008.
- [4] K. A. Willets, *et al*, Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, Vol. 58, pp. 267-297, 2007.
- [5] A. G. Brolo, *et al*, Surface plasmon sensor based on the enhanced light transmission through arrays of nanoholes in gold films, *Langmuir*. Vol. 20, pp. 4813-4815, 2004.

ANEXO 2: Contribución al congreso Metamaterials'2010

PLASMONIC SENSOR BASED ON GOLD NANODISK STRUCTURES FOR TOXIC ORGANIC MOLECULES DETECTION (PAPERID: MCPCA58260)

File: [Metamaterials2010_Martinez-Ma...PDF](#)
Updated file: [Metamaterials2010_Martinez-Ma...PDF](#) - 2010-06-30 03:35:39
Copyright form: [Copyrighth form_Martinez-Marco...PDF](#)
Updated copyright form: [...PDF](#) - 2010-06-30 03:35:39
Presentation type: Poster
Topic: Optical metamaterials and applications
Author(s): Mariluz Martinez-Marco, Valencia Nanophotonics Technology Center, Universidad Politécnica de Valencia, Spain
Pedro Rodríguez-Cantó, Valencia Nanophotonics Technology Center, Universidad Politécnica de Valencia, Spain
Francisco J. Rodríguez-Fortuño, Valencia Nanophotonics Technology Center, Universidad Politécnica de Valencia, Spain
Begoña Tomás-Navarro, Valencia Nanophotonics Technology Center, Universidad Politécnica de Valencia, Spain
Rubén Ortuño, Valencia Nanophotonics Technology Center, Universidad Politécnica de Valencia, Spain
Alejandro Martínez, Valencia Nanophotonics Technology Center, Universidad Politécnica de Valencia, Spain
Abstract: We report an experimental demonstration of toxic molecules detection using a plasmonic gold nanodisk based optical sensor. The functionalized gold nanostructure showed a high sensitivity to surface binding events in both gas and in aqueous solution.
TPC decision: Accept as poster
Paper assigned to: Poster / Poster session 2
Review comments: