



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Trabajo de Tesis **Detección de n-Dodecano en fase gaseosa mediante el fenómeno de Resonancia de** **Plasmones Superficiales**

Rodríguez Juárez Mauricio

Asesor: Dr. Vicente Garibay Febles

Dedicado a mi madre:

Porque en estos momentos no puedo pensar en nada mas que en ella. Por el apoyo que me brindo en todo momento para lograr este trabajo. Por la confianza que siempre a depositado en mi. Por que aún no se como podré pagar todo lo que me ha ofrecido ni como hacerle entender lo importante que es para mi.

Al llando que aparecen en mí cada vez que trato de explicar lo que siento hacia ti. A la estupidez que siempre he mostrado al molestarme. A las dificultades que en todo momento he encontrado en el camino y que tu me has guiado.

Por que simplemente la amo.

A mis hermanos:

Por que simplemente son el claro ejemplo del esfuerzo por conseguir las csas. Dulce y Ricardo de verdad que los admiro.

A Alejandra:

Por que ojala y podamos cuajar nuestros verdaderos intereses y valores. A lo que nos espera.

A toda la raza:

También quiero ofrecer unas líneas de agradecimiento a todos mis amigos:

*Chato: ojala y algún día pueda pagar todos los consejos que me has dado. *iiii*
Echale ganas !!! Lo mejor para ti y tus seres queridos.*

Gil: gracias por tus charlas. No te hagas tonto y logra el doctorado. Te va a ir bien.

A la Universidad Nacional Autónoma de México mi alma mater por la oportunidad que recibí de crecer intelectualmente y sobre todo por las clases recibidas fuera del salón de clases.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la oportunidad que me dieron de trabajar con ellos. Al Dr. Narciso Muñoz Aguirre por compartir conmigo todo su conocimiento. Sin duda alguna un ejemplo a seguir. Al Dr. Vicente Garibay Febles por su apoyo incondicional.

Al Instituto de Investigaciones en Materiales que a través de mi “guru” el Dr. Juan Hernández Cordero logre esto. Juan... de corazón muchas gracias. Si algo he de valorar en esta vida es haber conocido a gente como tu.

Finalmente estas líneas son de agradecimiento que trabaja detrás de todos los reconocimientos. Dra. Graciela Velasco muchas gracias por su apoyo, le agradezco todas las atenciones que tuvo para conmigo. Le deseo lo mejor.

A la gente de laboratorios del CINVESTAV donde realice trabajos. Al Dr. Rolando Celaya que es una gran persona no solo como investigador también como persona. Al Dr. Marcelino que bien que mal colaboro.

A la gente de laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo: Dra. Marina por haberme aceptado en su laboratorio, Dra. Patricia Flores por haberme aceptado en su cubículo, a Rufino técnico del laboratorio y a todos los que de alguna manera colaboraron en esto.

ÍNDICE

Capítulo		Pag.
1	Introducción	
	1.1 Sensores de gas	1
	1.2 Sensores de gas de Resonancia de Plasmones Superficiales	5
	1.3 Referencias del capítulo	9
2	El fenómeno de Resonancia de Plasmones Superficiales	
	2.1 Plasma y Plasmon	10
	2.2 Resonancia de Plasmones Superficiales	12
	2.2.1 Método de rejillas de acoplamiento para la generación de Plasmones Superficiales	13
	2.2.2 Método de guías de onda para la generación de Plasmones Superficiales	14
	2.2.3 Método de Reflexión Total Atenuada	15
	2.3 Referencias del capítulo	21
3	Desarrollo del <i>sensor ATR-SPR</i> para la detección de vapor de n-Dodecano.	
	3.1 Desarrollo del <i>sensor ATR-SPR</i>	22
	3.2 El sensor ATR-SPR para la detección de gas	22
	3.2.1 El programa de automatización del sensor ATR-SPR	24
	3.2.2 La “ <i>parte activa</i> ” del sensor ATR-SPR	26
	3.2.2.1 Deposición de película de metal sobre substratos de vidrio	27
	3.2.2.2 Deposición de película orgánica de polietileno	28
	3.2.3 El sistema de gases para la detección de n-Dodecano.	30
	3.3 Referencias del capítulo	32
		33

4	Resultados	35
4.1	Desarrollo del sensor ATR-SPR	
4.2	Programa de automatización y control del sensor ATR-SPR	39 40
4.3	Simulación teórica de espectros SPR	
4.4	Deposición de películas de metal por método de evaporación	45
4.5	Deposición de película orgánica de polietileno sobre oro y plata por método de r.f. sputtering	50 53
4.6	Detección de n-Dodecano	55
4.6.1	Detección de 500 ppm de n-Dodecano	
4.6.2	Detección de 100 ppm de n-Dodecano en Butano	56
4.6.3	Sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta de la parte activa.	60
4.7	Referencias del capítulo	59
5	Conclusiones	

Detección de n-Dodecano en fase gaseosa por Resonancia de Plasmones Superficiales.

M. Rodríguez-Juárez¹, N. Muñoz Aguirre¹, J. Hernández-Cordero², V. Garibay Febles¹.

¹ Programa de Ingeniería Molecular, Instituto Mexicano del Petróleo, A.P. 14-805, Eje Central Lázaro Cárdenas no. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México D.F., México,

² Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, A.P. 70-360, Coyoacán, México D.F. 04510, México,

Resumen

La Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR) es un fenómeno óptico-cuántico estudiado en la segunda mitad del siglo pasado y comercializado en el área de biosensores. Un plasmon superficial es la cantidad de energía generada por oscilaciones colectivas de cargas superficiales transportada por una onda electromagnética (SPW). Estas oscilaciones pueden existir en la interfase de dos medios con constantes dieléctricas de signos opuestos (por ejemplo un metal y un dieléctrico). La densidad de carga de la SPW tiene su máximo en la interfase y decae exponencialmente en ambos medios. Al sufrir una perturbación externa (luz por ejemplo), esta se puede acoplar al máximo a los Plasmones Superficiales (SP) estableciendo la condición de resonancia (SPR). En 1982 fue demostrado el uso de SPR para la detección de gases por Nylander and Liedberg [1]. En este trabajo pretendemos realizar películas delgadas sensibles a gases (como hidrocarburos lineales $>C_{12}$) que permitan detectarlos en concentraciones muy bajas en ambientes atmosféricos.

Desarrollo

En la actualidad, debido al gran desarrollo de tecnología para la fabricación de películas delgadas de diferentes materiales, el fenómeno SPR tiene una gran variedad de aplicaciones que van desde la caracterización de materiales sólidos, líquidos y gases, monitoreo de procesos en las interfases con metales, hasta el diseño de sensores bioquímicos. Generalmente, un sensor SPR lo comprenden el sistema óptico y un medio transductor. El medio transductor transforma cambios en la cantidad de interés (concentración de gas) en cambios en el índice de refracción el cual puede ser determinado por la interrogante óptica SPR. Nuestro trabajo consiste en la fabricación de películas delgadas con un material que produzca una mayor selectividad (a la sustancia a detectar) y menor tiempo de respuesta y la demostración de tal efecto. Para este trabajo se tiene como antecedente el modelo teórico SPR desarrollado por Raether [2] y trabajos realizados con anterioridad para la detección de gases de hidrocarburos ($>C_{12}$) [3].

- [1] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Gas detection by means of surface plasmons resonance, *Sensors and Actuators* 3 (1982) 79-88.
- [2] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer-Verlag Vol. 111
- [3] I. Sugimoto, M. Nakamura, S. Ogawa, M. Seyama, T. Katoh, Petroleum pollution sensing at ppb level using quartz crystal resonators sputtered with porous polyethylene under photo-excitation, *Sensors and Actuators* (2000) 216-223

CAPÍTULO 1. Introducción

1.1 Sensores de gas

Es evidente que el continuo incremento de hidrocarburos de petróleo contaminantes en nuestro ambiente esta aumentando la necesidad de controlar las emisiones de gases contaminantes de las industrias y automóviles. Así mismo, se ha aumentado el interés en desarrollar dispositivos sensores que detecten rápidamente la gran variedad de especies que existen dentro de límites difícilmente alcanzados. En consecuencia, se han desarrollado diferentes tipos de sensores de gas para detectar las diferentes especies todos ellos basados en el uso de diferentes materiales y diferentes principios físico-químicos.

Actualmente existen una gran variedad de sensores con diferentes funciones y principios físico-químicos de operación; pero en general, un sensor de gas realiza dos funciones básicas: la función de reconocimiento de una especie gaseosa en particular (basándose en un principio físico-químico); y la función de transducción en la que el reconocimiento del gas se convierte en una señal eléctrica o electrónica (basado en una propiedad físico-química del material utilizado) [1]. Combinado ambas funciones un sensor debe cumplir de manera ideal con las siguientes características:

- *Alta sensibilidad* o resolución que permita obtener amplias variaciones de la señal de transducción ante pequeñas variaciones de la concentración del gas.
- *Alta selectividad* que permita discriminar entre los diferentes contaminantes que se encuentran mezclados en sus diferentes condiciones ambientales.
- *Posibilidad de detectar uno o más compuestos* en un solo dispositivo sensor.
- *Rango dinámico de operación* muy amplio que permita mediciones tanto para bajas como altas concentraciones con un mismo dispositivo sensor.
- *Dispositivos sensores robustos y portátiles*, de fácil manejo, operación automática en tiempo real y a distancia.

- *Reversibilidad Completa del proceso de detección*, en el que una vez que se realice la detección, éste vuelva a su estado inicial.

La función de reconocimiento de un sensor puede ser afectada por el método de muestreo utilizado. En el muestreo por almacenamiento se recolecta muestras del ambiente (el cual contiene diferentes especies contaminantes) utilizando un contenedor elaborado de un material que no reaccione al contacto con los gases (comúnmente llamado “canister”). En el muestreo por flujo, la muestra del ambiente es adquirida de manera continua a través de un sistema de bombeo; esta a la vez, pasa a través de una celda de medición. La ventaja que presenta hacer uso de un método de muestreo sobre el otro, es la posibilidad de realizar mediciones y detecciones en tiempo real. Por ello, la mayoría de los sensores de gas utilizados para procesos de monitoreo industrial utilizan muestreo por flujo, mientras que para monitoreo ambiental generalmente utilizan muestreo por almacenamiento. Una alternativa a la medición en laboratorio es la detección a distancia de gases, en donde se necesita un sistema de comunicación o transmisión inmune a las condiciones atmosféricas en que se va utilizar el dispositivo sensor, lo cual regularmente encarece el costo del dispositivo.

Por otro lado, la cantidad de especies a detectar presenta un reto para los desarrolladores de tecnología en la detección de gases. En años recientes, el número de especies de gases que se han logrado medir por diversos sensores han incrementado drásticamente.

La tecnología desarrollada para la detección de gases hasta hoy día incluye los sensores de estado sólido, los sensores electroquímicos, los sensores calorimétricos y los sensores de espectroscopia óptica.

Los sensores de estado sólido operan midiendo una propiedad física que cambia al reaccionar el gas con una superficie (generalmente óxido de algún metal). La reacción produce que el gas se separe en iones cargados o complejos cambiando la conductividad o cantidad medida a través de electrodos y asociada a la concentración de gas. Las ventajas de este tipo de sensores son que tienen un tiempo de vida muy largo que puede ser de 10 años o mas dependiendo de las condiciones de su uso. Puede detectar en rangos muy

amplios que va desde ppm hasta concentraciones muy grandes. De los inconvenientes que presenta el uso de éstos es que son muy susceptibles a la interferencia de otros gases. En aplicaciones en donde existe un “background” o gran variedad de gases los sensores de estado sólido pueden generar una falsa alarma. El estado del arte de los sensores de estado sólido ha permitido en algunas ocasiones minimizar esta interferencia utilizando un filtro de un material apropiado que absorba todos los gases excepto el que se desea detectar. Existen en el mercado diferentes sensores de estado sólido con los que se pueden detectar cerca de 110 especies de gases alcanzando a detectar bajas concentraciones. Por ejemplo, existen sensores de semiconductores como los sensores de oxígeno y los de humedad. Los sensores de oxígeno se utilizan para controlar emisiones de gases en autos o bien para control de procesos metalúrgicos [1]. Otros sensores de gas de semiconductores son muy utilizados para detectar gases inflamables en las alarmas de viviendas.

Por otro lado, los sensores QCM (Quartz Cristal Microbalance por sus siglas en inglés) aprovechan la alta precisión de oscilación de los cristales de cuarzo para detectar gases. Cambios en la frecuencia de oscilación se asocian con la masa (o material) que se deposita sobre el cristal de cuarzo. La gran precisión de oscilación contribuye a detectar muy pequeñas cantidades de contaminantes. Los problemas que presenta es el uso adecuado del cristal de cuarzo para sintonizar la detección de una especie en específico. Sensores SAW (Surface Acoustic Waves por sus siglas en inglés) funcionan de manera similar a QCM, ya que miden cambios de frecuencia debido a la masa (o material) con el que esta en contacto. En este caso, los sensores SAW utilizan ondas acústicas de frecuencia tan altas como 600 MHz. Consisten en dos transductores digitales de electrodos de película de metal sobre un substrato piezoeléctrico. Uno de estos transductores crea la onda de sonido al aplicarle una corriente alterna (por la acción de expansión y contracción). El otro transductor es colocado a una distancia considerable para obtener la frecuencia.

Los sensores electroquímicos son solo transductores que permiten determinar la concentración de gas. Para lograr una mejor detección ambiental (la cual se logra de una manera difusa), los sensores electroquímicos utilizan una membrana permeable hidrofóbica en el electrolito del sensor. Se genera un voltaje constante entre los electrodos de referencia y el de medición que se encuentran en el electrolito. Al contacto con el gas, el electrodo de

medición es oxidado produciendo una corriente que es proporcional a la concentración de gas. El estado del arte para los sensores electroquímicos les permite lograr la reversibilidad del proceso químico y la interferencia a diferentes gases. Sensores comerciales reportan detección de gases como Amoniac o Dioxido de Nitrogeno de hasta de 100 y 20 ppm respectivamente.

Por otro lado, los sensores calorimetricos relacionan la cantidad de calor debido a la oxidación de un gas combustible en presencia de oxigeno. El calor ayuda a cuantificar la presencia de un gas combustible. Como detector de calor se utilizan dos “pellistores”; uno de ellos cubierto con un catalizador para el gas combustible. Cuando ambos detectores son calentados (normalmente hasta 400° C), la oxidación producida en el detector cubierto con el catalizador genera un incremento en la temperatura. La diferencia de temperatura entre los dos detectores ayuda a cuantificar la presencia de gas combustible.

Los sistemas de detección de gases basados en espectroscopia óptica como DOAS (Differential Optical Absorption Spectroscopy por sus siglas en ingles) pueden medir diferentes especies de gas mediante el aprovechamiento de las características de absorción que tienen las diferentes moléculas en la región del espectro UV y visible, que pueden ser desde las moléculas de gases foto-oxidantes (NO_2 , O_3 , HNO_2 , CH_2O) hasta las de componentes orgánicos volátiles (VOC's). Para el caso de un sistema DOAS la absorción de gases ocurre en el ambiente comprendido entre un trasmisor y receptor óptico (rango del UV y visible) que se encuentran separados a una distancia considerable. La fuente del trasmisor tiene un espectro que es diferenciado con el espectro del ambiente a detectar. Una de las desventajas que presenta este método de espectroscopia es la longitud de exposición que debe de haber para lograr la detección, por ejemplo para el caso de NO_2 se necesitan hasta 5 km de longitud de exposición en el ambiente para tener resoluciones de 80 ppt o para hidrocarburos se necesita una longitud de exposición de 2 km para resoluciones que van desde los 46 hasta los 600 ppt en condiciones ambientales normales [2]. Otra de las desventajas que presenta este sistema de detección es que es sensible a turbulencias en la atmósfera, por ejemplo, en condiciones de lluvia, nieve o heladas que imposibilita la detección de los gases. Lo mismo ocurre en el sistema de detección LIDAR (Light Detection and Ranging por sus siglas en ingles) que consiste en utilizar

tanto la fuente como receptor en el mismo sitio. En este caso, el receptor adquiere información del retroesparcimiento de la luz. Problemas debidos a las condiciones ambientales ocurren de manera similar al sistema DOAS.

1.2 Sensores de gas de SPR

En base a las propiedades y capacidades de las diferentes técnicas de detección y con el objetivo de mejorar la detección de gases en sitio y en tiempo real; en el presente se propone trabajar con sensores ópticos en base a una técnica prometedora que involucra el fenómeno de Resonancia de Plasmones Superficiales (Surface Plasmon Resonance, SPR). Se considera que la técnica de SPR es prometedora debido a que se han reportado mediciones con alta sensibilidad, selectividad, y un bajo costo económico [3]. Además, los sensores de SPR se pueden implementar fácilmente en dispositivos portátiles como una fibra óptica.

En los sensores SPR, la propiedad física de la parte activa a medir es el cambio en su función dieléctrica. Así, en los sensores de gas de SPR se utiliza una capa selectiva la cual experimenta un cambio en su función dieléctrica debido a la absorción molecular de la especie a detectar.

Para describir el mecanismo de detección en la Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR), es necesario además explicar brevemente el fenómeno de Reflexión Total Interna (TIR, por sus siglas en inglés) que ocurre en la interfase entre dos medios no-absorbentes. Cuando un haz de luz se propaga en un medio de índice de refracción alta se encuentra en la interfase con un medio de índice de refracción bajo a un ángulo cercano al ángulo crítico, la luz es totalmente reflejada en la interfase, pero además crea un campo eléctrico llamado onda de campo evanescente en el medio de índice de refracción bajo. La amplitud de la onda de campo evanescente decrece exponencialmente con la distancia desde la interfase [4]. Si la interfase TIR es revestida con una capa de material conductor (un metal de espesor definido), la onda evanescente puede penetrar en el metal y estimular Ondas de Plasmones Superficiales (SPW's) que se propagan dentro de la superficie del

conductor que esta en contacto con el medio de índice de refracción bajo. Por tanto, si además en la superficie del conductor se deposita una capa delgada de algún material, las Ondas de Plasmones Superficiales interactuarán con dicho medio. Dicha interacción será mayor cuando la componente paralela al conductor del vector de onda de la luz incidente acople al máximo al vector de onda de los Plasmones Superficiales; es decir cuando la transferencia de energía sea máxima. Cuando esto sucede se dice que el sistema se encuentra en su estado de Resonancia de Plasmones Superficiales (*SPR*). El fenómeno *SPR* se observará físicamente por la atenuación de la intensidad de la luz reflejada sólo para un determinado ángulo crítico conocido como ángulo de *SPR* y para determinadas longitudes de onda de la luz incidente. Al método de medición de la intensidad de luz reflejada como función del ángulo de incidencia, o como función de la longitud de onda, en la Resonancia de Plasmones Superficiales se le conoce como Reflexión Totalmente Atenuada (*ATR*, por sus siglas en inglés) y fue propuesto por Kretschmann en 1968 [6].

El método *ATR* o de Kretschmann utiliza una configuración experimental de la siguiente forma:

- Una onda de luz monocromática y polarizada es totalmente reflejada en la interfase entre un prisma acoplador y una película delgada metálica.
- La película delgada de metal altamente reflectora (típicamente oro o plata de un grosor de aproximadamente 50 nm) se deposita sobre un substrato transparente ópticamente (como puede ser un vidrio o cuarzo).
- La excitación de plasmones superficiales se da en la frontera externa del metal por el tunelamiento de la onda evanescente a través de la capa delgada.
- Solo a una longitud de onda y ángulo de incidencia de la onda de luz se da la Resonancia de Plasmones Superficiales.
- La medición de la intensidad de la onda de luz reflejada resultante es medida con un fotodetector.

Los ángulos y longitudes de onda en donde ocurre *SPR* son extremadamente sensibles a las propiedades dieléctricas (o índices de refracción) de la muestra en contacto con la superficie del metal (ver figura 1.1).

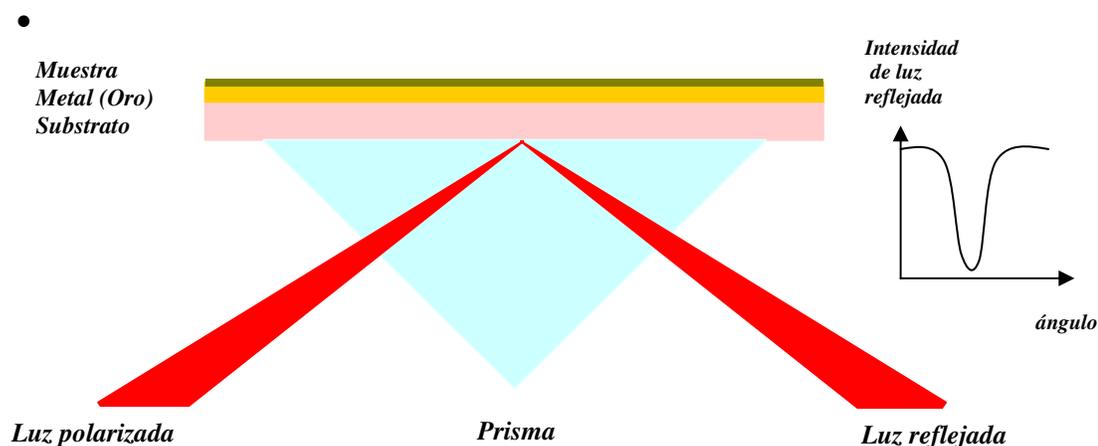


Figura 1.1. Efecto de resonancia de plasmones superficiales (SPR)

En general el principio de detección consiste detectar variaciones en parámetros de un material que absorbe específicamente ciertas moléculas. Existen diferentes materiales que permiten el proceso de absorción de gases, por ejemplo, el copolímero silicio-glicol es utilizado para detectar hidrocarburos halogenados. Este copolímero ha sido utilizado exitosamente como sensor óptico de SPR en la configuración de Kretschman [6].

El uso de la configuración de Reflexión Totalmente Atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) o de Kretschman [6] para la detección de gases fue demostrado en los años 80's por Nylander y Liedberg [5], momento a partir del cual empezó a recibir gran atención por parte de la comunidad científica.

El presente trabajo de tesis pretende en parte demostrar la viabilidad de la tecnología SPR en la configuración ATR en la detección de gases y desarrollar un sensor de SPR en dicha configuración (*sensor ATR-SPR*), mismo que se puede utilizar también para caracterización de propiedades ópticas de diversos materiales dieléctricos.

Por otro lado, durante gran parte del siglo pasado y el actual, la industria del petróleo ha representado una gran fuente de desarrollo para el país. Detrás de la industria del petróleo han aparecido un sin fin de productos derivados entre los cuales destacamos la producción de combustibles.

Debido a que en procesos de destilación de combustibles como gasolina o diesel aparecen diferentes gases de hidrocarburos tanto de cadenas cortas ($C < 10$) como largas ($C > 12$), usualmente se utilizan parámetros para evaluar su calidad. Un ejemplo es el cetano, que es un parámetro para evaluar la calidad de diesel; la presencia de hidrocarburos de cadenas largas induce autoignición del combustible que mejora su calidad (inverso a lo que ocurre en la gasolina). Por lo que resulta muy interesante lograr la detección de estos gases de hidrocarburos de cadenas largas en un ambiente de gases de hidrocarburos de cadenas cortas. El objetivo principal de ésta tesis es detectar vapor de n-dodecano que es uno de los hidrocarburos de cadenas largas.

La detección propuesta de n-dodecano en fase gaseosa utilizando el *sensor ATR-SPR* esta basada en el desarrollo de sistemas de películas delgadas de Metal / Capa_sensible (i.e. Oro / Polietileno ó Plata / Polietileno). Es importante mencionar que la selección de polietileno como material sensible al n-dodecano en fase gaseosa está basada en resultados reportados en la detección de gases de hidrocarburos de cadenas largas de carbono ($C > 12$) por medio de otras técnicas [7].

Referencias Bibliograficas

- [1] G. Sberveglieri, Gas Sensor, Kluwer Academic Publishers.
- [2] “DOAS Differential Optical Absorption System”
www.rss.chalmers.se/gem/Education/RSES-2002/DOAS_slides.pdf
- [3] Jiry Homola, Sinclair S. Yee, Surface plasmon resonance sensors: review Sensors and Actuators, B Chemical, 54 (1999).
- [4] F.M. Mirabella and N.J. Harrick, “Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement”; Harrick Scientific Corporation (1985).
- [5] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Gas Detection by means of surface plasmons resonance, Sensors and Actuators 3 (1982).
- [6] E. Kretschamnn, H. Raether, Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light, Z. Physik 216 (1968)
- [7] I. Sugimoto, M. Nakamura, S. Ogawa, M. Seyama, Petroleum pollution sensing at ppt level using quartz crystal resonators sputtered with porous polyethylene under photo-excitation, Sensors and Actuators B 64 (2000).

CAPÍTULO 2. El fenómeno de Resonancia de Plasmones Superficiales

En este capítulo se describirá desde el punto de vista teórico el fenómeno de Resonancia de Plasmones Superficiales (*SPR*) incluyendo la física básica de *plasmones superficiales* propagándose en superficies no rugosas. Desde el punto de vista teórico se manejarán plasmones superficiales como la representación de ondas electromagnéticas de superficie cuyo máximo de intensidad se da en la superficie, con un decaimiento exponencial perpendicular a la superficie. Se describirá que plasmones superficiales pueden ser generados por luz lo cual produce un campo eléctrico mejorado en la superficie. Este campo eléctrico producido en la superficie puede ser utilizado en muchas aplicaciones, como son: foto-efectos, efectos no lineales (como la generación de segundo armónico), emisión de luz o como biosensores. La aplicación del fenómeno *SPR* ha encontrado un gran panorama de trabajo en el área de biosensado óptico debido a que permite análisis en tiempo real de interacciones bioespecíficas sin el uso de moléculas estratificadas. La tecnología *SPR* para sensores se ha comercializado por diferentes compañías, en su mayoría en el campo de observación directa y en tiempo real de interacciones biomoleculares.

2.1 Plasma y plasmón

Muchas de las propiedades fundamentales del estado sólido pueden ser descritas mediante una analogía de un solo electrón moviéndose en un arreglo periódico de átomos a los cuales se les asocia una carga positiva; o en otras palabras utilizando el concepto de *Plasma*. Llamado en algunas ocasiones como “el cuarto estado de la materia” además de los ya conocidos: sólido, líquido y gaseoso, el plasma se puede considerar como un estado de la materia en el que se permite movimiento colectivo de una cantidad suficiente de cargas eléctricas, iones ó electrones.

Desde el punto de vista de la mecánica cuántica se define como *plasmon* al *cuanto de energía asociado con ondas propagándose en la materia a través del movimiento colectivo de un gran número de electrones*. Ahora que la teoría cuántica ha sido desarrollada, el nombre *plasmon* refleja el concepto de un metal como un plasma de alta densidad con un enorme número de electrones móviles. La dimensión en energía de un *plasmon* es característica tanto del tipo de material como de la geometría del sistema. Si un campo eléctrico (invariante en el tiempo) actúa sobre una partícula u otra muestra delimitada, el campo polariza la muestra con una densidad de carga eléctrica (variante en el tiempo). Las cargas inducidas en la superficie actúan sobre una y otra eléctricamente de una manera colectiva para regresar al equilibrio. Si el campo aplicado es suspendido, un regreso muy rápido hacia el equilibrio neutral le da a las cargas más energía cinética, la cual les produce un punto de equilibrio sobre saturado. El proceso es reversible y entonces oscilaciones colectivas de carga superficial son establecidas. A dichas oscilaciones colectivas se les denomina Plasmones Superficiales (*SP's*).

Bajo una aplicación continua de un campo eléctrico variante en el tiempo, los Plasmones Superficiales aparecen como resonantes en la energía perdida o esparcida de la fuente. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica, a los plasmones superficiales se les asocian además de energía, ondas electromagnéticas. Estas ondas electromagnéticas, transversales magnéticas (TH), viajando a lo largo de la interfase de dos medios diferentes se les conocen como *Ondas de Plasma Superficiales (SPW's)*.

La frecuencia natural de oscilación (de resonancia) de los *plasmones* en un medio infinito puede ser obtenida en función de la densidad de electrones libres y su masa (Ver Apéndice 1). Asumiendo que las oscilaciones de cargas se asemejan a un sistema masa-resorte compuesto por un gas de electrones libres la frecuencia natural de oscilación es:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_o e^2}{m \epsilon_o}} \quad [2.1]$$

En donde: m : masa del electrón, n_0 : número de electrones, e : carga del electrón, ϵ_0 : función dieléctrica y w_p : frecuencia natural de plasma.

Usando el mismo modelo masa-resorte también se puede obtener la formula semiclásica para la *función dieléctrica* de un conductor perfecto (como por ejemplo un metal) en función de la frecuencia de los plasmones [1]:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad [2.2]$$

De la ecuación anterior se puede deducir que la frecuencia de plasma sirve como un parámetro que delimita si el índice de refracción del metal es real o complejo. Para la mayoría de los metales en frecuencias de luz del espectro UV-visible ($\omega_p > \omega$), la parte real de la función dieléctrica es predominantemente negativa y por tanto el índice de refracción será casi imaginario puro, la absorción será pequeña y el conductor será altamente reflejante. Para frecuencias mayores a la frecuencia natural del plasma ($\omega_p < \omega$), la absorción será grande y el conductor será transparente a dicha luz.

2.2 Resonancia de Plasmones Superficiales

La teoría general para ondas de plasmones superficiales no-radiativas realizada a partir de soluciones de las ecuaciones de Maxwell en el marco de la función dieléctrica fue realizada principalmente por Ritchie [2,3,4] en sistemas de diversas geometrías.

La teoría de ondas de plasmones superficiales no-radiativas para sistemas multicapas) fue llevada a cabo por Sprokel [5]. Acorde con el sistema de coordenadas propuesto por Sprokel [5], el campo de SPW's no-radiativas aparecen en la interfase entre un metal de constante dieléctrica $\epsilon_1(\omega) = \epsilon_1' + i\epsilon_1''$ (o mas general, un medio con ϵ_1 negativo) y un dieléctrico cuya función dieléctrica $\epsilon_2(\omega) > 0$. Las ondas de plasmones superficiales no-radiativas se localizan en dirección z , son acompañadas de una mezcla de

campos electromagnéticos tanto longitudinales como transversales que desaparecen cuando $|z| \rightarrow 0$ (como se obtuvo en apéndice 1) y tienen su máximo en la superficie $z=0$, típico para ondas de superficie (figura 2.1). Esto explica su sensibilidad a las propiedades de la superficie. El campo eléctrico es descrito por:

$$E_x^+ = E_x^{0+} \exp i(\omega t - (k_x x + k_z^+ z))$$

$$E_z^- = E_z^{0+} \exp i(\omega t - (k_x x - k_z^+ z))$$

Figura 2.1. Las cargas y el campo electromagnético de SP's propagándose en la superficie en dirección x se muestran esquemáticamente.

Es (+) para $z \geq 0$, y (-) para $z \leq 0$, y con k_z imaginario, lo cual causa el decaimiento exponencial de la componente z del campo E_z . Si los *plasmones* aparecen en la interfase, entonces el vector de onda en x (k_x) es paralelo al eje x y valor $k_x = 2\pi/\lambda_p$, en donde λ_p es la longitud de onda de la oscilación de plasma. Finalmente la *ecuación de dispersión de plasmones* obtenida por Raether [6,7] muestra que el vector de onda de los plasmones es siempre mayor que el vector de onda de la luz (igual a ω/c):

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad [2.3]$$

Por ello las ondas de plasmones superficiales no pueden ser excitadas directamente por una onda óptica incidente en la interfase plana metal / dieléctrico. Para ello, el vector de onda para una onda de luz debe ser manejada para ser equivalente a la de SPW's. Para lograr estimular *plasmones* por medio de luz (fotones) existen tres métodos: a) guías de onda ópticas, b) rejillas de acoplamiento y c) Reflexión Total Atenuada; este último es el que se utilizará en este trabajo.

2.2.1 Método de rejillas de acoplamiento para la generación de Plasmones Superficiales.

Si la luz (cuya ecuación de dispersión es igual a $k = \omega/c$) incide sobre una rejilla periódica de constante a , con un ángulo θ_0 de incidencia, su componente en la superficie puede tener vectores de onda dependientes del ángulo de incidencia θ_0 y de la constante a , para obtener una ecuación de dispersión como sigue:

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sin \theta_0 \pm \nu g = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} = k_{sp} \quad [2.4]$$

El dispositivo utilizado para generar plasmones se muestra en la figura 2.2. En este caso, se genera una rejilla de superficie sinusoidal de constante a que puede ser variada independientemente de la frecuencia de la luz, sobre la cual se deposita una capa de metal.

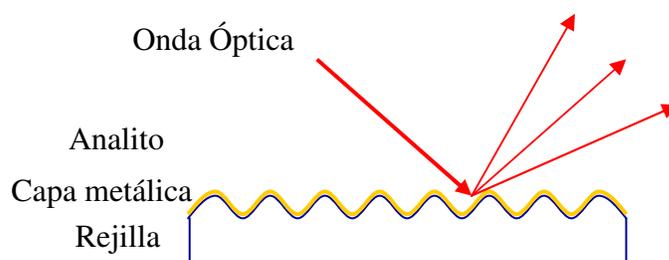


Figura 2.2. Dispositivo para generar plasmones superficiales mediante rejillas de acoplamiento.

Debido a la perturbación sinusoidal que encuentra la luz incidente se vuelve evidente que presenta una dispersión en diferentes haces de luz; uno de los cuales puede generar plasmones. La curva de reflectividad que se obtiene de ella, estará caracterizada por un decaimiento finísimo debido a la excitación de plasmones. Finalmente, la resonancia puede ser observada como el mínimo de la luz reflejada.

2.2.2 Método de Guías de Onda para la generación de Plasmones Superficiales.

El proceso de generación de plasmones mediante el método de guía de onda ópticas consiste en llevar una onda de luz a través de la guía de onda hasta una región que contiene una película delgada de metal para que de una forma evanescente, la onda de luz penetre en la película de metal. Si los vectores de onda tanto de plasmones como los modos guiados se encuentran en fase, la onda de luz excita plasmones en la interfase externa del metal. El dispositivo utilizado para excitar plasmones por medio de guías de onda se muestra en la figura 2.3.

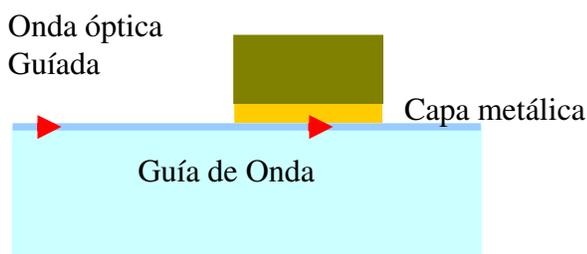


Figura 2.3. Dispositivo para generar plasmones superficiales mediante guías de onda óptica.

Teóricamente, el principio de excitación de plasmones por guías de onda óptica es muy similar al de ATR. La excitación de plasmones se manifiesta como la caída en intensidad de luz transmitida.

2.2.3 Método de Reflexión Total Atenuada para la generación de Plasmones Superficiales.

Mediante la configuración experimental de Reflexión Totalmente Atenuada (ATR por sus siglas en inglés) es factible generar Plasmones Superficiales. Una onda plana TH (polarización-p con frente de onda plano) de frecuencia ω se hace incidir, a un ángulo α_p específico a partir de la normal, sobre una interfase completamente lisa entre un

dieléctrico de índice de refracción $n_p = [\epsilon_2(\omega)]^{1/2}$ y un metal de *función dieléctrica* $\epsilon_l(\omega) = \epsilon_l' + i\epsilon_l''$.

Al viajar la luz en el medio dieléctrico su relación de dispersión es $c/n_p \sin \alpha$ cuyo máximo es para cuando el ángulo de incidencia es 90° . Al aumentar el ángulo de incidencia de la onda de luz, se modifica su vector de onda (o la velocidad de fase) en el medio dieléctrico. Para una frecuencia específica, existe un ángulo al cual la relación de dispersión de la luz incidente es igual a la relación de dispersión de los *plasmones superficiales* con lo cual se logrará el estímulo total de la luz incidente hacia los plasmones. Cuando el acople es máximo, se dice que los plasmones se encuentran en estado de resonancia. A esta situación se le conoce como *Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR)*. Por tanto, en la *resonancia*, el vector de onda de los *plasmones superficiales* será igual a la componente paralela a la superficie interfase del vector de onda de la luz incidente: $k_x = (\omega/c)n_p \sin \alpha_p$.

Técnicamente, la estimulación de *plasmones superficiales* en configuración ATR fue propuesta en 1968 por Kretschmann y Raether [8], la cual se logra con la evaporación sobre la base de un prisma cilíndrico de cuarzo una película delgada de metal de espesor aproximadamente 50 nm. Las ondas de plasmones superficiales son generados en la interfase Metal (ϵ_l)– Aire (ϵ_0) (figura 2.4).

La generación de los *plasmones superficiales* en base a ondas de luz monocromática polarizada tipo p, se manifiesta por un fino decaimiento en la reflectancia de dicha luz. Como se mencionó brevemente arriba, *la componente del vector de onda de la luz incidente (paralela a la superficie del metal) es variada al modificar el ángulo de incidencia*. Si esta componente coincide con el vector de propagación de los modos de oscilación colectivos de la densidad de carga superficial de la capa de metal (*plasmones*), entonces podrá ocurrir la absorción total de la energía de la luz incidente. En otras palabras, con este procedimiento podemos obtener mediciones de la absorción de la luz que ocurre en el espectro angular denominado *Reflexión Totalmente Atenuada (ATR)*.

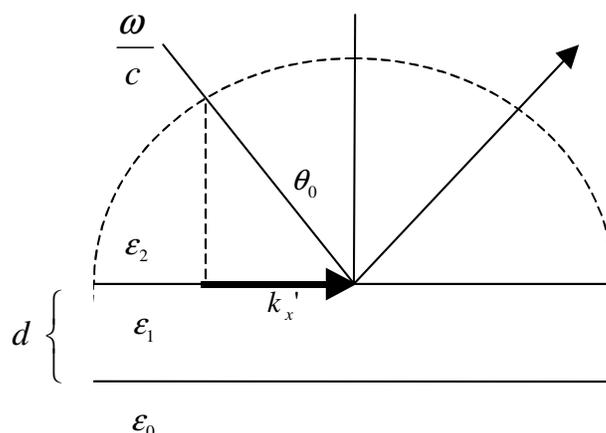


Figura 2.4. Configuración de Kretschmann-Raether del método ATR. Una película de metal (espesor d) es evaporada sobre la superficie de un lente de cuarzo semi-cilíndrico. La excitación de SPW's se da en la interfase metal-aire.

2.2.3.1 Cálculo de la Reflectividad en la Resonancia de Plasmones Superficiales

En el sistema de Kretschmann, la luz incidente, bajo la condición de reflexión total, atraviesa un prisma el cual contiene una película delgada de metal evaporada sobre su base. El sistema de Kretschmann es mostrado esquemáticamente en la figura 2.3. Dicho sistema multicapas está compuesto por un prisma, substrato, película de un metal (Oro), película sensible (selectiva a alguna especie) y ambiente.

La secuencia en el paso entre medios ópticos de un haz de luz incidente monocromático se puede denotar con los índices 0,1,2,3 que corresponden según lo muestra la figura 2.5; 0 es para un medio dieléctrico del prisma (i.e. vidrio corning); 1 es para un medio dieléctrico del substrato (por ejemplo cuarzo o vidrio); 2 es para película metálica de espesor d y 3 es para otro dieléctrico como capa sensible, además del medio a detectar. El sistema de coordenadas mostrado es el mismo al propuesto en los análisis de Kretschmann y Sprokel. La luz monocromática y polarizada p , incide a un ángulo θ a partir de la normal a la superficie del metal. El símbolo R representa la intensidad de la luz reflejada desde el sistema.

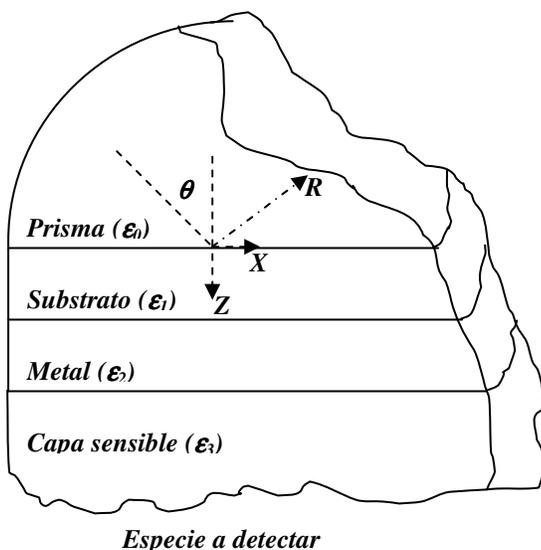


Figura 2.5. Vista esquemática del sistema óptico del sensor ATR-SPR

La descripción cuantitativa de la intensidad de luz reflejada R es obtenida de las ecuaciones de Fresnel en términos de los campos \mathbf{E} y \mathbf{H} que atraviesan la estructura estratificada. La intensidad de luz reflejada es entonces función de la longitud de onda λ , de las *funciones dieléctricas* ϵ_i ($i=0,1,\dots,4$) de los medios y de los espesores de las capas d_i ($i=0,1,2,3$). Si asumimos una onda incidente monocromática plana y que los medios son isotrópicos y homogéneos que no exhiben dispersión espacial, entonces la *función dieléctrica* $\epsilon(\omega)$ es independiente de la dirección y es función solo de la frecuencia ω (o de la longitud de onda λ).

Acorde con el análisis realizado por Sprokel [5] y reportado por Palik [9], utilizando la geometría propuesta para el sistema de Kretschmann, la relación de la intensidad de luz reflejada R en función del ángulo de incidencia se puede calcular con las siguientes ecuaciones:

$$k_{zi} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\epsilon_i - \epsilon_0 \sin^2(\theta)} \quad i=0,1,\dots,4 \quad [2.5]$$

que es el vector de onda de la luz transmitida en el medio óptico en la dirección Z .

$$\zeta(\theta) = \frac{\epsilon_i}{k_{z_i}(\theta)} \quad (i=0,1,\dots,4) \quad [2.6]$$

$$r_{i,i+1}(\theta) = \frac{\zeta_{i+1}(\theta) - \zeta_i(\theta)}{\zeta_{i+1}(\theta) + \zeta_i(\theta)} \quad (i=0,1,\dots,4-1) \quad [2.7]$$

$r_{i,i+1}$ son las razones de reflectividad de las magnitudes del campo eléctrico ó coeficientes de Fresnell en la interfase entre dos medios adyacentes. Los coeficientes de Fresnell de la última capa en términos de los parámetros de las capas interiores son calculados con la ecuación:

$$r_{i,n}(\theta) = \frac{r_{i,i+1}(\theta) + r_{i+1,n}(\theta) \exp(2jd_{i+1}k_{z_{i+1}}(\theta))}{1 + r_{i,i+1}(\theta)r_{i+1,n}(\theta) \exp(2jd_{i+1}k_{z_{i+1}}(\theta))} \quad [2.8]$$

$$i=n-2,n-3,n-4$$

Finalmente, la razón de reflectividad de las magnitudes del campo eléctrico que nos interesa es entre la última de las capas ($n = 4$ en nuestro caso) y la primera de ellas (prisma). El valor absoluto de éste coeficiente de Fresnell es la intensidad de reflexión como se muestra en la siguiente fórmula:

$$R(\theta) = |r_{0,4}(\theta)|^2 \quad [2.9]$$

Por tanto, el espectro de reflectividad puede ser obtenido mediante cálculos numéricos de la ecuación 2.9.

Las ecuaciones anteriores han sido utilizadas por diferentes autores (e.i Xiao Caide [10]) para la caracterización de sensores basados en SPR. Este arreglo experimental es mucho mas manejable y actualmente eficientemente utilizado. La película de metal en el prisma es realizada regularmente de Oro o Plata debido a que estos metales tienen una permitividad optima en el espectro visible, en otras ocasiones el aluminio es utilizado a

longitudes de onda cortas. El espesor óptimo de las películas también puede ser evaluado a través de simulaciones numéricas de la Ec. 2.9 y arrojan un resultado cercano a 50 nm.

La gráfica reflectividad vs ángulo mostrará un mínimo finísimo a un cierto ángulo (θ_{SPR}) dependiendo del índice de reflexión del prisma. El ángulo resonante θ_{SPR} puede ser obtenido de la derivada de la Ec 2.9 igualada a cero. Típicamente el mínimo será de aproximadamente 0.05 de reflectividad con un ancho de cerca de 1°. De la posición de la resonancia, de su magnitud y de su ancho se podrá obtener información del espesor y la función dieléctrica de las capas [10]. Un sistema ATR-SPR multicapas puede ser analizado con las mismas ecuaciones generalizando para el número de capas deseado. El total de espesor de todas las capas consideradas no deberá ser más grande que la longitud de onda de la onda evanescente en la muestra la cual típicamente es una fracción de un micrómetro en el visible.

Si el medio dieléctrico a sensor cambia (en vez de aire algún otro gas o material) la gráfica de reflectividad obtenida será diferente; habrá un cambio en la posición de la resonancia θ_{SPR} . Estos cambios en el ángulo de resonancia debidos al cambio en la *función dieléctrica* del medio dieléctrico a sensor son los que estudiaremos. Para nuestro caso en el que estudiaremos un vapor de hidrocarburo de cadenas largas (n-dodecano), los cambios en el ángulo θ_{SPR} serán función de la concentración de dicho gas. Para tener una mayor sensibilidad a nuestro vapor a detectar utilizaremos una capa sensible y selectiva que en contacto con el vapor sufra cambios apreciables en su función dieléctrica y por tanto un mayor cambio en el ángulo θ_{SPR} . Así, utilizaremos un sistema de cuatro capas: prisma/metal/capa_sensible/concentración_gas.

Referencias Bibliograficas

- [1] E. Hecht, A. Zajac, *Optica*, 1974, Addison Wesley
- [2] R.H. Ritchie, Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films, *Physical Review*, 106, 1957.
- [3] A. Otto, Excitation of Nonradiative surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection, *Zeitschrift für Physik* 216, 398-410, 1968.
- [4] R.H. Ritchie, J.C. Ashley and T.L. Ferrel, *Electromagnetic Surface Modes*, 1982 John Wiley & Sons Ltd.
- [5] G.J. Spokel, *Mol.Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 68, pp (1981)
- [6] Raether, H. *Springer Tracts of Modern Physics* 38, 103 (1965).
- [7] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Modern Physics, V 111, Springer-Verlag
- [8] E. Kretschmann, H. Raether, Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light, *Z. Naturforsch.* 23A (1968) 2135-2136.
- [9] Edward D. Palik, *Hand Book of Optical Constants of solids II*, 1998, Academic Press.
- [10] Xiao Caide, Sen-Fang Sui, Characterization of surface plasmon resonance biosensor, *Sensors and Actuators B66* (2000)

CAPÍTULO 3. Desarrollo del Sensor ATR-SPR para la detección de vapor de n-dodecano

3.1 Desarrollo del sensor ATR-SPR

En el capítulo 1 se mencionó que en términos estructurales los sensores son desarrollados en dos partes: el sistema de reconocimiento y el sistema de transducción. Manejando la misma convención para nuestro sensor, identifiquemos los dos sistemas: el grupo de elementos para realizar el reconocimiento de la muestra, compuesto por el substrato de vidrio sobre el cual se deposita una película delgada de metal (necesaria para estimular el proceso de *SPR*) y la capa orgánica o inorgánica sensible a alguna especie sólida, líquida o gaseosa a detectar, que lo denominaremos como la “*parte activa*”; y el grupo de dispositivos para realizar la traducción de la señal de reconocimiento, compuesto por un láser de Helio-Neon (632.8 nm) un motor de alta resolución y su controlador, un detector óptico, un prisma de cuarzo y un sistema de procesamiento, que lo denominaremos como “*sistema ATR*”. De manera general denominaremos como *sensor ATR-SPR* a la conformación del *sistema ATR* y a la *parte activa* que tiene como objetivo detectar alguna especie por medio del fenómeno *SPR*.

La *parte activa* o cabeza sensora se acopla al *sistema ATR* mediante un líquido óptico de índice de refracción de valor conocido similar al del prisma de cuarzo. El objetivo general a largo plazo una vez montado el sistema *ATR* es desarrollar e investigar diferentes partes activas que pueden ser utilizadas para detectar diferentes especies.

3.2 El sensor ATR-SPR para detección de gases

En la sección anterior se visualizó de manera general la concepción de un *sensor ATR-SPR*. En éste trabajo de tesis nos interesa la aplicación de dicho sensor en la detección de gases. En la figura 3.1 se muestra esquemáticamente al *sensor ATR-SPR* para la detección de gases.

Como se mencionó anteriormente, en él se incluye el *sistema ATR* conformado por la parte de procesamiento (*PC*), un rotor de alta resolución (0.002 grados) con su controlador e interfase puerto serial, un láser He-Ne ($\lambda=632$ nm), un sistema de detección óptica compuesto por un fotodiodo de efecto fotovoltaico (marca Edmun Optics), un amplificador de señal, y un multímetro digital con interfase puerto serial.

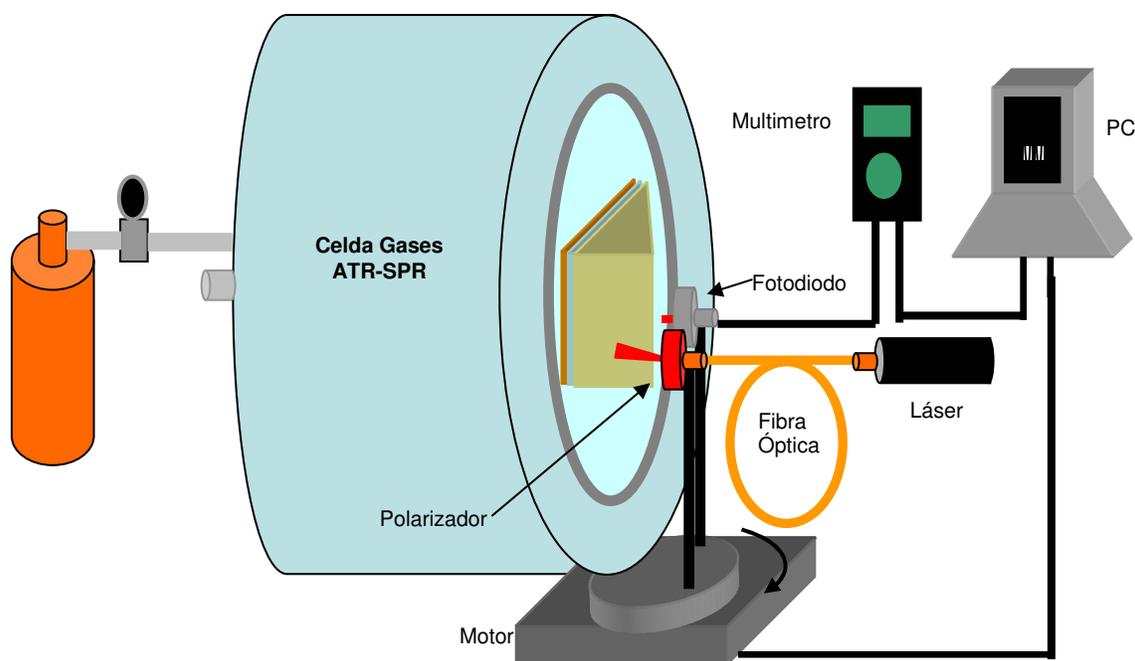


Figura 3.1. Dispositivo experimental del sensor ATR-SPR para la detección de n-dodecano/.

Para realizar mediciones de gases es necesario además un sistema de almacenamiento que permita el contacto de la *parte activa* con el gas en cuestión. En el presente trabajo se diseña y fabrica una celda de gases (apéndice 3) que la llamaremos como “*celda de gases ATR-SPR*”. Esta celda debe cumplir con algunos requerimientos tales como conexiones estándar para gas (entrada – salida de gases ó presión – vacío de gases); conexión con un medidor de presión de gases (manovacuometro); y una ventana de vidrio como interfase óptica entre el interior y exterior de la celda (*parte activa* y haz láser incidente respectivamente).

Las conexiones para gas deben ser estándares que permitan flujos de gas en forma bi-direccional entre la *celda de gases ATR-SPR* y cualquier otro dispositivo comercial. Es

recomendable que el medidor de presión debe realizar mediciones tanto de presiones positivas como negativas (vacío). La ventana de vidrio debe permitir la interacción del haz láser con la parte activa sin afectar el acoplamiento óptico de los fotones con los *plasmones superficiales*. Para ello, el prisma de vidrio se debe adherir a la ventana por la parte exterior mediante el líquido óptico y por la parte interior de la ventana se debe adherir la *parte activa* también con el líquido óptico.

El haz de luz proveniente del láser He-Ne (632.8 nm) se acopla en una fibra óptica monomodo y posteriormente es polarizado y colimado. El objetivo de utilizar fibra óptica es el permitir el barrido angular del haz de luz en torno del prisma. Tanto el polarizador como el colimador son colocados en un mismo dispositivo mecánico. El barrido angular se realiza con el rotor de resolución de 0.002° utilizando un controlador con interfase puerto serie. El centro del rotor se coloca justo por debajo del extremo interior de la ventana de la celda sensora. Sobre la base del rotor, se coloca el dispositivo mecánico que soporta el colimador y el polarizador.

El fotodiodo detector se coloca sobre un soporte justo a un lado del prisma. Para obtener una mejor señal del fotodiodo utilizamos un amplificador operacional en configuración de amplificación de corriente de ganancia variable. La señal amplificada es medida con el multímetro digital. Finalmente el valor medido es transmitido a la PC mediante interfase puerto serie.

3.2.1 El programa de automatización del sensor ATR-SPR

En la actualidad la mejor manera de llevar a cabo el control y automatización de instrumentos es a través de una computadora personal (*PC*). La forma de establecer una comunicación entre una *PC* y diferentes instrumentos es a través de alguno de los puertos de la *PC* (puerto serial o puerto USB) o con alguna tarjeta de adquisición de datos. Los inconvenientes que se encuentran al hacer uso de tarjetas de adquisición de datos es que encarece el costo del sistema ya que el precio de estas es muy elevado dependiendo del número de canales que se utilice. El uso de sistemas con comunicación puerto serie y puerto

GPIB es mucho mas comercial y por tanto de mucho menor precio. Actualmente la mayoría de los instrumentos de medición han dejado de utilizar el puerto GPIB por lo que la automatización del *sistema ATR* se decidió realizar utilizando como interfase el puerto serie. La comunicación por puerto serie se realiza con protocolo RS232 el cual es sencillo de configurar.

Como se explicó en el capítulo 2, el *espectro ATR-SPR* consiste en mediciones ángulo vs intensidad de luz reflejada, por lo tanto nuestro sistema de automatización se puede delimitar a controlar estos dos parámetros. Por un lado, el barrido angular necesario se lleva a cabo por medio de un rotor que utiliza un controlador. Este controlador a su vez tiene interfase puerto serie por el cual se realiza el control y automatización con la *PC*. Por otro lado, las mediciones de intensidad de luz reflejada se realizan con un multímetro de alta precisión que también tiene interfase puerto serie para su automatización y control con la *PC*. Con ello se logra totalmente la comunicación entre dispositivos de medición y control con la computadora.

En cuanto a software, existen en el mercado una buena cantidad de posibilidades en software para automatización que van desde los mas antiguos como Pascal y C, hasta los mas modernos como C++, Visual Basic® y Labview®; con diferencias principales en relación a la forma de ejecución y manipulación de los programas (interfases programa – usuario), la velocidad de procesamiento y en menor ponderación la dificultad de programación. Mientras que los viejos software como C y Pascal ofrecen gran potencial en velocidad de procesamiento con deficiencias notorias en cuanto a la interfase programa–usuario (la cual es poco amigable y en muchos casos requiere de entrenamiento extra), software como Visual Basic® presenta posibilidades muy confortables con relación a interfase programa–usuario pero con serios problemas en cuanto a velocidad de procesamiento y en algunas ocasiones conflictos internos en procesamiento de la *PC*. Una alternativa a ello es el uso del software Labview® de National Instruments que fue diseñado precisamente para manipular automáticamente diferentes equipos para laboratorios de investigación científica y de procesos industriales.

Labview® se ha convertido en un software popular en instrumentación debido a las prestaciones que ofrece. Las interfases con usuario disponibles en Labview® se presentan de manera similar a como se manipula un instrumento. Puede hacerse uso de botones “on/off”, cuadros de selección de unidades, perillas giratorias para regular intensidades o cantidades, pantallas de visualización de gráficas, entre otros. Todos ellos manipulados en un ambiente gráfico (con ventanas) que actualmente utilizan casi todas las computadoras personales. Por otro lado, rutinas programadas para interfases computadora - dispositivos a través de puertos USB, Puerto Serie, Puerto GPIB o de adquisición de datos ya están predefinidos en Labview® para sus diferentes protocolos (RS232, USART, IEEE etc.). Por todo esto, la mejor opción para realizar el programa de automatización y control del *sistema ATR-SPR* es Labview®.

3.2.2 La “parte activa” del sensor ATR-SPR

La parte principal del *sensor ATR-SPR* es la *parte activa* que está conformada por la película delgada de metal necesaria para estimular *los plasmones superficiales*. Para realizar la deposición de una película delgada existen diferentes métodos agrupados en dos bloques: a) deposición debida a una reacción química y b) deposición debida a una reacción física. Para la deposición de metales se utiliza comúnmente el método de deposición por reacción física con métodos como: r.f. sputtering y evaporación. Ambos métodos de deposición consisten en convertir el material en vapor por algún medio físico; enseguida este vapor de material es transportado a través de una región de baja presión desde su fuente hasta el sustrato donde será depositado; finalmente el vapor se deposita sobre el sustrato bajo condensación para formar la capa delgada. La diferencia entre ellos es la forma de evaporar el material; mientras que por sputtering el material a depositar es erosionado (o de otra forma, los átomos son arrancados de la superficie del material como resultado de la colisión con partículas de alta energía), en el método de evaporación el material es convertido en vapor al aplicarle calor. Las ventajas al utilizar evaporación sobre r.f. sputtering son: daña en menor grado la superficie del sustrato debido a colisiones de átomos; excelente grado de pureza de la película debido a la condición de alto vacío utilizada para evaporación,

además de los costos tanto de equipo como de deposición. Las desventajas que presenta el método de evaporación sobre r.f. sputtering es la dificultad para controlar la razón de deposición de la película (en r.f. sputtering solo se ajusta, de alguna manera, el tiempo de deposición) y por tanto la uniformidad de la película, inclusive mediante r.f. sputtering se logran crecimientos con direcciones preferenciales ó denominados epitaxiales.

En el presente trabajo de tesis, el método a utilizar para la deposición de la película delgada de metal será el de evaporación. El aparato que se utilizara como evaporadora, ha sido modificado para atribuirle otras características. Contiene un resonador de cristal para medir espesores con una resolución de hasta 0.1 nm y razón de deposición de unos cuantos Å/seg. Por otro lado, el método a utilizar para la deposición de la película delgada orgánica será el método de r.f. sputtering ya que resulta más viable y eficiente como se explicará en detalle más adelante. Para los fines deseados de detección de n-dodecano en fase gaseosa la *parte activa* consiste en un sistema de películas metal/capa orgánica de polietileno sobre un substrato de vidrio corning.

3.2.2. 1 Deposición de película de metal sobre substratos de vidrio

El proceso de deposición de la película delgada de metal se lleva a cabo como sigue:

- Limpieza de substratos. La parte mas importante de la deposición es la limpieza de los substratos y de ella depende en gran parte el éxito de la deposición. La limpieza de los substratos consiste en limpiarlos con solventes de soluciones de micro limpiado, empezando con agua destilada y enseguida con “destral” , acetona, etanol e isopropano. Finalmente los substratos son secados con nitrogeno 99.99% puro.
- Posición del substrato con respecto a la fuente de material a depositar. La uniformidad del espesor de la película depende en gran parte en la posición que toman el substrato con respecto al contenedor del material y por la razón de deposición ó forma como se sublima el material. Alto vacío. Los átomos o

moléculas vaporizadas son transportadas hacia el substrato con mínimas interferencia por colisión debido a otras moléculas o gases, por lo que un vacío alto del orden de 10^{-5} Torr es necesario.

- Evaporación del material: Comúnmente es utilizada una corriente eléctrica de muy alta intensidad que fluye a través del contenedor (un crisol ó un alambre de Tungsteno) calentando el material hasta evaporarlo. Una vez evaporado el material, se inicia la deposición abriendo un obturador mecánico.
- Deposito: El material vaporizado es transportado en el ambiente de alto vacío y depositado en la superficie del substrato mediante la condensación del material. El espesor del material es controlado con un medidor de espesores marca Maxtek Inc.

3.2.2.2 Deposición de película orgánica de polietileno

Para el depósito de la película orgánica sobre la capa de metal ya obtenida se propone el uso del método de r.f. sputtering. El espesor deseado de la capa de polietileno es de unos cuantos nanómetros y r.f. sputtering nos permite controlar fácilmente razones de depósito pequeñas del orden de $\text{Å}/\text{min}$. Para lograr el crecimiento del material se procede como a continuación:

- Limpieza del substrato. En este caso, el depósito de la capa orgánica de polietileno se realiza sobre la capa de metal, por lo que se manipula el substrato de vidrio con película de metal con la menor exposición al ambiente. En algunos casos se realiza una limpieza basada en mojar la película de metal con alcohol isopropílico y secarlo con gas nitrógeno 99.999% puro.
- El blanco. En r.f. sputtering el material a depositar se realiza en forma de pastilla u oblea la cual es adherida a un electrodo que sirve de blanco donde iones de argón golpean el material para arrebatarlo y transportarlo al otro electrodo donde se encuentra el substrato. Esta pastilla fue realizada primeramente congelando el

material orgánico polietileno con nitrógeno líquido y posteriormente pulverizándolo con ayuda de un molino. Después de ello, el material pulverizado es comprimido con una presión de aproximadamente 8 toneladas por pulgada cuadrada. Finalmente el material es calentado hasta llegar al estado líquido. Enseguida es enfriado para obtener de nueva cuenta un material sólido ahora en forma de oblea, homogéneo y perfectamente comprimido.

- Medio ionizado. Un plasma de gas es excitado utilizando una fuente de potencia de radio frecuencia logrando con ello que el gas se ionice. Los iones son acelerados en dirección de la superficie del blanco, causando que los átomos del material fuente se desprenda en forma de vapor. El plasma puede ser de algún gas presurizado con el que se pueda crear un flujo de electrones libres como el argón o el nitrógeno.
- Deposito. Una vez ionizado el medio, el material del blanco desprendido se condensa en la superficie del sustrato.

Una vez desarrollada la *parte activa*, ésta se adhiere al sistema ATR y a la *celda de gases* mediante una ventana para lograr la estimulación de los *plasmones superficiales*. El acoplamiento óptico necesario para excitar *plasmones superficiales* contemplará así un sistema capa_metal/polietileno el cual formará parte de un sistema de varias capas *prisma/ventana/sustrato/película_metal/polietileno* como se muestra en la figura 3.2. Los materiales de que están compuestos el prisma, ventana y sustrato son: vidrio BK7, “vidrio flotado” y vidrio corning con índices de refracción similares, 1.51509, 1.52 y 1.5182 respectivamente. Todos ellos son adheridos con un líquido de índice de refracción conocido y cercano a los 1.515 el promedio de los vidrios utilizados.

En la figura 3.2 es omitido el líquido óptico utilizado para el acoplamiento óptico entre prisma/ventana y ventana/sustrato. El líquido óptico puede ser considerado como otra capa depositada cuyo espesor puede equivaler al valor promedio de rugosidad entre dispositivos adyacentes. Por ejemplo; una capa extra de líquido se puede considerar entre el

prisma y la ventana de valor igual al promedio de sus índices de refracción y de espesor equivalente al promedio de rugosidad de ambos.

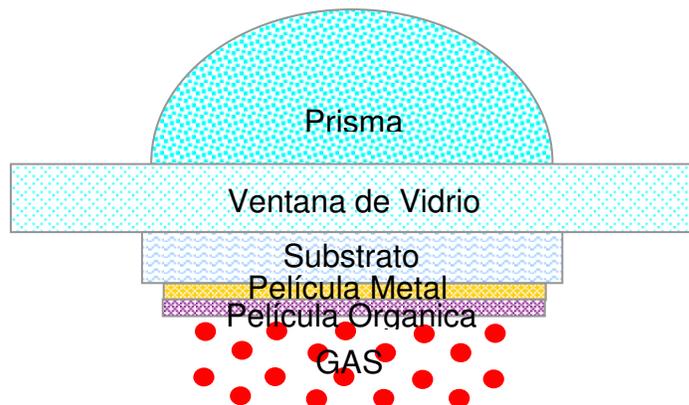


Figura 3.2. Sensor ATR-SPR propuesto para la detección de gases.

3.2.3 El sistema de gases para detección de n-dodecano.

Para el desarrollo de cualquier sistema de detección de gases con fines de monitoreo o solo detección en laboratorio, es necesario un sistema de suministro de gases. Para la detección de gases mediante el uso del *sensor ATR-SPR* se propone el sistema mostrado en la figura 3.3. En el se contempla el manejo de una línea de suministro de gases y otra para la evacuación de cualquier tipo de gas a través de un bomba de vacío mecánico. Se contempla manejar muestras de gas a temperatura ambiente, volumen constante y diferentes presiones, lo cual se logra en *la celda de gases ATR-SPR*.

El sistema de gases propone la realización de una muestra de n-dodecano en butano fabricada y certificada en los laboratorios del IMP a concentraciones definidas por usuario. La dinámica de manejo del sistema de gases consiste en hacer un vacío (mecánico con valores de hasta 55 cmHg) tanto en la celda de gases como en las línea de interconexión de gases que componen el sistema. Una vez realizado el vacío primario, se cierra la válvula de paso del vacío y se abre la válvula de paso de la mezcla de n-dodecano en butano. La celda por tanto será llenada con la mezcla hasta presión atmosférica. Presión y vacío en la celda de gases es medida con un manovacómetro marca ASHCROFT de carátula de 1 pulgada y medidas de vacío hasta de 76 cmHg y presiones de hasta 4 atmósferas.

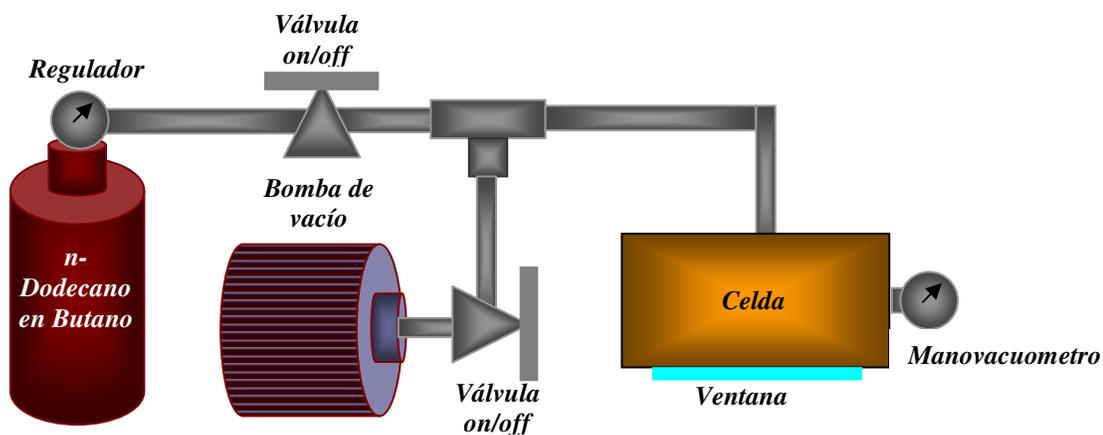


Figura 3.3. Sistema de gases propuesto para la detección de gases.

El sistema de gases está diseñado con tubería de acero inoxidable de medidas estándar (1/4") y conectores estándar al igual que las válvulas de paso/corte. Manómetro y manovacuómetro son dispositivos con certificación. Posibles fugas de gas (principalmente en la celda) son verificadas con un detector de Helio (marca ALCATEL).

Referencias Bibliograficas

- [1] C. Nylander, B. Liedberg and T. Lind, Gas detection by means surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, 3, 1982/83, 89, ELSEVIER.
- [2] C. Nylander, B. Liedberg and T. Lind, Surface Plasmon Resonance for Gas Detection and Biosensing, *Sensors and Actuators*, 4, 1983, 299-304, ELSEVIER.
- [3] I. Sugimoto, M. Nakamura, S. Ogawa, M. Seyama, Petroleum pollution sensing at ppt level using quartz crystal resonators sputtered with porous polyethylene under photo-excitation, *Sensors and Actuators B 64 Chemical* (2000)
- [4] Jiry Homola, Sinclair S. Yee, Surface plasmon resonance sensors: review *Sensors and Actuators, B Chemical*, ELSEVIER.
- [5] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Gas Detection by means of surface plasmons resonance, *Sensors and Actuators* 3 (1982)

CAPÍTULO 4. Resultados

4.1 Desarrollo del *sensor ATR-SPR*

Para el desarrollo del *sensor ATR-SPR* se diseñaron diferentes dispositivos mecánicos, todos ellos se fabricaron con la máxima precisión posible en las instalaciones del IMP. Entre los dispositivos mecánicos fabricados se encuentran: mesa para sujetar componentes, *celda de gases ATR-SPR* para medición de concentración de gases, soportes, postes, y sujetadores para accesorios ópticos. También se fabricaron diferentes soportes necesarios para el montaje del sensor como son: soporte de la celda de gases, disco de ajuste para el rotor, plataforma para rotor y disco para sujetar la *parte activa*.

La figura 4.1 muestra fotos del *sensor ATR-SPR* desarrollado. En ella se puede observar la configuración del sistema: aparece la celda de gases con la ventana de vidrio sobre el soporte fabricado. Justo debajo del substrato de la *parte activa*, se coloca el centro del rotor. En un extremo del disco de ajuste al rotor, se coloca un poste que sostiene un soporte óptico. Este soporte óptico contiene tanto el colimador como polarizador de haz láser. Se puede observar el haz de luz proviene del láser He-Ne (longitud de onda de emisión de 632.8 nm), pasa a través de un acoplador láser-fibra óptica y se introduce a una fibra óptica monomodo. Finalmente es colimado y polarizado para incidir perpendicularmente en el prisma y por lo tanto, incidir en la *parte activa*.

La foto del extremo derecho superior muestra un acercamiento de la ventana de vidrio flotado de la *celda de gases ATR-SPR*. Se puede observar el prisma acoplado a la ventana. Hacia la derecha del prisma se realiza el desplazamiento angular del haz láser. Por lo tanto, el haz reflejado aparece a la izquierda del prisma, lugar donde se coloca el fotodiodo. Se puede observar que el fotodiodo esta adjunto a un filtro óptico paso-banda. La banda angosta de transmisión de luz del filtro esta centrada en la longitud de onda de emisión del haz láser de 632.8 nm (color rojo).

Finalmente, la señal del fotodiodo es amplificada mediante un amplificador de ganancia variable y medida con un multímetro digital de 6 ½ dígitos. La medición obtenida es enviada del multímetro a la computadora por cable serial. El movimiento del rotor es accionado por un controlador el cual está conectado a la PC por medio de un cable serial.



Figura 4.1. Sensor ATR-SPR para la detección de gases. Arriba aparece una foto del sistema en general. En la parte superior derecha aparece un acercamiento a la ventana de la celda ATR-SPR. Abajo aparecen fotos de la PC y colocación del rotor.

Por otro lado, el subsistema de gases para suministrar la mezcla de n-dodecano en butano aparece en las fotos de la figura 4.2. En la parte izquierda aparecen dos fotos de diferente perfil del subsistema de gases. En estas se muestra las válvulas de paso unidireccional utilizadas para control de vacío en los experimentos; en la parte derecha se observa el tanque para almacenamiento de la mezcla y la bomba de vacío mecánica. Con el objetivo de evitar una posible reacción de la mezcla dentro de la línea, la distancia entre el tanque de la mezcla y la *celda de gases ATR-SPR* se disminuyó al mínimo.



Figura 4.2. Sistema de gases ATR-SPR. A la derecha aparecen la celda de gases que contiene la mezcla de n-dodecano y la bomba de vacío mecánico. A la izquierda aparecen dos fotos de las válvulas de gas utilizadas para control de flujo de gases.

4.2 Programa de Automatización y Control del *sensor ATR-SPR*

Como se mencionó en el capítulo 3, el software de automatización y control del *sensor ATR-SPR* fue realizado en Labview. La presentación del programa se muestra en la figura 4.3. El aspecto en general del programa es similar a un instrumento o dispositivo real. En la figura se pueden observar los cinco diferentes grupos de controles con los que se puede interactuar:

1. **La barra de controles del programa.** Esta muestra los controles que ofrece el software Labview® con los que se puede “correr” el programa; iniciarlo normal, utilizarlo por pasos, detenerlo o hacer un pausa.

2. **La paleta de herramientas.** La paleta de herramientas muestra los controles que ofrece el software Labview® para manipular parámetros que puede modificar en algunos casos el usuario y en otros el programador.
3. **La caja de herramientas de control del experimento.** Esta caja de herramientas contiene diferentes controles para manipular el experimento, consta de cajas de selección y perillas. En ésta se establecen los parámetros para obtener el espectro ATR-SPR como el ángulo de inicio y el ángulo final del barrido, y el incremento en la medición.
4. **La caja de herramientas de inicialización del experimento.** Esta caja de herramientas contiene diferentes controles ó botones on/off para inicializar el sistema del sensor. El sensor puede ser calibrado a un punto establecido por el mismo usuario con solo hacer girar el rotor “manualmente” en ambas direcciones (MOVER); establecer un punto de inicio (“HOME”), realizar instrucciones de búsqueda de ese punto de inicio e iniciar un experimento con los parámetros previamente definidos.
5. **Gráfica de mediciones ATR-SPR.** Es una pantalla que muestra el espectro SPR obtenido como resultado de los parámetros establecidos por el usuario.

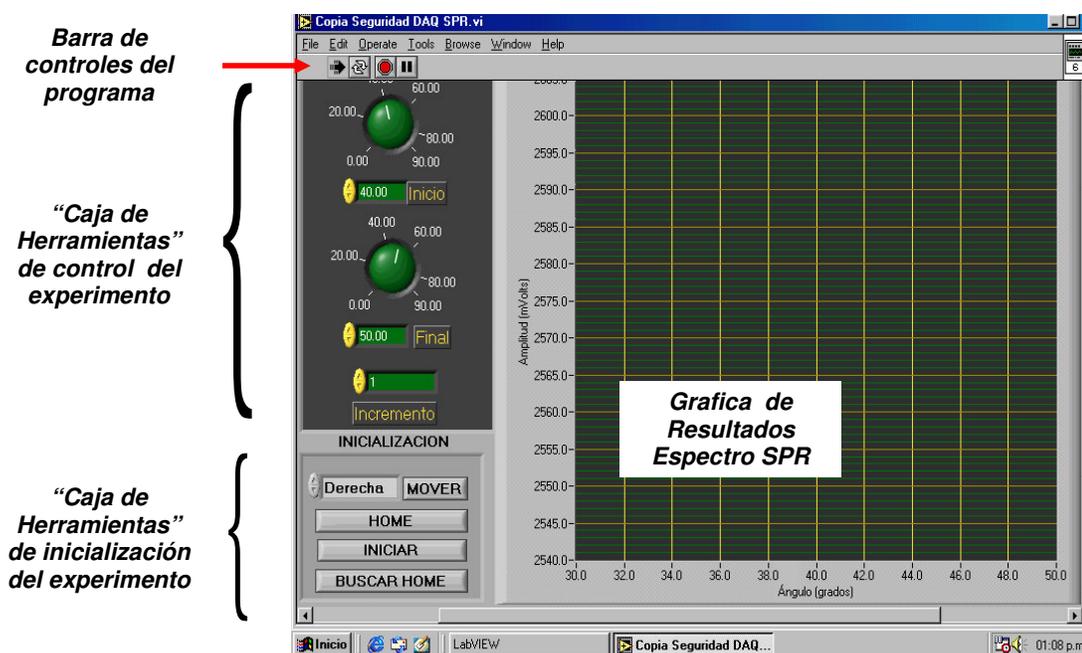


Figura 4.3. Presentación de la ventana de interfase usuario-maquina del sensor ATR-SPR.

La manipulación del sensor por el usuario esta basada primero, en realizar la calibración del sistema y enseguida obtener espectros SPR con barrido angular en rangos e incrementos establecidos por el usuario. La operación del *sensor ATR-SPR* se puede resumir en los siguientes pasos:

- Una vez que el programa es iniciado por el usuario, este debe realizar la calibración del sistema. Primero debe definir un punto como inicio o HOME. Para establecer el HOME el rotor se gira (botón MOVER) en el sentido definido previamente (Izquierda o Derecha) hasta el punto deseado. Enseguida se oprime el botón HOME para definirlo como tal.
- Después de calibrar el sistema, el usuario debe definir el rango del espectro SPR que se va realizar. El usuario establece el ángulo inicial y final, además del incremento deseado entre cada medición mediante los botones o perillas que aparecen en la pantalla interactiva.
- Finalmente el usuario debe apretar el botón INICIAR y el programa obtendrá el espectro SPR en el rango previamente definido. Si el rango es incorrecto, es decir el ángulo inicial es mayor al final, el programa no va a realizar ninguna medición. Al finalizar las mediciones el programa presentará una gráfica con las mediciones obtenidas (figura 4.4).

Con el programa LabView se pueden guardar los datos en un archivo. Una vez que finalizaron las mediciones y después de presentarlas en una gráfica, aparece una cuadro de diálogo con la pregunta al usuario si desea guardar el experimento realizado (figura 4.5). Si la respuesta es positiva, el usuario debe indicar en el siguiente cuadro de diálogo la carpeta en donde será guardado el archivo y el nombre que se le asignará para identificarlo.

El programa esta diseñado para que en cualquier momento el usuario pueda realizar mediciones de manera manual con solo apretar el botón para hacer girar el rotor a la posición que se deseé (botón MOVER con dirección seleccionada a la izquierda del mismo). Si el usuario desea regresar al HOME lo realiza con el botón “BUSCAR HOME”.

Problemas que pueden ocurrir en cualquier momento (como pérdida de energía) ameritan la necesidad de inicializar el sistema de nueva cuenta.

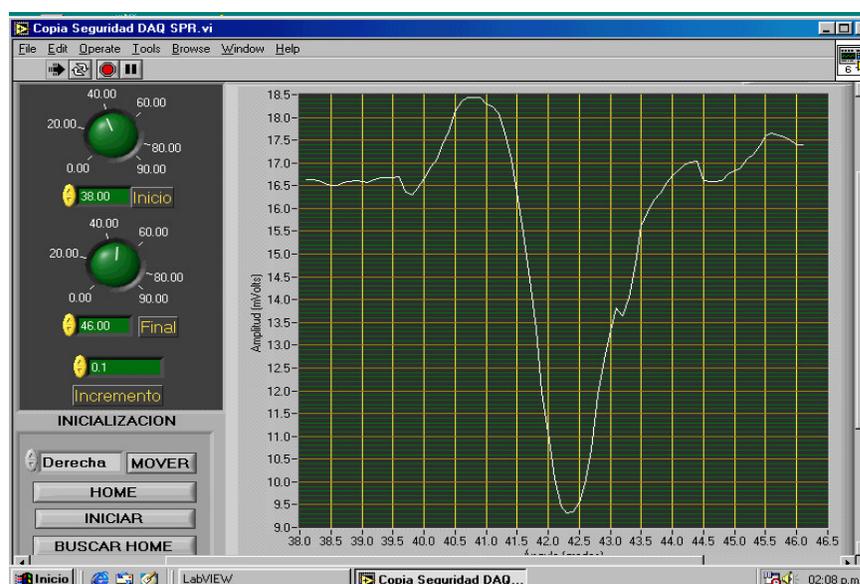


Figura 4.4. Presentación de la gráfica del espectro SPR obtenido.

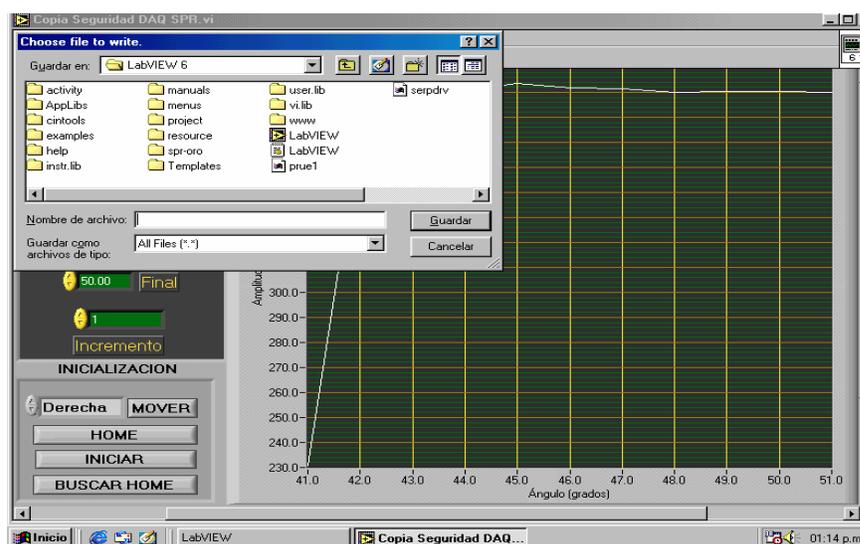


Figura 4.5. El sistema solicita dirección y nombre del archivo SPR a guardar.

La lógica de programación del sistema de automatización y control se detalla en el apéndice 4. De forma general el programa aparece como un menú visual que atiende tres tareas solicitadas como son inicializar el sistema; registrar ángulo inicial y final además del incremento y realizar una modificación en la posición del rotor (mover en alguna de las dos direcciones, o definir o buscar HOME); y finalmente obtener un espectro SPR. Solo cuando

se realiza un espectro SPR el programa ofrece la posibilidad de mostrar tanto gráfica como la posibilidad de guardar los datos medidos.

4.3 Simulación Teórica de espectros SPR

Se desarrollaron programas numéricos de las ecuaciones 2.5 a 2.9 del capítulo 2 para obtener un marco teórico de los espectros SPR. Los programas se realizaron en Matlab® debido a que permite una velocidad de procesamiento muy rápido.

Ajustando valores teóricos del programa en Matlab® podemos obtener valores de espesor de película depositada y valores de índice de refracción tanto de películas orgánicas depositadas sobre la película de metal, como del medio que rodea a la película. El listado de uno de los programas utilizado se encuentra en el apéndice 5; algunas simulaciones se muestran en la figura 4.6. En ella aparecen espectros para tres diferentes espesores de película de plata. Para el espesor de 45 nm de plata es notable que la intensidad de la reflexión decae casi hasta cero; es decir, la estimulación de *plasmones superficiales* esta en resonancia y toda la energía de la luz es absorbida por los plasmones superficiales. Por ello, se considera como óptimo un espesor de 45 nm de plata como base para desarrollar la *parte activa*.

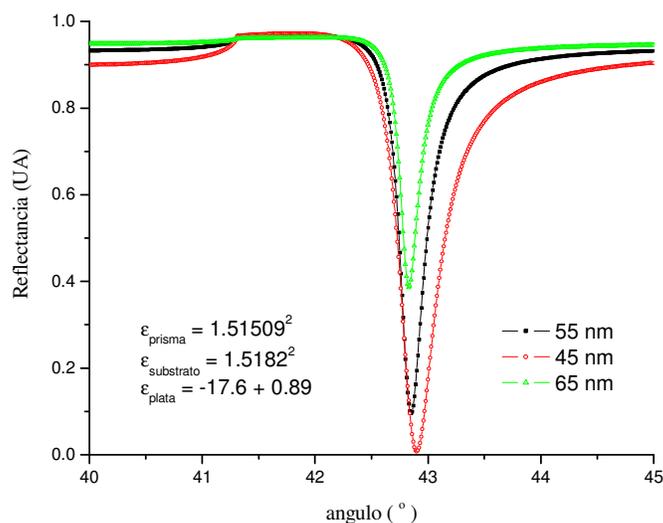


Figura 4.6. Simulación espectro SPR para espesores de la capa de plata: 55, 45 y 65 nm.

4.4 Deposito de películas de metal por método de evaporación.

Las películas delgadas de metal, tanto de plata como de oro, fueron depositadas sobre sustratos de vidrio corning mediante el método de evaporación térmica. El proceso de deposito por este método se lleva a cabo en alto vacío para mantener la pureza del material de la película y tener el control máximo posible sobre el espesor de la película.

Para el depósito de las películas de metal por el método de evaporación térmica se diseñó un plato *porta-sustratos* circular con capacidad de 14 sustratos. La figura 4.7 es una representación gráfica de la configuración del equipo en un sistema de deposición por evaporación térmica. En cada proceso de deposición se obtuvo como máximo 13 películas delgadas debido a que en uno de los cuatro espacios para sustratos de la parte central del plato se coloca el medidor de espesores.

La uniformidad del espesor y la rugosidad de la película delgada de metal se ven afectadas por la posición que tiene el sustrato en el plato que la sostiene. La configuración utilizada es una de las mejores posiciones en las que se pueden colocar los sustratos [1].

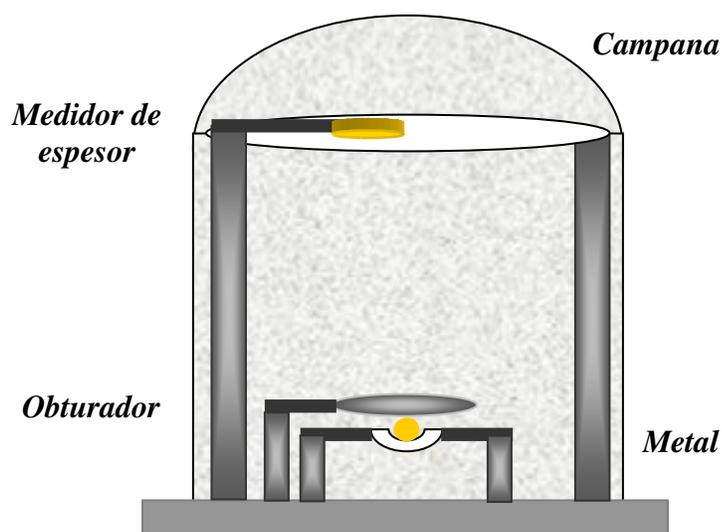


Figura 4.7. Representación esquemática de la campana de deposición por evaporación térmica.

Algunos espectros ATR-SPR de películas delgadas de metal muestran que la uniformidad y rugosidad de las películas depositadas sobre los substratos colocados en el centro del *porta-substratos* son mejores que las depositadas en los substratos colocados en los extremos. El decaimiento finísimo característico de un espectro SPR se ve ensanchado principalmente por la rugosidad de la película [2]. En la figura 4.8 se observa uno de los casos para películas de oro depositadas en substratos colocados en el centro y en un extremo del *porta-substratos*. La película del extremo presenta un ancho mucho más notable que para una película del centro.

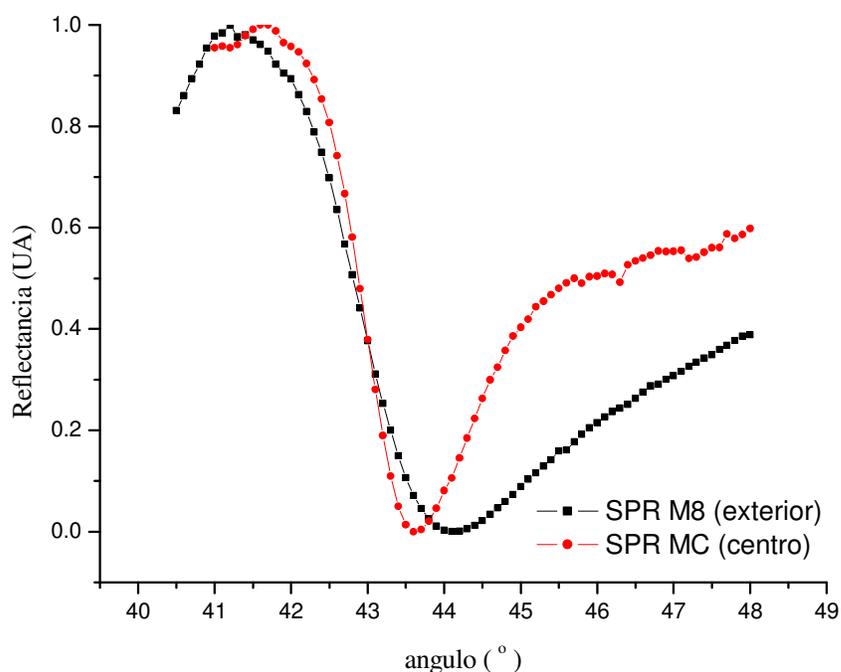


Figura 4.8. Espectros SPR para películas de oro depositadas en substratos situados en el centro y en el exterior de la plataforma contenedora.

Las variaciones en uniformidad del espesor y la rugosidad de películas depositadas sobre substratos colocados en el exterior y en el interior del *porta-substratos* también son observadas en imágenes de *Microscopio de Fuerza Atómica (AFM)*. La figura 4.9 muestra dos imágenes de diferentes muestras; una para una película colocada en el exterior (de mayor rugosidad) y otra para una película colocada en el centro. Las dos muestras son de películas de oro a resoluciones de $500 \times 500 \times 20$ nm y $500 \times 500 \times 17$ nm.

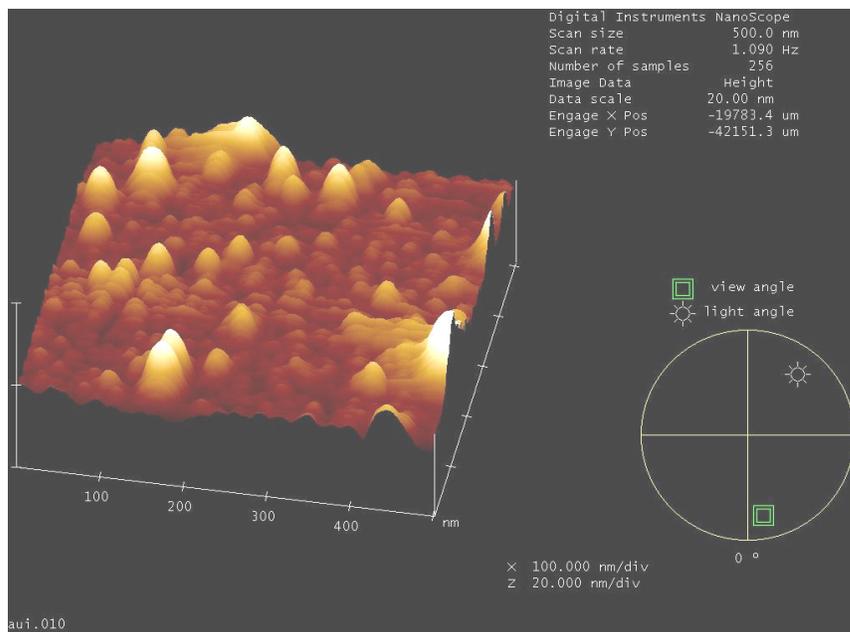
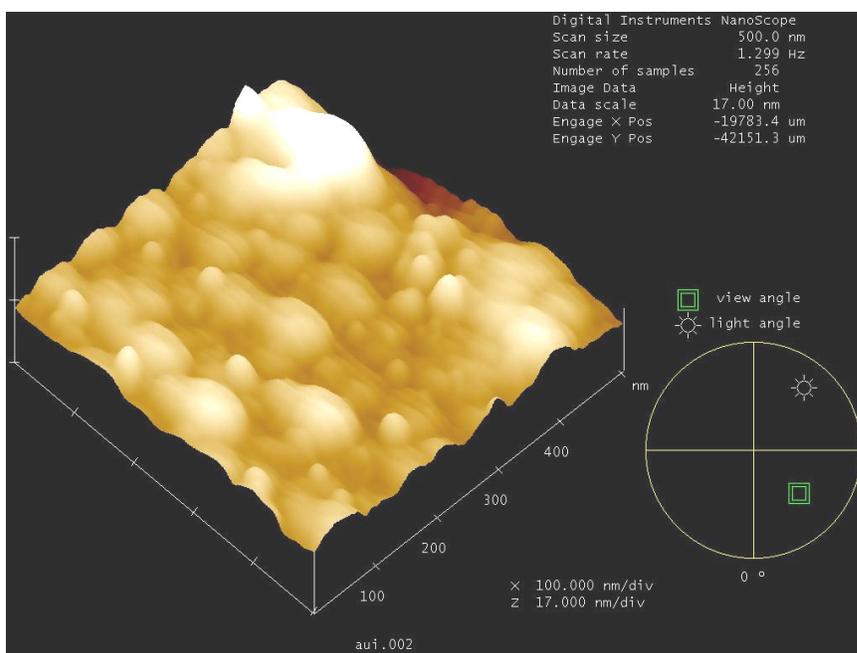


Figura 4.9.

Imágenes de AFM.

Arriba: película de oro crecida en el exterior;
Abajo: película de oro crecida en el centro.



Se puede observar claramente que la rugosidad en la película crecida en el centro (abajo) es más uniforme ya que se nota más plana. La imagen de la película crecida en el exterior (arriba) muestra diferentes granos con diferencias notables en tamaño y altura.

En las imágenes de la figura 4.9 se observa claramente una mayor uniformidad en el crecimiento de película de oro para la película crecida en el centro del *porta-substratos*. Esto justifica en parte la diferencia en el ancho del pico en los espectros SPR. Es decir, existe una dispersión extra del haz láser incidente al encontrarse con una superficie mucho

más rugosa, lo cual produce un ensanchamiento en el pico característico de un espectro SPR.

De los diversos depósitos de película de metal realizados, solo dos de ellos fueron utilizados para experimentación; uno para oro y otro para plata. Basándonos en el “pico invertido” característico en espectros SPR, se seleccionaron las mejores películas de metal para realizarles el crecimiento de polietileno y utilizarlas como *parte activa*. Los espectros obtenidos experimentalmente muestran en unos casos, un ancho medio muy extenso y en otros un ancho medio más delgado (como se observa en figura 4.8). Para fines de detección de gases se seleccionaron las películas que presentaban menor ancho medio y mayor profundidad del pico.

En la figura 4.8 se puede observar que el espectro de la película 8 (M8) tiene un ancho medio mucho más extenso que la película C (MC). Así mismo, se observa que el espectro de la película 8 es de menor recuperación en intensidad de reflectancia que la película C, la recuperación en intensidad después del “pico invertido” en M8 llega a un valor de solo 0.4 mientras que para MC el valor es de 0.6.

Las condiciones a las que se realizó el depósito de las películas de oro que fueron utilizadas para realizar la *parte activa* del sensor fueron las siguientes:

- Limpieza de sustratos (vidrio corning): Los sustratos fueron limpiados con solventes de soluciones de micro limpiado, empezando con agua destilada y seguida por acetona, etanol e isopropanol para finalmente secarlos con nitrógeno 99.99% puro.
- Alto vacío alcanzado: 5.3×10^{-5} Torr.
- Temperatura del sustrato: ambiente
- Espesor resultante medido por el monitor de espesores mediante sensor de cristal de cuarzo: 52.4 nm.

Algunos de los espectros SPR obtenidos de las películas de oro realizadas se muestran en la figura 4.10. En los espectros para películas de oro es mucho más notoria la

diferencia en el ancho medio del “decaimiento finísimo” entre las películas del centro (MC y MA) y las películas del exterior (M2 y M8). Por ello, solo se utilizaron las películas del centro para realizar cabezas sensoras.

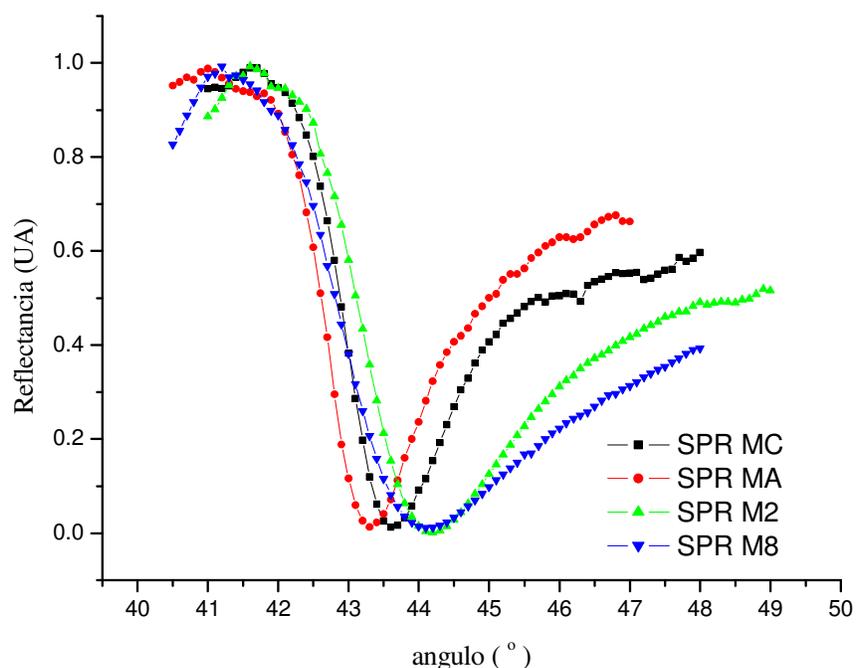


Figura 4.10. Espectros SPR para películas de oro realizados en el mismo proceso de deposición.

Resultados similares pero en menor grado se observan en películas delgadas de plata. Las condiciones a las que se realizó el depósito de las películas de plata fueron las siguientes:

- Limpieza de substratos (vidrio corning): Los substratos fueron limpiados con solventes de soluciones de micro limpiado, empezando con agua destilada y seguida por acetona, etanol e isopropanol para finalmente secarlos con nitrógeno 99.99% puro.
- Alto vacío alcanzado: 2.1×10^{-5} Torr.
- Temperatura del substrato: ambiente
- Espesor resultante (medido por el oscilador de cristal): 51.7 nm

Algunos de los espectros SPR obtenidos de las películas de plata se muestran en la figura 4.11. La diferencia que se observa en los espectros es principalmente en el *ángulo SPR* y en menor notoriedad en el ancho medio de *decaimiento finísimo* en la reflectancia.

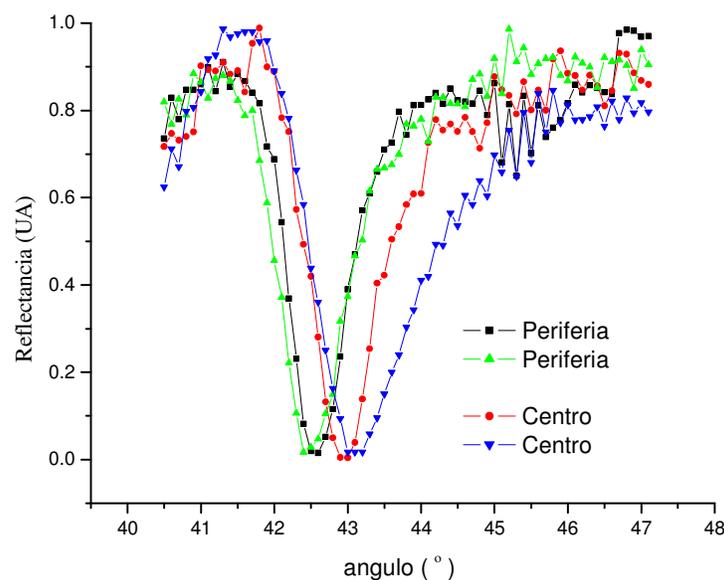


Figura 4.11. Espectros SPR para películas de plata realizados en el mismo proceso de deposición pero en diferentes posiciones

Los espectros *ATR-SPR* de la figura 4.11 muestran que para las películas de plata, el ancho medio de la resonancia característica es considerablemente angosto. Los valores del ancho medio promedian entre 1.5 y 2 grados. Por ello, 5 de las diez películas realizadas en esta deposición se utilizaron para desarrollar partes activas.

4.5 Deposito de película orgánica sobre oro y plata por método de r.f. sputtering

Se desarrollaron por el método de r.f. sputtering películas de polietileno de baja y alta densidad sobre las películas de metal seleccionadas. Todos los crecimientos se realizaron con un plasma de argón. Sobre películas de oro se depositaron películas de polietileno de alta densidad. Sobre las películas de plata fueron depositadas películas de polietileno de baja densidad.

En el desarrollo por r.f. sputtering de las películas delgadas de polietileno es difícil identificar si el crecimiento es adecuado o no debido principalmente a la transparencia del material. Además, nuestro sistema r.f. sputtering no cuenta con detectores de espesor de las películas. Para las aplicaciones específicas en detección de gases es recomendable obtener películas muy delgadas del orden de dos o tres capas moleculares. Por lo tanto, hicimos un seguimiento de la dinámica de crecimiento del polietileno por medio de *Microscopía de Fuerza Atómica* y estimamos el espesor de la capa por medio de mediciones *ATR-SPR*.

La figura 4.12 muestra la topografía de una película de polietileno crecida sobre una película de oro con escala utilizada de $500 \times 500 \times 24$ nm. Se observa claramente que la película de polietileno depositada es uniforme. De igual manera, se observan granos de diámetro mayor al diámetro de granos presentes en la película de oro (figura 4.9). Por otro lado, se observa que la altura de los granos de polietileno es mucho menor que los granos de la película de oro.

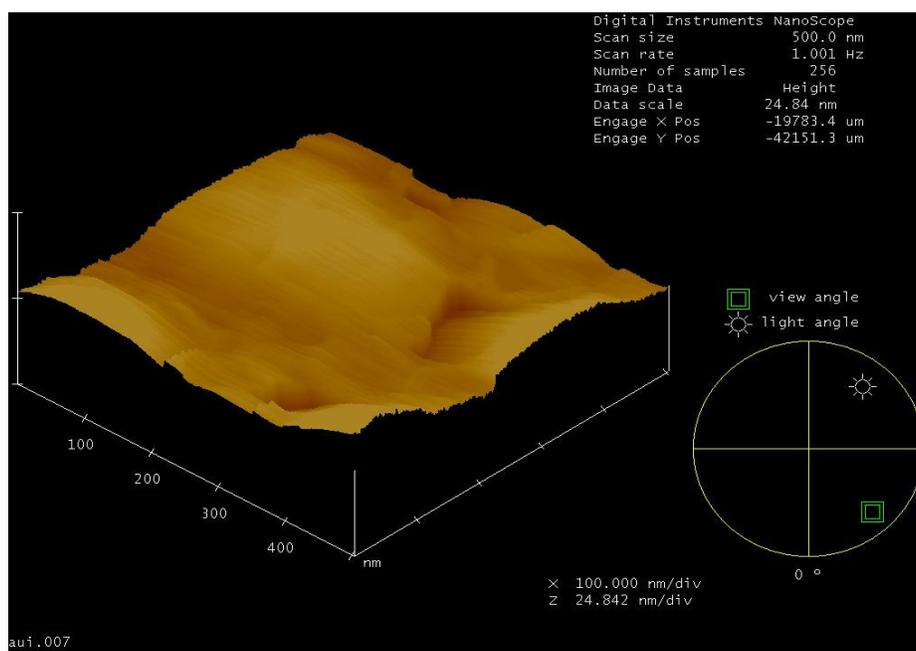


Figura 4.12. Imagen AFM de una película de polietileno de alta densidad crecida sobre una película de oro.

Cada crecimiento de película de polietileno tuvo una duración específica. El objetivo de ello, es obtener diferentes espesores de la película de polietileno. Las condiciones a las que se realizaron los crecimientos se muestran en el apéndice 6.

Espectros ATR-SPR de películas de plata con impregnación de polietileno muestran diferencias principalmente en el ángulo θ_{SPR} . La figura 4.13 muestra espectros de dos películas. Los espectros de la izquierda corresponden a muestra 6 (M6) y los de la derecha a la muestra 7 (M7).

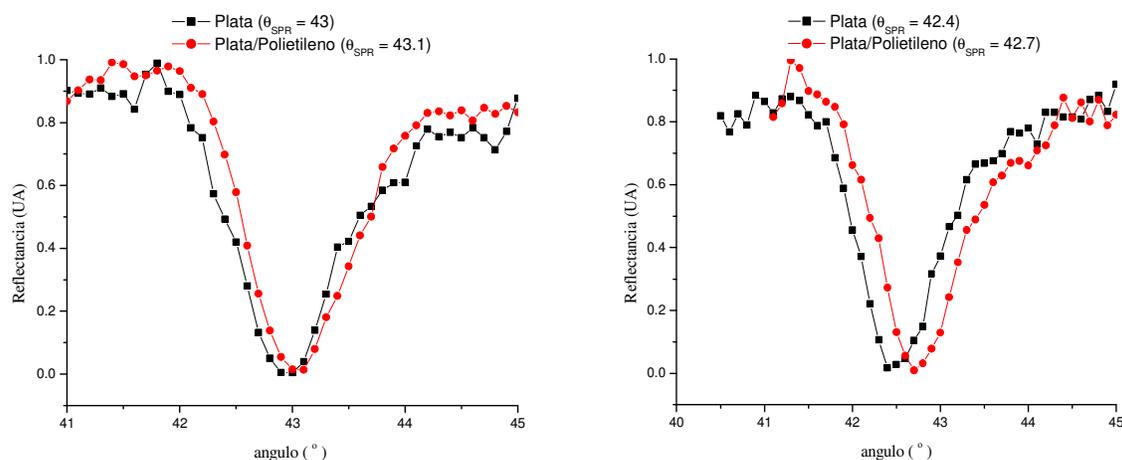


Figura 4.13. Comparación de espectros ATR-SPR de películas de plata antes y después del depósito de polietileno.

Las condiciones de crecimiento de las películas de polietileno variaron significativamente. Inicialmente, el crecimiento tenía el objetivo de realizar películas de espesores distintos con solo variar el tiempo de exposición. Las diferentes condiciones afectaron el crecimiento, lo cual se observa en las graficas de la figura 4.13. Mientras que el crecimiento para la muestra M6 tuvo una duración de 3 hrs, para la muestra M7 tuvo una duración de 1.5 hrs. Esto es todo lo contrario a lo que muestran los resultados en los espectros SPR, ya que si es mayor el tiempo de crecimiento de polietileno, mayor es el corrimiento en el ángulo SPR. En este caso, hubo un corrimiento mayor para la muestra M7 que tubo una duración de deposito menor. Los motivos se deben principalmente a las condiciones con las que se realizo el depósito. Aparentemente una chispa en el plasma afectaba notablemente el crecimiento. Modificar la presión del gas Argón para formar el plasma con el objetivo de evitar la chispa en el plasma ocasionaba que se apagara el plasma. Resultaba difícil el proceso para obtener un plasma sin corona y sin chispa y en muchas ocasiones casi imposible de obtenerlo.

Resultados semejantes se obtuvieron en el crecimiento de películas de polietileno de alta densidad sobre películas de oro. Algunos de los espectros *ATR-SPR* obtenidos se muestran en la figura 4.14. Los espectros *ATR-SPR* obtenidos muestran el evidente depósito de la película de polietileno de alta densidad.

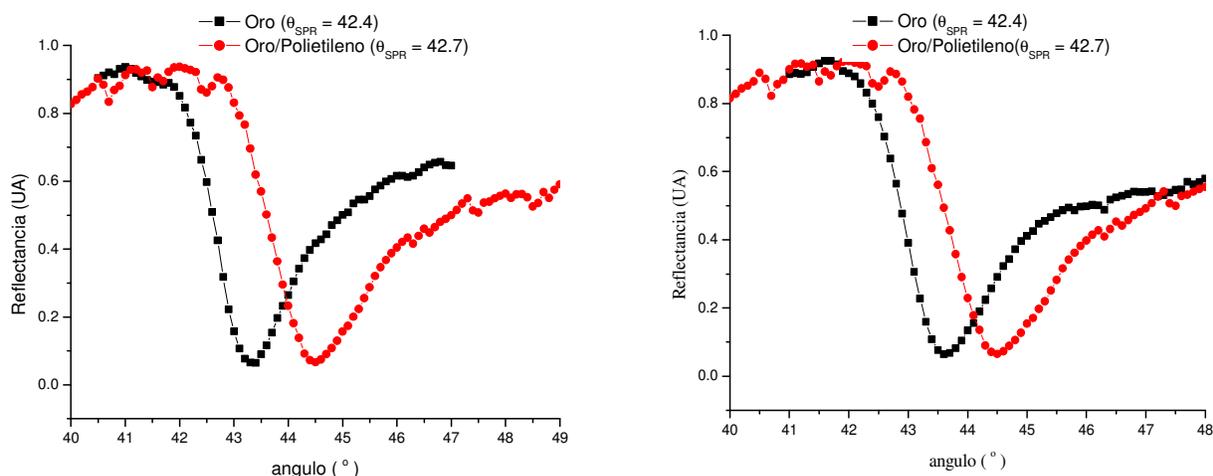


Figura 4.14. Comparación de espectros SPR de películas de oro antes y después del depósito de polietileno

Al realizar el cálculo de la reflectancia del modelo teórico expuesto en el capítulo 2, se pueden hacer modificaciones a valores de la función dieléctrica del metal utilizado y del espesor de capas para ajustarlo a los valores experimentales obtenidos. Con este ajuste se puede estimar la función dieléctrica del metal y el espesor de la capa de polietileno.

Los primeros ajustes se realizan a los valores de los parámetros de la película de metal como el espesor de la película y función dieléctrica de metal. La figura 4.15 muestra una grafica de comparación entre espectros obtenidos por simulación (teóricos) y los obtenidos experimentalmente. Los espectros mostrados en figura 4.15 muestran diferencias importantes entre los espectros de una película de plata (a la izquierda) y una película de oro (derecha). Es evidente que la intensidad experimental en la reflectancia es menor con respecto al cálculo teórico para ambas películas. Por otro lado, también se hace evidente que el ángulo SPR es 43.1 grados para la película de plata y 43.6 grados para la película de oro. El valor obtenido para la constante dieléctrica de plata es $\epsilon_{Ag} = -17.6 + 0.92i$ y de espesor $d = 51.2 \text{ nm}$. Para la película de oro se obtuvo un valor de constante dielectrica de

$\epsilon_{Au} = -12.32 + 1.5i$ y espesor $d = 52.4 \text{ nm}$. Debido a que transcurrió un tiempo aproximado de dos días entre el momento en que se realizó el depósito y el momento en que se obtuvieron espectros SPR, se considero en los cálculos para la película de plata una capa adicional de oxido. Se sabe que la plata se oxida con mucha rapidez, por lo que se considera que hubo un crecimiento de oxido en la película de plata obtenida. El valor de la constante dieléctrica del oxido de plata fue ajustado a valores reportados para obtener un valor $\epsilon_{AgO_2} = n^2 = -1.16^2$. El valor del espesor de la capa de oxido obtenido fue $d_{AgO_2} = 0.5 \text{ nm}$.

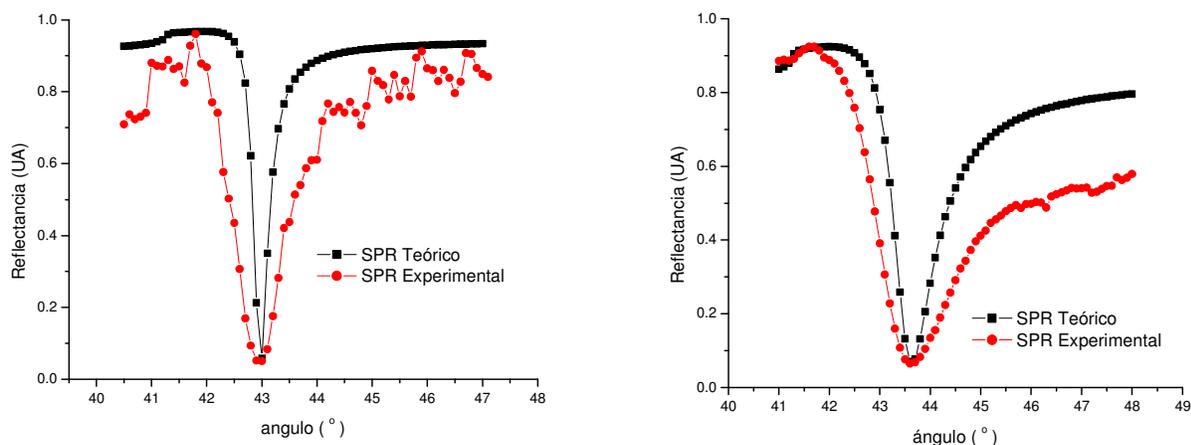


Figura 4.15. Gráficas de los datos experimentales y su ajuste teórico a la posición de la resonancia para dos películas. A la derecha: película de Oro (52.4 nm de espesor); izquierda: película de Plata (51.7 nm de espesor).

Utilizando los valores obtenidos en las simulaciones anteriores se puede ahora realizar una nueva simulación para obtener el valor del espesor de la película de polietileno a partir de los datos experimentales. La figura 4.16 muestra espectros ATR-SPR para las mismas películas presentadas en la figura 4.15 pero después de haber depositado una capa delgada de polietileno.

Los resultados de ajustes para la película de plata muestran que el valor del espesor de la película de polietileno de baja densidad es 1.5 nm. Para el caso de la película de oro se observa que el valor para el espesor de película de polietileno de alta densidad es 7.1 nm.

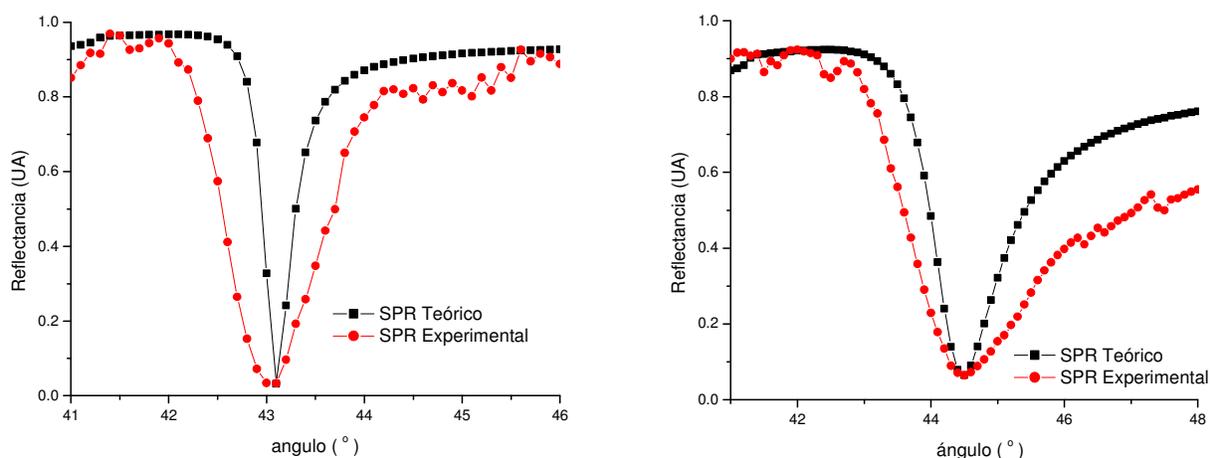


Figura 4.16. Ajuste teórico para dos películas. A la derecha: película de Oro/polietileno; a la izquierda película de Plata/Polietileno.

Utilizando como referencia los espectros mostrados en la figura 4.13 con respecto a los mostrados en la figura 4.14 se observa un mayor corrimiento del ángulo *SPR* al depositar polietileno en películas de oro que al depositar polietileno en películas de plata. Mientras que el corrimiento del ángulo *SPR* para la película de oro obtenido es de 0.3 grados, para la película de plata se obtiene un corrimiento de 0.1°. Por lo tanto, el espesor de la película de polietileno depositada sobre la película de oro es mayor que el espesor de la película de polietileno depositada sobre la película de plata.

4.6 Detección de n-Dodecano

En el capítulo tres fue descrito el sistema de gases para la detección de n-dodecano. En el se indicaba el uso de una mezcla de gases de n-dodecano en butano la cual fue realizada en el laboratorio PVT de Termodinámica del IMP. El protocolo para realizar la detección consistió primero en obtener espectros *ATR-SPR* en vacío. El vacío se realizaba en la celda de gases y en la línea con un *valor alcanzado de 52 cmHg* mediante una bomba mecánica. La mezcla de gas dodecano en butano se calentaba un poco, con el objetivo de inducir una mayor homogeneidad en la mezcla para posteriormente pasarla a la *celda de gases ATR-SPR*. La celda era llenada hasta una presión atmosférica. Enseguida, se obtuvieron nuevamente espectros *ATR-SPR* de la mezcla. El mismo protocolo se realizó para obtener un espectro de referencia de gas butano.

Debido a que tanto dodecano como butano son gases volátiles, se utilizó un detector de fugas de helio para detectar posibles fugas de gas. Primero se presurizaba la celda con helio y enseguida se procedía a su detección en zonas como la tapa y en la ventana acopladora de la *parte activa*.

Por otro lado, el almacenamiento de la mezcla de gases dodecano en butano a presión atmosférica limitaba el número de descargas. Por estas razones, solo se utilizaron dos *partes activas* para la detección de gases; una película de oro/polietileno de alta densidad (muestra C de espesor de película de oro $d = 52.4 \text{ nm}$, espesor de película de polietileno $d = 7.1 \text{ nm}$ y ángulo SPR (vacío) $\theta_{SPR} = 44.9^\circ$) y una película de plata/polietileno baja densidad (muestra II espesor de película de plata $d = 51.7 \text{ nm}$, espesor de película de polietileno $d = 1.5 \text{ nm}$ y ángulo SPR (vacío) $\theta_{SPR} = 42.4^\circ$).

Debido a que el protocolo para la detección de gases indica que se debe calentar un poco la mezcla para lograr su homogeneidad, se realizaron experimentos para obtener la respuesta de la *parte activa* realizada de película de plata/polietileno de baja densidad a la mezcla a diferentes temperaturas. En la grafica de la figura 4.17 se observan espectros *ATR-SPR* obtenidos al exponer la *parte activa* a una mezcla de 500 ppm a diferentes temperaturas. La finalidad del experimento era observar la respuesta de la *parte activa* al variar la temperatura de calentamiento de la mezcla.

El primer experimento corresponde al calentamiento de la mezcla hasta los 80° C cuyo espectro *SPR* arroja un valor para el ángulo *SPR* de 42.5° . El segundo experimento corresponde a un calentamiento de hasta 28° C (poco mayor a la temperatura ambiente) cuyo espectro *SPR* arroja un valor para el ángulo *SPR* de 42.6° . Antes de ingresar la mezcla se realiza vacío en la celda cuyo espectro *ATR-SPR* obtenido arroja un valor para el ángulo *SPR* de 42.2° . El mismo valor del ángulo *SPR* se obtiene para el vacío realizado para evacuar la mezcla en su primera medición (a 80° C .). Debido a que los experimentos se realizaron con una resolución de 0.1 grados del rotor, se puede observar que no hay una gran diferencia entre la respuesta a 28 y 80° C .

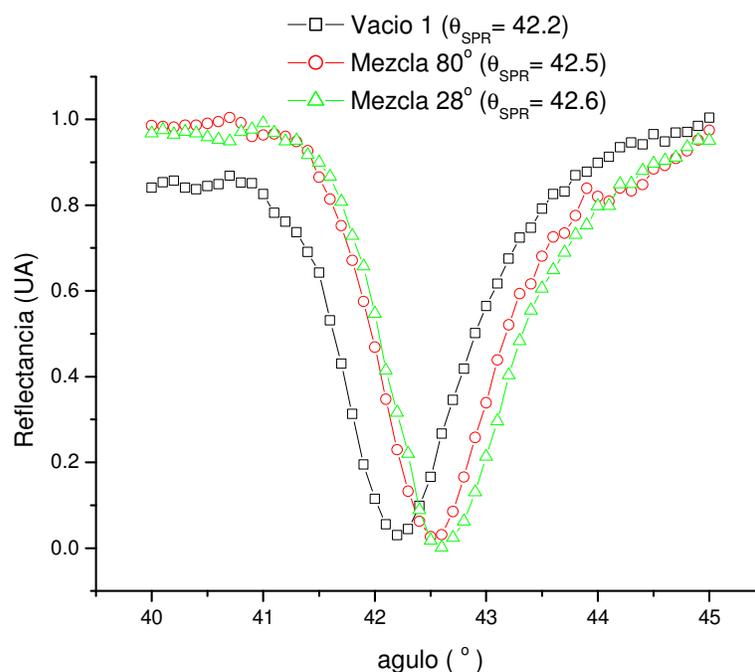


Figura 4.17. Grafica de espectros ATR-SPR al exponer la parte activa plata/polietileno a la mezcla de gases a diferente temperatura: $T:80^\circ\text{C}$ y $T:28^\circ\text{C}$ y al vacío. Primero se realiza vacío en la celda de gases ATR-SPR y se obtiene su espectro SPR, enseguida se llena hasta presión atmosférica la celda de gases ATR-SPR con la mezcla dodecano en butano (500 ppm) a 80°C y finalmente se realiza vacío para de nueva cuenta llenar la celda de gases ATR-SPR hasta una presión atmosférica con la mezcla dodecano en butano (500 ppm) a 28°C y obtener espectros SPR

Para afirmar que no aparecen diferencias notorias entre los espectros ATR-SPR de vacío obtenidos en las diferentes etapas, se realizaron experimentos en los que se obtuvieran diferentes espectros ATR-SPR para cada una de las etapas en que se realizó vacío, antes y después de ingresar la mezcla.

Los resultados se muestran en la grafica de la figura 4.18. En ella se muestran espectros de vacío realizados en diferentes etapas. El espectro de *vacío 1* corresponde a la etapa antes de ingresar la mezcla dodecano en butano (500 ppm); el espectro de *vacío 2* corresponde a la etapa en la que se evacua la mezcla dodecano en butano (500 ppm) y previa a llena la *celda de gases ATR-SPR* con butano; y el espectro *vacío 3* corresponde a la evacuación de butano de la *celda de gases ATR-SPR*.

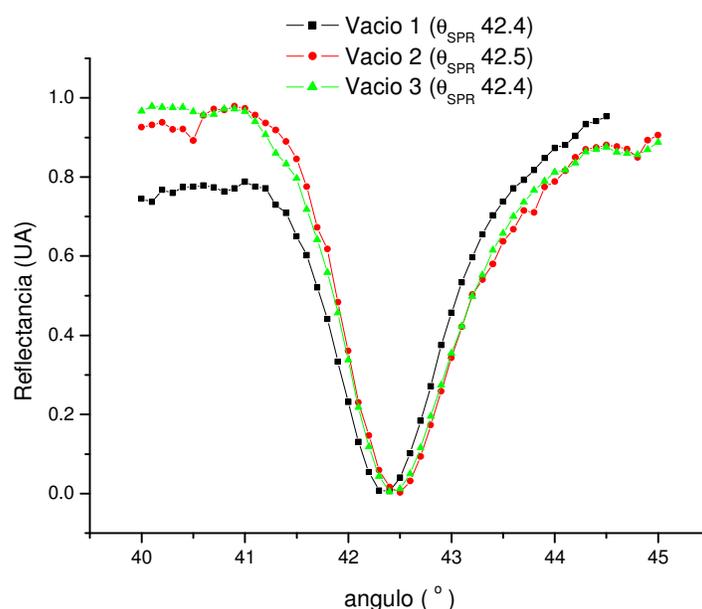


Figura 4.18. Gráfica de espectros ATR-SPR al exponer la parte activa de plata/polietileno a diferentes gases: vacío, butano y mezcla dodecano en butano a 500 ppm.

El mismo experimento realizado para la *parte activa* desarrollada con película de plata se realiza para la *parte activa* desarrollada con película de oro. En ella se obtuvieron espectros ATR-SPR para los diferentes vacíos realizados en diferentes etapas. Todos ellos presentaron resultados semejantes con valores para el ángulo SPR igual a 44.9.

4.6.1 Detección de 500 ppm de n-dodecano en butano.

La figura 4.19 muestra gráficas de tres espectros ATR-SPR que corresponden a la exposición de la *parte activa* oro/polietileno a vacío, butano y mezcla de 500 ppm dodecano en butano. La gráfica hace evidente la respuesta de la *parte activa* al dodecano. Mientras que el ángulo SPR para butano es de 44.9°, para la mezcla 500 ppm dodecano en butano el ángulo SPR obtenido fue de 45.3°. Es decir hay un corrimiento apreciable de 0.4°.

El mismo trabajo se realizó para exponer la parte activa plata/polietileno a diferentes gases. La figura 4.20 muestra las gráficas de tres espectros ATR-SPR que corresponden a la

exposición de la *parte activa* a vacío, butano y mezcla de 500 ppm dodecano en butano. En este caso parece no haber respuesta de la *parte activa* al dodecano. Mientras que el ángulo SPR para vacío es de 42.4° , tanto para la mezcla 500 ppm dodecano en butano como de butano es de 42.7° . Es decir hay un corrimiento de 0.3° con respecto al vacío, pero ningún corrimiento entre butano y mezcla que muestre la sensibilidad de la parte activa.

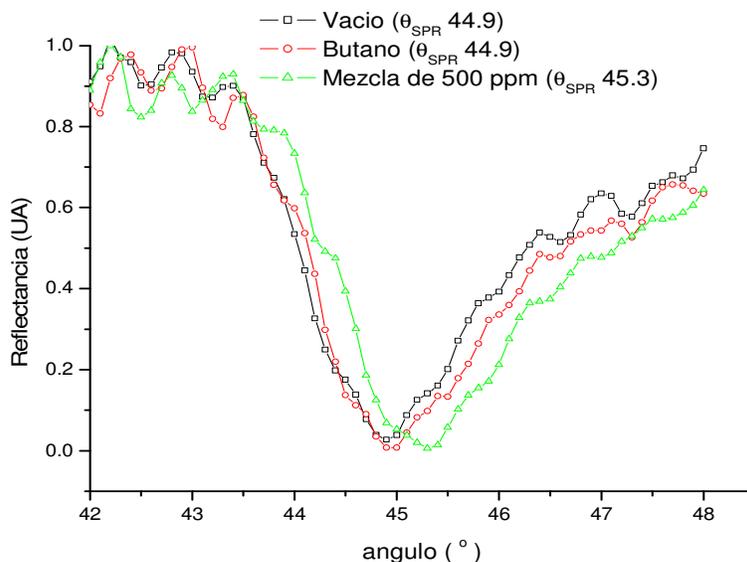


Figura 4.19. Gráfica de espectros ATR-SPR al exponer la parte activa oro/polietileno a diferentes gases a diferentes gases: vacío, butano y mezcla dodecano en butano a 500 ppm.

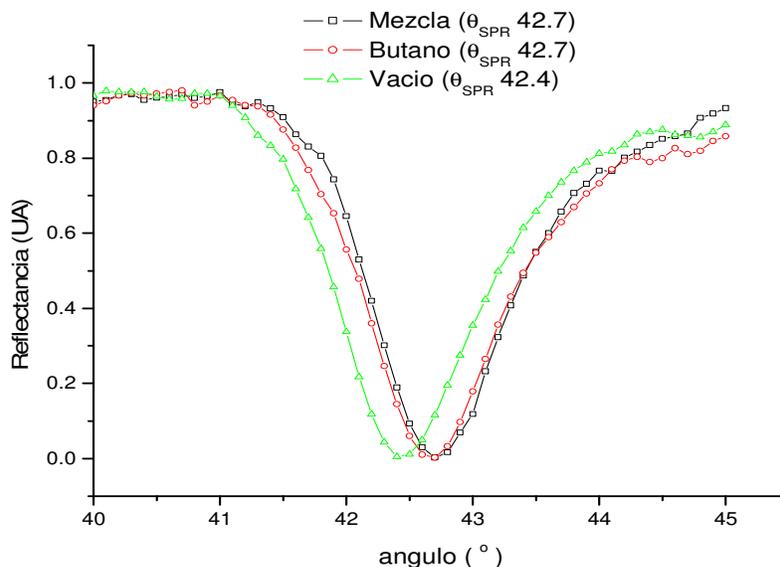


Figura 4.20. Gráfica de espectros ATR-SPR al exponer la parte activa plata/polietileno a diferentes gases a diferentes gases: vacío, butano y mezcla dodecano en butano a 500 ppm.

4.6.2 Detección de 100 ppm de n-dodecano en butano

Las mismas películas utilizadas para la detección de 500 ppm dodecano en butano se utilizaron para detección de 100 ppm dodecano en butano. En este caso las mediciones se llevaron a cabo a una temperatura de mezcla de aproximadamente 36° C. Las figuras 4.21 y 4.22 muestran los resultados.

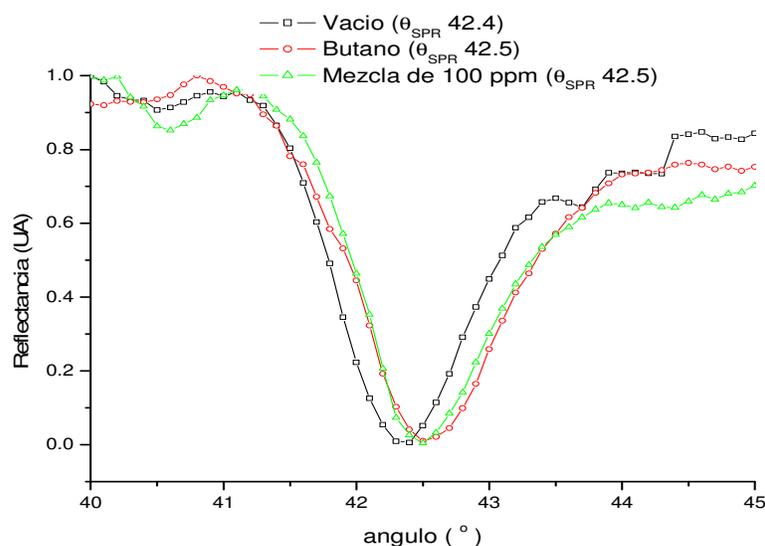


Figura 4.21. Grafica de espectros SPR al exponer la parte activa de plata/polietileno a diferentes gases: vacío, butano y mezcla dodecano en butano a 100 ppm.

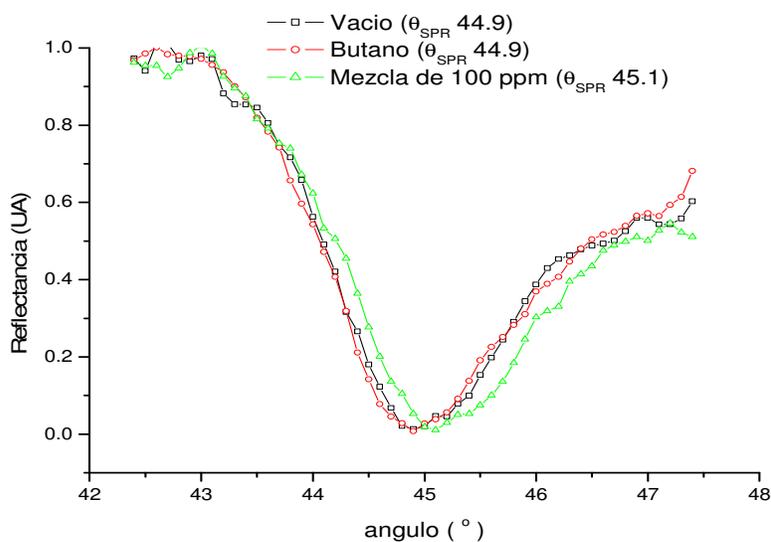


Figura 4.22. Grafica de espectros SPR al exponer la parte activa de oro/polietileno a diferentes gases (36°C): vacío, butano y mezcla dodecano en butano a 100 ppm.

De la figura 4.21 observamos que no hay respuesta de la parte activa plata/polietileno a 100 ppm de dodecano en butano debido a que no se observa cambio alguno en el ángulo *SPR*, al menos en la resolución de 0.1° , con respecto al resultado de butano. Si hubiese respuesta no alcanzamos a medirla en dicha resolución. En la figura 4.22 se muestran los resultados obtenidos al exponer la *parte activa* de oro/polietileno a 100 ppm de dodecano. En el se observan mejores resultados ya que el corrimiento en el ángulo *SPR* es de 0.3° .

4.6.3 Sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta de la *parte activa*

Con los resultados obtenidos experimentalmente se obtiene una pequeña parte de la curva de sensibilidad. La grafica de la figura 4.23 muestra esta curva para ambas partes activas utilizadas: plata/polietileno (baja densidad) y oro/polietileno (alta densidad). En ella se muestran el cambio en el *ángulo SPR* al exponer la parte activa a la mezcla con respecto al cambio en el *ángulo SPR* al exponer la parte activa a butano. La sensibilidad obtenida (aproximación debida a los resultados obtenidos) es de 0.0005 grados/ppm; o de otra forma 0.05 grados/100ppm.

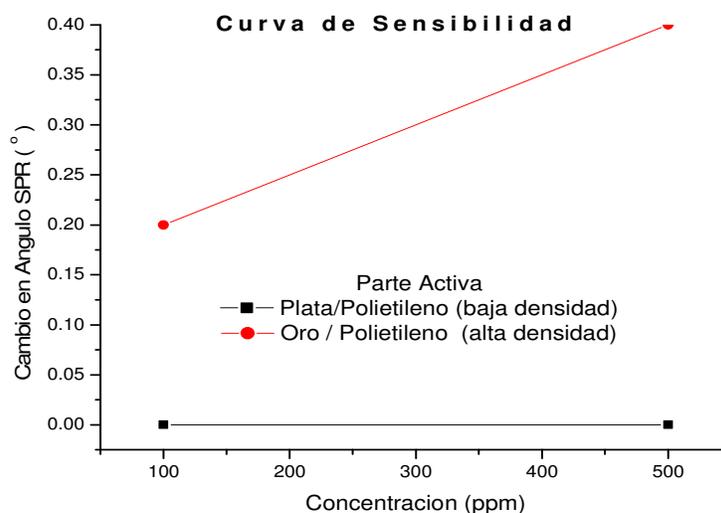


Figura 4.23. Curva de sensibilidad obtenida para dos partes activas basadas en uso de películas de plata/polietileno (baja densidad) y oro/polietileno (alta densidad).

Se puede inferir claramente que la sensibilidad se da solo para *parte activa* oro/polietileno. Esto lo atribuimos principalmente al espesor tan pequeño de la capa de polietileno de baja densidad (1.5 nm) depositado sobre la película de plata. Al parecer, debido a que es muy pequeña la capa de polietileno esto provoca que no reaccione al dodecano.

Finalmente se realizaron experimentos para obtener el tiempo de respuesta de la parte activa de oro/polietileno. Con vacío en la *celda ATR-SPR* y a ángulo de incidencia fijo igual a 44.9° . Se obtuvieron mediciones de la intensidad de luz reflejada antes durante y después de ingresar la mezcla de dodecano en butano. Con esto, se obtiene la reacción que produce la mezcla sobre la parte activa. La figura 4.24 muestra los resultados obtenidos. En la gráfica de la izquierda se puede distinguir el momento en que ingreso la mezcla como el aumento de la intensidad de la luz reflejada. El punto mas alto es el momento en que la mezcla alcanza la presión cero en la *celda ATR-SPR*. Después del punto mas alto (después de transcurrir 5 segundos) deja de ingresar mezcla a la celda, por lo que se nota que la intensidad de la reflexión se estabiliza hasta una valor un poco mayor al inicial, después de 10 segundos. Lo cual significa que el tiempo de respuesta es pequeño.

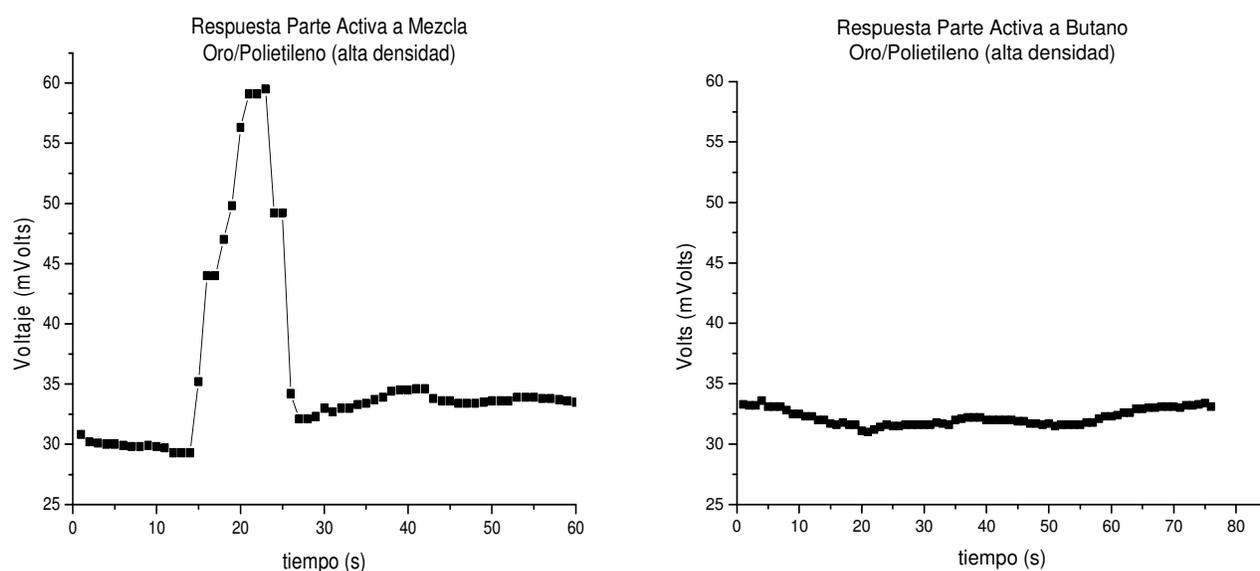


Figura 4.24. Curva de Respuesta en el tiempo de la parte activa de oro/polietileno (alta densidad) a diferentes gases. Izquierda: a mezcla dodecano en butano; derecha: a butano.

El mismo experimento se realizó para cuando únicamente butano ingresa a la *celda de gases ATR-SPR*. Los resultados obtenidos se muestran en la figura de la derecha. En ella se observa que no aparecen cambios significativos en la intensidad de luz reflejada. Los cambios observados no son mayores a 2 mVolts y se estabilizan al mismo valor después de transcurrido un tiempo aproximado de 70 segundos.

Los resultados anteriores justifican claramente la sensibilidad de la parte activa oro/polietileno al n-dodecano. Tomando en cuenta la gráfica de la izquierda, se deduce por un lado, que el aumento en la intensidad de la reflexión al hacer fluir la mezcla dodecano en butano hacia la *celda de gases ATR-SPR* (momento en que se abre la válvula) es debida a la reacción que sucede en la *parte activa*, y mas especifico entre la capa de polietileno y la mezcla. En otras palabras, la reacción de la parte activa incrementa al generar un flujo incidente de la mezcla sobre la parte activa. Por otro lado, el decaimiento en la intensidad de luz reflejada que aparece al dejar de fluir el gas (momento en que se cierra la válvula), es debido a que la reacción que sucede en la *parte activa* disminuye al no permitir el flujo de mezcla incidente en ella. Estas dos afirmaciones anteriores se ven justificadas en el experimento mostrado en la gráfica de la derecha. Si el aumento y disminución en la intensidad de la reflexión de la luz se debiera a cualquier otro flujo se hubiera observado al exponer la parte activa al butano. De igual forma si este aumento y disminución se debiera a la presión que ejerce el gas sobre la *parte activa*, también se debiera haber observado; pero no sucedió.

Finalmente es notable que al estabilizarse la mezcla (o butano) dentro de la *celda de gases ATR-SPR* la intensidad de la luz reflejada llega a un valor estable. Para el caso de la *parte activa* oro/polietileno es valor estable es mayor, mientras que para la *parte activa* plata/polietileno regresa al valor inicial.

Es importante mencionar que sería conveniente hacer mediciones de la estabilidad y tiempo de respuesta manejando un medidor de flujo. Esto es, porque sería relevante obtener la respuesta de la parte activa a diferentes flujos de mezcla ya que inducen una reacción creciente o decreciente según sea el caso del flujo. Para nuestro caso, esto fue omitido por carecer de medidores de flujo, por lo que se propone como trabajo a futuro.

Referencias Bibliograficas

- [1] <http://www.hait.ac.il/ataff/lapsker/50082/05thinfilms.ppt>, Equipment configuration in an evaporation deposition system.
- [2] Xiao Caide, Sen-Fang Sui, Characterization of surface plasmon resonance biosensor, Sensors and Actuators B66 (2000)
- [3] Edward D. Palik, Hand Book of Optical Constants of solids II, 1998, Academic Press.

CAPÍTULO 5. Conclusiones

En los laboratorios del Instituto Mexicano del Petróleo se estableció exitosamente la técnica de *Reflexion Totalmente Atenuada (ATR)*. Utilizando como base el fenómeno de *Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR)*, la técnica *ATR* se utilizó para desarrollar un sensor de gases *ATR-SPR*. Para el desarrollo del *sensor ATR-SPR* de gases, se desarrolló un nuevo dispositivo experimental de la técnica *ATR-SPR* basado en el uso de una *celda de gases ATR-SPR*.

El desarrollo del sensor de gases *ATR-SPR* esta basado en la fabricación de películas delgadas multicapa de configuración sustrato/metal/película_orgánica. Diferentes películas de oro y plata de alrededor de 50 nm se depositaron sobre sustratos de vidrio coming por el método de evaporación térmica. El análisis topográfico y rugosidad de las películas de metal depositadas se realizó por microscopia de fuerza atómica (AFM). El análisis de espesor de película se desarrolló por la técnica *ATR-SPR*. Sobre las películas de metal desarrolladas se deposito polietileno por el método de r.f. sputtering utilizando gas argón para generar plasma. Polietileno de baja densidad fue depositado sobre las películas de plata, mientras que polietileno de alta densidad se depositó sobre películas de oro. Diferentes espesores de película de polietileno se obtuvieron debido, tanto al tiempo de deposición como a las condiciones con que se realizo el depósito.

n-Dodecano en fase gaseosa fue detectado por el *sensor ATR-SPR* de gases, desarrollado en el uso de una película de oro/polietileno_alta_densidad como *parte activa*. Concentraciones de 500 y 100 ppm de dodecano en butano fueron detectadas con el objetivo de obtener una pequeña parte de la curva de sensibilidad del sensor desarrollado. Los resultados muestran la posibilidad de detectar sin dificultad cambios en centenas de ppm de dodecano y con un poco mas de incertidumbre decenas de ppm de dodecano.

Un poco de incertidumbre deja este trabajo en relación a la respuesta que tiene la parte activa utilizada para detectar dodecano a diferentes flujos, por lo que se propone como trabajo a futuro.

La gran posibilidad de desarrollar sensores de gases para detectar diferentes especies, en específico, basados en la técnica *ATR-SPR* se ha demostrado, por lo que su desarrollo propone un amplio trabajo. La aplicación de la técnica *ATR-SPR* para la detección de gases en específico bajo otras configuraciones (como las basadas en fibras ópticas) representan un campo de trabajo muy amplio sobre todo en aquellas que requieren mediciones en sitio.

APÉNDICE 1

Obtención de frecuencia de oscilación de Plasmones.

Regularmente en mecánica cuántica relacionamos radiaciones electromagnéticas con fotones a manera de explicar fenómenos que la teoría clásica no puede explicar. Similarmente, la conducción de electrones en un metal puede sostener la propagación de una onda a la cual podemos asociar cuantos con estas ondas. En un medio en bulto (o gran cantidad) los cuantos son plasmones y las fronteras de los cuantos son plasmones superficiales.

La onda sostenida por la conducción de electrones esta basada en la excitación de la densidad de electrones, esta densidad comienza normalmente uniforme. Los iones positivos formados por los átomos en el metal cuando cada “perdida” de uno o mas electrones en la estructura atómica completa (ya que los electrones pueden moverse como bien se conoce en el metal) forman un “background” positivo. Cuando un sujeto que produce la excitación, como una partícula cargada, bombardea o absorbe fotones, los electrones móviles pueden colectivamente ser “jalados” o llevados desde una condición uniforme y de background positivo a ser atraídos de regreso hacia el equilibrio. Hasta el momento, los electrones han ganado energía cinética desde la excitación, sus movimientos sobre golpean el estado de equilibrio y son de nuevo “jalados” hacia el equilibrio, pero ahora desde la parte opuesta. Entonces, las oscilaciones ocurren hasta que las fuerzas descubiertas como los efectos termales, emisión fotónica, y otras influencias deterioran las oscilaciones para restaurar la condición de equilibrio.

De la figura 1a), se muestra un pequeño volumen de un conductor eléctrico en el cual la porción a la izquierda es definida por el plano P, y la parte a la derecha es un pequeño volumen definido por el plano Q. Si microscópicamente la coordenada X esta localizada en el plano P con respecto a un origen, entonces el plano Q puede ser imaginado para tener una coordenada $x + \Delta x$, con Δx siendo relativamente pequeña a x. En la figura 1b), el mismo número de electrones esta contenido entre los planos P' y Q', pero han sufrido una pequeña excitación en el medio. La densidad de electrones entre P' y Q' es

diferente que la densidad de equilibrio debido a que en general el volumen ocupado será diferente porque las perturbaciones fueron “empujadas” o “jaladas” estos electrones. Esto significa que hay una carga neta en el nuevo volumen e igual, pero de carga opuesta fuera del volumen que resulta de la fuerza de Coulomb en la dirección de equilibrio. Esto es verdad cuando la excitación comprimió o expandió los electrones los electrones que excitaron.

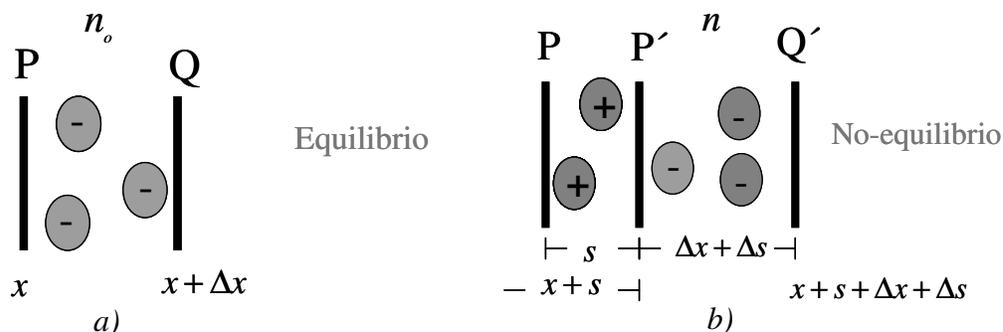


figura 1. Densidad de electrones de conducción (n_0 : a) en equilibrio y b) no equilibrio.

Si utilizamos n_0 como el número de electrones por volumen en equilibrio. Entonces el número original de electrones entre P y Q es proporcional a $n_0\Delta x$. Después de la excitación este mismo número de electrones permanece en el volumen proporcional a $\Delta x + \Delta s$. La nueva densidad es entonces:

$$n = n_0 \frac{\Delta x}{\Delta x + \Delta s} \quad [1]$$

Para obtener el número de electrones por volumen entre P' y Q', dividimos numerador y denominador por Δx y lo rescribimos para obtener:

$$n = \frac{n_0}{1 + \Delta s / \Delta x} \quad [2]$$

Si Δs es muy pequeño comparado con Δx , entonces aun siendo ambos pequeños, la razón $\Delta s / \Delta x$ es también pequeña por lo que hay un cambio pequeño en la densidad. Por el teorema del binomio se obtiene:

$$\frac{n_o}{1 + \Delta s / \Delta x} = n_o \left(1 - \Delta s / \Delta x \right) \quad [3]$$

Aún cuando el error puede ser reducido por el uso de algún valor pequeño de Δs que deseamos, la razón $\Delta s / \Delta x$ puede ser asumida para ser equivalente a la derivada de ds/dx , mientras sea pequeña la diferencia $n - n_o$ pero no infinitesimal. Con esto en mente la última ecuación puede ser reescrito con n_o sustraída desde ambos sitios como:

$$n - n_o = -n_o \frac{ds}{dx} \quad [4]$$

ahora cada electrón contiene una carga $-e$, y la carga neta en el volumen comprendido entre P' y Q' es

$$\rho = n_o e \frac{ds}{dx} \quad [5]$$

Si la excitación es solo en una dimensión y existe solo a lo largo de x , entonces no hay cambio en las componentes y o z del campo en la expresión de divergencia, debido a que no hay desplazamiento a lo largo de y y z . Esto puede ser considerado generalmente como:

$$\frac{dE_x}{dx} = \left(n_o \frac{e}{\epsilon_o} \right) \frac{ds}{dx} \quad [6]$$

Integrado, con la condición de que el campo es igual a cero [$E=0$] si el desplazamiento es cero ($S=0$) (entonces la constante de integración debe ser cero), resulta:

$$E_x = n_o \frac{e}{\epsilon_o} s \quad [7]$$

Esto es, el campo eléctrico emanado por la excitación es proporcional al desplazamiento. Entonces la fuerza que resulta del campo eléctrico es:

$$F_x = -eE_x \quad [8]$$

La fuerza es proporcional al desplazamiento al igual que un sistema masa-resorte o algún otro oscilador armónico. Utilizando la segunda ley de Newton obtenemos la fuerza:

$$F_x = m \frac{d^2 s}{dt^2} \quad [9]$$

En donde s es el desplazamiento. De las ecuaciones 7, 8 y 9 obtenemos la siguiente:

$$\frac{d^2 s}{dt^2} = -n_o \frac{e^2}{m \epsilon_o} \quad [10]$$

que es una ecuación de movimiento simple armónico, cuya solución debe tener la forma (con $s=0$ y $t=0$):

$$s = s_{\max} \text{sen } \omega_p t \quad [11]$$

Al obtener la segunda derivada:

$$\frac{d^2 s}{dt^2} = -\omega_p^2 s_{\max} \text{sen } \omega t = -\omega_p^2 s \quad [12]$$

Y entonces la correcta solución es:

$$\omega_p = \sqrt{4\pi n_o \frac{e^2}{m}} \quad [13]$$

Que es la frecuencia de resonancia del plasmón o frecuencia de resonancia del plasma. Si la excitación es por si misma oscilatoria o de otra forma tiene varias frecuencias asociadas, provocara diferentes efectos para la frecuencia de resonancia. Si se asume al medio como isotropico, el valor de la resonancia no dependerá de la dirección. Si la solución fuera mas generalmente escrita como la suma de términos que incluyen tanto seno como coseno, el resultado de la resonancia no debe cambiar.

En el caso en que muchos electrones son desplazados del equilibrio, esta excitación causa una onda longitudinal. Interesante es que no es tan fácil utilizar radiación electromagnética para crear plasmones pero si se puede lograr. Para entenderlo mejor se debe considerar un modelo que muestre como interactúa la materia con alguna radiación electromagnética.

En general, un átomo o molécula actúa con luz a través del efecto del campo electromagnético sobre los electrones del átomo o molécula. Por ello se debe concentrar los

efectos sobre cada electrón que en mecánica cuántica es modelado en ciertas facetas como un electrón como una oscilación tolerantemente armónica sobre el equilibrio. De otra forma, para pequeñas excitaciones como un oscilador armónico. Si se quiere incluir términos de amortiguamiento proporcional a la velocidad, entonces los efectos de disipación pueden ser relacionados con la resistencia eléctrica y agregada al modelo.

Supongamos entonces que en la frontera de un electrón puede ser suavemente desplazado del equilibrio en una dimensión, z por ejemplo. Entonces si suponemos que un campo eléctrico oscilatorio es aplicado en esta dirección, el campo eléctrico de la radiación electromagnética actuando con una gran fuerza denotada como:

$$F = -eEe^{-i\omega t} \quad [14]$$

El campo eléctrico es E a lo largo de z (en forma compleja). Por otro lado, el electrón puede ser asumido para ser armónicamente con frecuencia de resonancia ω_0 y con una fuerza de amortiguamiento $-\gamma$ presente. Entonces la ecuación de movimiento es:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = -e \frac{E}{m} e^{-i\omega t} \quad [15]$$

De esto es evidente que el sistema en estado estacionario es forzado a oscilar a una frecuencia. El desplazamiento puede ser escrito como:

$$z = z_0 e^{-i\omega t} \quad [16]$$

Derivando:

$$\frac{dz}{dt} = -i\omega z_0 e^{-i\omega t} = -i\omega z \quad [17]$$

De nuevo derivando:

$$\frac{dz^2}{dt^2} = -\omega^2 z \quad [18]$$

substituyendo 16 y 18 en 15, y factorizando sobre z a la izquierda de la ecuación, y cancelando para la exponencial:

$$(-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_o^2)z = -e\frac{E}{m} \quad [19]$$

y rescrita como:

$$z = \frac{-e\frac{E}{m}}{\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_o^2} \quad [20]$$

Pero como hay una carga eléctrica siendo desplazada suavemente desde su posición de equilibrio normal en un átomo o molécula, entonces habrá un momento bipolar presente. Este tendrá una magnitud:

$$p = ez = \frac{-e^2\frac{E}{m}}{\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_o^2} \quad [21]$$

La constante de proporcionalidad entre el momento bipolar inducido y el campo inducido es conocido como “polarizabilidad” α . Este es en general una función de la frecuencia que en unidades cgs es:

$$\alpha(\omega) = \frac{\frac{e^2}{m}}{\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_o^2} \quad [22]$$

Ahora, si consideramos n_T como del número de átomos por volumen en un medio, el vector de polarización \mathbf{P} , el cuál es el momento bipolar por volumen:

$$P = n_T\alpha(\omega)E \quad [23]$$

Y el vector de desplazamiento eléctrico esta dado por:

$$D = E - 4\pi P = \epsilon E \quad [24]$$

Donde $\epsilon = \epsilon(\omega)$ es la “función” dieléctrica del medio (en función de ω). Sustituyendo 23 en 24 para \mathbf{P} , el campo eléctrico se cancela y resulta:

$$1 - 4\pi n_T\alpha(\omega) = \epsilon(\omega) \quad [25]$$

Y utilizando 22 se obtiene una expresión para obtener la función dieléctrica del medio:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - 4\pi \frac{n_T e^2/m}{\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_o^2} \quad [26]$$

Si n_T contiene electrones libres (como en el caso de $\omega_o=0$) con densidad n_o y electrones ligados a la densidad n_b , entonces:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\omega) = 1 - 4\pi n_o \frac{e^2/m}{\omega^2 + i\gamma\omega} - 4\pi n_b \frac{e^2/m}{\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_o^2} \quad [27]$$

o en términos de la frecuencia de resonancia de plasmones:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} - 4\pi n_b \frac{e^2/m}{\omega^2 + i\gamma\omega - \omega_o^2} \quad [28]$$

Y el valor del amortiguamiento γ esta dado en términos de la conductividad eléctrica σ por la expresión:

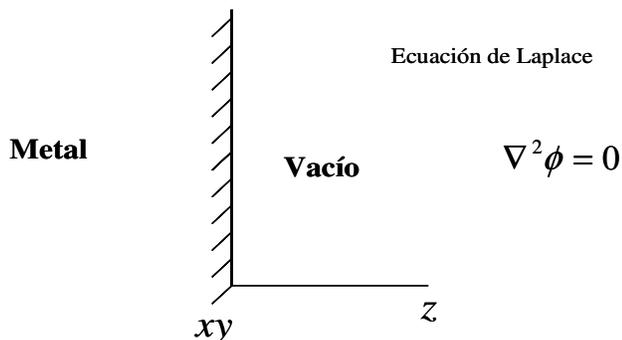
$$\sigma = \frac{\omega_p^2}{4\pi\gamma} \quad [29]$$

Se debe tomar en cuenta que si los cambios en la frontera no tienen una interacción significativa con el campo aplicado, la función dieléctrica resultante es como la de un metal idealizado. De igual forma, se nota que la función dieléctrica para metales tiende a ser negativa infinitamente como la frecuencia se acerca a cero. Esto corresponde al límite electrostático en el cual el metal excluye completamente un campo aplicado desde su interior.

Si las ecuaciones de onda para el campo electromagnético son consideradas por una onda que se considera interactúa con la materia a través de una distancia corta relativa a la longitud de onda, entonces las ecuaciones se reducen a la misma forma como *las ecuaciones de electrostática* pensando ahora una *dependencia al tiempo*. Para películas delgadas “finas” esta no es una buena aproximación porque la película se extiende a lo largo de su superficie. En la siguiente, la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico escalar será utilizado aún con las cargas teniendo movimiento dependiente del tiempo. Esto es:

$$\nabla^2\phi = -4\pi\rho \quad [30]$$

Si tenemos una superficie de una pieza de metal sin densidad de carga dentro o fuera del metal (algunas cargas estarán solo en la superficie). Ambas ecuaciones (dentro y afuera del metal) se reducen a las ecuaciones de Laplace (densidad de carga cero).



Si utilizamos coordenadas cartesianas x, y, z (donde el plano xy es la superficie del metal), las ecuaciones de Laplace pueden ser escritas como:

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = 0 \quad [31]$$

Asumimos una solución de la forma:

$$\phi = X(x)Y(y)Z(z) \quad [32]$$

que da:

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial x^2} = \frac{d^2X}{dx^2} Y(y)Z(z) \quad [33a]$$

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial y^2} = \frac{d^2Y}{dy^2} X(x)Z(z) \quad [33b]$$

$$\frac{\partial^2\phi}{\partial z^2} = \frac{d^2Z}{dz^2} X(x)Y(y) \quad [33c]$$

da como resultado al derivar con respecto a cada variable y sustituyendo en 31:

$$\frac{1}{X} \frac{d^2X}{dx^2} + \frac{1}{Y} \frac{d^2Y}{dy^2} + \frac{1}{Z} \frac{d^2Z}{dz^2} = 0 \quad [34]$$

Pero si en esta ecuación se deriva con respecto a x , el resultado debe ser una ecuación diferencial especificando que la derivada del primer término es cero. En otra forma, los tres términos son cada uno independiente de los otros y la única forma para ser satisfecha para todas (x, y, z) es si cada término es una constante y las tres constantes sumen cero. Por lo tanto, por lo menos una de las tres constantes debe ser de signo opuesto a las otras. Una solución físicamente aceptable en el plano xy involucra a dos constantes positivas ya que una solución oscilante en el plano es físicamente posible. Para el eje z , la constante deberá ser negativa, ya que si nos alejamos del plano, al no haber densidad de carga volumétrica el potencial deberá decaer a cero. De otra forma, si estuviera moviendo a lo largo de la superficie del metal, el campo no podría ser medido como periódico espacialmente en la dirección z porque el potencial tendría entonces que incrementar y decrementar en z sin aparente razón. Mas aún, el potencial no puede incrementar exponencialmente sin cargas estando fuera del metal, esto da lugar a que debe decrementar exponencialmente. Similarmente, debe decrementar en la dirección z negativa. A lo largo de x e y esto es posible de tener una dependencia espacial oscilatoria. Y la ecuación 34 se separa en:

$$\frac{d^2 X}{dx^2} = -k_x^2 X \quad [35a]$$

$$\frac{d^2 Y}{dy^2} = -k_y^2 Y \quad [35b]$$

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} = -k_z^2 Z \quad [35c]$$

que por lo dicho, k_x^2 , k_y^2 , y k_z^2 son constantes y reales que suman cero:

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = 0 \quad [36]$$

Cuya única solución aceptable en z es:

$$Z = C_z e^{-k_z z} \quad [37a]$$

Mientras $X = C_x e^{i k_x x} \quad [37b]$

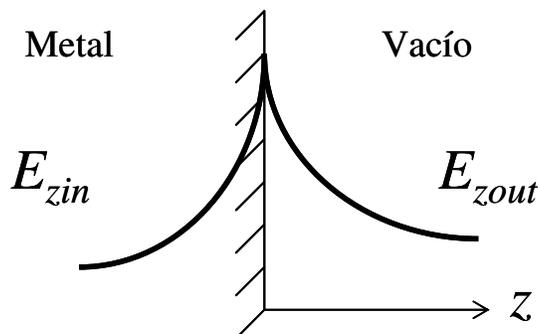
$$Y = C_y e^{i k_y y} \quad [37c]$$

Y fuera del metal el potencial es:

$$\phi_{OUT} = C_k e^{-kz} e^{i k_x x + i k_z z} \quad [38]$$

Las soluciones en el plano xy son superposiciones de Fourier y la solución en z es la superposición de Laplace. La solución dentro del metal son:

$$\phi_{IN} = C_k e^{kz} e^{i k_x x + i k_z z} \quad [39]$$



Aún cuando la densidad de carga superficial es cero, al haber una perturbación externa, un desequilibrio local de cargas tiene lugar y por tanto una carga superficial neta aparece. Mediante el uso de la Ley de Gauss podemos encontrar esta densidad de carga superficial σ en la forma:

$$E_{zout} - E_{zin}|_{z=0} = 4\pi\sigma \quad [40]$$

Donde s es la carga por área. El resultado es obtenido de los potenciales de la componente z en donde el campo es negativo:

$$4\pi\sigma = 2C_k e^{i k_x x + i k_z z} \quad [41]$$

y una dependencia armonica en el tiempo fue asumida en la parte de afuera. Esta solución representa entonces el viaje de la onda en una densidad de carga y el cuanto asociado con esta onda son plasmones superficiales.

Para obtener la frecuencia de oscilación de la onda viajando, la componente normal del vector de desplazamiento dieléctrico debe ser continua a lo largo de la frontera. Por ello, si el metal tiene una función dieléctrica $\epsilon(\omega)$, entonces:

$$\varepsilon(\omega)E_{zin}|_{z=0} = E_{zout}|_{z=0} \quad [42]$$

en donde la función dieléctrica es asumida para ser unitaria fuera del metal (vacío). Esto se puede satisfacer si y solo si:

$$\varepsilon(\omega) = -1 \quad [43]$$

y la parte imaginaria debe ser cero y la parte real debe ser evaluado a la frecuencia para la cual es unitaria negativa. Asumiendo que es un conductor perfecto:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \quad [44]$$

y se obtiene el valor de -1 para $\omega^2 = \omega_p^2/2$. Esto es, la frecuencia de resonancia de plasmones superficiales es la frecuencia de "bulto" dividida por la raíz cuadrada de 2.

En procesos físicos se ha encontrado que los efectos de los plasmones superficiales en el plano incluyen el cuadrado absoluto del factor:

$$U = (\varepsilon - 1) / (\varepsilon + 1) \quad [45]$$

Donde claramente se ve el efecto de la parte real de la función dieléctrica igual a -1. De otra forma, la función dieléctrica puede ser escrita como:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad [46]$$

Esta función dieléctrica obtenida para datos ópticos es solo el cuadrado del índice de refracción como si ambos fueran complejos.

APENDICE 2

Obtención de la Relación de Dispersión de SP's

El sistema de capas que se muestra en la figura A.1 muestra una interfase entre dos medios (metal / aire con ϵ_1 / ϵ_2 respectivamente) en la cual una onda con polarización-p se propaga en la dirección x. Es independiente de y. Los campos en el medio 1 y 2 se pueden describir como:

$$\begin{aligned} Z > 0 \quad \mathbf{H}_2 &= (0, H_{y2}, 0) \exp i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t) \\ \mathbf{E}_2 &= (E_{x2}, 0, E_{z2}) \exp i(k_{x2}x + k_{z2}z - \omega t) \end{aligned} \quad [\text{A.1}]$$

$$\begin{aligned} Z < 0 \quad \mathbf{H}_1 &= (0, H_{y1}, 0) \exp i(k_{x1}x + k_{z1}z - \omega t) \\ \mathbf{E}_1 &= (E_{x1}, 0, E_{z1}) \exp i(k_{x1}x + k_{z1}z - \omega t) \end{aligned} \quad [\text{A.2}]$$

Estos campos deben cumplir las ecuaciones de Maxwell:

$$\text{rot } \mathbf{H}_i = \epsilon_i \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{E}_i \quad [\text{A.3}]$$

$$\text{rot } \mathbf{E}_i = -\frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{H}_i \quad [\text{A.4}]$$

$$\text{div } \epsilon_i \mathbf{E}_i = 0 \quad [\text{A.5}]$$

$$\text{div } \epsilon_i \mathbf{E}_i = 0 \quad [\text{A.6}]$$

Que junto con las relaciones de continuidad:

$$E_{x1} = E_{x2} \quad [\text{A.7}]$$

$$H_{y1} = H_{y2} \quad [\text{A.8}]$$

$$\varepsilon_1 E_{z1} = \varepsilon_2 E_{z2} \quad [\text{A.9}]$$

Utilizamos las ecuaciones de continuidad A.7 para obtener:

$$k_{xi} = k_{x2} = k_x \quad [\text{A.10}]$$

La sustituimos en ecuación A.3 y obtenemos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial H_{yi}}{\partial z} &= -\varepsilon_i E_{xi} \frac{\omega}{c} \quad \text{ó} \\ + k_{z1} H_{y1} &= + \frac{\omega}{c} \varepsilon_i E_{x1} \\ + k_{z2} H_{y2} &= - \frac{\omega}{c} \varepsilon_2 E_{x2} \end{aligned} \quad [\text{A.11}]$$

De la ecuación A.11 junto con la ecuación A.7 y A.8, obtenemos:

$$\begin{aligned} H_{y1} - H_{y2} &= 0 \\ \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} H_{y1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} H_{y2} &= 0 \end{aligned} \quad [\text{A.12}]$$

Para obtener la solución, el determinante D_o del sistema de ecuaciones de A.12 debe ser cero:

$$D_o = \frac{k_{z1}}{\varepsilon_1} + \frac{k_{z2}}{\varepsilon_2} = 0 \quad [\text{A.13}]$$

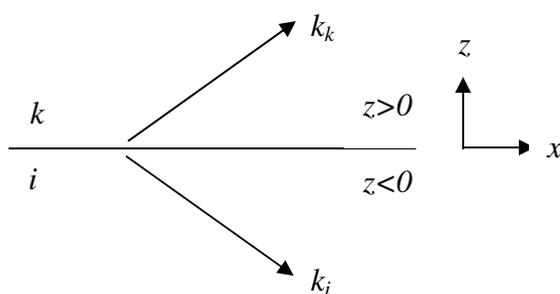
Esta última es la relación de dispersión de los SP's en el sistema de interfase de dos medios. De igual manera podemos obtener de A.3, A.4, y A.11 la siguiente relación:

$$k_x^2 + k_{zi}^2 = \varepsilon_i \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \quad [\text{A.14}]$$

De la ecuación a.13 junto esta última A.14 se obtiene:

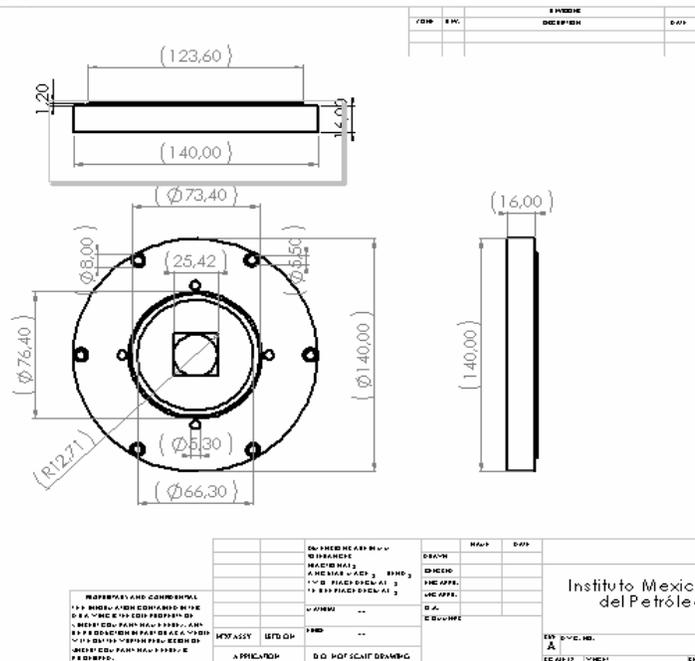
$$k_x = \frac{\omega}{c} \left(\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^{1/2} \quad [\text{A.15}]$$

Si asumimos que para el medio $\epsilon_2 = 1$ (aire) y para el medio $\epsilon_1 < 0$ (metal), entonces $|\epsilon_1| > 1$, y por lo tanto $k_x > \omega/c$ y k_x tendrá que ser imaginaria o compleja. Los campos tendrán sus máximos en la interfase $z = 0$ y decaimiento en ambas direcciones de z exponencialmente como es característico de ondas de superficie.

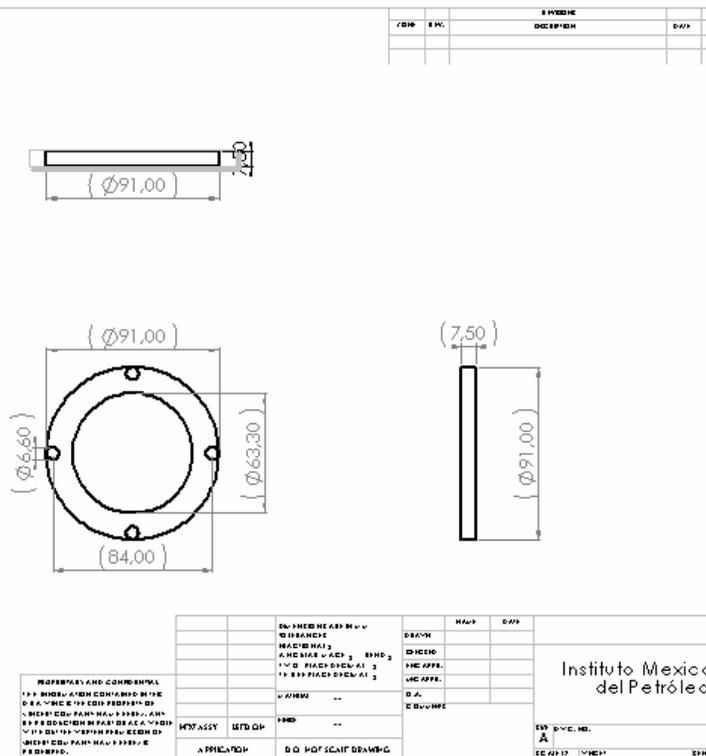


Esquema de la interfase entre dos medios i y k en la cual SP's se propagan. El vector k_i tiene componentes en k_x y en k_{iz}

b) Tapa de la celda



c) Sujetador Ventana (silica).



APÉNDICE 4

Diagrama de flujo del programa de control y automatización del *sensor ATR-SPR* realizado en Labview.

Remitirse a explicación de capítulo 4. Para mayor información dirigirse a :
<http://www.ni.com>

APÉNDICE 5

Programa para calcular la intensidad de reflexión de una interfase prisma - película de metal para SPR.

```
%Sistema prisma-liquido-substrato-metal-aire

lamda = 632.8*10^-9;
E(1) = 1.51509^2;
E(2) = 1.526^2;          % Valores de índice de refracción para oro y plata (630 nm) son:
E(3) = -19.3 + 0.92i;    % PLATA                                % ORO
E(4) = -1.16^2;         % nreal: de -17.6 hasta -19.2    % de -10.8 a -12.8
E(5) = 1^2;             % nimag: de 0.5 hasta 0.89      % de 1.2 hasta 1.47

d(2)=15*10^-9;
d(3)=1*10^-3;
d(4)=50*10^-9;

teta=0:pi*0.001/180:pi/2;
seno=(sin(teta)).^2;

for j=1:1:5
    ref(j,:)=(E(j)-E(1).*seno).^0.5;
    kz(j,:)=(2*pi/lamda).*ref(j,:);
    fi(j,:)=E(j)./kz(j,:);
end

for m=1:1:4
    rit(m,:)=(fi(m+1,:)-fi(m,:))./(fi(m+1,:)+fi(m,:));
end

argum(3,:)=exp(2i*d(4).*kz(4,:));
r24(3,:)=(rit(3,:)+rit(4,:).*argum(3,:))./(1+rit(3,:).*rit(4,:).*argum(3,:));

for i=1:1:2
    argum(3-i,:)=exp(2i*d(4-i).*kz(4-i,:));
    r24(3-i,:)=(rit(3-i,:)+r24(4-i,:).*argum(3-i,:))./(1+rit(3-i,:).*r24(4-i,:).*argum(3-i,:));
end

R=abs(r24(1,:)).^2;
teta2=(180/pi).*teta(1,:);
[x,y]=min(R);
angSPR=teta2(1,y)
save RSPRMAOROPOL.txt -ASCII -TABS R
save RSPRMAOROPOL.txt -ASCII -TABS teta2

plot (teta2,R);
title ('SPR para aproximación experimental')
xlabel ('Angulo') ;
ylabel ('Reflectividad');
```

APENDICE 6

Bitácora de crecimiento de películas de polietileno sobre películas de metal

El crecimiento de película de polietileno sobre películas de metal se realizó después de realizar espectros SPR. Todas las películas de metal fueron expuestas al ambiente debido a que se les realizó experimentos para obtener espectros SPR. Los intervalos de tiempo entre los que se realizaron los depósitos de película de metal y película de polietileno fueron de un día hasta diez días.

1. Crecimiento de película de polietileno de baja densidad sobre películas de plata.

Muestra II:

- Substratos: vidrio corning con película de plata (51.7 nm).
- Limpieza del sustrato: solo aire comprimido.
- Alto vacío alcanzado: 1×10^{-5} Torr.
- Temperatura del sustrato: ambiente
- Presión de Argón: 10 mTorr.
- Potencia de Entrada r.f.: 0.15 Amperes.
- Potencia de Rechazo r.f.: 22%
- Tiempo de deposición: ~ 2 hrs.

Observaciones: La limpieza del sustrato de vidrio corning con película de plata de 51.7 nm solo se limpio con aire comprimido (utilizado para limpiar computadoras) con el fin de remover suciedad de ella. El plasma encendió con una pequeña corona y chispa que fue imposible de quitarlos.

Muestra 6:

- Substratos: vidrio corning con película de plata (51.7 nm).

- Limpieza del sustrato: rociado con etanol y secado con nitrógeno 99.999% puro.
- Alto vacío alcanzado: 1×10^{-5} Torr.
- Temperatura del sustrato: ambiente
- Presión de Argón: 10 mTorr.
- Potencia de Entrada r.f.: 0.15 Amperes.
- Potencia de Rechazo r.f.: 22%
- Tiempo de deposición: ~ 3 hrs.

Observaciones: La limpieza del sustrato de vidrio corning con película de plata de 51.7 nm se realiza rociándola con etanol y posteriormente secado con nitrógeno 99.999% puro. El plasma encendido presenta un pequeña corona con chispa.

Muestra 7:

- Substratos: vidrio corning con película de plata (51.7 nm).
- Limpieza del sustrato: rociado con etanol y secado con nitrógeno 99.999% puro.
- Alto vacío alcanzado: 1.5×10^{-5} Torr.
- Temperatura del sustrato: ambiente
- Presión de Argón: 10 mTorr.
- Potencia de Entrada r.f.: 0.17 Amperes.
- Potencia de Rechazo r.f.: 21%
- Tiempo de deposición: ~ 1.5 hrs.

Observaciones: Aparece una corona que fue imposible desaparecer totalmente. La limpieza del sustrato de vidrio corning con película de plata de 51.7 nm se realiza rociándola con etanol y posteriormente secado con nitrógeno 99.999% puro.

Muestra 8:

- Substratos: vidrio corning con película de plata (51.7 nm).

- Limpieza del sustrato: rociado con etanol y secado con nitrógeno 99.999% puro.
- Alto vacío alcanzado: 3×10^{-5} Torr.
- Temperatura del sustrato: ambiente
- Presión de Argón: 10 mTorr.
- Potencia de Entrada r.f.: 0.175 Amperes.
- Potencia de Rechazo r.f.: 22.5%
- Tiempo de deposición: ~ 1 hrs.

Observaciones: Mucho tiempo transcurrió para lograr obtener que encendiera el plasma. La corona no aparece (casi imperceptible). La limpieza del sustrato de vidrio corning con película de plata de 51.7 nm se realiza rociándola con etanol y posteriormente secado con nitrógeno 99.999% puro.

Muestra 3:

- Substratos: vidrio corning con película de plata (51.7 nm).
- Limpieza del sustrato: rociado con etanol y secado con nitrógeno 99.999% puro.
- Alto vacío alcanzado: 2.5×10^{-5} Torr.
- Temperatura del sustrato: ambiente
- Presión de Argón: 10 mTorr.
- Potencia de Entrada r.f.: 0.15 Amperes.
- Potencia de Rechazo r.f.: 21%
- Tiempo de deposición: ~ 0.5 hrs.

Observaciones: Aparece una pequeña corona. La limpieza del sustrato de vidrio corning con película de plata de 51.7 nm se realiza rociándola con etanol y posteriormente secado con nitrógeno 99.999% puro. Al realizar limpieza de la película de plata (antes de realizar el crecimiento de película de polietileno) el proceso produce que se manche la película, o de otro modo residuos de líquido se observan en la película de metal después de intentar secar el etanol.

2. Crecimiento de película de polietileno de alta densidad sobre películas de oro.

Muestra C:

- Substratos: vidrio corning con película de oro (52.4 nm).
- Limpieza del sustrato: rociado con etanol y secado con nitrógeno 99.999% puro.
- Alto vacío alcanzado: 1.5×10^{-5} Torr.
- Temperatura del sustrato: ambiente
- Presión de Argón: 1 mTorr.
- Potencia de Entrada r.f.: 0.1 Amperes.
- Potencia de Rechazo r.f.: 16%
- Tiempo de deposición: ~ 3.5 hrs.

Observaciones: La limpieza del sustrato de vidrio corning con película de oro de 52.4 nm se realiza rociándolo con etanol y secándolo con nitrógeno 99.999% puro. Diferentes problemas se tuvieron con el encendido del plasma. El plasma encendió por primera vez a las 12:32 con una corona casi imperceptible. Aproximadamente 18 minutos después (12:50) se apaga el plasma. Esto sucede consecutivamente cada 20 minutos. Al intentar obtener un plasma sin corona, y sin chispa, de tenía que aumentar el vacío, lo cual ocasionaba que se apagara. Finalmente a las 13:37 se estabiliza el plasma. El inconveniente fue que en el plasma se observaba una pequeña chispa.

Muestra B:

- Substratos: vidrio corning con película de oro (52.4 nm).
- Limpieza del sustrato: rociado con etanol y secado con nitrógeno 99.999% puro.
- Alto vacío alcanzado: 1×10^{-5} Torr.
- Temperatura del sustrato: ambiente
- Presión de Argón: 1 mTorr.

- Potencia de Entrada r.f.: 0.1 Amperes.
- Potencia de Rechazo r.f.: 15%
- Tiempo de deposición: ~ 2 hrs.

Observaciones: El substrato de vidrio corning con película de oro de 52.4 nm se contaminó al ser colocado en el sputtering debido a que cayó por accidente. El encendido del plasma tardó mucho tiempo. Aproximadamente 20 minutos después de encender el plasma por primera vez se apaga por un tiempo aproximado de 20 minutos. La corona que muestra el plasma finalmente es casi imperceptible.

Muestra A:

- Substratos: vidrio corning con película de oro (52.4 nm).
- Limpieza del substrato: rociado con etanol y secado con nitrógeno 99.999% puro.
- Alto vacío alcanzado: 1×10^{-5} Torr.
- Temperatura del substrato: ambiente
- Presión de Argón: 1000 mTorr.
- Potencia de Entrada r.f.: 0.1 Amperes.
- Potencia de Rechazo r.f.: 20%
- Tiempo de deposición: ~ 1 hrs.

Observaciones: El plasma enciende con una pequeña chispa. Al tratar de disminuir la chispa se apaga el plasma. Se modifican todas las condiciones del depósito, y de manera repentina aparece de nuevo el plasma. Este plasma es casi imperceptible, con un diámetro muy similar al del substrato y definitivamente sin corona.

Capítulo 1

- [1] G. Sberveglieri, Gas Sensor, Kluwer Academic Publishers.
- [2] “DOAS Differential Optical Absorption System”
www.rss.chalmers.se/gem/Education/RSES-2002/DOAS_slides.pdf
- [3] Jiry Homola, Sinclair S. Yee, Surface plasmon resonance sensors: review Sensors and Actuators, B Chemical, 54 (1999).
- [4] F.M. Mirabella and N.J. Harrick, “Internal Reflection Spectroscopy: Review and Supplement”; Harrick Scientific Corporation (1985).
- [5] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Gas Detection by means of surface plasmons resonance, Sensors and Actuators 3 (1982).
- [6] E. Kretschamnn, H. Raether, Radiative decay of non-radiative surface plasmons excited by light, Z. Physik 216 (1968)
- [7] I. Sugimoto, M. Nakamura, S. Ogawa, M. Seyama, Petroleum pollution sensing at ppt level using quartz crystal resonators sputtered with porous polyethylene under photo-excitation, Sensors and Actuators B 64 (2000).

Capítulo 2

- [1] E. Hecht, A. Zajac, *Optica*, 1974, Addison Wesley
- [2] R.H. Ritchie, Plasma Losses by Fast Electrons in Thin Films, *Physical Review*, 106, 1957.
- [3] A. Otto, Excitation of Nonradiative surface Plasma Waves in Silver by the Method of Frustrated Total Reflection, *Zeitschrift für Physik* 216, 398-410, 1968.
- [4] R.H. Ritchie, J.C. Ashley and T.L. Ferrel, *Electromagnetic Surface Modes*, 1982 John Wiley & Sons Ltd.
- [5] G.J. Spokel, *Mol.Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 68, pp (1981)
- [6] Raether, H. *Springer Tracts of Modern Physics* 38, 103 (1965).
- [7] H. Raether, *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*, Springer Tracts in Modern Physics, V 111, Springer-Verlag
- [8] E. Kretschmann, H. Raether, Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light, *Z. Naturforsch.* 23A (1968) 2135-2136.
- [9] Edward D. Palik, *Hand Book of Optical Constants of solids II*, 1998, Academic Press.
- [10] Xiao Caide, Sen-Fang Sui, Characterization of surface plasmon resonance biosensor, *Sensors and Actuators B66* (2000)

Capítulo 3

- [1] C. Nylander, B. Liedberg and T. Lind, Gas detection by means surface plasmon resonance, *Sensors and Actuators*, 3, 1982/83, 89, ELSEVIER.
- [2] C. Nylander, B. Liedberg and T. Lind, Surface Plasmon Resonance for Gas Detection and Biosensing, *Sensors and Actuators*, 4, 1983, 299-304, ELSEVIER.
- [3] I. Sugimoto, M. Nakamura, S. Ogawa, M. Seyama, Petroleum pollution sensing at ppt level using quartz crystal resonators sputtered with porous polyethylene under photo-excitation, *Sensors and Actuators B 64 Chemical* (2000)
- [4] Jiry Homola, Sinclair S. Yee, Surface plasmon resonance sensors: review *Sensors and Actuators*, B Chemical, ELSEVIER.
- [5] C. Nylander, B. Liedberg, T. Lind, Gas Detection by means of surface plasmons resonance, *Sensors and Actuators* 3 (1982)

Capítulo 3

- [1] <http://www.hait.ac.il/ataff/lapsker/50082/05thinfilms.ppt>, Equipment configuration in an evaporation deposition system.
- [2] Xiao Caide, Sen-Fang Sui, Characterization of surface plasmon resonance biosensor, Sensors and Actuators B66 (2000)
- [3] Edward D. Palik, Hand Book of Optical Constants of solids II, 1998, Academic Press.