

APLICACIONES DE LA TECNICA DE REFLEXION TOTAL ATENUADA

L.E. REGALADO

UNIVERSIDAD DE SONORA
CENTRO DE INVESTIGACION EN FISICA (CIFUS)
APDO. POSTAL A-088
83190 HERMOSILLO, SONORA, MEXICO

Se describe la técnica de reflexión total atenuada (RTA), que permite el estudio de propiedades superficiales de algunos metales y semiconductores con radiación electromagnética. Se reportan los avances de investigación de los grupos mexicanos que trabajan en este tema y los resultados recientes a nivel internacional; la combinación de configuraciones en el montaje RTA y el uso de técnicas modernas de detección ultrarrápidas hacen de la técnica una herramienta poderosa para el estudio de propiedades de superficies y construcción de aparatos muy sensibles basados en este principio.

La característica de las OSP de permitir el estudio de superficies utilizando la radiación electromagnética como sonda ha abierto desde su aparición, algunas perspectivas de aplicación y otras nuevas están en curso, relacionadas con la naturaleza de los plasmones superficiales: interferometrías, ondas guiadas, difracción, acoplamiento de fase, microscopías ópticas subnanométricas, etc. dándole vigencia a esta técnica de Reflexión Total Atenuada.

2. EXCITACION Y DETECCION DEL LAS OSP CON RADIACION EM:

El comportamiento de las OSP ha sido reportado en una excelente revisión de Burstein et. al [1] y de Raether y Abélès [2]. Las OES que se comportan como OSP son ondas evanescentes, su vector de onda en la dirección perpendicular a la propagación de la onda es mayor que la magnitud del vector de onda $k_z > k$, por lo cual su acoplamiento por radiación directa no es posible, a menos que se logre aumentar la velocidad de fase de la onda

$$V_{\phi} = \omega / k$$

Los PS se pueden considerar como dipolos eléctricos excitados en la superficie de medios dieléctricos; la densidad de carga superficial, así como el campo eléctrico asociado a la interfaz formada por dos medios se muestran en la Fig. 1.

La condición de existencia de las OSP es que el medio dieléctrico sea dispersivo: $\text{Re}(\epsilon_2) < 0$, también es necesario que $\text{Im}(\epsilon_2) \ll |\text{Re}(\epsilon_2)|$ y $\epsilon_1 \in \mathbb{R}$; estas condiciones son satisfechas por los metales de electrones libres en contacto con un aislante para frecuencia menores que la frecuencia de plasma ω_p , tal es el caso de la interfaz plata-aire. La dependencia del vector de onda con la frecuencia, llamada también relación de dispersión, está dada por:

$$k^2 = (\omega/c)^2 \{ \epsilon_1(\omega) \cdot \epsilon_2(\omega) / [\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2(\omega)] \}$$

y se observa en la Fig. 2.

1. INTRODUCCION:

Las ondas electromagnéticas de superficie (OES), que tienen su intensidad máxima en la frontera de dos medios y cuyos campos decaen exponencialmente al alejarse de ella, son llamadas ondas superficiales de plasma (OSP) o simplemente plasmones de superficie (PS). Estas ondas pueden ser producidas por electrones y representan una herramienta para el estudio de superficies, desde 1968 ha sido posible excitarlas con radiación electromagnética en el visible e infrarrojo, por medio de la técnica de REFLEXION TOTAL ATENUADA (RTA), permitiendo el estudio de superficies con luz.

La señal obtenida de esta técnica es una pérdida de reflexión en función del ángulo de incidencia o de la longitud de

onda que ocurre cuando un haz luminoso incide sobre un medio disipativo a través de un prisma transparente, este medio puede ser un metal de electrones libres o algunos semiconductores, aquí sólo se tratarán los primeros; esta señal permite caracterizar las propiedades ópticas de los medios que forman la interfaz, al metal se le llama medio activo y al dieléctrico que lo rodea, medio pasivo; la señal obtenida por esta técnica también permite estudiar ligeras modificaciones en la superficie del metal, cuyo análisis espectral nos conduce a la reconstrucción de la relación de dispersión de la superficie metálica.

Las OSP se pueden acoplar con la radiación EM también a través de las imperfecciones de la superficie manifestadas como rugosidad y puede ser aleatoria o periódica, según se forme naturalmente o sea producida artificialmente, como en el caso de las rejillas de difracción.

Al excitar las OSP con luz aparece una fuerte amplificación resonante de los campos EM en la superficie, dando lugar a la intensificación de algunos fenómenos como la Generación del Segundo Armónico (GSA), el efecto Raman, la dispersión Brillouin, etc. en varios órdenes de magnitud.

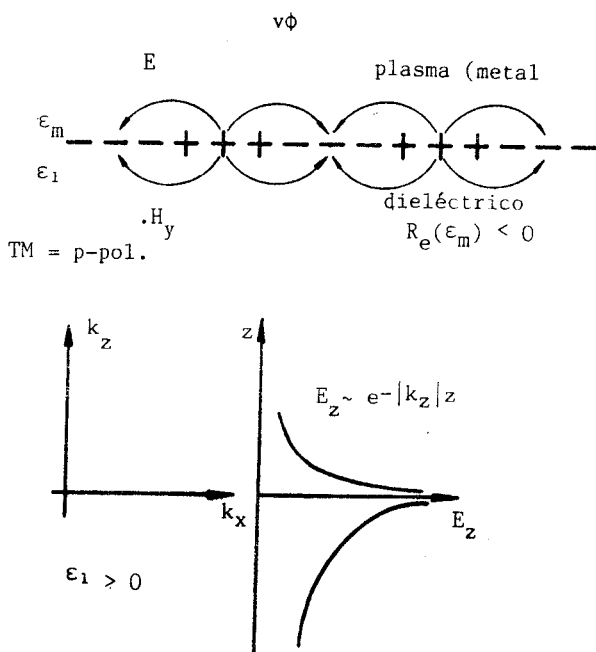


FIG. 1 Densidad de carga superficial y campo eléctrico asociado a los plasmones de superficie en una interfaz metal-aislante.

El acoplamiento de luz con los modos no radiativos puede llevarse a cabo por medio de dos mecanismos como se observa en la Fig. 3:

-acoplamiento por prisma, donde el vector de onda de la luz incidente se incrementa al aumentar la velocidad de fase de la onda, haciendo incidir ésta a través de un medio más denso que el del medio en contacto con la interfaz activa.

-acoplamiento por medio de una rugosidad (periódica), aquí aumenta también el vector de onda de la radiación incidente, sólo que de manera directa, las componentes paralelas a la interfaz de los órdenes de difracción lo aumentan en una cantidad igual a $g=2\pi/A$ donde A es la periodicidad espacial de la rugosidad (rejilla de difracción).

3. ESTUDIO Y APLICACIONES DE LAS OSP:

El efecto de las OSP se observó desde 1902, en las llamadas anomalías de Wood [3], y formuladas en la misma década por Zenneck [4] y Sommerfeld [5], Fano [6] dió la explicación de las anomalías detectadas en rejillas metálicas en 1941; en 1957 Ritchie [7] mostró la existencia de OES en superficies metálicas y entre 1958 y 1960 Stern et al. [8] derivaron por vez primera la relación de dispersión de las OES en superficies metálicas.

La primera excitación de los PS realizada experimentalmente fué debida al Powell y Swan [9] utilizando electrones rápidos; este tipo de información fué utilizado por Tang y Stern [10] para obtener la relación de dispersión de una rejilla de aluminio hasta 1967. El acoplamiento por rejilla fué utilizado principalmente por Ritchie et al. [11] entre 1968 y 1970 para estudios superficiales.

En 1968, Otto [12] realizó por primera vez el montaje que utiliza el acoplamiento por prisma, utilizando radiación visible en la llamada técnica de Reflexión Total Atenuada (RTA), Kretschmann y Raether [13] reportan en el mismo año una configuración ligeramente diferente pero más práctica, utilizando películas delgadas depositadas sobre el prisma y estudiándolas ampliamente en 1971 [14]. Esta técnica, por sus características de trabajo en condiciones normales y con interfaces sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas, permitió que en la década de los 70s se obtuviera un caudal de información sobre metales, semiconductores, cristales, medios magnéticos, electrolitos y electrodos, adsorbatos, medios no lineales, etc.

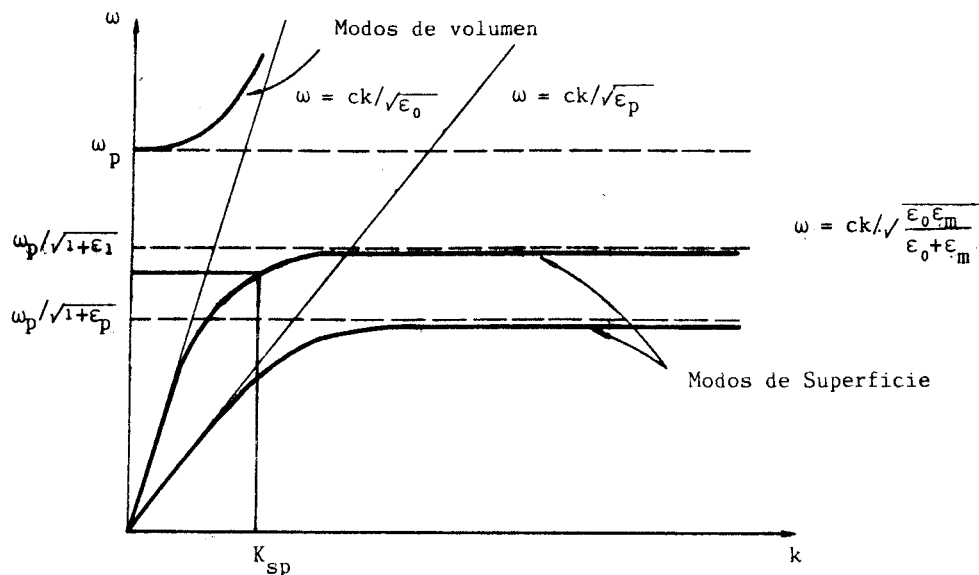


FIG. 2 Relación de dispersión de los plasmones de superficie en las interfaces metal-vidrio y metal-vacío.

Mientras que en la década de los 80s, con la aparición de nuevas configuraciones (Fig. 4) como la de PS de largo alcance de Sarid [15], la del ángulo pseudo-Brewster de Regalado y Machorro [16], la de PS de alcance extendido de Kou y Tamir [17] y la de modos guiados de PS de Herminghaus y Leiderer [18] han mejorado la precisión de los datos obtenidos en varios órdenes de magnitud, haciéndola un técnica muy sensible a modificaciones superficiales y ampliando su aplicación a una mayor variedad de materiales y sistemas de películas delgadas, abriendo a su vez mayor perspectivas de aplicación y un renovado interés por el uso de la RTA.

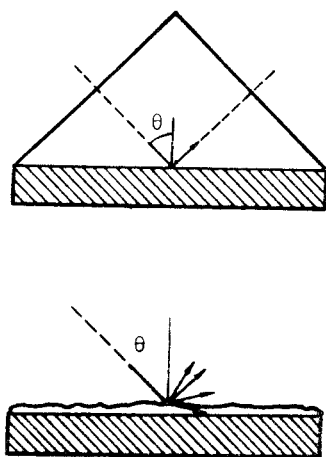


FIG. 3 Configuración Raether-Kretschmann de Reflexión Total Atenuada y su equivalente utilizando una rejilla de difracción en sustitución del prisma.

4. APLICACIONES DIRECTAS DE LA TECNICA DE REFLEXION TOTAL ATENUADA:

Las aplicaciones más directas de la técnica RTA y que han sido objeto de estudio por nuestro grupo de investigación son:

a) La caracterización óptica de los materiales que intervienen en la interfaz donde se producen las OSP:

La posición del mínimo de reflexión, el ángulo de ocurrencia de la resonancia y el ancho de banda del pico de reflexión atenuada son tres parámetros que nos permiten caracterizar simultáneamente las constantes ópticas del medio activo: el índice de refracción complejo y su espesor en el caso de una película delgada (Fig. 5a), el método utilizado es el de hacer una superposición de los resultados de reflectancia contra ángulo de incidencia o longitud de onda, obtenidos teóricamente con un modelo de capas lisas, paralelas, de material homogéneo, a los resultados experimentales, las cuales se ajustan por una función de mérito basada en mínimos cuadrados, de la forma

$$F(\omega, \theta) = \sum (R_{\text{teo}} - R_{\text{exp}})^2 = \text{mínimo}$$

En 1973, Alexander et al. [19] propusieron esta técnica como un método de medición de coeficientes de absorción.

b) La obtención de la relación de dispersión de la superficie del medio activo es también directa, al realizar el experimento de barrido en ángulo para diferentes frecuencias, las posiciones de

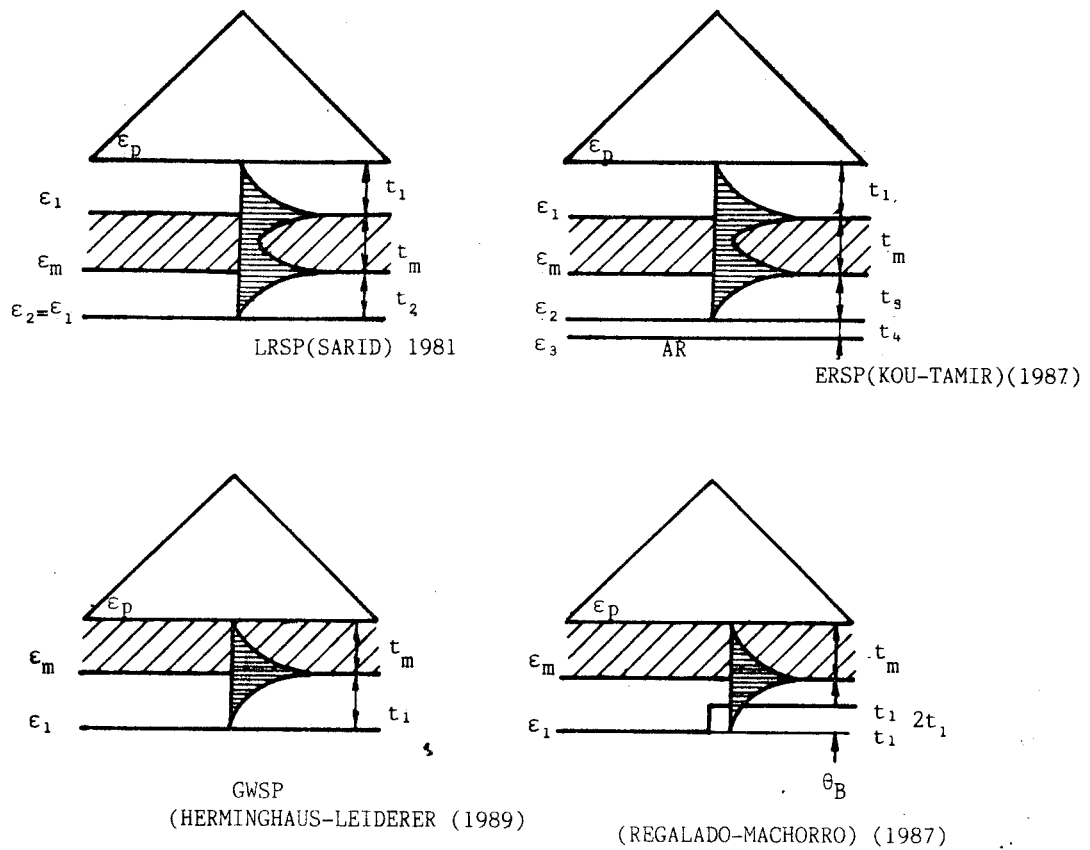


FIG. 4 Nuevas configuraciones de la Técnica RTA que amplían las posibilidades de aplicación.

los mínimos $R_p(\theta)$ resultan en la curva que determina los modos normales del plasma. Este resultado se encuentra igualmente y de manera más conveniente fijando los ángulos de incidencia de la radiación a través del prisma y variando la frecuencia, de esta manera se aprecian mejor las desviaciones causadas por materiales que no tienen el comportamiento de electrones libres (Fig. 5b). El estudio de algunos metales, como el cobre, que se oxida inmediatamente después de preparada la película, requieren de un modelo diferente de una capa adicional, para su caracterización óptica y la obtención de la relación de dispersión correspondiente.

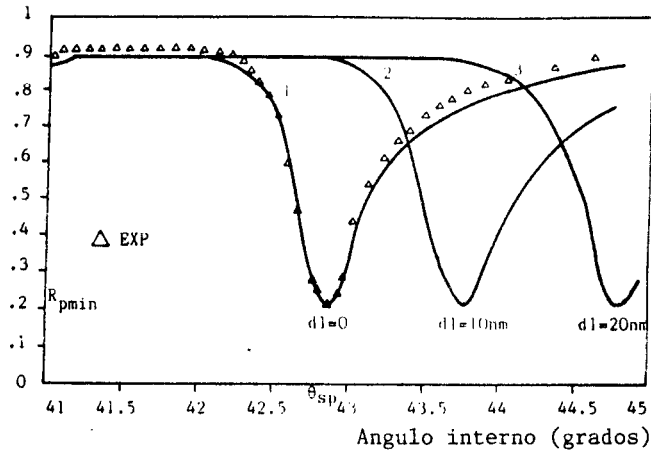
c) El efecto de ligeras modificaciones de la superficie del medio activo causadas por la presencia de películas delgadas de material aislante:

La sensibilidad de la técnica RTA a modificaciones de la superficie activa, reportada como capaz de detectar hasta $1/30$ de monocapa [18] es otra característica muy importante. En nuestro caso, una ligera modificación de la

superficie, simulada por una sobrecapa de material aislante, produce un enorme cambio en la reflectancia (Fig. 5a); ésto, aunado a la no exigencia de régimen de alto vacío permite el estudio de interfaces sólido-líquido, de gran interés en metalurgia y electroquímica.

La caracterización simultánea del medio activo y de una sobrecapa dieléctrica se ha hecho posible con la utilización del ángulo pseudo-Brewster [16] (Fig. 6), donde la señal RTA es invariante para cualquier espesor de la sobrecapa y su localización repercute directamente en la determinación de la constante dieléctrica de la sobrecapa, dejando la información del mínimo de reflexión para la caracterización de la película metálica. Este estudio se hace necesario debido a que las propiedades del metal pueden variar dependiendo del medio que lo rodea, según Gugger et al. [20]. También es posible utilizar esta sobrecapa para inhibir la oxidación de algunos materiales, como en el caso del cobre, facilitando así su caracterización óptica.

d) El efecto de inhomogeneidades y microestructuras superficiales en las propiedades de los medios:



El estudio de superficies corrugadas nos lleva a detectar la separación de las ramas de la relación de dispersión al intersectarse los modos de las superficies de las dos caras del medio activo, Fig.7, [21]. En el caso de la rugosidad aleatoria, donde una película metálica ha sido recubierta con un material heterogéneo (material definido por una constante dieléctrica efectiva y compuesto de un material aislante y inclusiones metálicas o viceversa) se obtiene una sola resonancia en la frecuencia para la cual la relación de dispersión es casi asintótica, cerca de la frecuencia de plasma; se han hecho estudios experimentales con CaF_2 como material heterogéneo y simulaciones con el modelo de Maxwell-Garnett [22] (Fig. 8); la resonancia encontrada, cuya posición depende de las constantes dieléctricas de los medio que forman al medio heterogéneo puede ser de interés para una posible aplicación práctica, como la intensificación de efectos no lineales.

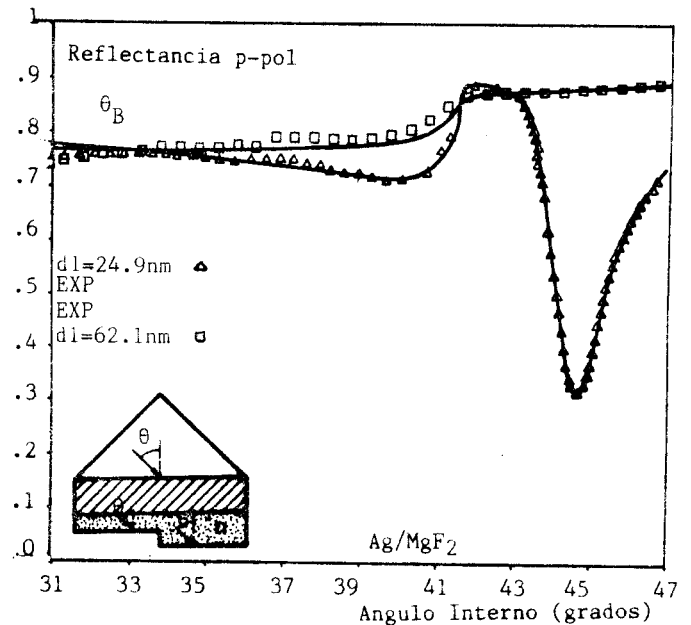
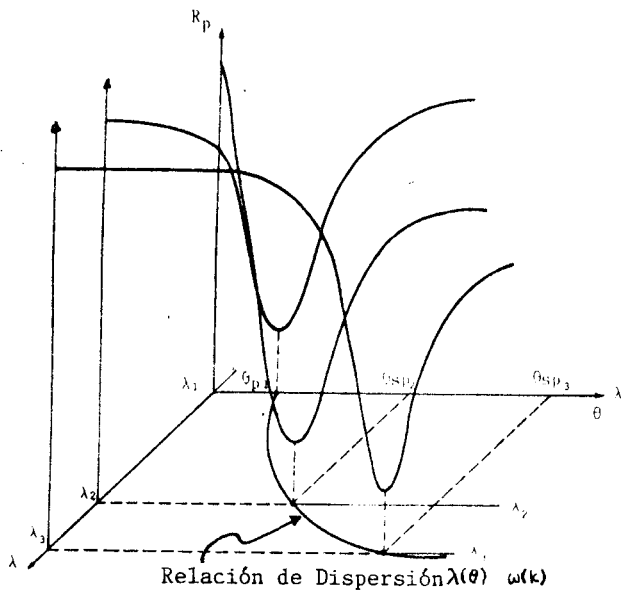


FIG. 5 a) Superposición de datos experimentales y calculados para la determinación de constantes ópticas de la superficie activa. Se observa también la modificación causada por una sobrecapa aislante.
b) La posición del mínimo de reflexión en función de la longitud de onda determina la relación de dispersión experimentalmente.

FIG. 6 Utilización del ángulo pseudo-Brewster

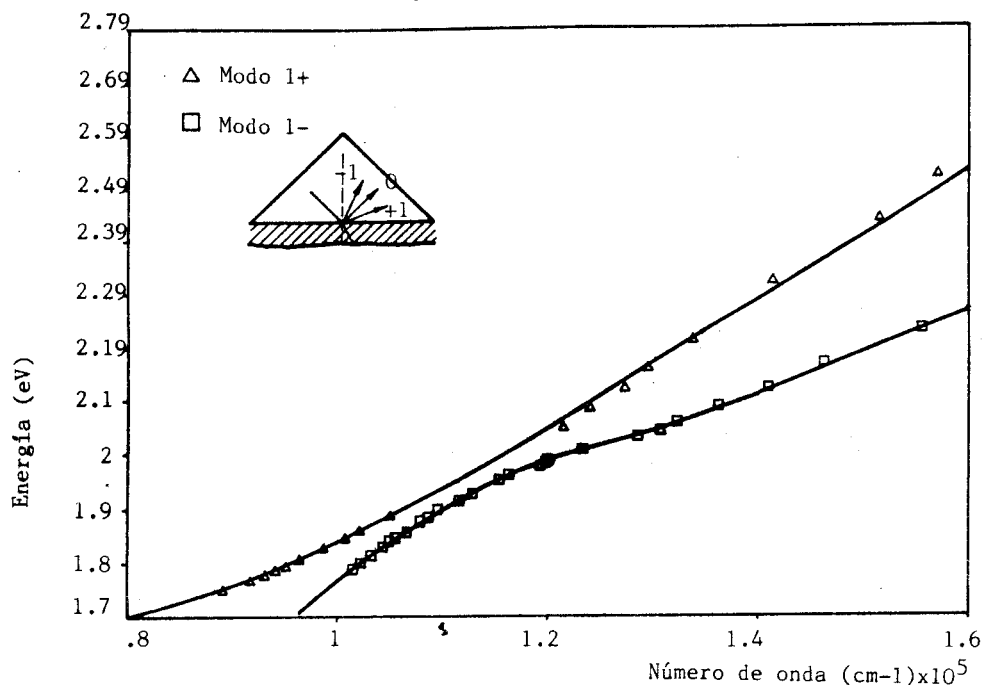


FIG. 7 Uno de los efectos causados por deformaciones superficiales, en este caso, un rechazo de bandas debido a una rugosidad periódica en la interfaz medio activo-aire en el montaje RTA.

5. ALGUNAS PERSPECTIVAS DE APLICACION:

Los estudios realizados con la técnica RTA utilizan principalmente la configuración Kretschmann-Raether y en contados casos se utiliza la de Otto, de difícil implementación. La utilización de las otras configuraciones mencionadas en diferentes casos específicos, traerá consigo mayor precisión de la técnica, especialmente en lo que se refiere a sensibilidad a modificaciones de superficie, a la determinación de relaciones de dispersión de superficies rugosas, mostrando ser más sensible que la elipsometría al tratar rugosidades muy pequeñas [23] y en la caracterización de medios inhomogéneos.

Igualmente se han reportado estudios sobre diferentes características físicas de los PS, como interferometría [24], y difracción [25], así como su aplicación al estudio de materiales no lineales e intensificación de la Generación del Segundo Armónico [26] lo cual se ha logrado ya con la geometría de Sarid; asimismo se han reportado estudios sobre propiedades ópticas de materiales refractarios [27] y la utilización de los

PS para mejorar la microscopía subnanométrica, como la de campo cercano (SNOM) [28] y de tunelaje óptico (STOM) [29].

Por último, añadiendo los nuevos métodos de detección ultrarrápidos [30], es posible aislar los efectos de los PS y realizar instrumentación sofisticada que utilice los PS como sonda.

AGRADECIMIENTOS:

Se agradece el apoyo recibido por instituciones como la DGICSA-SEP y el CONACyT en sus diferentes dependencias, así como a la Universidad de Sonora por dar marco a estas investigaciones.

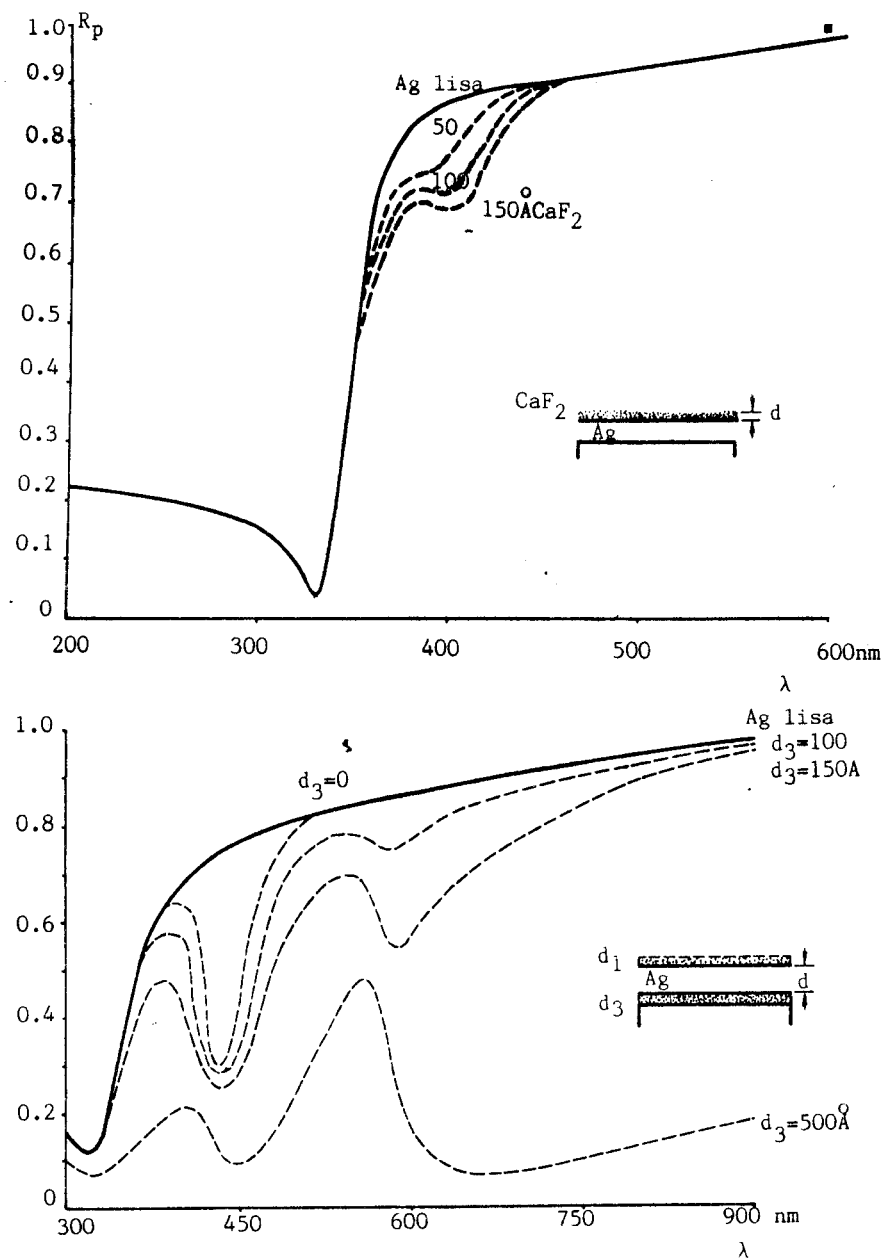


FIG. 8 Resonancias de PS provocadas por deformaciones superficiales aleatorias y por inhomogeneidades en las superficies de un metal, en incidencia directa.

6.- BIBLIOGRAFIA:

- [1] E. Burstein et al. J.Vac. Sci. & Technol. 11, 1004 (1974)
- [2] H. Raether, en Physics of Thin Films, Vol. 9, p. 145-261, Academic Press, NY (1977).
F. Abelès, en Electromagnetic Surface Excitations, R.F. Wallis y G.I. Stegeman Eds., p. 8-29, Springer-Verlag, Berlin (1986).
- [3] R. Wood, Phil. Mag. 4, 393 (1902) y Phil. Mag. 23, 310 (1912)
- [4] J. Zenneck, Ann. Phys. 23, 846 (1907)
- [5] A. Sommerfeld, Ann. Phys. 28, 665 (1909)
- [6] U. Fano, J. Opt. Soc. Am. 31, 213 (1941)
- [7] R.H. Ritchie, Phys. Rev. 106, 874 (1957)
- [8] E.A. Stern et al. Phys. Rev. 120, 130 (1960) y Phys. Rev. 111, 1214 (1958)
- [9] C.J. Powell y J.B. Swan, Phys. Rev. 118, 640 (1960)
- [10] Y.Y. Teng y E.A. Stern, Phys. Rev. Lett. 19, 511 (1967)
- [11] R.H. Ritchie, Phys. Rev. Lett. 21, 1530 (1968)
- [12] A. Otto, Z. Physik 216, 398 (1968)
- [13] E. Kretschmann y H. Raether, Z. Physik 239, 2135 (1968)
- [14] E. Kretschmann, Z. Physik U241 313 (1971)
- [15] D. Sarid, Phys. Rev. Lett. 47, 1927 (1981)
- [16] L.E. Regalado y R. Machorro, en Proc. ICO-14, Agosto 24-28 (1987), Quebec, Canadá, p. 221-222.
- [17] E.F.Y. Kou y T. Tamir, Opt. Lett. 12, 367 (1967)
- [18] S. Herminghaus y P. Leiderer, Appl. Phys. Lett. 54, 99 (1989)
- [19] R.W. Alexander et al., The J. of Chem. Phys. 59, 3492 (1973)
- [20] H. Guggenberger et al, Phys. Rev. 30, 4189 (1984)
- [21] J. Valenzuela et al., en Memorias del VIII Congreso Nacional de Física de Superficies e Interfaces, SMCSV, Guanajuato, Gto. 24-26 agosto 1988, p. 159-161.
- [22] J.C.M. Garnett, Philos. Trans. R. Soc. Lond. 203, 385 (1904)
- [23] H. Arwin y D.E. Aspnes, Thin Solid Films, 138, 195 (1986)
- [24] T.A. Leskova, Solid State Comm. 50, 869 (1984)
B. Rothenhausler, W. Knoll, Appl. Phys. Lett, 52, 1554 (1988)
- [25] B. Rothenhausler, W. Knoll, Appl. Phys. Lett. 51, 783 (1987)
- [26] H.J. Simon et al. Phys. Rev. Lett. 33, 1531 (1974) y Phys. Rev. B 39, 3077 (1989)
- [27] G.W. Bradberry y J.R. Sambles, Opt. Comm. 67, 404 (1988)
- [28] U. Fischer y D.W. Pohl, Phys. Rev. Lett. 62, 458 (1989)
- [29] D. Courjon et al. Opt. Comm. 71, 23 (1989)
- [30] M. van Exter y A. Lagendijk, Phys. Rev. Lett. 60, 49 (1988)
C.S. Mayo y R.B. Hallock, Rev. Sci. Instrum. 60, 739 (1989)