

Facultad de Ciencias

Sobre el comportamiento electromagnético de nanopartículas metálicas y dieléctricas (On the behaviour of metal and dielectric nanoparticles)

> Trabajo de Fin de Grado para acceder al

GRADO EN FÍSICA

Autor: Gonzalo Santos Perodia

Director: Fernando Moreno

Co-Director: Yael Gutiérrez

Junio-2019

Resumen

Durante las dos últimas décadas, la nanoplasmónica ha experimentado un gran progreso, tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Partículas nanométricas son capaces de confinar e intensificar campos electromagnéticos cuando son iluminadas. Este fenómeno se conoce como resonancia plasmónica superficial localizada, y se produce por la oscilación coherente de los electrones libres del metal. Nanopartículas dieléctricas con alto índice de refracción también son capaces de localizar e intensificar campos electromagnéticos. Sin embargo, mediante un fenómeno diferente conocido como *whispering gallery mode*. Éste consiste en modos resonantes dentro de la partícula los cuales crean corrientes de desplazamiento.

En este trabajo se estudiará el comportamiento electromagnético de nanopartículas metálicas y dieléctricas de alto índice de refracción hechas de diferentes materiales comúnmente usados en plasmónica. Mediante este análisis se pretende identificar materiales útiles para aplicaciones en el visible (VIS), ultravioleta (UV) o infrarrojo cercano (NIR). Los materiales analizados con mayor detalle han sido el oro, el aluminio, el silicio y el dióxido de titanio.

Palabras clave: resonancia plasmónica superficial localizada, whispering gallery mode, aplicaciones, oro, silicio, aluminio, dióxido de titanio, VIS, NIR, UV.

During the last two decades, nanoplasmonics has experimented a great progress, from both theoretical and experimental points of view. Nanometric particles are able to confine and intensify electromagnetic fields when they are illuminated. This phenomenon is known as localized surface plasmon resonance, and it is produced by the coherent oscillation of the free electrons in the metal. Dielectric nanoparticles with high refractive index are also able to confine and intensify electromagnetic fields. However, through a different phenomenon known as whispering gallery mode. This phenomenon consist on resonant modes inside the nanoparticle which create displacement currents.

In this work, the electromagnetic behavior of metallic and dielectric nanoparticles of high refractive index made of different materials commonly used in plasmonics will be studied. This analysis aims to identify useful materials for applications in the visible (VIS), ultraviolet (UV) or near infrared (NIR). The materials analyzed in greater detail have been gold, aluminum, silicon and titanium dioxide.

Key words: localized surface plasmon resonance, whispering gallery modes, application, gold, silicon, aluminium, titanium dioxide, VIS, NIR, UV.

Agradecimientos

Quiero expresar mis agradecimientos a:

A Fernando y a Paco por toda la ayuda prestada ya no solo durante el trabajo sino también durante la carrera. Han demostrado que no se limitan a dar clase sino que se preocupan de que sus alumnos aprendan.

A Yael por toda la ayuda prestada, por hacerme sentir que podía preguntarle cualquier duda y por su interés en qué aprenda verdaderamente la física que reside en este trabajo.

Índice general

1.	Introducción	4
2.	Objetivos y esquema de trabajo	7
	2.1. Objetivos	$\frac{7}{7}$
3.	Fundamento teórico	9
	3.1. Teoría de Mie	9
	3.2. Metales	13
	3.2.1. Modelo clásico de Drude	14
	3.3. Dieléctricos de alto índice de refracción HRI	16
	3.3.1. Modelo de Lorentz	17
4.	Resultados	19
	4.1. Metales	19
	4.1.1. Aluminio	21
	4.1.2. Oro	27
	4.2. Dieléctricos de alto índice de refracción HRI	33
	4.2.1. Silicio	34
	4.2.2. Dióxido de Titanio	40
5.	Conclusiones	46
6.	Apéndice	48
	6.1. Eficiencias Q_{ext} metales	48
	6.2. Eficiencias \hat{Q}_{ext} dieléctricos	51
Bi	bliografía	55

Capítulo 1 Introducción

La plasmónica, una de las ramas más activas de la nanofotónica, estudia la interacción de partículas nanométricas metálicas con campos electromagnéticos. Cuando una partícula metálica es iluminada, la carga libre tiende a oscilar con la misma frecuencia que la del haz incidente. Cuando este fenómeno produce una oscilación coherente del plasma electrónico, se produce una *Localized Surface Plasmon Resonance* (LSPR). Como consecuencia el campo incidente es confinado e intensificado en los alrededores de la partícula. Estas regiones de intensificación se conocen como *hot spots*. Este fenómeno ha sido explotado en muchos campos tecnológicos como la nanomedicina, la espectroscopía o la fotocatálisis.

La frecuencia a la que se produce esta LSPR se puede tunear espectralmente mediante la forma y tamaño de la nanopartícula, el material del que está hecho o cambiando las propiedades del medio que les rodea. Dependiendo de en qué rango del espectro se encuentre esta frecuencia, sus aplicaciones son totalmente diferentes.

- Infrarrojo cercano (NIR) [780-3000 nm]: Una de las aplicaciones más importantes de la nanoplasmónica en esta región es la fototerapia. Esto se debe a que la absorción de luz de los tejidos humanos es mínima en la llamada transparency window (entre 700 y 900 nm). El trabajo en esta ventana del espectro permite alcanzar tumores localizados hasta varios centímetros de profundidad sin que apenas haya absorción por parte de los tejidos a su alrededor. [1]. De esta manera, si las partículas metálicas se adhieren a las células cancerígenas y se ilumina con NIR, el calor producido por los hot spots destruye estas células cancerígenas sin afectar a las sanas que se encuentran por su alrededor. El material más usado para esta aplicación son las nanopartículas de oro. No solo por que su frecuencia LSPR se encuentra en el infrarrojo cercano, sino también porque apenas se oxida, no es citotóxico y se puede combinar con diversos compuestos químicos.
- Ultravioleta (UV) [< 400 nm]: Una de las muchas aplicaciones es la fotodegradación acelerada. La fotodegradación causada por la radiación ultravioleta es la causa principal de fallas en las pinturas y recubrimientos, así como en muchos otros productos hechos de materiales poliméricos que están expuestos a la luz solar. Por eso, cuando se desarrolla un nuevo producto que será sometido a la intemperie al aire libre, es necesario evaluar la vida útil del producto. Para evaluar estos nuevos productos, son muy útiles los metales con frecuencia LSPR en el ultravioleta, pues al confinar e intensificar ra-</p>

diación UV, simula el comportamiento del sol pero de una manera acelerada, pudiendo así evaluar los futuros daños.

La radiación ultravioleta se ha utilizado también para la inactivación bacteriana. Se han encontrado muchas aplicaciones como el tratamiento de córnea, la desinfección de heridas y muchos otros. Sin embargo, esta radiación no discrimina entre bacterias beneficiosas y patógenas. Por lo que para desarrollar tratamientos de desinfección UV bacterianos selectivos, es necesario mejorar las técnicas de protección. Las nanopartículas pueden ser también en un futuro estos agentes protectores debido a sus propiedades de absorción y de dispersión [2].

Algunos de los metales con frecuencia LSPR en el ultravioleta son el magnesio (Mg), el galio (Ga) o el rodio (Rh).

Visible (VIS) [400-780 nm]: La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación. Se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de luz incidente. Para mejorar esta técnica, la muestra se deposita en superficies que consigan intensificar el campo electromagnético mediante hot spots (surface-enhanced Raman scattering SERS), favoreciendo así la dispersión inelástica [3]. Estas superficies suelen ser sustratos nanoestructurados con frecuencia LSPR en la radiación visible, pues permite trabajar en sistemas biológicos en presencia de agua y además, se consigue una buena resolución.

Sin embargo, al incidir con radiación sobre partículas metálicas, parte de la energía cinética de los electrones se transforma en calor debido al efecto Joule [4]. Esto puede entorpecer o impedir ciertas aplicaciones como el sensado biológico, en el que la muestra puede ser afectada o incluso destruída [5]. Por lo que los dieléctricos de alto índice de refracción pueden ser una alternativa para este tipo de aplicaciones, pues no se calientan y además presentan fenómenos de direccionalidad. Se necesitan dieléctricos de alto índice de refracción (*high refractive index* HRI), pues la concentración del campo no se consigue a través de los electrones libres, sino a través de un fenómeno conocido como *whispering gallery mode* (WGM). Al incidir la radiación sobre el dieléctrico HRI, ésta queda atrapada mediante reflexiones múltiples en el interior de la partícula, intefireriendo constructivamente consigo misma y confinando así el campo electromagnético.

Las frecuencias a las que se producen estos WGM se puede tunear del mismo modo que los metales. Y por lo tanto, dependiendo también de en qué parte del rango óptico se encuentren esta frecuencias WGM, las aplicaciones son distintas.

En el visible y en el infrarrojo cercano, los dieléctricos HRI apenas muestran absorción y por tanto no generan calor. Esto es una gran ventaja respecto a las nanopartículas metálicas, pues el calor generado puede vaporizar los medios solventes, afectar o destruir moléculas y proteínas. Los dieléctricos HRI han sido propuestos como alternativa para las superficies

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

SERS, pues el calor puede afectar a la muestra, y por tanto a su identificación o estudio.

En el ultravioleta, la direccionalidad que presentan los dieléctricos HRI y la poca generación de calor pueden mejorar todas aquellas aplicaciones basadas en la captación de radiación UV. En el caso de los paneles solares, los dieléctricos HRI com frecuencia WGM en el UV, son capaces de confinar esta radiación con mayor precisión y sin pérdidas.

Dependiendo de la radiación empleada, la aplicación es totalmente distinta. Por ello, el objetivo de este trabajo será estudiar el comportamiento electromagnético de diferentes nanopartículas, tanto metálicas como dieléctricas de alto índice de refracción, para identificar después que materiales pueden ser útiles para aplicaciones en el ultravioleta, visible o en el infrarrojo cercano.

Capítulo 2

Objetivos y esquema de trabajo

2.1. Objetivos

- Estudiar el comportamiento electromagnético de nanopartículas metálicas y dieléctricas de alto índice de refracción hechas de diferentes materiales comúnmente usados en plasmónica.
- El estudio se basa en un análisis espectral de las eficiencias de extinción Q_{ext} , de absorción Q_{abs} y scattering Q_{sca} . Estas magnitudes vienen dadas por secciones eficaces de extinción, absorción y difusión respectivamente, normalizadas al área efectiva que la partícula presenta a la radiación incidente [6]. Se prestará especial atención a la posición espectral de las resonancias así como a su origen. También se estudia la distribución del campo cercano que producen estas resonancias y qué materiales producen una mayor intensificación de los hot spots.
- Mediante este análisis se pretende identificar materiales útiles para aplicaciones en el UV, VIS y NIR.

2.2. Esquema de trabajo

Para poder obtener e interpretar los resultados de este trabajo, se ha realizado en primer lugar una revisión de la literatura. Esta incluye los siguientes conceptos: modelos de Drude y de Lorentz para modelizar las constantes ópticas de metales y dieléctricos HRI, la teoría de scattering de Mie, resonancias plasmónicas superficiales lozalizadas en metales y *whispering gallery modes* en dieléctricos de alto índice de refracción.

Con el fin de cumplir los objetivos planteados, se han seguido los siguientes pasos:

• Estudio de la función dieléctrica ε de diferentes materiales en función de la longitud de onda λ del campo incidente y su posterior clasificación en metal o dieléctrico de alto índice. Esta clasificación se ha realizado atendiendo al modelo de Drude y al modelo de Lorentz.

- Programación de diferentes funciones en el entorno MATLAB para el cálculo de sus eficiencias de extinción Q_{ext} , de scattering Q_{sca} y de absorción Q_{abs} , junto con las distribuciones del campo en el campo cercano $|E_s|^2$, y en el interior de la partícula $|E_1|^2$. Los códigos están disponibles en:
 - (www.dropbox.com/sh/y4b28qwpresg328/AABT9qwatuNCw98rjVTbgdnPa?dl=0)
- Cálculo de la posición espectral de las resonancias dipolares y de órdenes más altos tanto eléctricas como magnéticas de esferas metálicas y dieléctricas de alto índice para los tamaños R=30 y 60 nm.
- A patir de los resultados obtenidos en el paso anterior, se han seleccionado dos metales (Al y Au) y dos dieléctricos (Si y TiO₂) para su estudio en mayor profundidad. Esto incluye:
 - Representación y análisis de su función dieléctrica ε en función de la longitud de onda $\lambda.$
 - Representación y análisis de las eficiencias espectrales Q_{ext} , Q_{abs} y Q_{sca} para distintos radios R.
 - Representación y análisis de las resonancias que aparecen en las eficiencias Q_{ext} en función del radio R.
 - Representación y análisis de las longitudes de onda λ a las que se producen estas resonancias en función del radio R.
 - Representación y análisis de la intensidad en campo cercano del campo dispersado $|E_s|^2$ e interno $|E_1|^2$ confinada por las resonancias.
 - Representación y análisis de los máximos de intensidad en campo cercano del campo dispersado $|E_s|^2$ de las resonancias en función del radio R.

Capítulo 3

Fundamento teórico

3.1. Teoría de Mie

En 1908, Gustav Mie [7] desarrolló una solución analítica para las ecuaciones de Maxwell que permitía describir la dispersión y la absorción de radiación electromagnética por partículas esféricas de radio a. Para resolver este problema no trivial, Mie introdujo los vectores armónicos esféricos permitiendo así, un desarrollo multipolar del campo electromagnético. Para poder aplicar este formalismo, es necesario conocer las propiedades ópticas tanto de la partícula como las del medio que le rodea. Estás propiedades ópticas de las que se habla son la permitividad eléctrica ε y la permeabilidad magnética μ .

A continuación se expondrá el desarrollo matemático más importante de la teoría de Mie para poder entender la física que reside en ella [8].

Para un medio lineal, homogéneo e isótropo el campo electromagnético (\vec{E}, \vec{H}) debe responder a la siguiente ecuación de ondas (ecuación de Helmholtz):

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \qquad \nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \qquad (3.1)$$

donde $k=w\sqrt{\varepsilon\mu}$ y w es la frecuencia del campo electromagnético, o lo que es lo mismo $k=2\pi N/\lambda$, donde N el índice de refracción del medio y λ la longitud de onda de la radiación.

Si el campo electromagnético viaja a través de un medio libre de cargas, las divergencias del campo eléctrico \vec{E} y del campo magnético \vec{H} son nulas.

$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \qquad \qquad \nabla \cdot \vec{H} = 0 \qquad (3.2)$$

Además, como ya introdujo Maxwell, el campo magnético no puede desacoplarse del campo eléctrico pues eran las cargas en movimiento las que creaban el propio campo magnético, siendo la relación entre los campos \vec{E} y \vec{H} :

$$\nabla \times \vec{E} = iw\mu \vec{H} \qquad \nabla \times \vec{H} = -iw\varepsilon \vec{E} \qquad (3.3)$$

Por otra parte, para resolver la ecuación de Helmholtz es conveniente definir un nuevo vector:

$$\dot{M} = \nabla \times (\vec{c}\psi) \tag{3.4}$$

el cual se construye a través de una función escalar ψ y un vector constante arbitrario \vec{c} . Por definición, la divergencia de un rotacional de una función vector es nula por lo que:

$$\nabla \cdot \vec{M} = 0 \tag{3.5}$$

Teniendo en cuenta la relación existente entre el campo eléctrico \vec{E} y el campo magnético \vec{H} , es posible construir un nuevo vector \vec{N} a través de \vec{M} cuya divergencia es nula. Este nuevo vector \vec{N} satisface también la ecuación de ondas vectorial.

$$\vec{N} = \frac{\nabla \times \vec{M}}{k} \tag{3.6}$$

De esta manera, al introducir estos nuevos vectores $\vec{N} \neq \vec{M}$, denominados vectores armónicos, la ecuación de onda vectorial (3.1) se convierte en una ecuación de ondas escalar, lo que facilita enormemente su resolución:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \tag{3.7}$$

donde como ya se ha dicho anteriormente ψ es una función escalar a la que se le denomina función generadora de los vectores armónicos. Como este problema se plantea para partículas esféricas, esta función de onda ψ debe contener dicha simetría y ser construida a partir de variables separadas para poder resolver la ecuación anterior.

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{3.8}$$



Figura 3.1: Sistema de coordenadas esféricas centrado en una partícula de radio a [8].

Por lo que para que la función generadora de los armónicos esféricos ψ verifique la ecuación de ondas en coordenadas esféricas (3.7) se obtienen las expresiones:

$$\psi_{emn} = \cos(m\Phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \qquad \qquad \psi_{omn} = \sin(m\Phi) P_n^m(\cos\theta) z_n(kr) \tag{3.9}$$

donde los subíndices $e \ge o$ indican si la función es par o impar respectivamente, z_n es cualquiera de las cuatro funciones enésimas de Bessel j_n , y_n , $h_n^{(1)} \ge h_n^{(2)}$, $\sum P_m^n(\cos \theta)$ es el polinomio de Legendre de grado $m \ge 0$ orden n.

Teniendo en cuenta las ecuaciones (3.4, 3.6) que definen los armónicos esféricos y los diferentes valores (3.9) de los que depende la función escalar ψ , las posibles expresiones para los vectores armónicos esféricos son: \vec{M}_{emn} , \vec{M}_{omn} , \vec{N}_{emn} y \vec{N}_{omn} . Estos armónicos son los responsables del desarrollo multipolar del campo electromagnético y por tanto de los modos normales en las partículas esféricas.

Si se ilumina una partícula esférica de radio a con una onda plana, el campo incidente (\vec{E}_i, \vec{H}_i) puede expresarse como combinación lineal de los vectores armónicos esféricos.

$$\vec{E}_{i} = \sum_{n=1}^{\infty} E_{n} (\vec{M}_{o1n}^{(1)} - i\vec{N}_{e1n}^{(1)}) \qquad \qquad \vec{H}_{i} = -\frac{k}{w\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_{n} (\vec{M}_{e1n}^{(1)} + i\vec{N}_{o1n}^{(1)}) \qquad (3.10)$$

donde $E_n = i^n E_0(2n+1)/[n(n+1)]$, E_0 la amplitud del campo eléctrico, μ es la permeabilidad magnética del medio y el superíndice ⁽¹⁾ de los vectores armónicos esféricos indica que de las cuatro funciones de Bessel z_n la empleada para hacer el desarrollo es j_n .

A partir del campo electromagnético incidente, es posible conocer las expresiones para el campo interno de la partícula (\vec{E}_1, \vec{H}_1)

$$\vec{E}_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (c_n \vec{M}_{o1n}^{(1)} - i d_n \vec{N}_{e1n}^{(1)}) \qquad \vec{H}_1 = -\frac{k_1}{w\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (d_n \vec{M}_{e1n}^{(1)} + i c_n \vec{N}_{o1n}^{(1)})$$
(3.11)

donde el subíndice (1) de la permeabilidad magnética μ_1 y del vector de ondas k_1 indica que ya no son las propiedades ópticas del medio sino de la partícula, es decir, $k = 2\pi N_1/\lambda$ donde N_1 es el índice de refracción del material del que está compuesto la partícula esférica. Por otro lado los coeficientes c_n y d_n son los coeficientes de Mie del desarrollo en armónicos esféricos del campo interno.

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(x) \xi'_n(x) - \mu_1 h_n^{(1)}(x) \psi'_n(x)}{\mu_1 j_n(mx) \xi'_n(x) - \mu h_n^{(1)}(x) \psi'_n(mx)}$$
(3.12)

$$d_n = \frac{\mu_1 m j_n(x) \xi'_n(x) - \mu_1 m h_n^{(1)}(x) \psi'_n(x)}{\mu_1 m^2 j_n(mx) \xi'_n(x) - \mu h_n^{(1)}(x) \psi'_n(mx)}$$
(3.13)

donde $\xi_n(x) = xh_n^{(1)}(x)$ y $\psi_n(x) = xj_n(x)$ son las funciones de Riccati-Bessel, x es el número de onda y m es el índice de refracción relativo.

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda} \qquad \qquad m = \frac{N_1}{N} \tag{3.14}$$

Del mismo modo, es posible determinar las ecuaciones que rigen el campo electromagnético difundido por la partícula esférica $(\vec{E_s}, \vec{H_s})$

$$\vec{E}_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ia_n \vec{N}_{e1n}^{(3)} - b_n \vec{M}_{o1n}^{(3)}) \qquad \vec{H}_s = -\frac{k}{w\mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n (ib_n \vec{N}_{o1n}^{(3)} + a_n \vec{M}_{e1n}^{(3)})$$
(3.15)

donde el superíndice ⁽³⁾ de los vectores armónicos indica que la función de Bessel empleada es $h_n^{(1)}$, a_n y b_n son los coeficientes Mie del desarrollo en armónicos esféricos pero esta vez del campo difundido.

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - \xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$
(3.16)

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(x)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\xi'_n(x) - m\xi_n(x)\psi'_n(mx)}$$
(3.17)

Son estos coeficientes de Mie los que permiten realizar un desarrollo multipolar del campo electromagnético difundido (\vec{E}_s, \vec{H}_s) . Los coeficientes a_n representan la contribución eléctrica y los coeficientes b_n la magnética. El índice n expresa el tipo de multipolo que se está considerando, por ejemplo, n = 1 se corresponde con el dipolo, n = 2 se corresponde con el cuadrupolo... La longitud de onda λ a la cual son máximos estos coeficientes, es a la longitud de onda a la cual se producen estas resonancias multipolares, o también conocidos como modos normales. A continuación, se representa un esquema con algunos de los patrones de los modos normales de la esfera.



Figura 3.2: Modos normales del campo electromagnético difundido [8].

Por otro lado, se considera que la cantidad de energía de radiación electromagnética [9] que incide perpendicularmente a un área δS viene definido por δE , la cual es extinguida por dos mecanismos: difusión y absorción. Se puede definir la sección eficaz de extinción σ_{ext} como:

$$\sigma_{ext} = \frac{\delta E_{ext}}{\delta E} \delta S \tag{3.18}$$

De manera análoga es posible conocer las secciones eficaces de absorción σ_{abs} y de scattering σ_{sca} si se varía la cantidad δE_{ext} por las proporciones δE_{abs} y δE_{sca} respectivamente. En la práctica estas secciones eficaces se calculan dividiendo la potencia de extinción W_{ext} , de scattering W_{sca} o de absorción W_{abs} por la potencia inicial por unidad de tiempo I_0 .

$$\sigma_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_0} \qquad \qquad \sigma_{sca} = \frac{W_{sca}}{I_0} \qquad \qquad \sigma_{abs} = \frac{W_{abs}}{I_0} \tag{3.19}$$

Las potencias de extinción W_{ext} y de scattering W_{abs} son posibles obtenerlas integrando el campo electromagnético incidente (\vec{E}_i, \vec{H}_i) y el campo electromagnético dispersado (\vec{E}_s, \vec{H}_s) respectivamente. Como se ha visto anteriormente, estos campos están definidos a través de un desarrollo multipolar, por lo que estas secciones eficaces σ también lo están.

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \qquad \sigma_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \tag{3.20}$$

Se definen las eficiencias, donde si $A = \pi a^2$ es el área de la proyección de la esfera sobre el plano perpendicular a la dirección de propagación del haz incidente, las eficiencias de extinción Q_{ext} y de scattering Q_{sca} vienen dados por:

$$Q_{sca} = \frac{\sigma_{sca}}{A} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2)$$
(3.21)

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{A} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n)$$
(3.22)

La eficiencia de absorción Q_{abs} puede conocerse a través del principio de conservación de energía, el cual afirma que la radiación extinguida es igual a la suma de la radiación de absorción más la de scatering, por tanto:

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca} \tag{3.23}$$

3.2. Metales

En el caso de los metales, los electrones se encuentran libres en la banda de conducción. Por lo que cuando se incide con un campo electromagnético, los electrones tienden a oscilar con la misma frecuencia.



Figura 3.3: Oscilación de los electrones cuando incide un campo eléctrico.

Cuando esta oscilación es coherente, se produce lo que se conoce como resonancia plasmónica superficial localizada. Como consecuencia se produce una intensificación y un confinamiento del campo en los alrededores de la partícula, conocidos como *hot spots*. [10] Las frecuencias responsables de esta oscilación coherente varían en función del tamaño de la partícula, su forma, la estructura del material (propiedades ópticas) y la del medio que le rodea.

En la Figura (3.3) se representa la oscilación de los electrones libres de una nanopartícula cuando son iluminados por un campo electromagnético a la frecuencia de su resonancia plasmónica del modo dipolar eléctrico. En los metales predominan las resonancias de origen eléctrico, pues las corrientes de conducción son mayores que las corrientes de desplazamiento.

En los metales no todos los electrones se encuentran libres en la banda de conducción. Existen electrones ligados cerca del núcleo debido a su gran potencial. Por lo que para ciertas frecuencias ν , los electrones de una banda inferior pueden ascender a la banda de conducción mediante la absorción de un fotón energía $E=h\nu$. Estas transiciones, conocidas como transiciones interbanda, limitan la intensidad de los *hot spots* [5].

3.2.1. Modelo clásico de Drude

Drude aplicó a los electrones de conducción de un metal la teoría cinética de gases, es decir, los consideró como si fuesen las moléculas de un gas clásico, sin interacciones entre ellas y despreciando el potencial que ejercen los núcleos [11]. Sin embargo, según este modelo la conductividad de los metales debería ser infinito, lo que no corroboraban los resultados experimentales. Por ello, Drude consideró que la resistividad de los metales se debía a la colisión de los electrones con los cores, limitando así su velocidad. La probabilidad de estas colisiones vendría dada por $1/\tau$ donde τ es el tiempo de relajación, un tiempo característico del metal que describe el tiempo promedio entre un instante de tiempo t y la próxima colisión.

El efecto de un campo eléctrico \vec{E} introduce una fuerza eléctrica $\vec{F} = -e\vec{E}$ desplazando a los electrones en sentido contrario al campo electromagnético El campo magnético puede despreciarse pues es mucho menor que el campo eléctrico.

Al ser el modelo de Drude un modelo clásico, los electrones se verán sometidos a las leyes de Newton, por lo que la ecuación fundamental de los electrones bajo un campo electromagnético teniendo en cuenta las colisiones con los núcleos es:

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -e\vec{E} - \frac{\vec{p}}{\tau} \tag{3.24}$$

donde \vec{p} es el momento lineal y *e* es la carga del electrón. Este momento lineal \vec{p} puede expresarse en términos de la posición \vec{x} sabiendo la relación entre ambas magnitudes $\vec{p} = m\vec{x}$, donde *m* es la masa del electrón. Teniendo en cuenta esta relación la ecuación fundamental de los electrones en términos de la posición es:

$$m\frac{d^{2}\vec{x}}{dt^{2}} + \frac{m}{\tau}\frac{d\vec{x}}{dt} + e\vec{E} = 0$$
(3.25)

Para poder resolver esta ecuación fundamental (3.25), se supondrá que el campo eléctrico $\vec{E}(t)$ tiene una dependencia armónica con el tiempo, es decir, puede representarse como una suma de ondas planas sinusoidales mediante la serie de Fourier. Por lo que la forma del campo eléctrico para una determinada frecuencia w es $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 e^{-iwt}$. Teniendo en cuenta la expresión del campo, una solución particular [12] para la ecuación anterior es:

$$\vec{x}(t) = \vec{x}_0 e^{-iwt} = \frac{e}{m(w^2 + i\gamma w)} \vec{E}(t)$$
 (3.26)

donde γ es la inversa del tiempo de relajación τ y $\vec{x_0}$ es la amplitud de la posición que incorpora el cambio de fase entre el campo eléctrico y la respuesta de los electrones.

Al estar el metal afectado por un campo eléctrico \vec{E} , sus cargas negativas y positivas se ven afectados orientándose en unas direcciones privilegiadas. La polarización \vec{P} y el desplazamiento eléctrico \vec{D} se definen como:

$$\vec{P} = -ne\vec{x} = -\frac{ne^2}{m(w^2 + i\gamma w)}\vec{E}$$
(3.27)

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 - \frac{w_p^2}{w^2 + i\gamma w})\vec{E}$$
(3.28)

donde $w_p = ne^2/(\varepsilon_0 m)$ es la frecuencia de plasma. Además, se debe recordar que se está estudiando la dispersión y absorción de radiación electromagnética por un partícula esférica pero en un medio lineal, homogéneo e isótropo. Por lo que la función dieléctrica $\varepsilon(w)$ es un escalar que permite relacionar el desplazamiento eléctrico \vec{D} y el campo eléctrico \vec{E} mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon(w) = \frac{\vec{D}}{\epsilon_0 \vec{E}} = 1 - \frac{w_p^2}{w^2 + i\gamma w}$$
(3.29)

Si la radiación electromagnética empleada tienen una frecuencia $w >> \gamma$ o lo que es lo mismo $w\tau >> 1$, la función dieléctrica $\varepsilon(w) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ es predominantemente real y se puede aproximar a las siguientes expresiones (3.30). Teniendo en cuenta los valores experimentales del tiempo de relajación τ de los metales, las frecuencias que verifican esta condición se corresponden con la radiación visible y ultravioleta.

$$\varepsilon_1(w) \simeq 1 - \frac{w_p^2}{w^2} \qquad \qquad \varepsilon_2 \simeq \frac{\gamma w_p^2}{w^3} \qquad (3.30)$$

Dependiendo de la frecuencia w de la radiación, la respuesta del metal, o lo que es equivalente, del gas de electrones, es diferente [11]:

- Si $w < w_p$ el índice de refracción $N = \sqrt{\varepsilon}$ sería imaginario, de forma que se produce una gran absorción y una alta reflectividad. A estas bajas frecuencias los electrones se pueden excitar y desexcitar al ritmo del campo eléctrico \vec{E} .
- Si $w = w_p$ la función dieléctrica real es nula, por lo que no hay dipolos eléctricos. Las cargas positivas y negativas están aleatoriamente colocadas y se apantallan entre sí, comportándose el gas de electrones como un plasma. En otras palabras, es la frecuancia hasta la cual los electrones libres son capaces de seguir al campo excitador.

• Si $w > w_p$, el índice de refracción N será predominantemente real por lo que el campo eléctrico \vec{E} se propaga a través del metal, de forma que éste resulta transparente para la radiación. Los electrones no pueden seguir la conducta oscilatoria del campo \vec{E} , pudiéndose propagar la onda a través de él.

3.3. Dieléctricos de alto índice de refracción HRI

La mayor parte de los electrones se encuentran ligados en la banda de valencia. Por lo que no son capaces de seguir libremente al campo electromagnético y por tanto, el confinamiento y la intensificación del campo no pueden conseguirse a través de la resonancia plasmónica.

Cuando un dieléctrico de mayor índice de refracción que el medio que le rodea es iluminada, la radiación queda atrapada en su interior a causas de las sucesivas reflexiones totales internas que sufre en la superficie interna de la partícula. Si estas reflexiones producen una interferencia constructiva de la onda, se produce lo que se conoce como *whispering galllery mode*, consiguiendo así un confinamiento e intensificación del campo. Son estos modos resonantes, los que crean corrientes de desplazamiento en el interior de la partícula [13] .



Figura 3.4: Múltiples reflexiones totales internas al incidir radiación electromagnética en un dielécrico esférico de mayor índice de refracción que la del medio, provocando así los WGM [10].

Las frecuencias responsables de estos WGM se pueden tunear también variando la forma de la partícula, su tamaño, modificando el material o el medio que le rodea.

Al contrario que en los metales, en estos materiales existen también los modos resonantes de tipo magnético debido a las corrientes de desplazamiento que circulan por el dieléctrico. En los metales, existen también estas corrientes de desplazamiento pero son despreciables frente a las de conducción.

Se considera que un dieléctrico tiene un alto índice de refracción (N=n+ik) cuando n > 2 y el coeficiente de absorción es aproximadamente $k \simeq 0$. Cuanto mayor sea el índice de refracción n y más se aproxime el coeficiente de absorción k a 0, mayor será la intensidad confinada para los modos resonantes. El índice de refracción n y el coeficiente de absorción

k se pueden relacionar con la función dieléctrica $\varepsilon(\lambda)$ del dieléctrico si se considera que la permitividad magnética relativa $\mu_r \simeq 1$:

$$n = \left[\frac{1}{2}(\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})\right]^{1/2} \tag{3.31}$$

$$k = \left[\frac{1}{2}(-\varepsilon_1 + \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2})\right]^{1/2} \tag{3.32}$$

Los dieléctricos HRI son también capaces de absorber energía, pues cuando un dieléctrico es iluminado con frecuencia $\nu = E_g/h$, los electrones son capaces de saltar desde la banda de valencia a la banda de conducción. Por lo que las energías absorbidas coinciden con los gaps E_g y las transiciones interbandas de los distintos dieléctricos.

3.3.1. Modelo de Lorentz

En el caso de los dieléctricos, los electrones no son libres, sino que se encuentran ligados a los núcleos atómicos. Lorentz supuso que estos electrones ligados pueden considerarse como osciladores armónicos. Por lo que cuando se aplique un campo eléctrico \vec{E} , a parte de la fuerza eléctrica, aparece una fuerza amortiguadora que intenta que los electrones regresen a su posición de equilibrio. La ecuación fundamental de los electrones bajo un campo eléctrico es equivalente a la de Drude (3.33), pero considerando esta fuerza de tipo muelle $-mw_0^2x$.

$$m\frac{d^2\vec{x}}{dt^2} + \frac{m}{\tau}\frac{d\vec{x}}{dt} + mw_0^2x + e\vec{E} = 0.$$
(3.33)

donde w_0 es la frecuencia de resonancia de los osciladores. Teniendo en cuenta esta fuerza extra del oscilador, una solución general para la ecuación fundamental anterior es:

$$\vec{x} = \frac{e}{m(w_0^2 - w^2 - i\gamma w)}\vec{E}$$
(3.34)

De manera análoga al Modelo de Drude, conociendo la posición de los electrones \vec{x} es posible determinar la polarización macroscópica \vec{P} , el desplazamiento eléctrico \vec{D} y por tanto la función dieléctrica $\varepsilon(w)$, que es la verdadera magnitud que permite describir las propiedades ópticas del material:

$$\varepsilon(w) = 1 + \frac{w_p^2}{w_0^2 - w^2 - i\gamma w}$$
(3.35)

Sin embargo, la solución anterior no es del todo correcta (3.35), pues en un dieléctrico hay electrones más ligados que otros, es decir, cada electrón tiene una frecuencia de resonancia propia. Por lo que hay que considerar las distintas frecuencias w_0 que puede soportar el dieléctrico.

$$\varepsilon(w) = 1 + w_p^2 \sum_i \frac{f_i}{(w_0)_i^2 - w^2 + i\gamma_i w}$$
(3.36)

donde f_i es la fuerza del oscilador o en otras palabras, la probabilidad de transición. A continuación se representará esta función dieléctrica de Lorentz para un electrón i.



Figura 3.5: La parte de la función dieléctrica tanto real ε_1 como imaginaria ε_2 para distintas frecuencias w.

La zona en torno a las frecuencias w_0 es la denominada banda de absorción. Cuando aplicamos un campo electromagnético con una frecuencia entorno a $(w_0)_i$, los electrones con dicha frecuencia de resonancia son capaces de absorber esta radiación electromagnética, adquiriendo energía para poder realizar una transición interbanda sin cambio en el momento del electrón, es decir, un salto vertical en el esquema de bandas de energías desde la banda de valencia a la banda de conducción.

Estas bandas de absorción no pueden explicarse a través del Modelo de Drude pues únicamente considera a los electrones libres, y deja a un lado los electrones ligados a los núcleos. Si se consideran también los electrones ligados de los metales, su función dieléctrica $\varepsilon(w)$ es:

$$\varepsilon(w) = 1 + w_p^2 \left[\frac{f_e}{-w^2 + i\gamma_e w} + \sum_i \frac{f_i}{(w_0)_i^2 - w^2 + i\gamma_i w} \right]$$
(3.37)

donde el primer sumando dentro del corchete hace referencia a los e^- libres del Modelo de Drude ($w_0 = 0$), y el segundo sumando a los electrones ligados ($w_0 \neq 0$)

Capítulo 4

Resultados

En este capítulo se analizará el comportamiento electromagnético de partículas esféricas hechas de diferentes materiales. Estas nanopartículas serán metálicas y dieléctricas de alto índice de refracción. Los metales estudiados serán la plata (Ag), el aluminio (Al), el oro (Au), el cobre (Cu), el galio (Ga), el magnesio (Mg), el paladio (Pd), el renio (Re) y el rodio (Rh). Los dieléctricos HRI serán el arsenuro de aluminio (AlAs), el dióxido de cerio (CeO₂), el diamante (Di), el fosfuro de galio (GaP), el germanio (Ge), el fosfuro de Indio (InP), el silicio (Si) y el dióxido de titanio (TiO₂). Estos materiales se clasificarán de acuerdo con el rango espectral en el que muestran sus resonancias. La plata (Ag), el aluminio (Al), el silicio (Si) y el dióxido de titanio (TiO₂) se estudiarán más en profundidad debido las diversas aplicaciones que tienen en el campo tecnológico (SERS, detección biológica, optoelectrónica...). Las magnitudes analizadas son: la función dieléctrica del material ε , las eficiencias de extinción Q_{ext} , de scattering Q_{sca} y de absorción Q_{abs} en función del radio de la partícula, y la distribución del campo tanto difundido en el campo cercano ($|E_{sca}|^2$, $|H_{sca}|^2$) como interno ($|E_1|^2$, $|H_1|^2$)

4.1. Metales

La mayoría de los electrones en los metales se encuentran libres en la banda de conducción, lo que permite aproximar los electrones a moléculas de un gas clásico y aplicar la teoría cinética de gases. Esta aproximación fue consolidada en el Modelo clásico de Drude. Este modelo simplifica el problema pues se puede considerar que los electrones están sometidos a las leyes de Newton, determinando así, la ecuación fundamental de los electrones bajo un campo eléctrico. Por lo que los metales, a priori, deben seguir este modelo, y por tanto sus funciones dieléctricas deben verificar la ecuación (3.29)

Dada la importancia de conocer el rango espectral en el que operan los diferentes materiales, se han analizado las longitudes de onda λ a las que se producen las resonancias plasmónicas superficiales localizadas en esferas de distintos radios hechas de Ag, Al, Au, Cu, Ga, Mg, Pd, Re y Rh. Figuras (4.1) y (4.2) muestran las longitudes de onda a las que se producen las resonancias dipolares a_1 y cuadrupolares a_2 eléctricas en esferas de radios R=30 y R=60 nm respectivamente. Las regiones sombreadas corresponden al infrarrojo (rojo), visible



(amarillo), ultravioleta (violeta) y ultravioleta profundo (blanco).

Figura 4.1: Longitudes de onda λ a las cuales tienen lugar la resonancia dipolar eléctrica a_1 (rojo) y la resonancia cuadrupolar eléctrica a_2 (azul) para diferentes nanopartículas metálicas esféricas de radio R=30 nm. Las regiones sombreadas se corresponden con el infrarrojo cercano (rojo), visible (amarillo), ultravioleta (violeta) o ultravioleta profundo (blanco).



Figura 4.2: Longitudes de onda λ a las cuales tienen lugar la resonancia dipolar eléctrica a_1 (rojo) y la resonancia cuadrupolar eléctrica a_2 (azul) para diferentes nanopartículas metálicas esféricas de radio R=60 nm. Las regiones sombreadas se corresponden con el infrarrojo cercano (rojo), visible (amarillo), ultravioleta (violeta) o ultravioleta profundo (blanco).

A medida que aumenta el radio R de las partículas esféricas, el campo electromagnético ya no resulta constante dentro de la partícula $(e^{ikr} \neq 1)$, por lo que deja de comportarse como un dipolo eléctrico a_1 y aparecen otros modos resonantes de mayor orden como el cuadrupolar eléctrico a_2 . También se puede observar como los longitudes de onda de estos modos aumentan a medida que se incrementa el tamaño R de la partícula. Este corrimiento es una consecuencia directa del campo de despolarización creado por la materia polarizada alrededor del centro de la partícula [14]. A medida que se aumenta el tamaño de la partícula, la interacción entre cargas opuestas deja de ser inmediata, produciéndose un pequeño retardo en el tiempo. Por lo que los modos resonantes solo se producen si el periodo del campo externo es mucho mayor que este retardo, y por tanto su longitud de onda también.

En las Figuras (4.1) y (4.2), solo aparecen resonancias de tipo eléctrico a_1 y a_2 . Los modos magnéticos son más difíciles que se produzcan en metales, pues predominan las corrientes de conducción.

Para poder determinar posteriormente qué aplicaciones pueden realizar estos metales, se hará una clasificación general basándose en el rango espectral en el que se encuentran sus resonancias plasmónicas eléctricas a_1 y a_2 para los radios R=30 y 60 nm.

Ultravioleta UV	Visible VIS y Ultravioleta UV	Visible VIS
Al	Ag	Au
Ga	Cu	
Mg	Pd	
Re		
Rh		

Tabla 4.1: Clasificación general de los metales Ag, Al, Au, Cu, Ga, Mg, Pd, Re y Rh en función de donde se encuentran sus resonancias dipolar eléctrica a_1 y cuadrupolar eléctrica a_2 en el rango espectral (UV, UV y VIS o VIS) para los radios R=30 y R=60 nm.

4.1.1. Aluminio

El aluminio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre. Como consecuencia, el aluminio es un metal barato y fácil de encontrar. Presenta una gran respuesta plasmónica en el ultravioleta UV [15]. Esto es relevante, por ejemplo, para aplicaciones basadas en la detección de sistemas oránicos y biológicos que muestren grandes absorciones en el UV, en la fotocatálisis, en la fotodegradación acelerada o en la inactivación bacteriana del cuerpo humano.

Dado que el aluminio Al es un metal, a priori la función dieléctrica $\varepsilon(\lambda) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ tendría que obedecer el modelo de Drude de electrones libres y por tanto, verificar las ecuaciones (3.29) y (3.30). En la Figura (4.3) se representan la parte real $\varepsilon_1(\lambda)$ y la parte compleja $\varepsilon_2(\lambda)$ de la función dieléctrica en función de la longitud de onda λ del campo incidente.



Figura 4.3: Medida experimental de la función dieléctrica real ε_1 (morada) e imaginaria ε_2 (roja) del Al en función de la longitud de onda λ . Estas medidas experimentales fueron obtenidas de [16].



Figura 4.4: Medida experimental de la función dieléctrica real ε_1 (morada) e imaginaria ε_2 (roja) del Al y en trazo discontinuo su ajuste al modelo de Drude con parámetros $w_p=15.3 \text{ eV} \text{ y } \gamma=0.5985 \text{ eV}.$

Las medidas experimentales de la frecuencia de plasma w_p y de la amortiguación γ del aluminio son 15.3 eV y 0.5984 eV respectivamente [17]. En la Figura (4.4) se representan en trazo discontinuo las ecuaciones de Drude (3.30) para la funciones dieléctricas real ε_1 e imaginaria ε_2 bajo el límite $w >> \gamma$ empleando estos valores de w_p y γ . El objetivo de esta representación es interpretar si el aluminio presenta un comportamiento Drude.

La diferencia entre el modelo teórico y la medida experimental aumenta con la longitud de onda λ . El aluminio presenta una comportamiento Drude para $\lambda < 600$ nm. Sin embargo, a partir de $\lambda = 600$ nm aparece un cambio de tendencia. Esto se debe a las transiciones interbanda que tienen lugar en el interior del metal, las cuales no pueden entenderse a través de este modelo, pues considera a los electrones libres. El aluminio presenta una transición interbanda para $\lambda = 600$ nm y otra para $\lambda = 850$ nm, es decir, para unas energía E = 2eV = 0.147 Rydbergs y E = 1.4 eV = 0.103 Rydbergs respectivamente. Se corresponden con las transiciones desde los estados W'_2 y W_3 al estado inocupado W_1 . Estas transiciones pueden apreciarse en el círculo de la Figura (4.5), donde se representa el esquema de bandas de energía del aluminio.



Figura 4.5: Esquema de bandas de energías del aluminio [18]

Según el modelo de Drude, si las frecuencias w son menores que la frecuencia de plasma $w_p=15$. 3eV, el índice de refracción es imaginario, produciéndose una gran absorción y alta reflectividad. Por lo que el aluminio es capaz de reflejar la radiación visible [1.6 - 3.1 eV] ultravioleta [3.1 - 12.4 eV] e infrarrojo cercano [1.6 - 0.41 eV]. La radiación [1.4 - 2 eV] dentro del VIS no es completamente reflejada, pues parte de ella es absorbida en las transiciones interbanda del aluminio. Gracias a estas propiedades ópticas, el aluminio se utiliza para espejos de gran calidad y telescopios [19].

Se analizarán también sus eficiencias de extinción Q_{ext} , de absorción Q_{abs} y de scattering Q_{sca} para los radios R=10 y 50 nm en el rango espectral 100 $< \lambda < 800$ nm, cubriendo el ultravioleta UV, el visible VIS y parte del infrarrojo cercano NIR. Estas eficiencias han podido ser obtenidas a través de las ecuaciones (3.22), (3.23) y (3.21) y se representan en las Figuras (4.6) y (4.7).



Figura 4.6: Eficiencias Q_{ext} (morado), Q_{sca} (amarillo) y Q_{abs} (rojo) del Al en función de la longitud de onda λ para R=10 nm. La recta en trazo discontinuo que atraviesa los picos de las curvas se corresponde con el modo dipolar eléctrico del aluminio a_1 .



Figura 4.7: Eficiencias Q_{ext} (morado), Q_{sca} (amarillo) y Q_{abs} (rojo) del Al en función de la longitud de onda λ para R=50 nm. Las rectas en trazo discontinuo que atraviesan los picos se corresponden con el modos dipolar a_1 , cuadrupolar a_2 , hexapolar a_3 y octopolar a_4 eléctricos.

Cuando incide un campo electromagnético sobre una nanopartícula, este se puede extinguir a través de dos métodos: absorción y difusión. Dependiendo de qué mecanismo de extinción predomine, la aplicación del metal es diferente. Para R=10 nm, $Q_{abs} > Q_{sca}$, es decir, predomina la absorción sobre el scattering. Para R=50 se produce el caso contrario. Por lo general, la absorción predomina en las partículas de menor tamaño. Esto se debe a que bajo el límite R << λ , las eficiencias de absorción Q_{abs} son proporcionales al radio R mientras que los factores de scattering Q_{sca} son proporcionales a R⁴ [20].

Los espectros mostrados en las Figuras (4.6) y (4.7) muestran diferentes picos. Estos se producen por resonancias eléctricas y magnéticas de diferente orden. Con el fin de analizar con mayor profundidad e identificar el origen de estos picos se han representado los espectros de $Q_{ext} \propto \sum \operatorname{Re}(a_n+b_n)$ así como de sus contribuciones multipolares eléctricas $\operatorname{Re}(a_n)$ y magnéticas $\operatorname{Re}(b_n)$. Las Figuras (4.8) (4.9) muestran estas eficiencias Q_{ext} y sus contribuciones multipolares para espectros de R=50 y 100 nm. Cabe destacar que al ser el Al un metal, solo aparecen resonancias de origen eléctrico en los espectros.



Figura 4.8: Eficiencia espectral Q_{ext} , y contribuciones eléctricas de las resonancias dipolar eléctrica a_1 cuadrupolar eléctrica a_2 , hexapolar eléctrica a_3 y octopolar eléctrica a_4 del Al para un radio R=50nm . Se corresponden con las curvas morada, amarilla, roja, verde claro y oscuro respectivamente.



Figura 4.9: Eficiencia espectral Q_{ext} , y contribuciones eléctricas de las resonancias dipolar eléctrica a_1 cuadrupolar eléctrica a_2 , hexapolar eléctrica a_3 y octopolar eléctrica a_4 del Al para un radio R=100nm . Se corresponden con las curvas morada, amarilla, roja, verde claro y oscuro respectivamente.

La Tabla (4.2) muestra las longitudes de onda λ a las cuales se producen las anteriores resonancias de origen eléctrico del Al para los radios de partícula R=50 y 100 nm.

Resonancia	$\lambda_{R=50}/\mathrm{nm}$	$\lambda_{R=100}/\mathrm{nm}$
dipolar eléctrica a_1	300	564
cuadrupolar eléctrica a_2	184	300
hexapolar eléctrica a_3	150	225
octopolar eléctrica a_4	138	184

Tabla 4.2: Longitudes de onda λ para los que tienen lugar las distintas resonancias dipolar a_1 , cuadrupolar a_2 , hexapolar a_3 y octopolar a_4 eléctricas para los radios R=50nm y R=100nm del Al

En las Figuras (4.8) y (4.9) se observa un ensanchamiento de las resonancias eléctricas con el tamaño del metal. Esta anchura viene dada por la amortiguación γ que sufren los electrones por la disipación de energía. La principal responsable es la amortiguación radiativa (*radiative damping*). A medida que se incremente el tamaño de la partícula, mayor número de electrones oscilando, y por tanto mayor la transformación en energía radiativa. Otros mecanismos por los que se puede amortiguar el electrón γ son la dispersión de electrones por la superficie (*electron-surface scattering*) y las transiciones intrabanda e interbanda [21] [22].

Con el fin de analizar más en profundidad la posición espectral de las resonancias dipolar a_1 y cuadrupolar a_2 eléctricas, en la Figura (4.10) se muestra λ_{a_1} y λ_{a_2} en función del radio R de la partícula.



Figura 4.10: Longitudes de onda λ de las resonancias dipolar a_1 (rojo) y cuadrupolar eléctricas a_2 (azul) del aluminio en función del radio de la nanopartícula R=30-100 nm. Las regiones sombreadas se corresponden con el infrarrojo cercano (rojo), visible (amarillo), ultravioleta (violeta) o ultravioleta profundo (blanco).

Las longitudes de onda λ_{a_1} y λ_{a_2} aumentan a medida que se incrementa el tamaño de la partícula. Debido a este fenómeno, el rango espectral (DUV, VIS o UV) en el que operan las resonancias plasmónicas varía en función del radio. En la Tabla (4.3), se muestran los diferentes rangos espectrales de las resonancias dipolar a_1 y cuadrupolar eléctricas a_2 en función del radio R.

Resonancia	Ultravioleta profundo	Ultravioleta	Visible
Diplar eléctrica a_1		R=30-60 nm	R=70-100 nm
Cuadrupolar eléctrica a_2	R=30-50 nm $$	R=60-100 nm $$	

Tabla 4.3: Posición espectral (DUV, UV o VIS) de las resonancias dipolar eléctrica a_1 y cuadrupolar eléctrica a_2 en función del radio R de la partícula de aluminio.

En las Figuras (4.11) y (4.12) se analiza la intensidad del campo eléctrico difundido $|E_{sca}|^2$ en el régimen de campo cercano por una partícula de Al de R= 100 nm cuando se incide con las longitudes de onda λ_{a_1} y λ_{a_2} respectivamente. Estas longitudes de onda vienen recogidas en la Tabla (4.2). Únicamente se representa para un tamaño, pues la distribución del campo difundido es general para todos los radios.



Figura 4.11: Intensidad del campo electromagnético difundido $|E_s|^2$ en el régimen de campo cercano cuando se incide con una longitud de onda λ_{a_1} =564nm para una partícula de Al de radio R=100nm.



Figura 4.12: Intensidad del campo electromagnético difundido $|E_s|^2$ en el régimen de campo cercano cuando se incide con una longitud de onda λ_{a_2} =300nm para una partícula de Al de radio R=100nm.

Ambas resonancias eléctricas a_1 y a_2 muestran una intensificación en forma de lóbulos paralelos al campo incidente. Cuando se incide con λ_{a_1} (Fig 4.11), la intensificación del campo presenta dos lóbulos. Estos lóbulos están relacionados con el desarrollo multipolar. Por ello la resonancia cuadrupolar eléctrica a_2 (Fig 4.12) presenta cuatro lóbulos.

Para analizar el valor que toma la intensificación del campo $|E_{sca}|^2$ en el campo cercano, la Figura (4.13) muestra el valor máximo $|E_{max}|^2$ que confinan las resonancias dipolar eléctrica y cuadrupolar eléctrica del Al en función del radio R de la partícula. La importancia de estudiar esta magnitud viene de la aplicación de estas intensificaciones del campo. Un ejemplo de ellos son los SERS, donde la intensificación del campo favorece la probabilidad de que la muestra absorba un fotón y aumente el scattering inelástico.



Figura 4.13: Máximos de intensidad de energía $|E_{max}|^2$ confinados por las resonancias dipolar a_1 (rojo) y cuadrupolar eléctricas a_2 (azul) del Al en función del radio R=30, 50, 75, 100 nm.

Los hot spots confinados por la resonancia cuadrupolar eléctrica a_2 del Al presentan una mayor intensidad que los de la dipolar eléctrica a_1 para los radios 30 <R <100 nm. A medida que se aumenta el tamaño R de la partícula, disminuye la intensidad confinada por los modos eléctricos a_1 y a_2 , pues mayor será la energía disipada por la amortiguación radiativa.

4.1.2. Oro

Las nanopartículas de oro se han llevado a la vanguardia de la investigación del cáncer en los últimos años debido a su fácil síntesis y modificación de la superficie, sus propiedades ópticas y su excelente compatibilidad biológica para los entornos clínicos. Su respuesta plasmónica se puede tunear desde el visible hasta el infrarrojo cercano. Los tejidos humanos no absorben apenas radiación en la *transparency window*, por lo que el calor de las resonancias con frecuencia LSPR en el NIR es capaz de destruir las células cancerígenas sin afectar la radiación incidente a las sanas.

Su función dieléctrica ε debería comportarse según el Modelo de Drude. En la Figura (4.14), se representa la medida experimental de la parte real ε_1 y de la parte imaginaria ε_2 de la función dieléctrica en función de la λ de la radiación incidente. En la Figura (4.15), se vuelven a representar estas medidas experimentales de $\varepsilon(\lambda)$, y en trazo discontinuo el modelo teórico de Drude según las ecuaciónes (3.30), con los valores experimentales de la frecuencia de plasma $w_p=8.55$ eV y de la amortiguación $\gamma=0.018$ eV [17].



Figura 4.14: Medida experimental de la función dieléctrica real ε_1 (morada) e imaginaria ε_2 (roja) del Au en función de la longitud de onda λ . Estas medidas fueron obtenidas de [16].



Figura 4.15: Medida experimental de la función dieléctrica real ε_1 (morada) e imaginaria ε_2 (roja) del Au y en trazo discontinuo su ajuste al modelo de Drude con parámetros $w_p=8.55$ eV y $\gamma=0.018$ eV.

La diferencia entre el modelo teórico y la medida experimental disminuye a medida que se aumenta la longitud de onda λ . El oro presenta un comportamiento Drude para $\lambda > 700$ nm. Sin embargo, antes de esta longitud de onda λ , la función dieléctrica experimental está llena de múltiples tendencias a causa de las transiciones interbanda. Las principales transiciones del oro son: transiciones de electrones desde la banda d a estados inocupados de la banda de conducción *sp* cerca del punto de simetría L (E_L=2.4 eV $\rightarrow \lambda_L = 517$ nm) y cerca del punto X (E_x=1.8 eV $\rightarrow \lambda_X = 690$ nm).



Figura 4.16: Transiciones internas del Au en el esquema de bandas de energías cerca de los puntos de simetría L y X. [23]

Frecuencias w < 1.8 eV o longitudes de onda $\lambda > 690$ nm no aportan energía suficiente a los electrones para que se produzcan estas transiciones interbanda y las correspondientes recombinaciones electrón-hueco. Por eso en la Figura (4.15), a partir de $\lambda > 700$ nm, el Au adquiere un comportamiento Drude pues se puede considerar a los electrones libres de absorciones.

Según el modelo de Drude, el oro es capaz de reflejar toda radiación w menor que la frecuencia de plasma $w_p=8.55$ eV, pudiendo reflejar así parte del espectro ultravioleta. Sin embargo, las transiciones interbanda juegan un papel fundamental en este metal y parte de esa radiación es absorbida. Son las frecuencias w < 1.8 eV las que el oro puede reflejar con gran efectividad. Estas frecuencias se corresponden con el final del espectro visible y el infrarrojo cercano dándole su color amarillo característico.

Se analizarán también sus eficiencias de extinción Q_{ext} , de absorción Q_{abs} y de scattering Q_{sca} para los radios R=10 y 50 nm en el rango espectral 200 $< \lambda < 800$ nm, analizando así el ultravioleta, el visible y parte del infrarrojo cercano. Estas eficiencias han podido ser obtenidas a través de las ecuaciones (3.22), (3.23) y (3.21) y se representan en las Figuras (4.17) y (4.18).





Figura 4.17: Eficiencias Q_{ext} (morado), Q_{sca} (amarillo) y Q_{abs} (rojo) del Au en función de la longitud de onda λ para R=10 nm. La recta en trazo discontinuo que atraviesa los picos de las curvas se corresponde con el modo dipolar eléctrico del oro a_1 .

Figura 4.18: Eficiencias Q_{ext} (morado), Q_{sca} (amarillo) y Q_{abs} (rojo) del Au en función de la longitud de onda λ para R=50 nm. La recta en trazo discontinuo que atraviesa los picos de las curvas se corresponde con el modo dipolar eléctrico del oro a_1 .

En la partícula de radio R=10 nm, predomina la absorción sobre el scattering, pues como se ha explicado anteriormente en las partículas de radio R << $\lambda Q_{abs} \propto R$ y $Q_{sca} \propto R^4$. Sin embargo, también predomina la absorción para el radio R= 50 nm. Esto se debe a las transiciones interbanda que presenta el oro para $\lambda < 700$ nm. A partir de $\lambda > 700$ nm (Fig 4.18), la eficiencia de absorción Q_{abs} tiende a 0, y predomina el scattering Q_{sca} . Esto se debe a que a partir de $\lambda = 700$ nm, el oro comienza a obedecer el modelo de Drude.

Con el fin de analizar las resonancias plasmónicas del oro (Au) se han representado los espectros de $Q_{ext} \propto \sum \operatorname{Re}(a_n+b_n)$ así como de sus contribuciones multipolares eléctrica $\operatorname{Re}(a_n)$ y y magnéticas $\operatorname{Re}(b_n)$. Las Figuras (4.19) y (4.20) muestran estas eficiencias Q_{ext} y sus contribuciones multipolares para espectros de R=50 y 100 nm. Las resonancias son únicamente de tipo eléctrico al tratarse de un metal.



Figura 4.19: Eficiencia espectral Q_{ext} , y contribuciones eléctricas de las resonancias dipolar eléctrica a_1 , cuadrupolar eléctrica a_2 , hexapolar eléctrica a_3 y octopolar eléctrica a_4 del Au para un radio R=50nm . Se corresponden con las curvas morada, amarilla, roja, verde claro y oscuro respectivamente. La recta en trazo discontinuo se corresponde con la resonancia dipolar eléctrica a_1 .



Figura 4.20: Eficiencia espectral Q_{ext} , y contribuciones eléctricas de las resonancias dipolar eléctrica a_1 cuadrupolar eléctrica a_2 , hexapolar eléctrica a_3 y octopolar eléctrica a_4 del Au para un radio R=100nm . Se corresponden con las curvas morada, amarilla, roja, verde claro y oscuro respectivamente. Las rectas en trazo discontinuo se corresponden con las resonancias dipolar a_1 y cuadrupolar a_2 eléctricas.

La Tabla (4.4) muestra las longitudes de onda λ a las cuales se producen las resonancias dipolar eléctrica a_1 y cuadrupolar eléctrica a_2 del oro para los radios R=50 y 100 nm.

Resonancia	$\lambda_{R=50}/\mathrm{nm}$	$\lambda_{R=100}/\mathrm{nm}$
dipolar eléctrica a_1	517	653
cuadrupolar eléctrica a_2		496

Tabla 4.4: Longitudes de onda λ para los que tienen lugar las resonancias dipolar a_1 y cuadrupolar eléctricas a_2 para los radios R=50nm y R=100nm

A medida que se aumenta el radio R de la partícula aparecen más resonancias plasmónicas superficiales localizadas. Para R = 50 nm, tiene lugar la resonancia dipolar eléctrica a_1 y para R = 100 nm, tiene lugar además la resonancia cuadrupolar eléctrica a_2 . Esto se debe a que cuanto más nos alejemos de la aproximación electrostática, mayor serán las contribuciones de los modos de mayor orden multipolar. En comparación con el aluminio, para los mismos tamaños se producen menos resonancias de tipo eléctrico.

Con el fin de analizar más en profundidad la posición espectral de las resonancias dipolar a_1 y cuadrupolar a_2 eléctricas, en la Figura (4.21) se muestra λ_{a_1} y λ_{a_2} en función del radio R de la partícula.



Figura 4.21: Longitudes de onda λ de las resonancias dipolar a_1 (rojo) y cuadrupolar eléctricas a_2 (azul) del oro en función del radio de la nanopartícula R=30-100 nm. Las regiones sombreadas se corresponden con el infrarrojo cercano (rojo), visible (amarillo), ultravioleta (blanco) ultravioleta profundo (blanco).

Las longitudes de onda λ_{a_1} y λ_{a_2} muestran un corrimiento al rojo a medida que se incrementa el radio R de la partícula. Como se ha explicado anteriormente esto se debe al campo de despolarización. El rango óptico en el que operan las resonancias dipolar eléctrica a_1 y cuadrupolar eléctrica a_2 para los radios 30 < R < 100 nm es el Visible. Estas λ_{a_1} y λ_{a_2} son menores que 700 nm, donde predomina la absorción a causa de las transiciones interbanda del oro. Con radios mayores se pueden trasladar estas resonancias al infrarrojo cercano. De ahí su aplicación en la fototerapia.

En las Figuras (4.22) y (4.23) se analiza la intensidad del campo eléctrico difundido $|E_{sca}|^2$ en el régimen de campo cercano por una partícula de oro de R= 100 nm cuando se incide con las longitudes de onda λ_{a_1} y λ_{a_2} respectivamente. Estas longitudes de onda vienen recogidas en la Tabla (4.4). Se representa para un único tamaño, pues la distribución es general para todos los radios R.





Figura 4.22: Intensidad del campo electromagnético difundido $|E_s|^2$ en el régimen de campo cercano cuando se incide con una longitud de onda λ_{a_1} =653 nm para una partícula de oro de radio R=100nm.

Figura 4.23: Intensidad del campo electromagnético difundido $|E_s|^2$ en el régimen de campo cercano cuando se incide con una longitud de onda λ_{a_2} =496 nm para una partícula de oro de radio R=100nm.

Las Figuras (4.22) y (4.23) muestran que los *hot spots* confinados por las resonancias dipolar eléctrica a_1 y cuadrupolar eléctrica a_2 son dos lóbulos paralelos al campo incidente. Sin embargo, de acuerdo con el desarrollo multipolar, la resonancia eléctrica a_2 debería confinar cuatro lóbulos. Esto se debe a que la anchura de la resonancia dipolar eléctrica es tan amplia que afecta a la resonancia cuadrupolar eléctrica (Fig 4.20).

La Figura (4.24) muestra el valor máximo $|E_{max}|^2$ que confinan las resonancias dipolar eléctrica a_1 y cuadrupolar eléctrica a_2 del Au en función del radio de la partícula. Cuanto mayor sea la intensificación confinada por estas resonancias, mayor será la eficiencia en aplicaciones que empleen estas partículas como amplificadores.



Figura 4.24: Máximos de intensidad de energía $|E_{max}|^2$ confinados por las resonancias dipolar a_1 (rojo) y cuadrupolar eléctricas a_2 (azul) del Au en función del radio R=30, 50, 75, 100 nm.

A diferencia del aluminio, no se produce un decaimiento de la intensidad confinada a medida que se aumenta el radio de la partícula R. Esto se debe a que el amortiguamiento que predomina en el oro en los radios 30 < R < 100 nm no es el radiativo, sino el que producen las transiciones interbanda. Cuanto más lejos estén las longitudes de onda λ_{a_1} y λ_{a_2} de las λ responsables de las transiciones, mayor será la intensidad del campo confinado. Por ello conviene emplear tamaños más grandes del oro R > 100 nm. Para que las longitudes de onda λ_{a_1} y λ_{a_2} sean mayores que 700 nm, donde el oro comienza ya a tener un comportamiento Drude lejos de las transiciones y obtener así una mayor intensificación.

4.2. Dieléctricos de alto índice de refracción HRI

En el caso de los dieléctricos HRI, la función dieléctrica ε no puede comportarse según el Modelo de Drude pues los electrones se encuentran ligados debido al potencial que ejerce el núcleo. Lorentz consideró a estos electrones como osciladores armónicos. Cuando se les somete a un campo eléctrico, a parte de la fuerza eléctrica, existe una fuerza restauradora que provoca que los electrones vuelvan a su posición de equilibrio (ecuación 3.36).

Para conocer el rango espectral en el que operan estos materiales, se ha analizado las longitudes de onda λ a las que se producen los modos resonantes localizados en esferas de distintos radios hechas de AlAs, CeO₂, Di, GaP, Ge, InP, Si y TiO₂. Figuras (4.25) y (4.26) muestran las longitudes de onda a las que se producen las resonancias dipolares eléctricas a_1 , cuadrupolares eléctricas a_2 , dipolares magnéticas b_1 y cuadrupolares magnéticas b_2 en esferas de radios R=30 y R=60 nm respectivamente.



Figura 4.25: Longitudes de onda λ a las cuales tienen lugar la resonancia dipolar magnética a_1 (negro) y la resonancia dipolar eléctrica a_1 (roja) para diferentes nanopartículas dieléctricas esféricas de alto índice de refracción de radio R=30 nm. Las regiones sombreadas se corresponden con el infrarrojo cercano (rojo), visible (amarillo), ultravioleta (violeta) o ultravioleta profundo (blanco).



Figura 4.26: Longitudes de onda λ a las cuales tienen lugar la resonancia dipolar magnética b_1 (negro), dipolar eléctrica a_1 (roja), cuadrupolar magnética b_2 (verde) y cuadrupolar eléctrica a_2 (azul) diferentes dieléctricos HRI de R=60 nm. Las regiones sombreadas se corresponden con el infrarrojo cercano (rojo), visible (amarillo), ultravioleta (violeta) o ultravioleta profundo (blanco).

Para R=30 nm aparecen las resonancias dipolar magnética y dipolar eléctrica. Para R=60 nm aparecen además las resonancias cuadrupolar eléctrica y cuadrupolar magnética. Esto se debe a que la partícula dieléctrica de alto índice de refracción actúa como un resonador. Cuanto mayor sea el tamaño de la esfera, mayor número de interferencias constructivas pueden producirse en su interior y por tanto mayor número de modos resonantes [24].

A diferencia de los metales, se producen tanto modos resonantes eléctricos a_n como magnéticos b_n . Esto se debe a las corrientes de desplazamiento que crean las cargas ligadas cuando un campo electromagnético les incide. Estas corrientes de desplazamiento son las que crean el momento dipolar magnético. Los metales también presentan corrientes de desplazamiento pero son despreciables frente a las corrientes de conducción.

Con el fin de analizar qué aplicaciones podrían ser útiles para estos dieléctricos de alto índice de refracción, se hará una clasificación general basándose en el rango espectral en el que se encuentran sus modos resonantes dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar eléctrico a_2 , dipolar magnético b_1 y cuadrupolar magnético b_2 para los radios R=30 y 60 nm.

Ultravioleta UV	Ultravioleta UV y Visible	Visible VIS
CeO_2	AlAs	Ge
Di	GaP	InP
	${ m TiO}_2$	Si

Tabla 4.5: Clasificación general de los dieléctricos de alto índice de AlAs, CeO₂, Di, GaP, Ge, InP, Si y TiO₂ en función de donde se encuentran sus resonancias dipolar eléctrica a_1 , cuadrupolar eléctrica a_2 , dipolar magnética b_1 y cuadrupolar magnética b_2 en el rango espectral (UV, UV y VIS o VIS) para los radios R=30 y R=60 nm.

4.2.1. Silicio

El silicio es uno de los semiconductores más importantes en la actualidad cuando es nanoestructurado. Una de sus muchas aplicaciones son los paneles solares, gracias a su baja absorción en el infrarrojo y su gran direccionalidad para dirigir la radiación solar hacia el panel fotosensible [25]. Además, presenta un gran índice de refracción, lo que indica una mayor intensificación del campo por los WGM.

Su función dieléctrica debe comportarse según el modelo de Lorentz. En la Figura (4.27) se representan la medida experimental de la parte real de la función dieléctrica ε_1 y de la parte imaginaria ε_2 en función de la longitud de onda λ del campo incidente.



Figura 4.27: Medida experimental de la función dieléctrica real ε_1 (morada) e imaginaria ε_2 (roja) del Si en función de la longitud de onda λ . Estas medidas fueron obtenidas de [16]

La función dieléctrica ε del silicio (Fig 4.27) sigue el modelo de Lorentz (Fig 3.5). Presenta dos bandas de absorción (máximos de ε_2) en torno a las longitudes de onda λ_{0_1} =295 nm y λ_{0_2} =360 nm. Estas bandas de absorción son provocadas por las transiciones interbanda del silicio. Cuando se incide con las respectivas energías E_{0_1} = 4.2 eV y E_{0_2} =3.6 eV, un electrón de la banda de valencia salta a la banda de conducción sin cambio en su momento. Estas transiciones interbanda pueden apreciarse en el esquema de bandas de energías del silicio (Fig 4.28).



Figura 4.28: Esquema de bandas de energía del silicio. Las flechas rojas hacen referencia a las transiciones interbanda λ_{0_1} y λ_{0_2} [26].

El silicio presenta un gap de energía $E_g = 1.1$ eV según la Figura (4.28). Por lo que para la longitud de onda $\lambda_g = 1050$ nm la función dieléctrica ε debería presentar una banda de absorción. Sin embargo, el silicio es un semiconductor de gap indirecto, es decir, cambia el momento del electrón. Por ello no se puede observar en su función dieléctrica $\varepsilon(\lambda)$.

Según la Figura (4.27), a partir de la longitud de onda $\lambda > 600$ nm, $\varepsilon_2=0$ (k=0) por lo que el silicio se comportará como un medio no absorbente. A su vez, la función ε_1 tiende a un valor constante de 16. Por lo que el índice de refracción tiende a un valor constante n=4. Para $\lambda < 600$ nm, $\varepsilon_2 > 0$ (k > 0) y parte de la radiación incidente es absorbida por el dieléctrico.

Se analizarán también sus eficiencias de extinción Q_{ext} , de absorción Q_{abs} y de scattering Q_{sca} para los radios R=25 y 50 nm en el rango espectral 200 $< \lambda < 800$ nm, analizando así el ultravioleta UV, el visible VIS y parte del infrarrojo cercano NIR. Estas eficiencias han podido ser obtenidas a través de las ecuaciones (3.22), (3.23) y (3.21) y se representan en la Figuras (4.29) y (4.30).





Figura 4.29: Eficiencias Q_{ext} (morado), Q_{sca} (amarillo) y Q_{abs} (rojo) en función de la longitud de onda λ para R=25 nm. La recta en trazo discontinuo que atraviesa los picos de las curvas se corresponde con el modo dipolar magnético del silicio b_1 .

Figura 4.30: Eficiencias Q_{ext} (morado), Q_{sca} (amarillo) y Q_{abs} (rojo) del en función de la longitud de onda λ para R=50 nm. Las rectas en trazo discontinuo que atraviesan los picos se corresponden con los modos dipolar magnético b_1 y dipolar eléctrico a_1 del Si.

Para R= 25 nm predomina la absorción Q_{abs} sobre el scattering Q_{sca} pues es una partícula de radio R << λ . Para R= 50 nm también predomina la absorción para λ < 600 nm. Esto se debe a que para estas longitudes de onda k > 0, por lo tanto habrá absorción de parte de la radiación incidente. A partir de $\lambda > 600$ nm, el coeficiente de absorción k tiende a 0, y por lo tanto Q_{abs} también.

Para analizar los modos resonantes del silicio (Si) se han representado los espectros de $Q_{ext} \propto \sum \operatorname{Re}(a_n+b_n)$ así como de sus contribuciones eléctrica $\operatorname{Re}(a_n)$ y magnéticas $\operatorname{Re}(b_n)$. Las Figuras (4.8) y (4.9) muestran estas eficiencias Q_{ext} y sus contribuciones eléctricas y magnéticas

para espectros de R=50 y 100 nm. A diferencia de los metales, modos resonantes de origen eléctrico y magnético aparecen.



Figura 4.31: Eficiencia espectral Q_{ext} , y contribuciones eléctricas y magnéticas de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 del Si para un radio R=50nm. Se corresponden con las curvas morada, amarilla, roja, verde claro y oscuro respectivamente.



Figura 4.32: Eficiencia espectral Q_{ext} , y contribuciones eléctricas y magnéticas de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 del Si para un radio R=100nm. Se corresponden con las curvas morada, amarilla, roja, verde claro y oscuro respectivamente.

La Tabla (4.6) muestra las longitudes de onda λ a las cuales se producen los modos resonantes dipolar magnético, dipolar eléctrico, cuadrupolar magnético y cuadrupolar eléctrico para los radios R=50 y 100 nm.

Modo	$\lambda_{R=50}/\mathrm{nm}$	$\lambda_{R=100}/\mathrm{nm}$
dipolar magnético b_1	467	775
dipolar eléctrico a_1	405	608
cuadrupolar magnético b_2		574
cuadrupolar eléctrico a_2		492

Tabla 4.6: Longitudes de onda λ para los que tienen lugar los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 para R=50nm y R=100nm

Para R = 50 nm, tienen lugar los modos dipolar magnético b_1 y dipolar eléctrico a_1 . Para R = 100 nm se producen además los modos resonantes cuadrupolar magnético b_2 y eléctrico a_2 . Esto se debe a que al aumentar el tamaño de la cavidad dieléctrica, mayor es el número de interferencias constructivas producidas en su interior, y mayor el número de modos.

Con el fin de analizar más en profundidad la posición espectral de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , del cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 , en la Figura (4.33) se muestra λ_{b_1} , λ_{a_1} λ_{b_2} y λ_{a_2} en función del radio R de la partícula.



Figura 4.33: Longitudes de onda λ de los modos dipolar magnético b_1 (negro), dipolar eléctrico a_1 (rojo), cuadrupolar magnético b_2 (verde) y cuadrupolar eléctrico a_2 (azul) del silicio en función del radio de la nanopartícula R=30-100 nm. Las regiones sombreadas se corresponden con el infrarrojo cercano (rojo), visible (amarillo), ultravioleta (violeta) o ultravioleta profundo (blanco).

A medida que se aumenta el radio R de la partícula, se aumenta la longitud de onda λ de los modos resonantes. Esto se debe a que cuanto mayor sea la longitud del resonador (dieléctrico HRI), mayor será la longitud de onda del campo en su interior. Las longitudes de onda responsables de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 para los radios R=30-100 nm se corresponden con el visible. Con radios R > 100 nm, se conseguirá que λ_{b_1} se traslade al infrarrojo cercano. Al igual que el oro, opera en el VIS-NIR. Sin embargo, la principal diferencia con este metal, es que el campo interno dentro del oro es prácticamente nulo y dentro del silicio no. En los alrededores de la partícula el Au y Si tienen un comportamiento similar, pero en el interior no.

En las Figuras (4.34) y (4.35) se analiza la intensidad del campo eléctrico difundido $|E_{sca}|^2$ e interno $|E_1|^2$ en el régimen de campo cercano por una partícula de Si de R= 100 nm cuando se incide con las longitudes de onda λ_{b_1} y λ_{a_1} respectivamente. Estas longitudes de onda vienen recogidas en la Tabla (4.6). Se representa para R=100 nm pues la distribución del campo es general para todos los radios R.



Figura 4.34: Intensidad del campo electromagnético difundido $|E_s|^2$ e interno $|E_1|^2$ en el régimen de campo cercano cuando se incide con una longitud de onda $\lambda_{b_1}=775$ nm para una partícula de silicio de radio R=100nm.



Figura 4.35: Intensidad del campo electromagnético difundido $|E_s|^2$ e interno $|E_1|^2$ en el régimen de campo cercano cuando se incide con una longitud de onda λ_{a_1} =608 nm para una partícula de silicio de radio R=100nm.

La intensidad del campo interno $|E_1|^2$ alcanza grandes valores debido a los WGM que se producen en el interior de la cavidad dieléctrica de alto índice de refracción. En los metales el campo interno es nulo, pues los electrones libres se encuentran situados cerca de la superficie y los resonancias plasmónicas son superficiales y localizadas. El modo dipolar magnético b_1 muestra una distribución circular y el modo dipolar eléctrico a_1 muestra una distribución en forma de dos lóbulos.

La Figura (4.36) muestra el valor máximo de la intensidad del campo dispersado $|E_{s_{max}}|^2$ que confinan los modos dipolar magnético b_1 y dipolar eléctrico a_1 del silicio en función del radio R de la partícula. Cuanto mayor sea la intensificación del *hot spot* mayor es la utilidad de este dieléctrico de alto índice de refracción.



Figura 4.36: Máximos de intensidad de energía $|E_{s_{max}}|^2$ confinados por los modos dipolar magnético b_1 (rojo) y dipolar eléctrico a_1 (azul) del Si en función del radio R=30, 50, 75, 100 nm.

La intensidad $|E_{s_{max}}|^2$ confinada por los modos dipolar magnético b_1 y dipolar eléctrico a_1 crece desde R=25 nm hasta R= 75 nm. Esto se debe a que sus correspondientes longitudes de onda λ_{b_1} y $\lambda_{a_1} < 600$ nm, es decir, el silicio se comporta como un medio absorbente para estos radios. Cuanto mayor sea R, mayor será la longitud de onda λ de los modos, menor será el coeficiente de absorción k (Fig 4.27) y mayor la intensidad confinada. A partir de R=75 nm, el silicio es no absorbente, k se mantiene nulo, y la intensidad prácticamente constante.

4.2.2. Dióxido de Titanio

El titanio es el noveno elemento más común en la Tierra y en condiciones normales reacciona con el oxígeno para formar el dióxido de titanio. Al ser abundante, es un material barato usado por numerosas industrias. En la naturaleza existe en varias formas: brookita, anatasa y rutilo (Fig 4.38). Su banda de absorción se encuentra en el ultravioleta. Gracias a sus propiedades ópticas, sus aplicaciones son diversas: fotocatalizador, recubriertos de carámica, protectores solares, pinturas, cosméticos...

En la Figura (4.37) se representa la medida experimental de la parte real de la función dieléctrica ε_1 y de la parte imaginaria ε_2 del rutilo en función de la longitud de onda λ del campo incidente, con el fin de analizar si el dióxido de titanio mantiene un comportamiento tipo Lorentz.



Figura 4.37: Medida experimental de la función dieléctrica real ε_1 (morada) e imaginaria ε_2 (roja) del rutilo en función de la longitud de onda λ . Estas medidas fueron obtenidas de [27]

La función dieléctrica ε del TiO₂ con estrutura de rutilo (Fig 4.37) sigue el modelo de Lorentz (Fig 3.5). Presenta una banda de absorción en torno a la longitud de onda $\lambda_0=300$ nm. Esta absorción se debe a una transición interbanda. Un electrón de la banda de valencia asciende a la de conducción a través de la absorción de un fotón de energía $E_0=4.1$ eV.



Figura 4.38: Estrucutras de rutilo (a), anatasa (b) y brookita (c). [28]

Para $\lambda < 400$ nm, $\varepsilon_2 > 0$ (k > 0), es decir, el rutilo absorbe parte de la radiación incidente. Para $\lambda > 400$ nm, no se produce absorción $\varepsilon_2=0$ (k=0) y ε_1 tiende a un valor constante de 7.5. Por lo que el índice de refracción *n* tiende a un valor de 2.7.

Se analizarán también sus eficiencias de extinción Q_{ext} , de absorción Q_{abs} y de scattering Q_{sca} para los radios R=25 y 50 nm en el rango espectral 200 $< \lambda < 800$ nm, analizando así el ultravioleta UV, el visible VIS y parte del infrarrojo cercano NIR. Estas eficiencias han podido ser obtenidas a través de las ecuaciones (3.22), (3.23) y (3.21) y se representan en la Figuras (4.39) y (4.40).





Figura 4.39: Eficiencias Q_{ext} (morado), Q_{sca} (amarillo) y Q_{abs} (rojo) en función de la longitud de onda λ para R=25 nm. Las rectas en trazo discontinuo que atraviesa los picos de las curvas se corresponden con el modo dipolar magnético b_1 y el modo dipolar eléctrico a_1 .

Figura 4.40: Eficiencias Q_{ext} (morado), Q_{sca} (amarillo) y Q_{abs} (rojo) del en función de la longitud de onda λ para R=50 nm. Las rectas en trazo discontinuo que atraviesan los picos se corresponden con los modos dipolar magnético b_1 y dipolar eléctrico a_1 del TiO₂.

Para R= 25 nm predomina la absorción Q_{abs} sobre el scattering Q_{sca} pues es una partícula de menor tamaño. Para R= 50 nm, la absorción Q_{abs} se hace nula a partir de $\lambda > 400$ nm, pues a partir de ésta, el dióxido de titanio deja de comportarse como un dieléctrico absorbente (k=0).

Para analizar los modos resonantes del rutilo se han representado los espectros de $Q_{ext} \propto \sum \text{Re}(a_n+b_n)$ así como de su contribuciones multipolares eléctrica $\text{Re}(a_n)$ y y magnéticas $\text{Re}(b_n)$. Las Figuras (4.41) y (4.42) muestran estas eficiencias Q_{ext} y sus contribuciones eléctricas y magnéticas para espectros de R=50 y 100 nm. A diferencia de los metales, modos resonantes de origen eléctrico y magnético aparecen.



Figura 4.41: Eficiencia espectral Q_{ext} , y contribuciones eléctricas y magnéticas de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 del TiO₂ para un radio R=50nm. Se corresponden con las curvas morada, amarilla, roja, verde claro y oscuro respectivamente



Figura 4.42: Eficiencia espectral Q_{ext} , y contribuciones eléctricas y magnéticas de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 del TiO₂ para un radio R=100nm . Se corresponden con las curvas morada, amarilla, roja, verde claro y oscuro respectivamente.

La Tabla (4.7) muestra las longitudes de onda λ a las cuales se producen los modos resonantes dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadruplar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 para los radios R=50 y 100 nm.

Modo	$\lambda_{R=50}/\mathrm{nm}$	$\lambda_{R=100}/\mathrm{nm}$
dipolar magnético b_1	370	610
dipolar eléctrico a_1	350	500
cuadrupolar magnético b_2		460
cuadrupolar eléctrico a_2		390

Tabla 4.7: Longitudes de onda λ para los que tienen lugar los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadruplar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 para R=50nm y R=100nm

A medida que se incrementa el tamaño R de la partícula se incrementa el número de modos

resonantes y la longitud de onda λ de estos. Esto se debe a que cuanto mayor es el radio del resonador (dieléctrico HRI), mayor es la longitud de onda del campo en su interior y mayor el número de interferencias contructivas.

Con el fin de analizar más en profundidad la posición espectral de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , del cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 en la Figura (4.21) se muestra $\lambda_{b_1}, \lambda_{a_1} \lambda_{b_2}$ y λ_{a_2} en función del radio R de la partícula.



Figura 4.43: Longitudes de onda λ de los modos dipolar magnético b_1 (negro), dipolar eléctrico a_1 (rojo), cuadrupolar magnético b_2 (verde) y cuadrupolar eléctrico a_2 (azul) del rutilo en función del radio de la nanopartícula R=30-100 nm. Las regiones sombreadas se corresponden con el infrarrojo cercano (rojo), visible (amarillo), ultravioleta (violeta) o ultravioleta profundo (blanco).

Las longitudes de onda λ responsables de los distintos modos, sufren un corrimiento al rojo a medida que se aumenta el tamaño R de la cavidad dieléctrica de alto índice, siendo λ_{b_1} la más afectada. Debido a este fenómeno, el rango espectral (DUV, VIS o UV) en el que operan los modos resonantes varía en función del radio. En la Tabla (4.8), se muestran los diferentes rangos espectrales de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico a_2 .

Modos	Ultravioleta	Visible
Diplar magnética b_1	R=30-50 nm $$	R=60-100 nm
Dipolar eléctrica a_1	R=30-70 nm $$	R=80-100 nm $$
Cuadrupolar magnética b_2	R=60- $70~\mathrm{nm}$	R=80- 100 nm
Cuadrupolar eléctrica a_2	R=80- 90 nm	R=100 nm

Tabla 4.8: Posición espectral (DUV, UV o VIS) de los modos dipolar magnético b_1 , dipolar eléctrico a_1 , cuadrupolar magnético b_2 y cuadrupolar eléctrico b_2 en función del radio R de la partícula de rutilo.

En las Figuras (4.44) y (4.45) se analiza la intensidad del campo eléctrico difundido $|E_{sca}|^2$ e interno $|E_1|^2$ en el régimen de campo cercano por una partícula de rutilo de R= 100 nm

cuando se incide con las longitudes de onda λ_{b_1} y λ_{a_1} respectivamente. Estas longitudes de onda vienen recogidas en la Tabla (4.7). Se representa para R=100 nm pues la distribución del campo es general para todos los radios R.



Figura 4.44: Intensidad del campo electromagnético difundido $|E_s|^2$ e interno $|E_1|^2$ en el régimen de campo cercano cuando se incide con una longitud de onda $\lambda_{b_1}=610$ nm para una partícula de TiO₂ de radio R=100nm.



Figura 4.45: Intensidad del campo electromagnético difundido $|E_s|^2$ e interno $|E_i|^1$ en el régimen de campo cercano cuando se incide con una longitud de onda λ_{a_1} =500 nm para una partícula de TiO₂ radio R=100nm.

La distribución del campo formado por el modo dipolar magnético b_1 es circular y la formada por el modo dipolar eléctrico a_1 son dos lóbulos. Los *hot spots* confinados por este último modo a_1 alrededor de la partícula no pueden apreciarse pues es mucho mayor el campo interno que el dispersado.

La Figura (4.46) muestra el valor máximo de la intensidad del campo dispersado $|E_{s_{max}}|^2$ que confinan los modos dipolar magnético b_1 y dipolar eléctrico a_1 del dióxido de titanio (rutilo) en función del radio R de la partícula. La intensificación del campo es una magnitud muy importante para las posibles aplicaciones del rutilo.



Figura 4.46: Máximos de intensidad de energía $|E_{s_{max}}|^2$ confinados por los modos dipolar magnético b_1 (rojo) y dipolar eléctrico a_1 (azul) del TiO₂ en función del radio R=30, 50, 75, 100 nm.

Para R=30 y 50 nm, las λ a la que se producen los modos dipolar magnético b_1 y dipolar eléctrico $a_1 \operatorname{son} \lambda < 400$ nm, es decir parte de la radiación es absorbida pues el coeficiente de absorción k > 0. Para R=75 y 100 nm, el dióxido de titanio es no absorbente (k=0) y por eso la intensidad permanece prácticamente constante.

En comparación con el silicio, se confina menor intensidad. Esto se debe a que el índice de refracción del silicio (n=4) es mayor que el del dióxido de titanio (n=2.7). Cuanto mayor es el índice de refracción, menor es la cantidad de radiación que escapa del interior de la cavidad dieléctrica al medio que le rodea [24].

Capítulo 5 Conclusiones

El comportamiento electromagnético de distintas nanopartículas metálicas, y dieléctricas de alto índice de refracción ha sido analizado. El rango espectral en el que operan las distintas resonancias en función del radio de la partícula y la intensificación del campo local son dos de las características que determinarán la posible aplicación del material nanoestructurado.

Se ha obtenido el rango espectral en el que operan las resonancias de distintos metales y dieléctricos de alto índice de refracción para los radios R=30-60 nm.

- Ultravioleta UV: Al, Ga, Mg, Re, Rh, CeO₂, Di
- Ultravioleta UV y visible VIS: Ag, Cu, Pd, AlAs GaP, Pd, TiO₂
- Visible VIS: Au,Ge, InP, Si

El aluminio presenta una resonancia dipolar eléctrica en el ultravioleta UV para los radios R=30-60 nm. A medida que se incrementa el radio R > 60 nm de la partícula, esta puede ser traslada al visible. Sin embargo, a medida que se incrementa el tamaño, se disminuye la intensidad de los *hot spots* debido a la amortiguación radiativa que sufren los electrones. Por todo ello, el aluminio presenta una gran respuesta plasmónica en el UV, le hace últil en aplicaciones como fotocatalizador, fotodegradación acelerada...

El oro presenta una resonancia dipolar eléctrica en el visible VIS para los radios R < 100 nm. No obstante, debido a las transiciones interbandas, si λ < 700 nm, la intensidad confinada por las resonancias se ve afectada por la absorción de radiación. Para tamaños R > 100 nm, la longitud de onda a la que se produce esta resonancia se traslada al NIR y deja de ser afectada por las transiciones interbandas. Esta respuesta plasmónica en el NIR le hace muy útil en la fototerapia.

El silicio presenta un modo diplar magnético en el visible VIS para los radios R < 100 nm. Con radios R > 100 nm se producirá un desplazamiento de este modo al infrarrojo cercano NIR. Se confinan mayores intensidades para R > 75 nm, pues las longitudes de onda λ_{a_1} y λ_{b_1} serán $\lambda > 600$ nm, donde el silicio deja de comportarse como un medio absorbente (k=0). Por todo ello y por los grandes efectos de direccionalidad, es útil en fototerapia, paneles solares... El dióxido de titanio presenta un modo dipolar magnético en el ultravioleta para los radios R=30-50 nm. A medida que se incrementa su tamaño R > 60 nm este es desplazado hacia el visible. Se confinan también mayores intensidades para R > 75 nm, pues las longitudes de onda λ_{a_1} y λ_{b_1} > 400 nm, donde el TiO₂ deja de comportarse como un medio absorbente. Algunas de sus aplicaciones pueden ser los SERS, fotodegradación, fotosíntesis artificial...

Como trabajo futuro, se podría estudiar la combinación de dieléctricos y metales para que las pérdidas de energía se minimicen y se consigan mayores intensificaciones del campo electromagnético en las proximidades de la partícula.

Capítulo 6

Apéndice

En este apéndice se mostrará cómo se ha realizado la clasificación espectral de las resonancias de diversos metales y dieléctricos. Esta clasificación general se ha realizado para los radios R=30 nm y R=60 nm, en las Figuras (4.25 y 4.26) para los dieléctricos HRI y en las Figuras (4.1 y 4.2) para los metales. Las longitudes de onda λ de sus diferentes resonancias, han podido ser obtenidas conociendo sus eficiencias espectrales Q_{ext} . Por lo que a continuación se representarán las eficiencias espectrales Q_{ext} para los tamaños R=30nm y R=60 nm de los distintos materiales estudiados previamente.

6.1. Eficiencias Q_{ext} metales

Se representarán las eficiencias Q_{ext} de los metales Ag, Al, Au, Cu, Ga, Mg, Pd, Re y Rh en función de la longitud de onda λ del campo incidente. Los picos de estas curvas se corresponderán con las diferentes resonancias.



Figura 6.1: Eficiencia Q_{ext} de Ag en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.

Ag(R=60nm)



Figura 6.2: Eficiencia Q_{ext} de Ag en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.3: Eficiencia Q_{ext} de Al en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.5: Eficiencia Q_{ext} de Au en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.7: Factores de eficiencia Q_{ext} de Cu en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.

Al (R=60 nm)



Figura 6.4: Eficiencia Q_{ext} de Al en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.

Au (R=60 nm)



Figura 6.6: Eficiencia Q_{ext} de Au en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.8: Eficiencia Q_{ext} de Cu en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.9: Eficiencia Q_{ext} de Ga en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.11: Eficiencia Q_{ext} de Mg en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.13: Eficiencia Q_{ext} de Pd en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.10: Eficiencia Q_{ext} de Ga en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.





Figura 6.12: Eficiencia Q_{ext} de Mg en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.14: Eficiencia Q_{ext} de Pd en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.15: Eficiencia Q_{ext} de Re en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.17: FEficiencia Q_{ext} de Rh en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.16: Eficiencia Q_{ext} de Re en función de λ para un radio de la partícula de 60nm..



Figura 6.18: Eficiencia Q_{ext} de Rh en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.

6.2. Eficiencias Q_{ext} dieléctricos

Se representrarán las eficiencias Q_{ext} de los dieléctricos AlAs, CeO₂, Di, GaP, Ge, InP, Si y TiO₂ en función de la longitud de onda λ del campo incidente. Los picos de estas curvas se corresponderán con las diferentes resonancias.



Figura 6.19: Eficiencia Q_{ext} de AlAs en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.21: Eficiencia Q_{ext} de CeO₂ en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.23: Eficiencia Q_{ext} de Di en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.





Figura 6.20: Eficiencia Q_{ext} de AlAs en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.

 CeO_2 (R=60 nm)



Figura 6.22: Eficiencia Q_{ext} de CeO₂ en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.24: Eficiencia Q_{ext} de Di en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.25: Eficiencia Q_{ext} de GaP en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.27: Eficiencia Q_{ext} de Ge en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.29: Eficiencia Q_{ext} de InP en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.

GaP (R=60 nm)



Figura 6.26: Eficiencia Q_{ext} de GaP en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.

Ge (R=60 nm)



Figura 6.28: Eficiencia Q_{ext} de Ge en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.30: Eficiencia Q_{ext} de InP en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.31: Eficiencia Q_{ext} de Si en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.33: Eficiencia Q_{ext} de TiO₂ en función de λ para un radio de la partícula de 30nm.



Figura 6.32: Eficiencia Q_{ext} de Si en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.



Figura 6.34: Eficiencia Q_{ext} de TiO₂ en función de λ para un radio de la partícula de 60nm.

Bibliografía

- [1] Guillaume Baffou and Romain Quidant. Thermo-plasmonics: using metallic nanostructures as nano-sources of heat. Laser & Photonics Reviews, 7(2):171–187, 2013.
- [2] Jeremy N Kunz, Dmitri V Voronine, Weigang Lu, Zachary Liege, Ho Wai Howard Lee, Zhenrong Zhang, and Marlan O Scully. Aluminum plasmonic nanoshielding in ultraviolet inactivation of bacteria. *Scientific reports*, 7(1):9026, 2017.
- [3] Katherine A Willets and Richard P Van Duyne. Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing. Annu. Rev. Phys. Chem., 58:267–297, 2007.
- [4] Adrien Lalisse, Gilles Tessier, Jérôme Plain, and Guillaume Baffou. Quantifying the efficiency of plasmonic materials for near-field enhancement and photothermal conversion. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(45):25518–25528, 2015.
- [5] Martín Caldarola, Pablo Albella, Emiliano Cortés, Mohsen Rahmani, Tyler Roschuk, Gustavo Grinblat, Rupert F Oulton, Andrea V Bragas, and Stefan A Maier. Nonplasmonic nanoantennas for surface enhanced spectroscopies with ultra-low heat conversion. *Nature communications*, 6:7915, 2015.
- [6] D Young, M Garza, M Cantú, and P Perez. Factores de eficiencia definidos por dispersión de mie ante partículas y factores ambientales. *Revista Mexicana de Física*, 59(1):69–76, 2013.
- [7] R Rodríguez-Mijangos and R García-Llamas. Modos electromagnéticos en esferas metálicas; plasmones en micro y nanopartículas. *Revista Mexicana de Física E*, 64(2):154–161, 2018.
- [8] Craig F Bohren and Donald R Huffman. Absorption and scattering of light by small particles, pages 82–102. John Wiley & Sons, 2008.
- [9] WM Solano-Reynoso and J Rojas Acuña. Esparcimiento de ondas electromagnéticas por microesferas dieléctricas. *Revista de Investigación de Física*, 19(2):2.
- [10] VG Kravets, AV Kabashin, WL Barnes, and AN Grigorenko. Plasmonic surface lattice resonances: a review of properties and applications. *Chemical reviews*, 118(12):5912– 5951, 2018.
- [11] Prof Antonio Aramburu-Zabala. Tema 5: Electrones libres: modelo Clásico de Drude, Física Cuántica III, pages 8–35. 2017–18.

- [12] Stefan Alexander Maier. Plasmonics: fundamentals and applications, pages 11–15. Springer Science & Business Media, 2007.
- [13] GC Righini, Yannick Dumeige, Patrice Féron, Maurizio Ferrari, G Nunzi Conti, Davor Ristic, and Silvia Soria. Whispering gallery mode microresonators: fundamentals and applications. *Rivista del nuovo cimento*, 34(7):435–488, 2011.
- [14] Challa SSR Kumar. UV-VIS and photoluminescence spectroscopy for nanomaterials characterization. Springer, 2013.
- [15] Yael Gutiérrez, Dolores Ortiz, José Saiz, Francisco González, Pablo Albella, and Fernando Moreno. The quest for low loss high refractive index dielectric materials for uv photonic applications. *Applied Sciences*, 8(11):2065, 2018.
- [16] Edward D Palik. Handbook of optical constants of solids, volume 3. Academic press, 1998.
- [17] Martin G Blaber, Matthew D Arnold, and Michael J Ford. Search for the ideal plasmonic nanoshell: the effects of surface scattering and alternatives to gold and silver. *The Journal* of Physical Chemistry C, 113(8):3041–3045, 2009.
- [18] Davy Gérard and Stephen K Gray. Aluminium plasmonics. Journal of Physics D: Applied Physics, 48(18):184001, 2014.
- [19] Alcira Nesse, Graciela Garbossa, Gladys Pérez, Daniela Vittori, and Nicolás Pregi. Aluminio: culpable o inocente? Química Viva, 2(1), 2003.
- [20] Xiaofeng Fan, Weitao Zheng, and David J Singh. Light scattering and surface plasmons on small spherical particles. *Light: Science & Applications*, 3(6):e179, 2014.
- [21] Nicolas I Grigorchuk. Radiative damping of surface plasmon resonance in spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric medium. JOSA B, 29(12):3404–3411, 2012.
- [22] Igor Zoric, Michael Zach, Bengt Kasemo, and Christoph Langhammer. Gold, platinum, and aluminum nanodisk plasmons: material independence, subradiance, and damping mechanisms. ACS nano, 5(4):2535–2546, 2011.
- [23] Michael R Beversluis, Alexandre Bouhelier, and Lukas Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B*, 68(11):115433, 2003.
- [24] Matjaz Gomilsek. Whispering gallery modes.
- [25] Chengyun Zhang, Yi Xu, Jin Liu, Juntao Li, Jin Xiang, Hui Li, Jinxiang Li, Qiaofeng Dai, Sheng Lan, and Andrey E Miroshnichenko. Lighting up silicon nanoparticles with mie resonances. *Nature communications*, 9, 2018.

- [26] Energy bands in crystals (fundamentals of electron theory). http://what when how.com/electronic - properties - of - materials/energy - bands - in - crystals fundamentals - of - electron - theory - part - 3/.
- [27] J Rs DeVore. Refractive indices of rutile and sphalerite. JOSA, 41(6):416–419, 1951.
- [28] Diego Pacheco, Julián Rico, John H Díaz, and Miguel J Espitia. Estudio dft de propiedades estructurales y electrónicas del óxido de titanio en sus fases: rutilo, anatasa y brookita. *Revista Colombiana de Materiales*, (5):179–185, 2014.