

Caracterización teórica de la reflectancia de un sensor plasmónico basado en la geometría de Kretschmann con silicio poroso y plata

A. Santos-Gómez^{1*}, Y. G. Salgado-Soto¹, A. C. Ramírez-Zuñiga¹, E. Ramírez-Vázquez¹, J. Sandoval-Lira¹.

Resumen—En este trabajo se hace un estudio teórico de la respuesta óptica de un sensor basado en la geometría de reflexión total atenuada de Kretschmann con silicio poroso y plata, para el sentido de pesticidas y contaminantes a bajas concentraciones. Los resultados del cálculo de la reflectancia, por medio del método de la matriz de transferencia, muestran hundimientos abruptos ocasionados por el acoplamiento de la luz con los electrones libres de la plata. La longitud de onda de estos hundimientos está relacionada con el índice de refracción del químico dentro de los poros del silicio, desplazando esta posición de resonancia al rojo al incrementar el valor del índice de refracción; además el corrimiento al rojo es directamente proporcional al aumento de la concentración del químico en las cavidades. Los resultados de este trabajo sugieren que el sistema propuesto puede utilizarse como sensor de pesticidas u otros contaminantes a bajas concentraciones.

Palabras claves— *pesticidas, plasmón de superficie, propiedades ópticas, sensor*

Abstract—In this work, we present a theoretical study of the optical response of a sensor based on Kretschmann attenuated total reflection geometry with porous silicon and silver, for the sensing of pesticides and pollutants at low concentrations. The results of the reflectance calculation, using the transfer matrix method, show abrupt dips caused by the coupling of light with the free electrons of silver. The wavelength of these sinks is related to the refractive index of the chemical inside the silicon pores, red shifting this resonance position with increasing refractive index value; also, redshift is directly proportional to the increase of the chemical concentration in the cavities. The results of this work suggest that the proposed system can be used as a sensor for pesticides or other contaminants at low concentrations.

Keywords— *optical properties, pesticides, sensor, surface plasmon*

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la agricultura se beneficia de la aplicación extensiva de pesticidas debido a que disminuye la pérdida de cultivos y aumenta la producción. Al igual que en la mayor parte del país, la agricultura en la región poblana involucra el uso de diversos pesticidas para el control de plagas,

enfermedades y todo tipo de amenazas en los cultivos de vegetales, cereales y frutas [1].

Está claro que la presencia de residuos de estos productos en cantidades demasiado elevadas en los alimentos (superior a la legislación vigente) puede presentar un riesgo importante para la salud humana, de ahí que sea necesario realizar multitud de controles para asegurar que los productos agroalimentarios están exentos de pesticidas o bien que éstos se encuentran en concentraciones inferiores a los valores permitidos. La peligrosidad de estos compuestos presenta varios aspectos: peligrosidad en su fabricación y formulación, peligrosidad para el agricultor que entra en contacto con ellos, peligrosidad ecológica asociada a desequilibrios en el medio ambiente y peligrosidad para el consumidor [2, 3].

En este contexto, trabajo apunta en la necesidad de generar conocimiento para desarrollar tecnologías que permitan diagnosticar cultivos con contaminantes basados en pesticidas. Para la creación de estas tecnologías se requieren esfuerzos en la investigación básica, que permitan conocer la respuesta óptica de cultivos con presencia de pesticidas.

Tradicionalmente la detección de pesticidas se ha llevado a cabo por técnicas de cromatografía de líquidos y gases, así como por espectroscopía de masas. Estas técnicas ofrecen una alta sensibilidad y reproducibilidad, pero por otra parte requieren equipo sofisticado y preparación minuciosa de las muestras, que limitan su aplicación en tiempo real [3, 4].

La alternativa que en este trabajo se presenta, se fundamenta en la idea de comprender la respuesta óptica de micro y nano estructuras basadas en tecnología de silicio poroso y metales, para proporcionar los conocimientos básicos que puedan utilizarse en un futuro para el desarrollo de sensores para la detección de pesticidas u otros contaminantes que se encuentren en cultivos vegetales. Se pretende que estas tecnologías puedan usarse en-sitio, en tiempo real, sean precisas, confiables y fáciles de usar. Un ejemplo de este tipo de estructuras es la realizada por Rotiroti y colaboradores [5], quienes propusieron un sensor basado en un sistema multicapa de espejos de Bragg de silicio poroso para estudiar el efecto en el cambio del espectro de reflectancia al incorporar metanol y otros químicos al interior

¹ Instituto Tecnológico Superior de San Martín Texmelucan, División de Ingeniería Ambiental. Camino a Barranca de Pesos S/N, San Lucas Atoyatenco, C.P. 74120, San Martín Texmelucan, Puebla, México.

* arturo.santos@smartin.tecnm.mx.

de los poros del silicio, en su trabajo ellos determinaron que el químico en las cavidades del silicio induce un desplazamiento hacia el rojo del espectro de la reflectancia.

En este mismo contexto, en este trabajo se presentan resultados de una propuesta teórica de un sensor basado en la geometría reflexión total atenuada de Kretschmann [6] con silicio poroso y plata, Figura 1. Se ha incluido el silicio poroso debido a que se ha demostrado que algunos pesticidas u otros contaminantes pueden quedar atrapados en las cavidades del silicio poroso, originando un cambio en el índice de refracción [5].

El sensor que aquí se propone está basado en la geometría de Kretschmann y consta de un prisma de acoplamiento una película delgada de plata y una capa de silicio poroso que están en contacto con el aire del ambiente, tal como se muestra en la Figura 1, donde n_a , n_{SP} y n_b son los índices de refracción del prisma de acoplamiento, del silicio poroso y del aire, respectivamente; y ϵ_m , es a la función dieléctrica de la película delgada de plata.

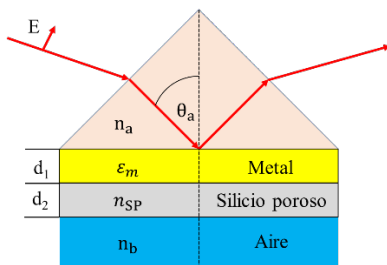


Figura 1. Geometría de reflexión total atenuada basada en geometría de Kretschmann.

II. PARTE TÉCNICA DEL ARTÍCULO

A. Modelo de Bruggeman

El modelo de Bruggeman es un modelo de medio efectivo para determinar la dependencia del índice de refracción del silicio poroso con la longitud de onda [7], el cual establece que, si se considera un medio sin pérdidas, la expresión que describe el índice de refracción del silicio poroso está dada por,

$$P \left(\frac{n_p^2 - n_{SP}^2}{n_p^2 + 2n_{SP}^2} \right) + (1 - P) \left(\frac{n_{Si}^2 - n_{SP}^2}{n_{Si}^2 + 2n_{SP}^2} \right) = 0 \quad (1)$$

donde P es la porosidad, n_{SP} es el índice de refracción buscado del silicio poroso, n_{Si} es el índice de refracción del silicio del silicio puro, y n_p es el índice de refracción del material contenido en el poro.

B. Método de la Matriz de Transferencia

En esta sección se hace una descripción del método de la *matriz de transferencia* para el cálculo de la reflectancia de un sistema de M capas a incidencia oblicua, como se muestra en la Figura 2. El método consiste en calcular los campos eléctricos y magnéticos para cada capa por medio de expresiones recursivas que relacionan los campos en la i -ésima capa, con los de las capas vecinas aplicando las condiciones de frontera usuales [8].

De acuerdo con la Figura 2, la onda electromagnética incide a un ángulo θ_a , k_a denota al vector de onda. El campo eléctrico de la capa i -ésima está denotado por E_i , donde el subíndice positivo indica el campo eléctrico incidente y el subíndice negativo, el campo reflejado. La ecuación que relaciona los campos de la capa i con los campos de la capa $i + 1$ está dada por:

$$\begin{bmatrix} E_{i+} \\ E_{i-} \end{bmatrix} = \frac{1}{\tau_i} \begin{bmatrix} 1 & \rho_i \\ \rho_i & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} e^{j\delta_i} & 0 \\ 0 & e^{-j\delta_i} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{i+1,+} \\ E_{i+1,-} \end{bmatrix} \quad (2)$$

donde τ_i y ρ_i son los coeficientes de Fresnel de transmisión y reflexión, respectivamente, para la capa i -ésima, y δ_i son las fases de propagación definidas de acuerdo con Orfanidis [9]:

$$\delta_i = \frac{2\pi}{\lambda} n_i l_i \cos \theta_i. \quad (3)$$

Los ángulos θ_i de refracción en cada medio están relacionados entre sí por la ley de Snell aplicada a cada una de las $M+1$ interfaces:

$$n_a \sin \theta_a = n_i \sin \theta_i = n_b \sin \theta_b, \quad i = 1, 2, \dots, M. \quad (4)$$

Este método se implementó usando el lenguaje de programación Octave [10], para el cálculo de la reflectancia de la geometría esquematizada en la Figura 1.

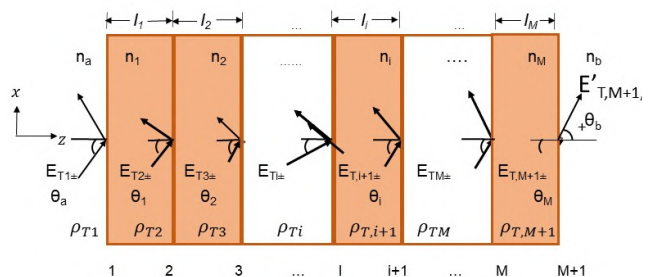


Figura 2. Incidencia oblicua sobre una estructura dieléctrica multicapa.

III. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de la caracterización óptica de la reflectancia de la luz de un sensor basado en la geometría de Kretschmann con silicio poroso, Figura 1, utilizando el método de la matriz de transferencia.

El índice de refracción del silicio poroso se obtuvo a partir del modelo de Bruggeman, indicado en (1), considerando porosidades del 25%, 50% y 75%, los datos experimentales de silicio puro se tomaron de lo reportado por [11]. Los resultados aquí presentados solo consideran la parte real del silicio poroso puesto que la parte imaginaria es despreciable en el rango de las longitudes de onda calculados. El índice de refracción de la película de plata se obtuvo de las mediciones experimentales reportadas por Johnson & Christy [12]. El ancho de la capa de silicio poroso es de 100nm y el de la película de plata es de 50nm. El ángulo de incidencia de la luz sobre el sistema es de 44.8° y tiene polarización transversal magnética.

En la Figura 3 se presentan resultados de la reflectancia en función de la longitud de onda del sistema bajo estudio con porosidad del 50% en la capa de silicio poroso, considerando tres casos: el primer caso con las cavidades vacías, $n_p = 1$, el segundo caso con las cavidades con metanol, $n_p = 1.32$, y el tercer caso con las cavidades con atrazina, $n_p = 1.59$. La línea color naranja indica el resultado con las cavidades vacías, la línea color azul representa el resultado de las cavidades con metanol y la línea morada es para las cavidades con la herbicida atrazina.

De la gráfica se aprecian hundimientos abruptos en las reflectancias para los 3 casos, ocasionados por el acoplamiento de la luz con los electrones libres de la plata, similares a los reportados por Santos-Gómez [13] y Pérez [14]. El mínimo en la reflectancia cuando los poros están vacíos ocurre en $\lambda_1 = 477\text{nm}$, para los poros con metanol en $\lambda_2 = 497\text{nm}$, y cuando los poros están llenos de atrazina, ocurre en $\lambda_3 = 516\text{nm}$.

El desplazamiento de las posiciones de la resonancia es hacia el rojo al aumentar el valor del índice de refracción del material contenido en el poro, siendo de $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1 = 20\text{nm}$ para el caso del metanol y $\Delta\lambda = \lambda_3 - \lambda_1 = 39\text{nm}$ para el caso de la atrazina. Es interesante notar que el desplazamiento de la resonancia, $\Delta\lambda$, para el caso de la atrazina es mucho mayor a lo reportado usando un sensor basado de espejos de Bragg de silicio poroso, reportado por Rotiroti y colaboradores [5], esto sugiere que el sistema propuesto puede utilizarse como sensor de contaminantes a bajas concentraciones.

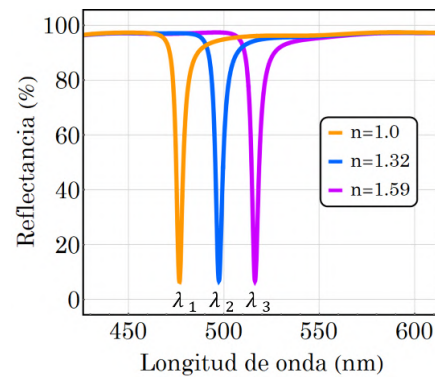


Figura 3. Reflectancia con las cavidades vacías (naranja), con metanol (azul), y con atrazina (morado).

En la figura 4 se muestran los resultados del estudio de la posición de los mínimos, ocasionados por el acoplamiento de la luz con los electrones, en función del material contenido en la capa de silicio poroso para diferentes valores en las porosidades de 25%, 50% y 75%, este resultado puede pensarse como un aumento en la concentración del químico al incrementar la porosidad del silicio poroso.

Se aprecia también que, para todos los valores de las porosidades, hay un desplazamiento hacia el rojo de las posiciones de las resonancias plasmónicas al incrementar el índice de refracción del material contenido en los poros. También se distingue que, a pesar de la complejidad de la estructura del sensor y de las ecuaciones del método, se tiene una relación lineal para cada gráfica, con una pendiente que depende de la porosidad de la estructura, incrementando su valor de manera directamente proporcional a la porosidad del silicio, esto se traduce en una alta sensibilidad del sistema propuesto como sensor para valores altos de la porosidad de la estructura.

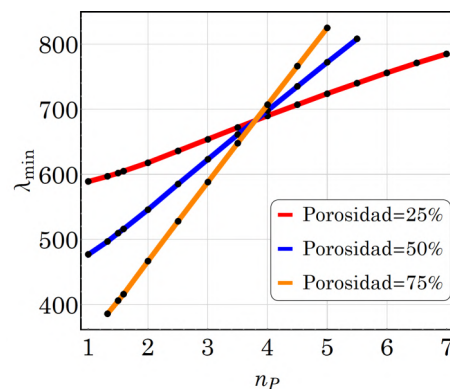


Figura 4. Posición de la resonancia en función del índice de refracción del químico considerando porosidades del 25% (línea roja), 50% (línea azul) y 65% (línea naranja) en la capa de silicio poroso.

IV. DISCUSIÓN, CONCLUSIÓN Y RECOMENDACIONES

En este trabajo se presentan resultados del estudio numérico de la respuesta óptica de un sensor basado en la geometría de reflexión total atenuada de Kretschmann con silicio poroso y plata, Figura 1, utilizando el método de la matriz de transferencia, con el fin de diseñar y proponer un dispositivo óptico que pueda utilizarse como sensor de contaminantes, como pesticidas o herbicidas, a bajas concentraciones.

El primer estudio consistió en determinar la reflectancia del sensor propuesto en función de la longitud de onda, manteniendo constante el ángulo de incidencia de la luz y considerando tres casos del material contenido en las cavidades del silicio poroso, a saber, cavidades vacías, con metanol y con atrazina. Para este primer estudio se consideró una porosidad del 50%, Figura 3. El segundo resultado consistió en un estudio sistemático para determinar la variación de la resonancia plasmónica en función del índice de refracción del material contenido en los poros, tomando en cuenta valores de las porosidades de 25%, 50% y 75%, estos resultados están representados en la Figura 4.

Los estudios realizados muestran que hay un desplazamiento hacia el rojo en la posición de resonancia al incrementar el valor del índice de refracción del material contenido en los poros, además que la sensibilidad de la estructura propuesta es directamente proporcional a la concentración del químico en los poros, indicado por el valor de la pendiente en la Figura 4.

Con lo anterior, los autores concluimos que la propuesta presentada en este artículo puede ser utilizada para el desarrollo experimental de un dispositivo óptico basado en la configuración de Kretschman con inclusión de silicio poroso, como sensor de contaminantes a bajas concentraciones por su alta susceptibilidad en la respuesta óptica a los cambios en el entorno.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos el apoyo de las autoridades del Instituto Tecnológico Superior de San Martín Texmelucan por las facilidades para realizar esta investigación. El M.C. Arturo Santos, agradece también al Dr. Josué Ramírez Hernández del Instituto Tecnológico de Oaxaca por su asesoría en la realización de este proyecto.

VI. REFERENCIAS

- [1] Pérez, M. A., Navarro, H., y Miranda, E. (2013). Residuos de plaguicidas en hortalizas: problemática y riesgo en México. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 29, pp. 45-64.
- [2] Ize I., Zuk M. y Bracho Rojas L. (2010). *Introducción al análisis de riesgos ambientales*. 2a edición. Instituto Nacional de Ecología. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. México, D.F., México.

- [3] Ramírez, L. (2009). Determinación de pesticidas en vegetales mediante cromatografía de gases-espectrometría de masa/masa (GC-MS/MS). [Tesis de licenciatura, Universidad Tecnológica de la Mixteca]. http://jupiter.utm.mx/~tesis_dig/10970.pdf
- [4] Cervera Vidal, M. I. (2015). Investigación de contaminantes orgánicos volátiles y semivolátiles en aguas y vegetales mediante cromatografía de gases-espectrometría de masas (triple cuadrupolo y tiempo de vuelo) (Doctoral dissertation, Universitat Jaume I).
- [5] Rotiroli, L., De Stefano, L., Rendina, I., Moretti, L., Rossi, A. M., & Piccolo, A. (2005). Optical microsensors for pesticides identification based on porous silicon technology. *Biosensors and Bioelectronics*, 20(10), 2136-2139.
- [6] Vinogradov, A. P., Dorofeenko, A. V., Pukhov, A. A., & Lisiansky, A. A. (2018). Exciting surface plasmon polaritons in the Kretschmann configuration by a light beam. *Physical Review B*, 97(23), 235407.
- [7] Estrada-Wiese, D., & del Rio, J. A. (2018). Refractive index evaluation of porous silicon using bragg reflectors. *Revista mexicana de física*, 64(1), 72-81.
- [8] Jackson, J. D. (1999). *Classical electrodynamics*.
- [9] Orfanidis, S. J. (2002). *Electromagnetic waves and antennas*.
- [10] Eaton, J. W., Bateman, D., & Hauberg, S. (1997). *Gnu octave* (p. 42). London: Network theory.
- [11] Green, M. A. (2008). Self-consistent optical parameters of intrinsic silicon at 300 K including temperature coefficients. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(11), 1305-1310.
- [12] Johnson, P. B., & Christy, R. W. (1972). Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12), 4370.
- [13] Santos-Gómez, A., Salgado-Soto, Y.G. y Hernández-Juárez, A.F. (2021). Cálculo de la reflectancia de una película delgada de Plata en configuración ATR usando el método de la matriz de transferencia. *100CIATEC* [en línea]. 30, pp. 63. Disponible en: <http://smartin.tecnm.mx/documents/Revista30.pdf>
- [14] Pérez, J. (2016). Acoplamiento de polaritones plasmones de superficie con defectos en cristales fotónicos 1D que contienen metamateriales [Tesis de doctorado, Benemérita Universidad Autónoma De Puebla] <https://repositorioinstitucional.buap.mx/handle/20.500.12371/1129>

VII. BIOGRAFÍA



Santos-Gómez, Arturo. Originario de Oaxaca de Juárez, Oaxaca, nació el 9 de agosto de 1983. Es Licenciado en Física por la Universidad Autónoma Benito Juárez de Oaxaca, México, desde el 2012; es Maestro en Ciencias (Física) por el Instituto de Física "Luis Rivera Terrazas" de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México, desde el 2014; y es Candidato a Doctor en Ciencias (Física) por la misma institución.

Él actualmente labora como Profesor de Tiempo Completo en el Instituto Tecnológico Superior de San Martín Texmelucan, Puebla, México, en la Academia de Ingeniería Ambiental y es integrante del Cuerpo Académico ITESMT-CA-7 "Ciencia Básica en Ingeniería Ambiental" desde su creación en diciembre 2020. La línea del conocimiento que cultiva es "Análisis de propiedades ópticas y físicas por simulación computacional".

El M.C. Santos ha publicado en revistas arbitradas e indexadas y participado en congresos nacionales e internacionales. Actualmente es responsable del proyecto de investigación "Estudio teórico de las propiedades ópticas de sistemas multicapa basados en silicio poroso y películas delgadas metálicas para la optimización de parámetros en el diseño de sensores ópticos", con financiamiento por el TecNM y colaborador del proyecto de investigación "Estudio teórico y experimental del efecto del pH en la estabilidad química, propiedades ópticas y electrónicas de pesticidas usados en el cultivo de tejocote." con financiamiento por parte de PRODEP.



Salgado Soto, Yessica Guadalupe. Nació en San Gregorio Aztotoacan el verde puebla el día 28 de diciembre de 1998. Comenzó sus estudios en la escuela primaria Miguel Hidalgo y Costilla en San Gregorio Aztotoacan. El bachillerato lo cursó en el Centro de Bachillerato Tecnológico Industrial y de Servicios n°252 obteniendo el título de Técnico en soporte y mantenimiento de equipo de cómputo. Continuó su preparación académica a nivel superior en el Instituto Tecnológico de San Martín

Texmelucan Puebla y está por obtener el grado de Ingeniero Ambiental con Mención Académica.

Ella actualmente labora en Industrias Mediasist SA De CV Km. 8.5 Camino Real al Iztaccihuatl S/N, 74130 San Salvador el Verde, Pue. como supervisor de producción en el área de tejido. Su trabajo consiste en determinar las acciones que deben realizarse para alcanzar los fines establecidos.

La pasante en Ing. Ambiental Salgado ha participado en actividades que abordan temas de preservación del medio ambiente, control de la contaminación, manejo de la energía y gestión ambiental. Realizó su Residencia Profesional bajo la dirección el M.C Arturo Santos Gómez y el Dr. Jacinto Sandoval Lira, trabajo por lo cual recibió Mención Académica. Su trabajo de investigación durante la Residencia Profesional consistió en calcular la respuesta óptica de sistemas multicapa basados en silicio poroso utilizando el método de la matriz de transferencia. Sus resultados fueron publicados en la Revista arbitrada 100CIATEC Edición No. 30.



Ramírez Zúñiga, Andrea Citlalin. Nació en San Matías Tlalancaleca el 28 de noviembre de 1998 estudiante del Instituto Tecnológico Superior de San Martín Texmelucan, Puebla de la carrera de Ingeniería Ambiental (2018 a la fecha).

Ella actualmente es estudiante de la carrera de Ingeniería Ambiental, en San Martín Texmelucan, Puebla, obtuvo el Primer Lugar en el Concurso InnovaTec en fase local en la categoría de Innovación Social así como también realizó un proyecto de reforestación titulado "Plan de reforestación en zona ecoturística de San Matías Tlalancaleca" y colaboro en un artículo que consistió en calcular la respuesta óptica de sistemas multicapa basado en silicio poroso utilizando el método de la matriz de transferencia, el cual fue publicado en la Revista arbitrada "Innovación Científica y Tecnológica en las Ingenierías" del TESCO, Vol. 5.



Ramírez Vázquez, Elí. Nació en San Martín Texmelucan, Puebla, México; el 11 de febrero de 1976. Ingeniero Agrónomo Fitotecnista por el instituto Tecnológico del Altiplano de Tlaxcala, México en 1999; Maestro en Ciencias en Productividad Agrícola por el Instituto Tecnológico del Valle de Oaxaca, en el 2001; Candidato a doctor en ciencias forestales por el Colegio de Postgraduados Campus Montecillo, Texcoco, en el 2019.

Él actualmente labora en el Instituto Tecnológico Superior de San Martín Texmelucan, como profesor de tiempo completo. Impartiendo asignaturas, tutorías y asesoría de proyectos de investigación, en la división de ingeniería ambiental. El instituto se localiza en el municipio de San Martín Texmelucan, Puebla, México. La línea de investigación en la que se desarrolla es mejoramiento de suelos y ambientes naturales.

El M.C. Ramírez ha sido asesor de proyectos de innovación con reconocimiento nacional e internacional (FENACI-CONACyT 2015 y ISEF-INTEL 2016, respectivamente), así como participante en la 27ª Edición Ciencia Joven Internacional 2022 en Pernambuco, Brasil.



Sandoval-Lira Jacinto. Nació en Puebla, México; el 11 de septiembre de 1984. Licenciado en Química por la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) en 2008; Maestro en Ciencias en Química (área de Agroquímica) por la BUAP en 2010; Doctor en Ciencias Químicas (área de Agroquímica) por la BUAP en 2016; Posdoctorado en CIMAV – Unidad Monterrey, Enero 2017 – Febrero 2018; Posdoctorado en CCIQS UNAM-UAEMex Marzo 2018 – Enero 2020. PTC – Tipo A en el TecNM campus ITSSMT desde Febrero 2020

a actual, sus tópicos de interés son enlace químico, interacciones no covalentes, termoquímica computacional y elucidación de mecanismos de reacción de moléculas de química orgánica (pesticidas y fármacos) usando química computacional.