

Análise do Efeito da Distância entre Nanopartículas de Ouro na Resposta de Sensores Plasmônicos

R. C. dos Santos, K. Q. da Costa, J. S. Costa e A. F. S. da Cruz.

Resumo – Este artigo apresenta uma análise numérica de um arranjo de nanopartículas de ouro sobre um sensor plasmônico baseado em ressonância de plasma de superfície (SPR – *Surface Plasmon Resonance*), com estrutura baseada na configuração *Kretschmann*. Avalia-se a resposta do sensor em função da distância entre as nanopartículas para dois ajustes em sua estrutura multicamada para estudar a influência na sensibilidade, onde se verificou o efeito do acoplamento entre as nanopartículas e o desvio relativo com o modelo analítico. Os resultados numéricos foram obtidos utilizando o Método de Elementos Finitos e validados com resultados analíticos.

Palavras-Chave – Sensor SPR, configuração *Kretschmann*, Nanopartículas de Ouro, Método dos Elementos Finitos, Plasmônica.

Abstract – This paper presents a numerical analysis of an array of gold nanoparticles in a Surface Plasmon Resonance sensor (SPR) in *Kretschmann* configuration. This is a study for a sensor response in function of the distance nanoparticles for two adjusts in its multilayer structure for the influence analysis in the sensibility, where we have checked the coupling effect between the nanoparticles and the relative difference with the analytical model. The numerical results have been obtained by the Finite element Method and they have been confirmed by analytical results.

Keywords – SPR sensor, *Kretschmann* Configuration, Gold Nanoparticles, Finite Elements Method, Plasmonic.

I. INTRODUÇÃO

Sensores SPR são dispositivos fotônicos capazes de monitorar fenômenos próximos a sua superfície sensível de sua estrutura em escala nanométrica, por meio da interação do material analisado com o campo da onda de superfície SPP (*Surface Plasmon Polaritons*) [1], [2].

Tem sido cada vez mais relatada suas aplicações na detecção de espécies químicas e biológicas, como em sistemas de controle de qualidade e segurança de alimentos, além das aplicações em medicina, como detecção de células cancerígenas e vírus [2]. Estes sensores também podem ser aplicados na detecção e caracterização de macromoléculas e nanopartículas, tais como nanopoluentes metálicos residuais dos processos de nanofabricação [3].

A estrutura prisma-metal-ar é de um típico sensor SPR de *Kretschmann*, cuja fonte de excitação é um feixe de luz linearmente polarizado em TM, com frequência na faixa do visível, e na qual o acoplamento da onda SPP ocorre na interface metal-ar [4]. A alteração desta estrutura, como neste trabalho em que uma camada dielétrica é posta sobre o filme

metálico, pode melhorar a aplicação do sensor na especificação e caracterização de parâmetros estáticos de macromoléculas ou nanopartículas, pois permitem avaliar como as mesmas interagem com os múltiplos modos de onda, inclusive na polarização TE, que podem ser excitados na estrutura resultante [5], [6].

Neste trabalho analisa-se a resposta do sensor SPR cuja estrutura funcional é ilustrada na Fig. 1, a um arranjo planar periódico de nanopartículas de ouro. O estudo é baseado em um modelo analítico aproximado que utiliza permissividade efetiva de Maxwell-Garnett para tratar o arranjo de nanopartículas como uma camada homogênea e o coeficiente de reflexão generalizado para analisar a propagação da onda eletromagnética [7]. Os resultados analíticos são validados numericamente por meio do software Comsol que utiliza o Método dos elementos Finitos (FEM) [3]. Este estudo teórico pode auxiliar no projeto e na otimização da geometria e configuração deste tipo de nanosensor [3].

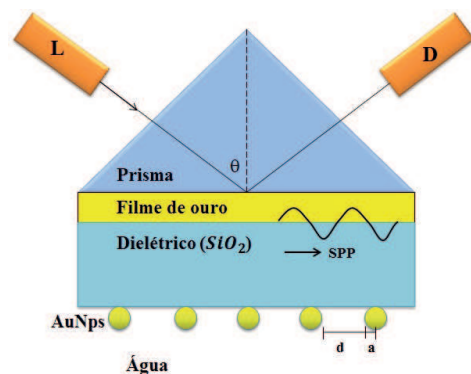


Fig. 1. Estrutura do sensor SPR, baseada na configuração *Kretschmann*, acoplada a um arranjo de nanopartículas metálicas de geometria esférica.

II. MODELAGEM E MÉTODOS

A. Funcionamento do Sensor

No sensor SPR da Fig. 1 a excitação ótica é feita através de um prisma por feixe de luz monocromática no comprimento de onda $\lambda = 783$ nm, polarizada linearmente em TM e com ângulo de incidência θ variável. A intensidade dos feixes incidente e refletido é utilizada para determinar a refletividade R , variável base para cálculo da resposta do sensor [3]. As nanopartículas de ouro têm raio a e são dispostas sobre o plano da camada de SiO_2 de forma periódica e separadas da distância d [3].

Múltiplos modos de onda podem ser acoplados na estrutura do sensor derivada da configuração *Kretschmann* quando o

R. C. dos Santos, K. Q. da Costa, J. S. Costa e A. F. S. da Cruz, Laboratório de Eletromagnetismo – LEMAG, Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Pará, Tucuruí-PA, Brasil. E-mails: rafael.csantos2@hotmail.com, karlo@ufpa.br, souza.jefferson91@gmail.com e felipe.andcruz@gmail.com. Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq.

ângulo de incidência é maior que o ângulo onde ocorre a reflexão interna total (ATR), inclusive o modo SPP para a polarização TM (aqui identificado como TM₀), os quais são caracterizados pelos pontos de mínimo da curva de refletividade em curtos intervalos de θ [4]. Quando as nanopartículas são depositadas na superfície da camada de SiO₂ (Fig. 1), as mesmas interagem com o campo dos modos de onda e alteram as condições de acoplamento dos mesmos, o que resulta no deslocamento da curva de refletividade [2]. O deslocamento angular da curva nos pontos de mínimo é a resposta do sensor SPR [1].

B. Modelo Numérico

A modelagem do sensor no Comsol é baseada em uma estrutura periódica de múltiplas camadas (Fig. 2a). Na Fig. 2b mostra-se o padrão da periodicidade do arranjo de nanopartículas. Como o arranjo é modelado como periódico, utiliza-se apenas uma célula contendo uma nanopartícula da estrutura para analisar a refletividade angular da onda incidente na interface prisma/ouro (Fig. 2c).

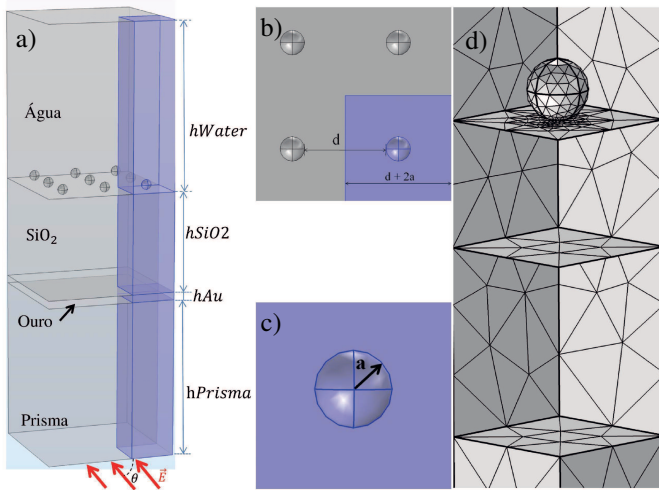


Fig. 2. Estrutura do sensor modelada no Comsol para a realização das simulações: a) Estrutura periódica do sensor, b) Plano xy do arranjo das AuNps, c) Geometria de uma AuNp e d) Malha definida no modelo.

O software Comsol possui o *RF module* com o subgrupo *Frequency Domain* para estudos eletromagnéticos no domínio da frequência. Foram utilizadas *Ports boundaries*, do tipo *Periodic Ports*, para definir a fonte de excitação (interfaces inferior ativa, na camada de prisma, e superior passiva, na camada de água) e condições de contorno periódicas nas interfaces laterais da estrutura [6], definindo-se, assim, a célula de trabalho.

A malha do sistema, (Fig. 2d), foi definida de acordo com a função *Physics-controlled mesh*, onde o software considera os índices de reflexão dos materiais para obter um modelo de distribuição do campo eletromagnético na estrutura [3], com a qual foi possível obter resultados satisfatórios para comparação com o modelo analítico. A Tabela I apresenta os parâmetros utilizados para a simulação, como comprimento de onda, espessuras e permissividades das camadas de metal e dielétricas e raio das AuNps, predefinidos de acordo com os dados fornecidos para contribuição com os experimentos laboratoriais recentes realizados no espectrômetro SPR descrito em [14]. Além dos valores que foram considerados para distância d entre as AuNps e a espessura h_{SiO_2} do dielétrico.

TABELA I. PARÂMETROS DEFINIDOS NO COMSOL

| Parâmetro | Valor | Descrição |
|--------------|-------------------------|-----------------------------------|
| a | 7,3 nm | Raio das AuNps |
| d | 4, 8, 12, 16, 20, 24 nm | Distâncias entre as esferas |
| $lam0$ | 783 nm | Comprimento de onda |
| h_{Water} | $1.5 * lam0$ | Espessura camada de água |
| h_{SiO_2} | 30 e 644 nm | Espessuras da camada dielétrica |
| h_{Au} | 44.6 nm | Espessura do filme de ouro |
| h_{Prisma} | $1.5 * lam0$ | Espessura da camada de prisma |
| $theta1$ | $30^\circ - 80^\circ$ | Ângulo de elevação |
| phi | 0° | Ângulo de azimute |
| $f0$ | $c_const/lam0$ | Frequência |
| e_{Prisma} | 3.02 | Permissividade relativa do Prisma |
| e_{Au} | $-23.9 + i * 1.72$ | Permissividade relativa do ouro |
| e_{SiO_2} | 2.11 | Permissividade SiO ₂ |
| e_{Water} | 1.768 | Permissividade da água |

C. Modelo Analítico

O modelo analítico é uma aproximação baseada na modelagem do arranjo de AuNps por uma camada homogênea com permissividade efetiva dada por Maxwell-Garnett [1,4].

Para o comprimento de onda de $\lambda=783\text{nm}$ com dependência temporal de $\exp(-i\omega t)$, a permissividade complexa do prisma, do filme de ouro e do SiO₂ são, respectivamente, $\epsilon_1=3.02$, $\epsilon_2=-23.9+i1.72$ e $\epsilon_3=2.11$ [5]. O arranjo de nanopartículas de ouro é representado por uma camada equivalente entre a camada dielétrica e a camada de água, com espessura igual a $2a$ e a permissividade complexa dada pela fórmula de Maxwell-Garnett [3,6-8].

$$\epsilon_4 = \epsilon_0 \left[\frac{1 + 2f_s(\epsilon_2 - \epsilon_0) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_0)}{1 - f_s(\epsilon_2 - \epsilon_0) / (\epsilon_2 + 2\epsilon_0)} \right], \quad (1)$$

onde $f_s = (2\pi/3)(a/(d+2a))^2$ é a fração de volume ocupado pelas nanopartículas, ϵ_2 a permissividade do ouro e $\epsilon_0=1.768$ a permissividade da água. Observa-se que o parâmetro f_s depende do raio a e da distância d entre as nanopartículas (Fig. 1), onde, para os casos limites, teremos $\epsilon_4=\epsilon_2$ para $f_s=1$ e, $\epsilon_4=\epsilon_0$ para $f_s=0$, isto é, uma camada de ouro homogênea e uma camada de água homogênea, respectivamente [13].

Usando as equações de Maxwell e as condições de contorno para uma onda com polarização TM em um sistema multicamadas (Fig. 2a), se obtêm a equação para campo magnético a seguir para cada camada [3]:

$$H_{ny} = A_n \left[\exp(-ik_{nz}z) + \tilde{R}_{n,n+1} \exp(2ik_{nz}d_n + ik_{nz}z) \right] \exp(ik_x x), \quad (2)$$

Onde

$$\tilde{R}_{n,n+1} = \frac{R_{n,n+1} + \tilde{R}_{n+1,n+2} \exp[2ik_{n+1,z}(d_{n+1} - d_n)]}{1 + R_{n,n+1} \tilde{R}_{n+1,n+2} \exp[2ik_{n+1,z}(d_{n+1} - d_n)]}, \quad (3)$$

$$A_n = \frac{T_{n-1,n} A_{n-1} \exp[i(k_{n-1,z} - k_{n,z})d_{n-1}]}{1 + R_{n-1,n} \tilde{R}_{n,n+1} \exp[2ik_{n,z}(d_n - d_{n-1})]}, \quad (4)$$

$$R_{n,n+1} = \frac{\epsilon_{n+1} k_{nz} - \epsilon_n k_{n+1,z}}{\epsilon_{n+1} k_{nz} + \epsilon_n k_{n+1,z}}, \quad (5)$$

$$T_{n,n+1} = \frac{2\varepsilon_{n+1}k_{nz}}{\varepsilon_{n+1}k_{nz} + \varepsilon_n k_{n+1,z}}, \quad (6)$$

$$k_{nz} = \sqrt{k_n^2 - k_x^2}, \text{ for } n=1, \dots, N=5, \quad (7)$$

$A_1=1A/m$, $k_n^2=\omega^2\mu_n\varepsilon_n$, $\omega=2\pi c/\lambda$, c a velocidade da luz no espaço livre, $k_x=k_1\sin(\theta)$, e $\tilde{R}_{N,N+1}=0$. A refletividade generalizada R do sistema é dada por:

$$R = |\tilde{R}_{1,2}|^2, \quad (8)$$

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Fig. 3 tem-se a curva de refletividade do sensor com as AuNps e uma camada dielétrica com espessura de 30 nm, obtida pelo método analítico do coeficiente de reflexão generalizado [1] e também pela simulação numérica, em comparação com o resultado numérico para a célula na Fig. 2d com nanopartículas de ouro em função de θ . Note que, para essa espessura do dielétrico, é possível observar o surgimento do modo plasmônico TM_{spp} e como ele se desloca para a esquerda do gráfico de acordo com o aumento da distância d entre as nanopartículas.

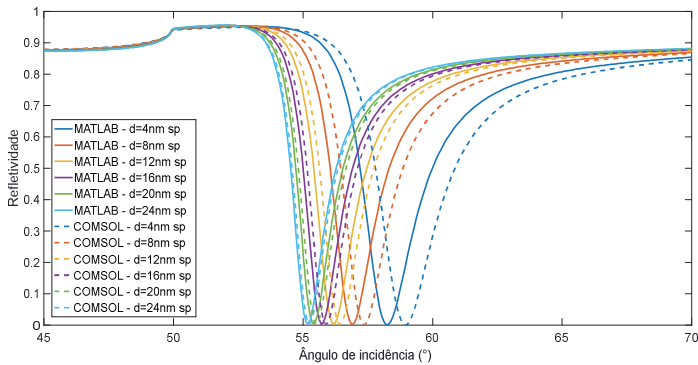


Fig. 3. Curvas de Refletividade TM para o sensor plasmônico (analítico (Matlab) e numérico (Comsol)) com um arranjo de AuNps de raio $a=7.3nm$ e $hSiO_2=30nm$.

Na Tabela II tem-se a relação de erro entre os pontos de mínimos nos gráficos da refletividade da Fig. 3. Note que o desvio relativo do modelo Ana. em relação ao Num. tende a diminuir a medida que d aumenta, o que pode estar relacionado com a diminuição das interações entre as AuNps no arranjo, uma das limitações do modelo analítico.

TABELA II. DESVIO RELATIVO DO MODO PLASMÔNICO TM_{spp} PARA $hSiO_2=30nm$

| Distância d | $\theta_{TM_{spp}}$ | | |
|---------------|---------------------|-------|---------|
| | Ana. | Num. | Desvio |
| 4nm | 58,25 | 58,96 | -1,219% |
| 8nm | 56,91 | 57,36 | -0,791% |
| 12nm | 56,18 | 56,43 | -0,445% |
| 16nm | 55,72 | 55,89 | -0,305% |
| 20nm | 55,41 | 55,51 | -0,180% |
| 24nm | 55,18 | 55,24 | -0,109% |

Na Fig. 4 tem-se a curva de refletividade do sensor com as AuNps e uma camada dielétrica com espessura de 644 nm, também obtida pelo método analítico do coeficiente de reflexão generalizado [1] e pela simulação numérica, em função de θ . Note que, com essa espessura é possível observar o máximo acoplamento das interfaces metal/dielétrico com o surgimento de um modo guiado TM_1 além do modo plasmônico TM_{spp} menos sensível no ângulo de excitação plasmônica.

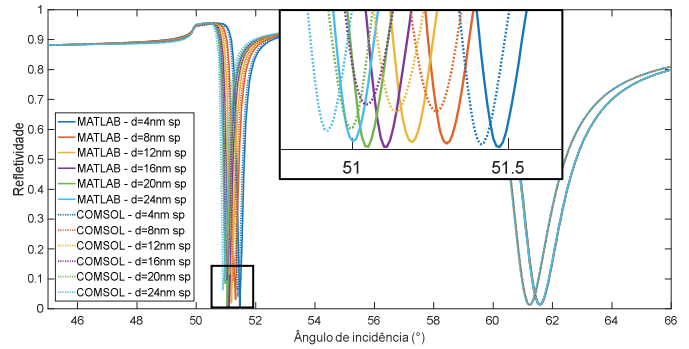


Fig. 4. Curvas de Refletividade TM para o sensor plasmônico (analítico (Matlab) e numérico (Comsol)) com um arranjo de AuNps de raio $a=7.3nm$ e $hSiO_2=644nm$.

É interessante observar que, para essa espessura de dielétrico, a distância entre as partículas influencia mais significativamente no modo guiado TM_1 . Portanto, este modo é mais adequado para aplicação no sensoriamento da concentração das partículas.

Na Tabela III tem-se a relação de erro entre os pontos de mínimos nos gráficos da refletividade da Fig. 4. Note que no modo TM_{spp} o desvio não sofre variações significativas comparado aos estudos anteriores para uma camada dielétrica menor. Além disso, no modo guiado TM_1 o desvio relativo tende a aumentar com o aumento da distância d , essa mudança mostra que o modo TM_1 é mais sensível à interação entre as AuNps para essa espessura de dielétrico.

TABELA III. DESVIO RELATIVO DOS MODOS GUIADO TM_1 E PLASMÔNICO TM_{spp} PARA $hSiO_2=644nm$

| Distância d | θ_{TM_1} | | | $\theta_{TM_{spp}}$ | | |
|---------------|-----------------|-------|--------|---------------------|-------|--------|
| | Ana. | Num. | Desvio | Ana. | Num. | Desvio |
| 4nm | 51,47 | 51,41 | 0,117% | 61,59 | 61,24 | 0,568% |
| 8nm | 51,30 | 51,27 | 0,058% | 61,58 | 61,23 | 0,568% |
| 12nm | 51,19 | 51,14 | 0,098% | 61,57 | 61,23 | 0,552% |
| 16nm | 51,11 | 51,05 | 0,117% | 61,57 | 61,22 | 0,568% |
| 20nm | 51,05 | 50,99 | 0,118% | 61,56 | 61,22 | 0,552% |
| 24nm | 51,00 | 50,92 | 0,157% | 61,56 | 61,22 | 0,552% |

A Fig. 5 apresenta os resultados numéricos para a distribuição do campo H_y nas multicamadas do sensor SPR. Nas Fig. 5a e 5b tem-se a distribuição dos modos TM_{spp} para o modelo de sensor com dielétrico de 30nm de espessura, onde observa-se a maior interação do modo plasmônico na AuNp; e, nas Fig. 5c e 5d tem-se a distribuição do modo TM_1 para o sensor com dielétrico com 644nm de espessura, onde se observa o modo guiado interagindo com a AuNp.

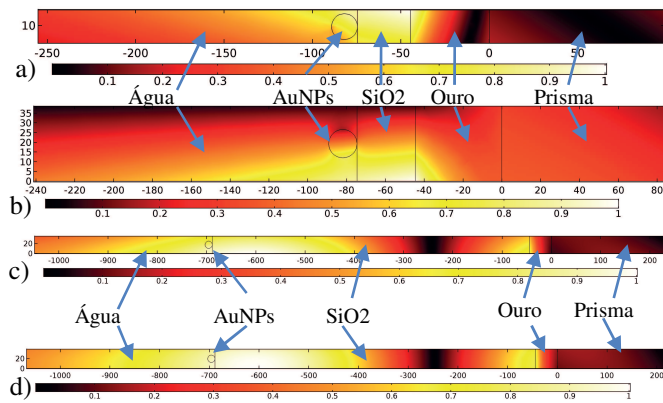


Fig. 5. Distribuição do campo magnético $\text{Re}\{H_y\}$ normalizado para o máximo de 1A/m: (a) Modo TM_{spp} em $\theta=59^\circ$ para $d=4\text{nm}$ e $h\text{SiO}_2=30\text{nm}$; (b) Modo TM_{spp} em $\theta=55,2^\circ$ para $d=24\text{nm}$ e $h\text{SiO}_2=30\text{nm}$; (c) Modo TM_1 em $\theta=51^\circ$ para $d=20\text{nm}$ e $h\text{SiO}_2=644\text{nm}$; e (d) Modo TM_1 em $\theta=50,9^\circ$ para $d=24\text{nm}$ e $h\text{SiO}_2=644\text{nm}$.

IV. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou um estudo teórico de sensores plasmônicos de arranjos de nanopartículas quando a distância d entre estas, ou suas densidades de concentrações, são variadas. Dois modelos teóricos foram utilizados: um baseado no Método dos Elementos Finitos e outro analítico baseado na aproximação por uma permissividade efetiva do arranjo de nanopartículas. Observou-se que o sensor com espessura menor do dielétrico (30nm) possui apenas o modo plasmônico sendo este então utilizado para sensoriamento e o desvio relativo entre os resultados numérico e analítico para os pontos de mínimo dos modos TM_{spp} tendem a diminuir com o aumento da distância entre as AuNPs. O que se era esperado, já que, com a maior distância, a interação entre as esferas diminui, e como o modelo analítico não considera esta interação, os resultados deste tendem a se aproximar do numérico, causando menos divergência entre os resultados. Já o sensor com maior espessura (644nm) apresentou, além do modo plasmônico, um modo guiado transversal magnético, e que este apresentou uma maior sensibilidade que o modo plasmônico para variações na distância entre as partículas, ou seja, variação na concentração das nanopartículas, sendo então este modo guiado o mais adequado para o sensoriamento. A mesma análise entre os modelos não acontece para essa espessura de dielétrico, onde

para o modo guiado, esse desvio entre as curvas tende a aumentar. Esse comportamento deverá ser investigado com mais detalhes em trabalhos futuros com o prosseguimento dos avanços neste estudo de nanosensores plasmônicos.

REFERÊNCIAS

- [1] J. Homola. Surface Plasmon Resonance Based Sensors. 1st ed New York: Springer Berlin Heidelberg; 2006.
- [2] J. Homola, "Surface plasmon resonance sensors for detection of chemical and biological species", Chem. Rev., vol. 108, pp. 462-493, 2008.
- [3] K. Q. da Costa, J. S. Costa, V. Dmitriev, T. Del Rosso, O. Pandoli, R. Q. Aucelio. "Analysis of Surface Plasmon Resonance Sensor Coupled to Periodic Array of Gold Nanoparticles", IMOC 2015.
- [4] L. Novotny and B. Hecht, Principles of Nano-Optics, 2nd ed. Cambridge University Press, 2012, Cambridge Books Online.
- [5] H. H. Nguyen, J. Park, S. Kang, and M. Kim, "Surface plasmon resonance: A versatile technique for biosensor applications," Sensors, vol. 15, no. 5, p. 10481, 2015.
- [6] I. P. Kaminow, W. L. Mammel, and H. P. Weber, "Metal-clad optical waveguides: Analytical and experimental study," Appl. Opt., vol. 13, no. 2, pp. 396-405, Feb 1974.
- [7] S. Maier, Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer US, 2007.
- [8] T. Choy, Effective Medium Theory: Principles and Applications, ser. International series of monographs on physics. Clarendon Press, 1999.
- [9] J. Kong, Electromagnetic Wave Theory, ser. A Wiley-Interscience publication. Wiley, 1986.
- [10] COMSOL Multiphysics 5.2, Inc. (<http://www.comsol.com/>).
- [11] J. S. Costa, A. F. S. da Cruz, R. C. dos Santos, K. Q. da Costa, V. Dmitriev, T. Del Rosso. "Efeito da Casca Dielétrica em Nanopartículas de Ouro na Resposta de um Sensor Plasmônico", MOMAG 2016.
- [12] "Modeling Electromagnetic Waves and Periodic Structures". (<http://www.comsol.com/blogs/modeling-electromagnetic-waves-periodic-structures/>).
- [13] A. Ishimaru, Electromagnetic Wave Propagation, Radiation and Scattering, Prentice Hall: New Jersey, 1991.
- [14] J. E. H. Sánchez, "Assembly of a surface plasmon resonance (spr) spectrometer for the characterization of thin organic films", Master's thesis, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2013.
- [15] R. C. dos Santos, J. S. Costa, A. F. S. da Cruz e K. Q. da Costa. "Análise Numérica de Sensor Plasmônico de Arranjo de Nanopartículas Metálicas do Tipo Core-Shell", SBRT 2016.
- [16] A. F. S. da Cruz, R. C. dos Santos, J. S. Costa e K. Q. da Costa. "Eficiência de Extinção em Nanopartículas Metálicas do Tipo Core-Shell Isoladas e Acopladas", MOMAG 2016.