

ПРОЕКТУВАННЯ І МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ СЕНСОРІВ

SENSORS DESIGN AND MATHEMATICAL MODELING

УДК 535.321, 537.9

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКЛИКА СЕНСОРА НА ЛОКАЛЬНЫХ ПЛАЗМОНАХ В СЛОЕ НАНОЧАСТИЦ

Е. Г. Борщаговский², В. З. Лозовский^{1,2}, Т. А. Мишакова¹

¹Институт высоких технологий, Киевский национальный университет им.Т. Шевченка,
ул. Владимирская, 64, 01601 Киев

²Институт физики полупроводников им. В. Лашкарева НАН Украины,
пр. Науки, 45, 03028 Киев
E-mail:mishakov@e-mail.ua

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТКЛИКА СЕНСОРА НА ЛОКАЛЬНЫХ ПЛАЗМОНАХ В СЛОЕ НАНОЧАСТИЦ

Е. Г. Борщаговский, В. З. Лозовский, Т. А. Мишакова

Аннотация. На основе самосогласованного подхода с использованием функций Грина нами построена модель оптического отклика слоя наночастиц случайно распределенных на поверхности. Электромагнитное взаимодействие между частицами учитывается в построенной модели с помощью уравнения Липмана-Швингера и модифицирует эффективную поляризуемость слоя. На основе разработанного формализма были смоделированы спектры пропускания подобной структуры, которые демонстрируют сдвиг плазмонного резонанса при адсорбции дополнительного слоя на наночастицах. На основе разработанной модели, учитывающей межчастичное взаимодействие, можно рассчитать чувствительность подобных сенсоров а также находить оптимальные параметры наночастиц для повышения чувствительности.

Ключевые слова: монослой, наночастицы, сенсор, локальные плазмоны, оптический отклик

МОДЕЛЮВАННЯ ВІДГУКУ СЕНСОРА НА ЛОКАЛЬНИХ ПЛАЗМОНАХ У ШАРІ НАНОЧАСТИНОК

Є. Г. Борщагівський, В. З. Лозовський, Т. О. Мішакова

Анотація. На основі самоузгодженого підходу з використанням функцій Гріна нами було побудовано модель оптичного відгуку шару наночастинок, що випадково розподілені на поверхні. Електромагнітну взаємодію між частинками було враховано в побудованій моделі за допомогою рівняння Липмана-Швінгера, що модифікує ефективну поляризованість шару. На основі розробленого формалізму були змодельовані спектри пропускання такої структури які демонструють зсув плазмонного резонансу при адсорбції додаткового шару на наночастиках. На основі розробленої моделі, що враховує взаємодію між частинками, можна розрахувати чутливість таких сенсорів а також знаходити оптимальні параметри наночастинок для підвищення чутливості.

Ключові слова: моношар, наночастинок, сенсор, локальні плазмони, оптичний відгук

SIMULATION OF THE RESPONSE OF THE SENSOR BASED ON THE LOCAL PLASMONS IN THE LAYER OF NANOPARTICLES

E. G. Bortchagovsky, V. Z. Lozovski, T. A. Mishakova

Abstract. On the base of self-consistent approach with the use of Green functions we built the model of the optical response of the layer of nanoparticles random distributed on the surface. Electromagnetic interaction between the particles was taken into account in this model by the Lipman-Shwidenger equation. By this formalism we calculated transmission spectra of such a structure, which show the shift of the plasmon resonance at the adsorption on nanoparticless of an additional layer. On the base of this model which take into account interaction between the particles we can calculate the sensitivity of this sensors and find optimal parameters of the nanoparticles to increase it.

Keywords: monolayer, nanoparticles, sensor, local plasmons, optical response

Перспективным направлением в развитии сенсорики являются сенсоры на локальных плазмонах, основанные на оптических свойствах наночастиц благородных металлов и представляющие собой монослой частиц нанесенных на диэлектрическую подложку. Несмотря на то, что подобные сенсоры имеют меньшую чувствительность по сравнению со стандартным сенсором на поверхностных плазмонах [1] такие сенсоры гораздо проще в применении. Для детектирования сигнала в сенсоре на локальных плазмонах достаточно при адсорбции аналита регистрировать сдвиг резонанса или изменение пропускания на какой-либо длине волны в стандартных измерениях пропускания в отличие от намного более сложных схем с возбуждением поверхностных плазмонов.

Для моделирования отклика сенсора на локальных плазмонах необходимо уметь рассчитывать оптический отклик систем наночастиц. Как показано во многих работах [2], для получения оптического отклика подобных систем, особенно для субмонослойных покрытий поверхностей наночастицами необходимо учитывать взаимодействие между частицами. Моделированию подобных систем с учетом взаимодействия и посвящена данная работа.

На основе самосогласованного подхода с использованием функций Грина нами построена модель оптического отклика слоя наночастиц случайно распределенных на поверхности [3]. Подобный формализм учитывает взаимодействие между частицами и демонстрирует возможность определения характеристик покрытия не только по величине сдвига резонанса, но и по изменению пропускания на определенной частоте. Величина пропускания в определенной спектральной области зависит от вели-

чины покрытия, что позволяет регистрировать покрытие частицы без снятия всего спектра пропускания, ограничившись светофильтрами вместо сложного оптического оборудования.

Электромагнитное взаимодействие между частицами учитывается в построенной модели с помощью уравнения Липмана-Швингера [4]

$$E_i(\vec{R}, \omega) = E_i^{(0)}(\vec{R}, \omega) - a \sum_{\alpha=1}^N \int_{V_\alpha} d\vec{R}' G_{ij}(\vec{R}, \vec{R}', \omega) P_{j\alpha}(\omega) E_l(\vec{R}', \omega) \quad (1)$$

где $G_{ij}(\vec{R}, \vec{R}', \omega)$ — функция Грина среды, в которую помещены частички системы, $P(\omega)$ — дипольный момент частички, коэффициент $a = (\omega^2 / c^2)$ для системы СИ.

Физический смысл данного уравнения заключается в том, что оно определяет локальное поле в выбранной точке, которое является суммой падающего поля и поля, генерируемого самосогласованными дипольными моментами других частиц, как показано на рисунке 1.

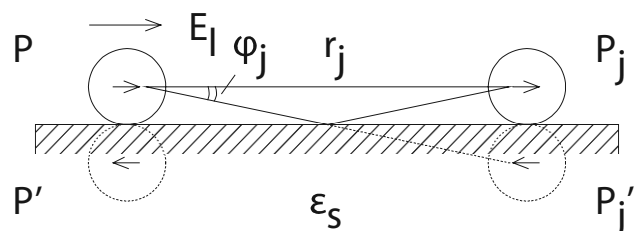


Рис. 1. Взаимодействие частиц, поляризованных падающей волной

Решением данного уравнения является выражение для эффективной поляризуемости слоя

$$X_{ij}(\vec{k}, z_a, \omega) = \left[\left(\chi_{ij}(\omega) \right)^{-1} - nk_0^2 G_{ij}(\vec{k}, z_a, z_a, \omega) \right]^{-1} \quad (2)$$

где n — концентрация частиц в слое на подложке.

Найдем эффективную поляризуемость частицы P с учетом взаимодействия частиц

Поляризуемость частицы P с учетом изображения P'

$$P = \chi(E + E') \quad (3)$$

где χ — средняя оптическая поляризуемость материала частички, E — падающее поле, E' — поле наведенное 'изображением' частицы.

Компоненты наведенного поля можно записать следующим образом:

$$E_{\parallel}' = \frac{1}{(2d)^3} \times P_i', \quad E_{\perp}' = \frac{2}{(2d)^3} \times P'i \quad (4)$$

d — расстояние от центра частички до поверхности подложки, а P' — определяется выражением

$$P' = \frac{\epsilon_m - \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} P \quad (5)$$

где ϵ_m — диэлектрическая восприимчивость среды, ϵ_s — диэлектрическая функция подложки.

Эффективная восприимчивость слоя в общем случае является тензором, таким образом эффективная поляризуемость в выражении (2) имеет вид

$$X_{ij}(k, \omega) = \begin{pmatrix} X_{xx}(k, \omega) & 0 & X_{xz}(k, \omega) \\ 0 & X_{yy}(k, \omega) & 0 \\ X_{zx}(k, \omega) & 0 & X_{zz}(k, \omega) \end{pmatrix} \quad (6)$$

Однако в случае нормального падения света роль играет только компонента X_{yy}

Таким образом не представляет труда рассчитать компоненту ϵ_y эффективной диэлектрической функции слоя наночастиц на поверхности, которая имеет вид

$$\epsilon = 1 + 4\pi X_{yy} \quad (7)$$

где

$$X_{yy} = \left[\frac{1}{\alpha_{\parallel}} + 2\pi i n \frac{k_0^2}{k_{z1}} (1 - R_s^0) \right]^{-1} \quad (8)$$

а α_{\parallel} — компонента тензора восприимчивости одной частички, которая определяется из поляризуемости свободной частицы с учетом сил изображения по формулам (3–5). Компоненты тензора восприимчивости частички с оболочкой определяются в соответствии с выражением [5]

$$\alpha = V^3 \frac{1 + 2\beta_p \beta_o \rho + \beta(\beta_p \rho - 1)}{1 + 2\beta_p \beta_o \rho} \quad (9)$$

где

$$\beta = \frac{3\epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m}, \quad \beta_p = \frac{\epsilon_p - \epsilon_o}{\epsilon_p + 2\epsilon_o},$$

$$\beta_o = \frac{\epsilon_o - \epsilon_m}{\epsilon_o + 2\epsilon_m}, \quad \rho = \frac{h_z}{h_z + h_o} \quad (10)$$

$\epsilon_p, \epsilon_o, \epsilon_m$ — диэлектрическая функция частицы, оболочки и окружающей среды соответственно, h_z — радиус частицы, h_o — толщина оболочки.

Спектры пропускания системы рассчитывались с помощью формул Френеля [5].

На рисунке 2 представлен смоделированный спектр пропускания слоя сферических золотых частиц радиусом 10 нм на стеклянной подложке при нормальном падении света (кривая 1), а также спектры пропускания частиц с адсорбированным на них дополнительным слоем с диэлектрической функцией типа плотного полимера $\epsilon=2.9$ ($n=1.7$) и разными толщинами (кривые 2 и 3).

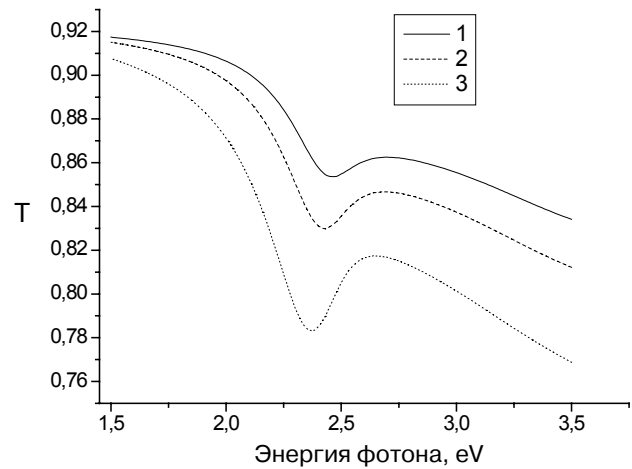


Рис. 2. Спектры пропускания 1-частица без дополнительного адсорбционного слоя, 2 — слой толщиной 0.15 радиуса частицы, 3-слой толщиной 0.3 радиуса частицы

Параметры диэлектрической функции золота брались из литературы [6], а коэффициент преломления стекла полагался $n_{\text{glass}}=1.5$. Эти параметры использовались во всех расчетах.

Рис 2. демонстрирует сдвиг плазмонного резонанса при адсорбции дополнительного слоя на наночастицах а также изменение пропускания в коротковолновой области спектра. Таким

образом, обе эти величины можно использовать в качестве регистрируемого параметра сенсора. Их изменение в зависимости от толщины слоя показаны на рисунке 3.

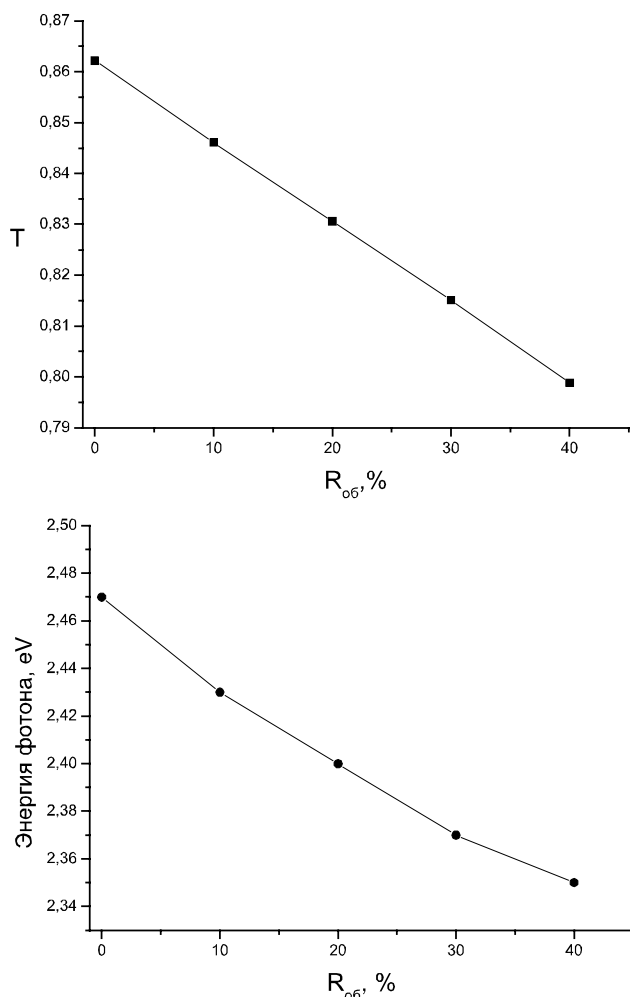


Рис. 3. Зависимость величины пропускания и положения резонанса от величины адсорбционного покрытия

Видно, что обе величины меняются линейно с толщиной покрытия. Такое же качественное поведение спектров и линейные зависимости регистрируемых параметров от толщины адсорбционной пленки получено для коэффициентов преломления пленки $n=1.3$ (вода, этанол) и $n=1.5$ (органика). Чувствительность к подобным материалам показана в таблице 1.

Из таблицы видно, что изменение пропускания на 1 нм адсорбционной пленки находится на уровне 1 %. Если измерения пропускания с подобной точностью могут представлять некоторую трудность, регистрация сдвига резонанса на 7–15 нм является несложной задачей.

Табл. 1

Чувствительность к различным материалам адсорбционного слоя

Материал адсорбционного слоя	Изменение пропускания света с энергией фотона 2.75 eV на 1 нм адсорбата	Изменение положения резонанса в eV на 1 нм адсорбата
Вода ($n=1.3$)	-0,011	-0,014
Органика ($n=1.5$)	-0,0138	-0,016
Полимер ($n=1.7$)	-0,0158	-0,03

Приведенные величины получены для слоя частиц с поверхностным заполнением 13 % от монослоя. Для исследования зависимости чувствительности от размера частиц и поверхностного заполнения мы рассчитали чувствительность для такого же количества частиц на поверхности с вдвое большим размером (заполнение поверхности приблизительно 50 %), таких же больших частиц, но с в 8 раз меньшей поверхностной концентрацией (такая же массовая толщина металла как и для исходной пленки) и для пленки исходных — меньших частиц, но с концентрацией в 2 раза большей начальной. Качественное поведение всех рассчитанных зависимостей для исследованных систем полностью совпадает, хотя вид резонанса несколько изменяется, что показано на рисунке 4.

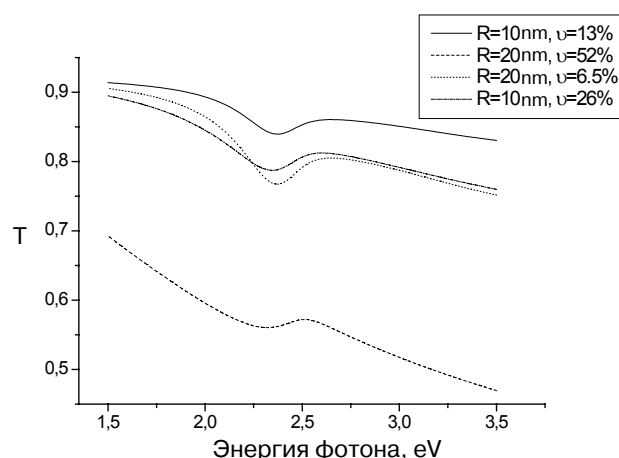


Рис. 4. Спектры пропускания для различных параметров слоя частиц

Видно, что хотя при увеличении размеров частиц резонанс становится несколько глубже, увеличение межчастичного взаимодействия при росте размера или концентрации уширяет резонанс, что уменьшает точность определения

его положения. Параметры чувствительности для всех этих случаев приведены в таблице 2.

Табл. 2

Чувствительность в зависимости от параметров слоя частиц

Параметры слоя	Изменение пропускания света с энергией фотона 2.75 eV на 1 нм адсорбата	Изменение положения резонанса в eV на 1 нм адсорбата
R=10 нм, $\nu=13\%$	-0,0158	-0,03
R=20 нм, $\nu=52\%$	-0,0242	-0,02
R=20 нм, $\nu=6.5\%$	-0,0273	-0,03
R=10 нм, $\nu=26\%$	-0,0236	-0,032

Видно, что с увеличением как размера так и концентрации слоя более простой мониторинг пропускания становится доступнее, тогда как чувствительность положения резонанса практически не меняется. Видно, что очень плотные слои дают плохие результаты, так как резонанс значительно уширяется и становится менее чувствительным к наличию покрытия.

Таким образом на основе разработанной модели, учитывающей межчастичное взаимодействие, можно рассчитать чувствительность подобных сенсоров а также находить

оптимальные параметры слоя наночастиц для повышения чувствительности. Исследования влияния формы частиц будет проведено в следующей работе. Можно ожидать, что слои более плоских частиц будут обладать лучшими параметрами, так как параметры резонансов таких частиц будут приближаться к параметрам поверхностных плазмонов.

Список литературы

1. Kreiter M., Unger A. Analyzing the Performance of Plasmonic Resonators for Dielectric Sensing // *J. Phys. Chem. C.* — 2009. — 113 (28) — p. 12243–12251.
2. Persson B. N. J. Lateral interactions in small particle systems // *J. de Physique (suppl.)* — 1983. — 44. — С.409–419.
3. Борщагівський Є. Г., Лозовський В. З., Мішакова Т. О. Теорія еліпсометрії шару напівпровідникових наночастинок, що покривають поверхню // *УФЖ.* — 2010. — Т. 55, № 10. — С. 1137–1146.
4. Лозовский В. З К теории эллипсометрии субмонослойных адсорбционных покрытий // *Оптика и спектроскопия.* — 1988. — Т.65, № 6. — С.1373–1377.
5. Джексон Дж. Классическая электродинамика — М: Мир, 1965.
6. Christy R. W., Johnson P. B. Optical Constants of the Noble Metals // *Phys. Rev. B* 6. — 1972. — p.4370–4379.