

ГЕНЕРАЦИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМАНА НА ОПТОВОЛОКНЕ С ГРАФЕНОВЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ СЕНСОРНЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

И.Л. Виноградова¹, А.Р. Гизатулин¹, И.К. Мешков¹, Е.Ю. Головина²

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»,
Российская Федерация, 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32

²Институт нефтепереработки и нефтехимии ФГБОУ ВО «УГНТУ» в г. Салавате,
Российская Федерация, 453250, г. Салават, ул. Губкина, 22Б

Аннотация. Данная статья посвящена вопросам генерации поверхностного плазмона на границе раздела «графеновое покрытие – кварцевое стекло», а также на поверхности круглой проводящей частицы. Такие плазмоны представляют интерес для создания сенсорных устройств в медицине и биологии ввиду нейтральности графеновых покрытий. Обсуждаются вопросы повышения чувствительности плазмонного сенсора, связанные с возможностью его усиления. Показано также, что наличие частиц с проводимостью в исследуемом веществе оказывает влияние на общий коэффициент преломления вещества и изменяет его даже при самой незначительной концентрации дополнительных веществ (аналитов).

Ключевые слова: поверхностный плазмон, графеновое покрытие, оптоволоконный сенсор, усиление плазмона, исследование аналитов.

Введение

В настоящее время одним из активно развивающихся направлений в сенсорике является применение оптических технологий и плазмонных структур в качестве чувствительного элемента [1]. Применение такие методики находят в медицине, биологии, при анализе параметров растворов и сред даже с самым незначительным содержанием исследуемого вещества. Оптические технологии и плазмоника обладают актуальностью в таких приложениях, так как они обеспечивают неинвазивное и не требующее маркировки обнаружение биологических и химических аналитов. Кроме того, методы плазмоники позволяют обнаруживать частицы и включения в веществе с размерами, меньше длины волны проходящего излучения. Основной задачей в таких методах является повышение чувствительности сенсора при сохранении его химической нейтральности и биосовместимости. Последнее удается обеспечивать в случае применения углеродных покрытий (в частности, на основе графена), на базе которых и обеспечивается генерация плазмона [2].

Но здесь еще не решены задачи усиления генерируемого плазмона и получения плазмона дальнего действия, в частности, условий его возникновения. Поэтому в данной статье выполнено моделирование некоторых параметров генерируемого плазмона в поверхностном слое «графеновое покрытие – кварцевое стекло» с определением отличительных особенностей от граничных систем с металлом и воздухом.

Генерация поверхностного плазмона на границе раздела «графеновое покрытие – кварцевое стекло»

Согласно [3], в отсутствие внешних зарядов и токов, а также в случае малых изменений диэлектрических свойств среды, классическая система уравнений Максвелла может быть преобразована в уравнение Гельмгольца:

$$\nabla^2 \mathbf{E} - \frac{\varepsilon}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = 0. \quad (1)$$

Кроме того, временную зависимость полей (электрического поля) будем считать гармонической: $\mathbf{E}(r, t) = \mathbf{E}(r) \exp(-j\omega t)$. Рассмотрим следующую геометрию системы: имеется линейный (прямолинейный) участок кварцевого световода (диэлектрик), на поверхность которого нанесено покрытие типа - проводник/полупроводник. Для анализа может использоваться только световедущая часть световода (сердцевина), рис. 1 а), т.е. без оптической оболочки. Будем считать, что для упрощения задачи, а также по причине значимости продольной волны (вдоль оси световода, т.е. вдоль z) и не представляющей интерес поперечной составляющей, перейдем от рассмотрения цилиндрической структуры к плоской одномерной структуре, рис. 1 б). Т.е. будем рассматривать волну, распространяющуюся вдоль оси z , а среду вдоль направления y (к центру световода) – однородной. При этом среда вдоль направления x может характеризоваться градиентом $\varepsilon = \varepsilon(x)$, что может соответствовать, например, переменной плотности покрытия.

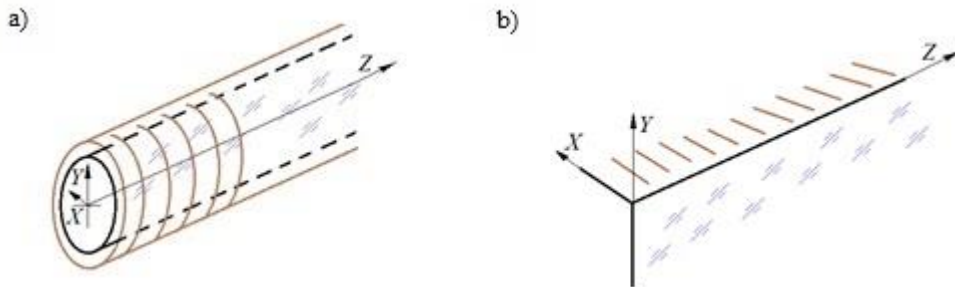


Рис. 1. Иллюстрация геометрии среды: а) реальное оптоволокно с нанесенным покрытием; б) упрощенная плоская одномерная структура

Если допустить справедливой запись для электрического поля волны: $E(x, y, z) = E(z) \cdot \exp(j\beta z)$, далее подставить это выражение в (1), то может быть получено уравнение:

$$\frac{\partial^2 \mathbf{E}(z)}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) \mathbf{E} = 0. \quad (2)$$

Здесь следует учесть, что при гармонической зависимости от времени $\left(\frac{\partial}{\partial t} = -j\omega\right)$, а также для однородной среды вдоль y -направления $\left(\frac{\partial}{\partial y} = 0\right)$, и распространении волны вдоль z $\left(\frac{\partial}{\partial z} = j\beta\right)$, определяемой из (2) система взаимосвязанных уравнений упрощается [4].

Данная система приобретает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_z}{\partial z} &= -j\omega\mu_0 H_x, & \frac{\partial H_y}{\partial z} &= j\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_x, \\ \frac{\partial E_x}{\partial z} - j\beta E_z &= j\omega\mu_0 H_y, & \text{и} & \frac{\partial H_x}{\partial z} - j\beta H_z &= -j\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_y, \\ j\beta E_y &= j\omega\mu_0 H_z, & j\beta H_y &= -j\omega\varepsilon_0 \varepsilon E_z. \end{aligned} \quad (3)$$

Согласно [4], такая система имеет два решения: 1) с отличными от нуля компонентами полей E_x , E_z и H_y и 2) с компонентами полей H_x , H_z и E_y . Для рассматриваемой задачи интересен первый случай. Следовательно, можно записать:

$$\begin{aligned} E_x &= -j \frac{1}{\omega\varepsilon_0 \varepsilon} \cdot \frac{\partial H_y}{\partial z}, \\ E_z &= -j \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0 \varepsilon} H_y, \end{aligned}$$

а волновое уравнение записывается относительно

$$H_y: \frac{\partial^2 H_y}{\partial z^2} + (k_0^2 \varepsilon - \beta^2) H_y = 0.$$

Тогда применительно к рассматриваемой геометрии получаем:

$$\begin{aligned} H_y(z) &= A_2 \exp(j\beta x) \exp(-k_2 z), \\ E_x(z) &= jA_2 \frac{k_2}{\omega\varepsilon_0 \varepsilon} \exp(j\beta x) \exp(-k_2 z), \quad \text{при } y > 0 \text{ и} \\ E_z(z) &= -A_1 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0 \varepsilon} \exp(j\beta x) \exp(-k_2 z) \\ H_y(z) &= A_1 \exp(j\beta x) \exp(k_1 z), \\ E_x(z) &= -jA_1 \frac{k_1}{\omega\varepsilon_0 \varepsilon_1} \exp(j\beta x) \exp(k_1 z), \quad \text{при } y < 0. \\ E_z(z) &= -A_2 \frac{\beta}{\omega\varepsilon_0 \varepsilon_1} \exp(j\beta x) \exp(k_1 z) \end{aligned}$$

Здесь $k_{z,i}$ ($i = 1, 2$) – проекция волнового вектора на направления, перпендикулярные границе раздела сред. Следует заметить, что обратная ей величина $\mu_{z,i} = \frac{1}{|k_{z,i}|}$ будет определять длину затухания рассматриваемых полей. Кроме того, непрерывность компонент, в частности, H_y и $\varepsilon_i E_z$, на границе раздела двух сред, потребует равенства амплитудных коэффициентов: $A_1 = A_2$, а также $\frac{k_2}{k_1} = -\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}$. Дополнительно из волнового уравнения следует: $k_1^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_1$, $k_2^2 = \beta^2 - k_0^2 \varepsilon_2$. Комбинируя представленные алгебраические соотношения, получаем функциональную связь между рассматриваемыми величинами:

$$\beta = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}. \quad (4)$$

Расчет параметров по (4) позволяет получить следующие соотношения (Рис. 2): для границы «металл - воздух» с $\varepsilon_2 = 1$ и «металлическое покрытие – кварцевое стекло» с $\varepsilon_2 = 2,25$ для случая, когда металл считается непоглощающим. В этом случае $\varepsilon_1 = \varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$, где $\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}$ - «плазменная частота» газа свободных электронов в веществе (металле). Согласно [4], здесь можно говорить о частоте поверхностного плазмона: $\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}}$, которая может быть получена, если подставить соотношение для диэлектрической проницаемости газа свободных электронов [4] $\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + j\gamma\omega}$ в (4).

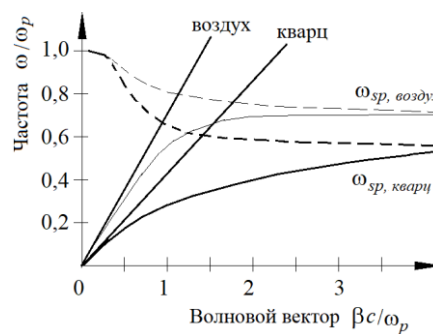


Рис. 2. Дисперсионные кривые для генерируемой плазменной моды, распространяющейся вдоль границы раздела между металлом и воздухом (тонкие линии), и металлическим покрытием и кварцем (жирные линии)

В отличие от непоглощающего металла, углеродные материалы (в частности, графеновые пленки/слои), которые по своим свойствам близки к полупроводникам, приводят к тому, что составляющая поглощения $\text{Im}[\varepsilon_1] \neq 0$. Следовательно, параметр ε_1 надо рассматривать как комплексную величину. На рис. 3 представлены результаты расчета, характерные для границы раздела «графен - воздух» и «графеновое покрытие – кварцевое стекло» в предположении, что графен (в том числе – производные графена) рассматривается как полупроводниковый материал с электронной проводимостью. При проведении расчетов функция $\varepsilon_1(\omega)$ была взята из [2]. Там же показано, что имеет место нижняя граница для связанной плазмон-поляритонной моды (SP) для данного случая:

$$\lambda_{sp} = 2\pi / \text{Re}[\beta].$$

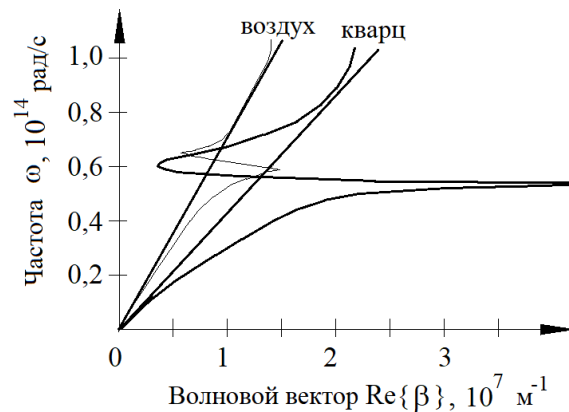


Рис. 3. Дисперсионные кривые для генерируемой плазменной моды, распространяющейся вдоль границы раздела между графеновым слоем и воздухом (тонкие линии), и графеновым слоем и кварцем (жирные линии)

Кроме того, имеет место локализация SP-моды (с параметром $\mu_{z,y}$ в частности) в перпендикулярном к поверхности раздела направлении, так амплитуда поля убывает по закону $\exp[-|k_{z,y}| \cdot |y|]$, где $k_{z,y} = \sqrt{\beta^2 - \varepsilon_2 \left(\frac{\omega}{c}\right)^2}$. Согласно [3], это с одной стороны позволяет рассчитать требующуюся эффективную толщину покрытия, и с другой стороны, приводит к появлению квазисвязанных мод в интервале частот между ω_{sp} и ω_p .

Исходя из представленных выше соотношений, для получения плазмона дальнего действия следует, в частности, обеспечить выполнение требования: $k_2 \gg k_1$, что позволит локализовать энергию вдоль границы раздела сред и минимизировать ее распространение в перпендикулярных к границе направлениях, не представляющих интерес в данной задаче. Указанное требование может быть выполнено путем подбора пограничных материалов, т.е. значений ε_1 и ε_2 . Иными словами, рекомендуется брать менее плотную оптическую среду с относительно малым значением ε_2 (что может быть реализовано на базе класса оптоволокон с низким показателем преломления), а для слоя с проводимостью – обеспечивать относительно высокое значение ε_1 .

Для усиления плазмона необходима подкачка к нему энергии. Так в [5] говорится о возможности использования для этого дополнительного лазера накачки, излучение которого должно быть направлено также вдоль границы раздела сред.

Плазмон на поверхности частицы с проводимостью

Теперь рассмотрим некий раствор из проводящих/полупроводящих частиц, расположенных в электромагнитном поле. Будем считать, что размер частицы $d \ll \lambda$. Пусть также частицы имеют форму шара, а окружающая среда является однородной и непоглощающей, и характеризуется диэлектрической проницаемостью ε_m .

В отсутствие электрических токов уравнение Лапласа для потенциала является однородным: $\nabla^2 \Phi = 0$. При этом напряженность электрического поля определится: $E = -\nabla \Phi$. Согласно [6] с учетом симметрии задачи, общее решение может быть записано в виде:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[A_{\ell} r^{\ell} + B_{\ell} r^{-(\ell+1)} \right] P_{\ell} \cdot \cos \theta, \quad (5)$$

где $P_{\ell} \cdot \cos \theta$ - полиномы Лежандра порядка ℓ ; θ - угол между радиус-вектором r к произвольной точке P (Рис. 4) и осью z .

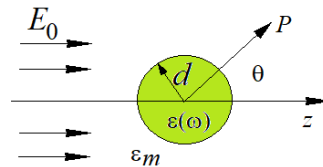


Рис. 4. Иллюстрация параметров полей при наличии проводящей частицы

Исходя из условия ограниченности потенциала внутри частицы, и по аналогии с [6] можно записать решения для потенциалов внутри Φ_{in} и вне Φ_{out} частицы:

$$\Phi_{in}(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} A_{\ell} r^{\ell} P_{\ell} \cdot \cos \theta, \quad \Phi_{out}(r, \theta) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \left[B_{\ell} r^{\ell} + C_{\ell} r^{-(\ell+1)} \right] P_{\ell} \cdot \cos \theta. \quad (6)$$

Коэффициенты A_ℓ , B_ℓ и C_ℓ могут быть определены из следующих граничных условий: при $r \rightarrow \infty$ и при $r = d$. Условие $\Phi_{out} \rightarrow -E_0 z = -E_0 r \cos \theta$ для $r \rightarrow \infty$ требует, чтобы $B_1 = -E_0$ и $B_\ell = 0$ для $\ell \neq 1$. Другие коэффициенты A_ℓ и C_ℓ определяются из граничных условий при $r = d$ – исходя из требования о непрерывности касательной составляющей электрического поля на поверхности шара:

$$-\frac{1}{d} \cdot \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial \theta} \Big|_{r=d} = -\frac{1}{d} \cdot \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial \theta} \Big|_{r=d}.$$

И аналогично – непрерывность нормальной составляющей электрической индукции:

$$-\varepsilon_0 \varepsilon \cdot \frac{\partial \Phi_{in}}{\partial r} \Big|_{r=d} = -\varepsilon_0 \varepsilon_m \cdot \frac{\partial \Phi_{out}}{\partial r} \Big|_{r=d}.$$

С учетом записанного, решение для потенциала может быть представлено в виде:

$$\begin{aligned} \Phi_{in} &= -\frac{3\varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 r \cos \theta, \\ \Phi_{out} &= -E_0 r \cos \theta + \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} E_0 d^3 \frac{\cos \vartheta}{r^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Согласно [7], потенциал вне частицы можно представить как суперпозицию потенциалов внешнего поля и поля диполя (т.е. частицы). Обозначим момент диполя через \mathbf{p} , тогда по аналогии с [7] можно представить:

$$\begin{aligned} \Phi_{out} &= -E_0 r \cos \theta + \frac{\mathbf{p}r}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m r^3}, \\ \mathbf{p} &= 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_m d^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \mathbf{E}_0 \end{aligned}$$

Внешнее поле приводит к возникновению дипольного момента, пропорционального $|E_0|$. Если ввести в рассмотрение параметр поляризуемости α , смысл которого проявляется из соотношения: $\mathbf{p} = \varepsilon_0\varepsilon_m \alpha \mathbf{E}_0$, то можно записать:

$$\alpha = 4\pi d^3 \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}. \quad (8)$$

Величина поляризуемости α может переходить через резонанс при условии минимальности знаменателя в (8), т.е. $|\varepsilon + 2\varepsilon_m|$. Если мнимая часть ε мала, т.е. $\text{Im}[\varepsilon] \rightarrow 0$, то в результате сказанного можно записать: $\text{Re}[\varepsilon(\omega)] = -2\varepsilon_m$, что представляет собой соотношение Фелиха [8]. Для металлического шара с диэлектрической функцией Друде, находящегося в воздухе, условие Фелиха выполняется при частоте $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{3}$.

Условие резонанса для (8) выражает зависимость резонансной частоты от диэлектрических свойств среды: резонанс смещается в красную область спектра, т.к. ε_m

увеличивается. Поэтому среды с такими малыми частицами с проводимостью являются подходящими объектами для анализа изменения коэффициента преломления в случае электромагнитного поля оптического диапазона. Именно это свойство и позволяет создавать чувствительные сенсорные устройства для анализа свойств аналитов.

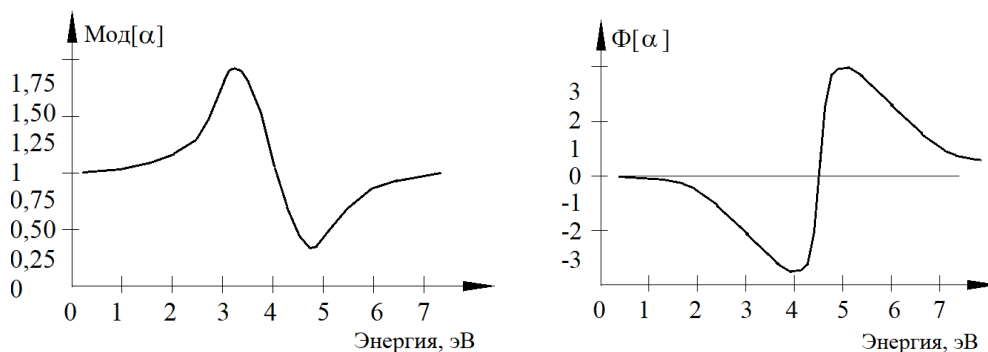


Рис. 5. Иллюстрация зависимости модуля (а) и фазы (б) для параметра поляризуемости по (8) проводящей частицы в зависимости от частоты поля (выраженной в эВ)

Выводы

В статье изучен вопрос генерации поверхностного плазмона на границах раздела «металл - воздух», «металлическое покрытие – кварцевое стекло», «графеновое покрытие - воздух» и «графеновое покрытие – кварцевое стекло». Изучен вопрос генерации плазмона на поверхности круглой проводящей частицы. Показано также, что наличие проводящих частиц в исследуемом веществе оказывает влияние на общий коэффициент преломления вещества и изменяет его даже при самой незначительной концентрации дополнительных веществ (аналитов). Все это свидетельствует об актуальности использования диэлектрических покрытий с потерями для создания сенсоров, применяемых в области биологии и медицины. Дополнительно необходимо учитывать свойство нейтральности таких покрытий, что свойственно, например, рассматриваемым в данной работе графенам. Однако повышение эффективности предложенных сенсоров возможно только при условии усиления плазмонного резонанса. Последнее может быть достигнуто совместным использованием поверхностного плазмона, генерируемого вдоль раздела сред, и плазмона на поверхности проводящих частиц, расположенных в составе исследуемых растворов (аналитов).

Список литературы

1. Homola Jiri. Surface Plasmon resonance sensors: review / Homola Jiri, Yee Sinclair S., and Gauglitz Gunter // Sensors and Actuators B: Chemical. - 1999. - 54. - Pp.3-15.
2. Hooper I.R. Coupled surface Plasmon polaritons on thin graphene slabs corrugated on both surfaces / Hooper I.R. and Sambles J.R. // Phys. Rev. B. – 2014. – 71:045822.
3. Yariv Ammon. Optical Electronics in Modern Communications / Yariv Ammon, Yen T.J., Padilla W.J., Fang N., Vier D.C., Smith D.R., Pendry J.B., Basov D.N. and Zhang X. // Oxford University Press. – 2004. – 5. – P. 303.
4. Prade B. Guided optical waves in planar heterostructures with negative dielectric constant / Prade B., Vinet J.T. and Mysyrowicz A. // Phys. Rev. B. – 2001. - 44(24). – Pp. 13556-13572.
5. Si-Yun Liu, Jiafang Li, Fei Zhou, Lin Gan, and Zhi-Yuan Li, "Efficient surface plasmon amplification from gain-assisted gold nanorods," Opt. Lett. 36, 1296-1298 (2011)

6. Jacson John D. Classical Electrodynamics / Jacson John D. // John Wiley and Sons, Inc. - 2019. – 3. – P.832.
7. Bohren Craig F. Absorption and scattering of light by small particles / Bohren Craig F. and Huffman Donald R. // John Wiley and Sons, Inc. - 2013. – 5.
8. Johnson P.B. Optical Constants of the noble metals / Johnson P.B. and Christy R.W. // Phys. Rev. B. 2002. - 6(12). – Pp. 4370-4379.

SURFACE PLASMON GENERATION ON GRAPHENE-COATED OPTICAL FIBER FOR SENSOR APPLICATIONS

I.L. Vinogradova¹, A.R. Gizatulin¹, I.K. Meshkov¹, E.Yu. Golovina²

¹Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Ufa University of Science and Technology"
32, Zaki Validi St., Ufa, 450076, Russian Federation

²Institute of Oil Refining and Petrochemistry of the Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "Ufa State Petroleum Technical University" (branch in Salavat),
22B, Gubkina St., Salavat, 453250, Russian Federation

Abstract. This article is devoted to the generation of surface plasmon at the interface “graphene coating – quartz glass”, as well as on the surface of a round conducting particle. Such plasmons are of interest for creating sensor devices in medicine and biology due to the neutrality of graphene coatings. Issues of increasing the sensitivity of a plasmonic sensor related to the possibility of its amplification are discussed. It has also been shown that the presence of conductive particles in the substance under study affects the overall refractive index of the substance and changes it even at the most insignificant concentration of additional substances (analytes).

Keywords: surface plasmon, graphene coating, fiber optic sensor, plasmon amplification, analyte study.

Статья отправлена в редакцию 29 января 2024г.