

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

ANDERSON OLIVEIRA SILVA

**MODELAGEM DE EFEITOS PLASMÔNICOS EM UM
METAMATERIAL NANOESTRUTURADO PARA APLICAÇÃO
EM SENSORIAMENTO ÓPTICO**

TD: 07/2014

UFPA/ITEC/PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém – Pará – Brasil
2014

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA**

ANDERSON OLIVEIRA SILVA

**MODELAGEM DE EFEITOS PLASMÔNICOS EM UM
METAMATERIAL NANOESTRUTURADO PARA APLICAÇÃO
EM SENSORIAMENTO ÓPTICO**

Tese submetida à Banca Examinadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da UFPA para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Elétrica na área de Telecomunicações.

UFPA/ITEC/PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém – Pará – Brasil
2014

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

Oliveira, Anderson Silva, 1982-

Modelagem de efeitos plasmônicos em um metamaterial nanoestruturado para aplicação em sensoriamento óptico / Anderson Silva Oliveira. - 2014.

Orientador: João Crisóstomo Weyl Albuquerque Costa.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Pará, Instituto de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Belém, 2014.

1. Materiais nanoestruturados - testes. 2. Detectores de fibras óticas. I. Título.

CDD 22. ed. 620.5

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

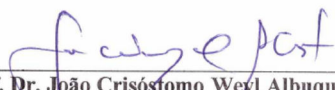
**“MODELAGEM DE EFEITOS PLASMÔNICOS EM UM
METAMATERIAL NANOESTRUTURADO PARA APLICAÇÃO EM
SENSORIAMENTO ÓPTICO”**

AUTOR: ANDERSON OLIVEIRA SILVA

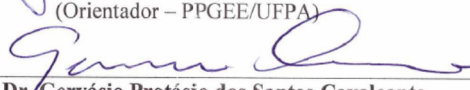
TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À BANCA EXAMINADORA APROVADA PELO
COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA, SENDO
JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM ENGENHARIA
ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES.

APROVADA EM: 22/08/2014


BANCA EXAMINADORA:



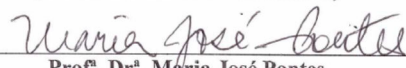
Prof. Dr. João Crisóstomo Weyl Albuquerque Costa
(Orientador – PPGEE/UFPA)




Prof. Dr. Gervásio Protásio dos Santos Cavalcante
(Avaliador Interno – PPGEE/UFPA)



Prof.ª. Dr.ª. Maria Aparecida Gonçalves Martinez
(Avaliadora Externa – CEFET/RJ)



Prof.ª. Dr.ª. Maria José Pontes
(Avaliadora Externa – UFES)



Prof.ª. Dr.ª. Maria Thereza Miranda Rocco Giraldo
(Avaliadora Externa – IME)

VISTO:

Prof. Dr. Evaldo Gonçalves Pelaes
(Coordenador do PPGEE/ITEC/UFPA)

AGRADECIMENTOS

- Aos meus pais pelo suporte educacional, que me fez chegar à pós-graduação;
- Ao Prof. Dr. João C. W. A. Costa e ao LEA (Laboratório de Eletromagnetismo Aplicado) pelo auxílio na elaboração e conclusão deste trabalho;
- Ao INESC Porto e ao Instituto de Física dos Materiais da Universidade do Porto (IFIMUP) pelo apoio logístico e operacional;
- A Jorge Andrey da Silva Macêdo, pelas proveitosas discussões científicas durante o mestrado e parte do doutorado;
- A Markos P. Cardoso, pelo auxílio operacional;
- A CAPES (Coordenação para o Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pelo apoio financeiro realizado através do Projeto 275/2010 do Edital CAPES-FCT N° 010/2009.
- Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), pelo apoio financeiro e operacional a mim despendido durante a graduação, mestrado e parte do doutorado.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	1
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
1 – INTRODUÇÃO.....	9
1.1 – Breve histórico sobre Plasmônica e Metamateriais.....	16
1.2 – Objetivo.....	25
2 – ELETRODINÂMICA CLÁSSICA DOS METAIS.....	27
2.1 – Propagação eletromagnética em meios dispersivos.....	27
2.2 – Modelagem clássica de meios dispersivos – modelos de Lorentz e de Drude.....	32
2.3 – Relação de dispersão do gás de elétrons livres.....	37
2.4 – Propagação de SPPs na interface metal-dielétrico.....	39
2.5 – Tecnologias de fabricação de dispositivos plasmônicos.....	46
3 – EXCITAÇÕES PLASMÔNICAS EM UM METAMATERIAL FORMADO POR NANOFIOS DE PRATA IMERSOS EM ALUMINA.....	48
3.1 – Metamateriais compostos por nanofios condutores.....	49
3.2 – Correção do Modelo de Maxwell-Garnett para Inclusões Cilíndricas.....	52
3.2.1 – A componente estática do campo de despolarização.....	56
3.2.2 – A componente dinâmica do campo de despolarização	58
3.2.3 – A componente de radiação e o resultado final do campo de despolarização.....	59
3.3 – WMM Composto por Nanofios de Prata Imersos em Alumina.....	62

3.4 – Os Modos Locais no Metamaterial Composto por Nanofios de Prata Imersos em Alumina.....	68
3.5 – Espectro de Refletância de uma Fibra Óptica com Metamaterial Anexado à Extremidade.....	73
4 – SENSORES ÓPTICOS BASEADOS EM PLÁSMONS-POLÁRITONS LOCALIZADOS.....	77
4.1 – Propriedades Sensores de uma Cavidade com Nanopartículas Metálicas.....	79
4.2 – Sensibilidade de uma Nanocavidade Plasmônica.....	84
CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
APÊNDICE A.....	94
APÊNDICE B.....	97
REFERÊNCIAS.....	98
PUBLICAÇÕES.....	103

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Fig. 1.1 – Fig. 1.1 – (a) Vitral da Catedral de Notre-Dame, em Paris. A coloração vibrante é devida à interação entre nanopartículas de ouro imersas no vidro e a luz incidente. (b) Copo de Licurgo. Esta taça muda de cor devido à excitação plasmônica de nanopartículas metálicas embebidas na matriz de vidro. Quando uma fonte de luz branca é colocada dentro do copo esverdeado, este fica vermelho..... 12
- Fig. 1.2 – Representação esquemática da propagação de SPP ao longo da interface metal-dielétrico. A componente de campo elétrico perpendicular à superfície metálica é evanescente, com sua magnitude decaindo exponencialmente à medida que se afasta da interface..... 14
- Fig. 1.3 – Excitação de SPPs nas configurações de Otto (à esquerda) e Kretschmann (à direita). Também estão desenhados os possíveis feixes de luz para a excitação plasmônica..... 18
- Fig. 1.4 – Representação esquemática de algumas geometrias de guias plasmônicos. A região em azul é o meio dielétrico e a região em amarelo é o metal. As inserções em preto e branco representam imagens ópticas obtidas nas saídas do dispositivo. Em (a) é mostrado um acoplador direcional, (b) corresponde a guias de onda retilíneos e com curvatura, (c) é um divisor de potência, (d) é um interferômetro, (e) corresponde a um guia óptico de elevada curvatura e (f) é um guia com *gaps* [8]..... 20

Fig. 1.5 – Representação esquemática do experimento realizado por Ebbesen [25]. Quando iluminada, uma fina película de ouro com furos microscópicos transmitia mais luz que o esperado por conta da excitação de plásmons de superfície.....	20
Fig. 1.6 – Acoplamento de campo próximo (<i>near-field coupling</i>) entre nanopartículas metálicas para duas diferentes polarizações. Em (b), é mostrada a distribuição da potência eletromagnética ao longo de uma estrutura formada por nanopartículas de prata.....	21
Fig. 1.7 –(a) Arranjo periódico de fios condutores, (b) SRR (<i>split ring resonator</i>) e (c) célula unitária de um metamaterial com índice de refração negativo.....	22
Fig. 1.8 – Diagrama esquemático das relações de sinal entre a permissividade e a permeabilidade para a obtenção de um meio DPS (<i>double positive medium</i>), ENG (ϵ <i>negative medium</i>), MNG (μ <i>negative medium</i>) e DN (<i>doublenegative medium</i>) [28].....	24
Fig. 2.1 –(a) Função dielétrica do gás de elétrons livres comparada com valores experimentais descritos na literatura para o ouro (os pontos correspondem aos valores experimentais e as curvas contínuas são calculadas pelo modelo de Drude). (b) Função dielétrica do gás de elétrons livres comparada com valores experimentais descritos na literatura para a prata (os pontos correspondem aos valores experimentais e as curvas contínuas são calculadas pelo modelo de Drude) (adaptado de [52]).....	36
Fig. 2.2 – Relação de dispersão do gás de elétrons livres.....	37
Fig. 2.3 – Oscilações coletivas longitudinais dos elétrons de condução de um metal. Os parâmetros n e u denotam, respectivamente, a densidade de elétrons e o deslocamento da nuvem eletrônica.....	38

Fig. 2.4 – Interface plana entre metal e dielétrico para propagação de SPPs.....	39
Fig. 2.5 – Relação de dispersão para propagação de SPPs na interface entre um metal modelado por Drude e ar. A linha reta (também chamada linha de luz) corresponde à curva de dispersão do ar.....	43
Fig. 2.6 – Modos plasmônicos acoplados em uma estrutura formada por um metal arbitrário de espessura d rodeado por camadas de igual dielétrico. (a) Modo par ou simétrico e (b) modo ímpar ou antissimétrico.....	44
Fig. 2.7 – (a) Configuração (I) isolador, (II) metal, (III) isolador. (b) Configuração (I) metal, (II) isolador, (III) metal. A espessura do núcleo do guia é $2a$	44
Fig. 2.8 – Diagrama de dispersão para um guia plasmônico formado por ar/prata/ar. A curva em cinza corresponde à relação de dispersão para interface prata/ar.....	45
Fig. 3.1 – Modelo esquemático de um WMM.....	50
Fig. 3.2 – Relação entre o vetor de onda \vec{k} (em azul) e o vetor de Poynting \vec{S} (em vermelho) de acordo com a relação de sinal entre ϵ_z e ϵ_x (ou, em palavras, entre as componentes extraordinária e ordinária do tensor permissividade, respectivamente) no espaço \vec{k}	51
Fig. 3.3 – (a) WMM e (b) Visão esquemática de um cilindro com arbitraria razão de aspecto (h/a , onde h é a altura do cilindro e a é o raio).....	54
Fig. 3.4 – Arranjo periódico hexagonal formado por nanofios de prata (cinza escuro) imerso em uma matrix dielétrica de alumina (cinza claro).....	63

Fig. 3.5 – Partes real e imaginária de $N_{eff}(o)$ e $N_{eff}(e)$ para (a) $f=10\%$ e (b) $f=20\%$. A curva em vermelho corresponde ao modelo de Maxwell-Garnett para partículas esféricas. A curva em verde corresponde ao modelo de Maxwell-Garnett para esferóides prolatos e a curva em azul refere-se à correção para inclusões cilíndricas. A curva em preto foi obtida pelo modelo de Bruggeman corrigido pelo fator de despolarização total para inclusões cilíndricas.....	65
Fig. 3.6 – Comparação entre os resultados numéricos (vermelho) obtidos por análise modal e os resultados analíticos calculados pelo modelo de Maxwell-Garnett corrigido para inclusões cilíndricas (azul).....	69
Fig. 3.7 – Intensidades de campo elétrico calculadas por análise modal para três comprimentos de onda ao longo do espectro do metamaterial com $f=10\%$: (a) 300 nm, (b) 430 nm e (c) 600 nm.....	70
Fig. 3.8 – Variação de α com o fator de preenchimento (<i>fill-ratio</i>) e o comprimento de onda. Para os intervalos $0.10 < f < 0.50$ e $300 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$, a característica de dispersão do metamaterial varia de perfil elíptico para hiperbólico. A reta vertical branca indica o limite mínimo do fator de preenchimento f para o qual é possível obter dispersão hiperbólica.....	71
Fig. 3.9 - Variação do espectro de magnitude de R para <i>fill-ratios</i> no intervalo $10\% < f < 50\%$	72
Fig. 3.10 – Variação da magnitude de R em função do <i>fill-ratio</i> e do comprimento de onda para o metamaterial formado por nanofios de prata imersos em alumina.....	73
Fig. 3.11 – Fibra óptica multimodo com uma lâmina do metamaterial composto por nanofios de prata anexado à extremidade.....	73

Fig. 3.12 – Esquema ilustrativo do aparato montado para medir a refletância do arranjo formado pelo metamaterial anexado à extremidade de uma fibra óptica multimodo (a seta em azul representa o feixe óptico incidente e a seta em vermelho o feixe óptico refletido). (a) Configuração para medição da refletância da amostra de metamaterial tomada isoladamente. (b) Configuração em que a amostra de metamaterial é anexada à extremidade da fibra óptica..... 74

Fig. 3.13 - Espectro de refletância experimental obtido para (a) amostra de metamaterial composta por nanofios de prata imersos em alumina (medição realizada com o aparato da Fig. 3.12(a) tendo como referência um espelho de prata) e (b) estrutura composta por uma fibra óptica com a amostra de metamaterial anexada à extremidade (medição realizada com o aparato da Fig. 3.12(b) tendo como referência o sinal medido na interface núcleo/ar em uma fibra clivada)..... 75

Fig. 4.1 - (a) Intensidade de campo elétrico associado ao modo LSP excitado em um nanodisco de prata sob incidência de luz em 632 nm . Interações atrativas (b) e repulsivas (c) devido ao acoplamento entre os modos LSPs excitados em nanopartículas de prata adjacentes. O radio dos nanodiscos é $a=100$ nm..... 80

Fig. 4.2 - Geometria da nanocavidade plasmônica. A largura L da nanocavidade é de 500 nm e a distância h entre as bordas dos nanodiscos é de 50 nm..... 81

Fig. 4.3 – Espectros de refletância obtidos para diferentes raios dos nanodiscos de prata..... 82

Fig. 4.4 – Dependência dos dips de refletância com o índice de refração n_d do dielétrico que envolve os nanodiscos metálicos para (a) c fixado em 240 nm e (b) h fixado em 50 nm. Quatro valores do raio a são considerados: 40 nm, 60 nm, 80 nm e 100 nm.....	83
Fig. 4.5 – Intensidade de campo elétrico para a nanocavidade plasmônica preenchida com (a) dois nanodiscos de prata verticalmente alinhados e (b) horizontalmente alinhados. As orientações são tomadas com relação ao eixo x . A largura da nanocavidade é de 500 nm.....	85
Fig. 4.6 – Espectros de refletância calculados para índices de refração no intervalo $1.3 \leq n_d \leq 1.5$ para uma nanocavidade plasmônica com dois nanodiscos de prata (a) verticalmente alinhados e (b) horizontalmente alinhados. Os raios dos nanodiscos são $a=50$ nm e suas alturas são de 8 nm. A distância entre os centros das partículas é fixada em 150 nm.....	86
Fig. 4.7 – Nanocavidade contendo quatro nanodiscos. A largura da cavidade é $L=500$ nm. Os nanodiscos possuem raio $a=50$ nm e altura $h=8$ nm. A distância d é igual a 150 nm.....	87
Fig. 4.8 – Espectros de refletância calculados para índices de refração no intervalo $1.32 \leq n_d \leq 1.50$ para a nanocavidade contendo quatro nanodiscos de prata.....	88
Fig. 4.9 – (a) Intensidade de campo elétrico na nanocavidade contendo quatro nanodiscos de prata esquematizada na Fig. 4.7 para o comprimento de onda $\lambda=1430$ nm e $n_d=1.45$. (b) Curvas de variação do comprimento de onda de ressonância calculadas para a a nanocavidade contendo dois nanodiscos de prata horizontalmente alinhados e para a configuração contendo quatro nanodiscos.....	89
Fig. A.1 – Incidência oblíqua de uma onda TM em um meio com ϵ indefinido.....	94

RESUMO

Metamateriais são meios artificiais estruturados para a obtenção de propriedades físicas não prontamente encontradas na natureza. Estes meios, em geral, são organizados periodicamente com uma célula unitária que possui dimensões menores que o comprimento de onda da radiação eletromagnética incidente. Esta característica permite que estes meios possam ser tratados como materiais homogêneos e, por conseguinte, descritos em termos de parâmetros constitutivos efetivos. Este trabalho realiza a modelagem analítica e numérica de um metamaterial nanoestruturado com inclusões metálicas. É desenvolvido um formalismo fundamentado no modelo de Maxwell-Garnett para descrever o índice de refração efetivo do metamaterial levando em conta a forma geométrica das nanopartículas e a natureza dos modos locais excitados. É evidenciado que estes modos correspondem a excitações plasmônicas superficiais. Por meio da caracterização do metamaterial no domínio óptico, é investigado o potencial de tais meios para o desenvolvimento de sensores de índice de refração mais compactos e com valores de sensibilidade superiores aos encontrados em sistemas baseados unicamente em fibras ópticas.

Palavras-Chaves: modos plasmônicos, metamateriais, sensores ópticos.

ABSTRACT

Metamaterials are artificial media structured to obtain physical properties not readily found in nature. In general, these media are arranged periodically with a unit cell whose dimensions are smaller than the wavelength of the incident electromagnetic radiation. This characteristic allows dealing with such materials as homogenized media, which means describing them by effective constitutive parameters. This work performs the analytical and numerical model of a metamaterial structured with metallic inclusions. It is implemented a formalism based on the Maxwell-Garnett approach in order to describe the effective refraction index of the metamaterial accounting for the geometry of the nanoparticles and the nature of excited local field modes. It is shown that these modes correspond to surface plasmon excitations. From the characterization of the metamaterial at the optical domain, it is investigated the potential of such medium to the construction of more compact refraction index sensors, with sensitivity values higher than the ones typically found in systems based exclusively on optical fibers.

Keywords: plasmonic modes, metamaterials, optical sensors.

1 - INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, as redes e dispositivos fotônicos tem exercido o protagonismo no atendimento das exigências contínuas por taxas de transmissão e processamento de dados cada vez mais elevadas. Em seu relatório intitulado *Avoiding Surprise in a era of Global Technology Advances* [1], O Conselho Nacional de Pesquisa Norte-Americano (NRC) demarcou que a Fotônica reúne as condições para a evolução em ritmo exponencial de diversas tecnologias baseadas na manipulação de sinais ópticos. A tabela I mapeia o impacto de quatro vertentes do desenvolvimento da Fotônica em áreas estratégicas.

Tabela I

Áreas estratégicas	Plasmônica	Cristais fotônicos	Metamateriais	Estruturas dielétricas/ semicondutores
imageamento no infra-vermelho próximo e distante	EH	M	EH	EH
Ameaças químicas e biológicas	EH	H	EH	H
Segurança das comunicações	H	H	H	H
Predição de catástrofes naturais	H	H	H	H
Segurança de redes de computadores	H	H	H	H

*Probabilidade de impacto tecnológico estimada: EH=extremamente alto, H=alto, M=médio. Fonte: USA National Research Council (NRC) report *Avoiding Surprise in a Era of Global Technology Advances*.

Diante dos altos índices de perdas apresentados pelos metais, a Fotônica teve seu desenvolvimento inicialmente fundamentado na construção de estruturas dielétricas multicamadas. Neste contexto, a síntese bem-sucedida das primeiras fibras ópticas na segunda metade do século XX abriu um novo horizonte de perspectivas: as potencialidades tecnológicas associadas à imunidade a interferências eletromagnéticas, custo decrescente e uma alta capacidade de multiplexação de dados permitia implementar redes de comunicações quilométricas interligando estações de trabalho em diversas partes do mundo. Esta enorme teia de infovias disponibilizada pelas fibras ópticas levou pesquisadores a vislumbrar um futuro em que sistemas de comunicação baseados em optoeletrônica dessem vez a circuitos totalmente fotônicos, capazes de substituir dispositivos eletrônicos em microprocessadores e outros chips de computador. Essas mesmas características também atendiam às demandas por maior seletividade, sensibilidade, rapidez e precisão na detecção de variações em parâmetros físicos, químicos e biológicos e correspondente transdução destas variações em sinais ópticos. Assim, as fibras ópticas alcançaram também o protagonismo na implementação de novas técnicas de sensoriamento [1].

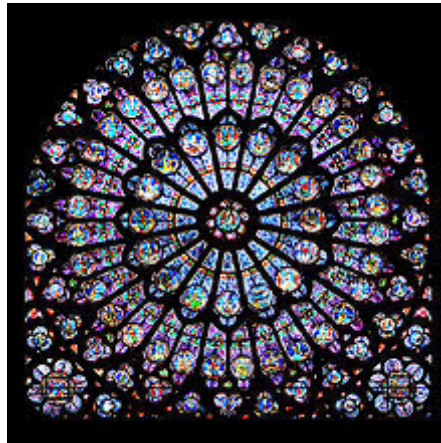
A implementação de sensores baseados em fibras ópticas cobre uma diversidade de campos, tais como: detecção de agentes químicos e biológicos perniciosos à população (substâncias letais, explosivos, vírus, bactérias, etc.), medição de temperatura, vibrações mecânicas, entre outros. A literatura científica reporta vários tipos de sensores baseados em fibras ópticas, muitos deles podendo operar em mais de um tipo de sensoriamento. Por exemplo, fibras micro-estruturadas (também conhecidas como fibras de cristal fotônico) tem suas bandas modais significativamente alteradas pela modificação das substâncias que preenchem os arranjos periódicos de orifícios ao longo do eixo axial da fibra [2]. Uma arquitetura diferente compreende a anexação de superfícies altamente refletoras à seção transversal, o que permite obter uma cavidade de Fabry-Perot cuja refletância, caracterizada tanto em termos de sua magnitude como em termos de largura de banda, é dependente da temperatura e da natureza do meio circundante [3]. Outra classe de sensores baseados em fibras ópticas frequentemente investigada refere-se à construção de interferômetros por meio de um núcleo periodicamente estruturado e casca seccionalmente removida. Nestas estruturas, os comprimentos de onda dos vales (*dips*) de refletância para índice de refração e temperatura alcançam patamares em torno de 250 nm/RIU e 12.5 pm/°C, respectivamente [4].

Muito embora sensores baseados em fibra óptica tenham atingido um nível de massiva aplicação tecnológica, suas funcionalidades não são reprodutíveis com a progressiva diminuição da seção transversal da fibra. Isto porque a operação de tais estruturas depende de um confinamento modal bem definido, o que é prejudicado pelos efeitos de espalhamento cada vez mais pronunciáveis à medida que a redução do raio da fibra se aproxima do limite de difração. Como consequência, para efeitos práticos, um valor mínimo empregado para o diâmetro da fibra é $\lambda/2$, onde λ é o comprimento de onda da luz [2]. Assim, para sinais ópticos com comprimentos de onda na região do infravermelho próximo, a largura mínima do diâmetro da fibra ainda é muito maior, por exemplo, que as dos menores dispositivos eletrônicos encontrados atualmente, como alguns transistores cujo tamanho é inferior a 100 nm. Devido a isto, embora sensores baseados em fibra óptica tenham atingido um nível de massiva aplicação tecnológica, suas funcionalidades não são reprodutíveis e/ou aperfeiçoadas com a progressiva diminuição da seção transversal da fibra. Diante deste cenário, parecia que a Fotônica havia atingido seu limite de desenvolvimento, não mais podendo percorrer caminho análogo à miniaturização dos circuitos eletrônicos.

Entretanto, já nos primeiros anos do século XXI, o trabalho de Moreno *et al.* [5] indicou que o espalhamento da luz por difração poderia ser contornado pela inserção de camadas metálicas nanoestruturadas em meios dielétricos. Adicionalmente, Barnes *et al.* [6] conectou este estudo à inclusão da Fotônica como uma das fronteiras da nanotecnologia. Começava, assim, a ser pavimentado o caminho para a miniaturização dos sistemas fotônicos para dimensões abaixo do limite de difração. O fenômeno físico associado a este marco no desenvolvimento da tecnologia óptica diz respeito à excitação de plasmons-polárítos de superfície (SPP – *surface plasmon-polariton*), modos eletromagnéticos que se propagam na interface entre um condutor e um dielétrico devido à interação ressonante entre fótons e oscilações eletrônicas na superfície condutora, sendo caracterizados por um comprimento de onda menor que o valor encontrado para propagação em dielétricos e exibindo, assim, o que se convencionou chamar *subwavelength confinement* (ou “compressão da luz”) [7].

As teorias e técnicas de excitação e transmissão de ondas plasmônicas formam o que se denomina genericamente como Plasmônica (ou ainda Nanoplasmônica, haja vista que as aplicabilidades deste campo são fundamentalmente direcionadas à nanoescala). Mesmo sendo a Plasmônica uma área bastante recente, efeitos devido a excitação de modos SPPs podem ser encontrados em objetos que datam de vários séculos atrás [6].

Um exemplo decorrente da excitação plasmônica é o controle das cores de arranjos vítreos que incorporam pequenas partículas metálicas suspensas em uma matriz de sílica. Estes arranjos absorvem os comprimentos de onda mais curtos e transmitem os mais longos. Destacados exemplos disto são o copo de Licurgo, taça romana que data do século quatro d.c., atualmente exposta no Museu Britânico, e vitrais que adornam catedrais medievais, como mostrado na Fig. 1.1.



(a)



(b)

Fig. 1.1 – (a) Vitral da Catedral de Notre-Dame, em Paris. A coloração vibrante é devida à interação entre nanopartículas de ouro imersas no vidro e a luz incidente. (b) Copo de Licurgo. Esta taça possui uma coloração esverdeada, no entanto, quando uma fonte de luz branca é colocada no interior do copo, sua cor passa a ser vermelha devido à excitação plasmônica de nanopartículas metálicas embebidas na matriz de vidro, que absorvem os comprimentos de onda menores, espalhando radiação de comprimentos de onda mais longos [6].

A investigação e controle das propriedades de geração e propagação de SPPs se mostram potencialmente atraentes nos campos da óptica integrada, microscopia, geração

de energia a partir da luz solar, detecção de agentes bio-químicos e variações de parâmetros físicos. Nas comunicações ópticas, o aspecto mais interessante do emprego de SPPs é a possibilidade real de implementação de circuitos nanofotônicos [8]. Em princípio, tais circuitos seriam capazes de converter luz em ondas plasmônicas, as quais se propagariam e seriam processadas por chaves lógicas formadas por componentes tais como guias de onda, chaveadores e acopladores ópticos, para que, em seguida, o sinal de saída fosse convertido em luz de comprimentos de onda maiores. Nas atividades de sensoriamento, o emprego da Plasmônica permite aumentar por várias ordens de magnitude a sensibilidade de sensores ópticos. O correspondente princípio de operação está centrado na caracterização da ressonância de modos SPP diante de variações no meio dielétrico pelo qual a maior parte da energia eletromagnética confinada se distribui, sejam estas variações causadas por parâmetros físicos, como temperatura ou estresse mecânico, ou mudanças na constituição química. Devido à elevada localização do modo plasmônico na interface entre a estrutura condutora e o dielétrico, mínimas alterações na região dielétrica (tipicamente, em nível de uma camada molecular) são responsáveis por modificações na curva espectral da ressonância plasmônica a patamares detectáveis por espectrômetros ópticos convencionais (como, por exemplo, um OSA – *optical spectrum analyzer*) [9]. Tais alterações podem ser mensuradas por técnicas de interrogação baseadas em comprimento de onda, fase e/ou intensidade dos espectros de refletância/transmitância.

Para melhor compreender o que é uma onda plasmônica, deve-se, primeiramente, recorrer ao entendimento das partículas presentes na formação desta onda. Conceitua-se plásmom como uma partícula resultante da quantização de oscilações de plasma assim como fótons e fónons são quantizações da luz e de ondas acústicas, respectivamente. Por conseguinte, plásmons são oscilações coletivas da densidade de elétrons livres que podem se acoplar com fótons para criar uma outra partícula, o poláriton. Plásmons de superfície são aqueles presos à superfície do material condutor e cuja interação ressonante com a luz incidente leva à formação do plásmom-poláriton de superfície, cuja propagação corresponde à onda plasmônica [10].

Utilizando as equações de Maxwell, demonstra-se que SPPs ocorrem na interface entre o espaço livre ou material com constante dielétrica positiva e um material com constante dielétrica negativa (usualmente um condutor – como ouro ou prata – a uma frequência abaixo da frequência de plasma). Note-se que os termos “constante dielétrica positiva” e “constante dielétrica negativa” referem-se à parte real da função dielétrica

(também conhecida como permissividade relativa) dos materiais. Uma visualização esquemática de um SPP é mostrada na Fig. 1.2.

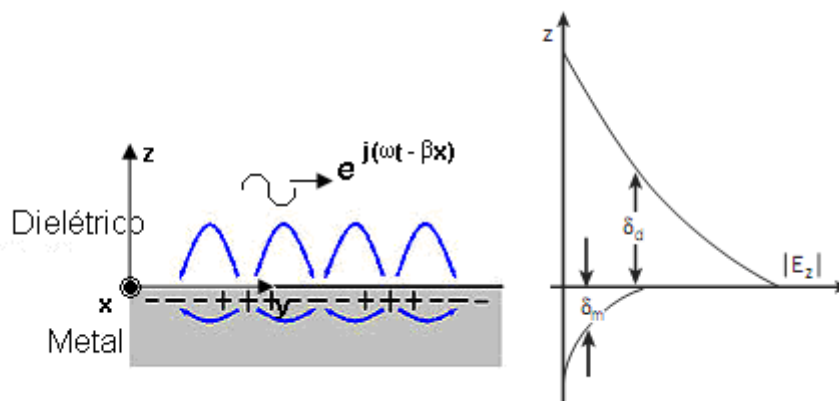


Fig. 1.2 – Representação esquemática da propagação de SPP ao longo da interface metal-dielétrico. A componente de campo elétrico perpendicular à superfície metálica é evanescente, com sua magnitude decaindo exponencialmente à medida que se afasta da interface. Os comprimentos de decaimento nas regiões dielétrica e condutora são designadas respectivamente por δ_d e δ_m .

Na Fig. 1.2, a propagação do modo SPP ao longo da interface entre o metal e o material dielétrico possui propriedades resultantes da combinação de onda eletromagnética (luz) e oscilação de densidade eletrônica. A onda plasmônica, aprisionada à interface metal-dielétrico, possui polarização TM (transverso-magnética), com a propagação da oscilação de cargas livres na superfície metálica requerendo componente de campo elétrico tangencial à interface (no Capítulo 2, a polarização de uma onda plasmônica será discutida mais profundamente através das equações de Maxwell). Destas características resulta uma componente de campo elétrico perpendicular à superfície metálica com maior intensidade nas proximidades da interface, decaindo exponencialmente à medida que se distancia dela. Em outras palavras, o campo é dito ser evanescente, isto é, há ausência de propagação de potência para além da interface. No meio dielétrico, o comprimento de decaimento do campo é δ_d . No metal, o comprimento de decaimento δ_m é determinado pela profundidade de penetração.

A descrição matemática de ondas plasmônicas começou a ser estabelecida já no final do século XIX com o estudo da propagação de ondas de rádio por superfícies de condutividade finita. No domínio óptico, a conexão entre o espectro produzido pela reflexão da luz visível por redes periódicas metálicas e SPPs foi teoricamente expressa ao

final da primeira metade do século XX. Como consequência, fenômenos de difração associados à incidência de fótons em estruturas metálicas passaram a ser enfaticamente investigados, e uma teoria unificada destes fenômenos foi estabelecida empregando-se o conceito de plásmo-poláriton. Desde então, o interesse da comunidade científica no campo da Plasmônica tem crescido exponencialmente. Para se ter uma idéia da magnitude deste crescimento, de acordo com os dados providos pelo sítio *Science Direct* [11], estima-se que o número anual de artigos sobre plasmônica tenha dobrado a cada cinco anos desde 1990.

A intensificação nas pesquisas acerca da geração e aplicações de SPPs é estimulada pelo desenvolvimento e comercialização de poderosos códigos computacionais em eletromagnetismo e técnicas de nanofabricação, provendo físicos e engenheiros com as ferramentas necessárias para projeto, fabricação e análise de dispositivos plasmônicos. Conforme dito anteriormente, o atrativo fundamental da Plasmônica é a possibilidade de superar o limite de difração e, por conseguinte, viabilizar a construção de dispositivos fotônicos nanoestruturados. Uma grande contribuição desta característica diz respeito a implementação dos chamados metamateriais, estruturas artificialmente construídas (ou seja, não prontamente encontradas na natureza) para se obter propriedades eletromagnéticas não-convencionais, tais como: refração negativa, lentes altamente focalizantes, manipulação de moléculas por feixes ópticos (*optical trapping*) e camadas absorvedoras para altas frequências [12]. Estes materiais se diferenciam de outras estruturas ópticas como cristais fotônicos por terem como unidades mínimas de construção uma célula (denominada meta-átomo) cujas dimensões são bem menores que o comprimento de onda da radiação eletromagnética. Modos SPPs estão no cerne das propriedades eletromagnéticas apresentadas por metamateriais. Os modos coletivos destas estruturas, que correspondem a resposta eletromagnética global do material, são resultantes do acoplamento de modos SPPs excitados na periferia de inclusões metálicas imersas, periodicamente ou não, em uma matriz dielétrica. Estas inclusões correspondem a partículas de diferentes geometrias, como esferas ou cilindros. Como a distribuição de campo associada aos modos plasmônicos varia consideravelmente diante de diminutas mudanças no índice de refração do meio em que encontra o metamaterial. Estas estruturas são potencialmente úteis para atividades sensoras.

Este trabalho motiva-se no contexto supracitado para abordar a investigação teórica de dispositivos plasmônicos para fins de sensoriamento óptico. Como uma condição necessária para a existência de ressonância plasmônica é que o metal possua

uma função dielétrica negativa na frequência de trabalho do sensor (o que nem sempre é possível ao se empregar uma estrutura contínua, tal qual um filme metálico), opta-se por superar esta dificuldade através do emprego de um metamaterial composto por um arranjo de nano-fios metálicos. Ao ajustar a dimensão, geometria e composição destes fios é possível obter a permissividade negativa necessária para as frequências desejadas e assim, otimizar a estrutura sensora. O objetivo final é gerar uma contribuição efetiva para o desenvolvimento de sensores ópticos mais compactos e precisos. No entanto, antes de detalhar o objetivo geral desta tese, é apresentado na seção seguinte um breve histórico sobre a evolução das pesquisas científicas no campo da Plasmônica e metamateriais ópticos, o que tem por finalidade fundamentar cronologicamente o trabalho discutido neste texto.

1.1 – Breve histórico sobre Plasmônica e metamateriais

Muito antes de a comunidade científica partir para a investigação das propriedades ópticas de nanoestruturas, alquimistas e artistas que trabalhavam com vidros já tiravam proveito, inadvertidamente, de efeitos plasmônicos ao criar artefatos vítreos de coloração vibrante, tais como taças e janelas de igrejas medievais. Exemplos notáveis disto são os vitrais de igrejas góticas e a taça romana conhecida como Copo de Licurgo, como mostrado na Fig. 1.1. Um dos primeiros estudos nos quais plásmons-polártons foram observados data do início do século XX. Trata-se das observações realizadas pelo professor Robert Wood em 1902 [13]. Em sua investigação sobre a reflexão óptica em redes periódicas metálicas, foi observada a distribuição anômala da intensidade do espectro de amplitude produzido pela luz visível quando refletida por tais estruturas. Pouco tempo depois, em 1904, Garnett [14] descreve a luminosidade colorida observada em matrizes de vidro dopadas com partículas metálicas usando a então recém-desenvolvida teoria de Drude dos metais e a teoria do espalhamento eletromagnético de pequenas esferas deduzida por Lord Rayleigh.

Em um esforço para aprofundar o entendimento da interação entre luz e partículas metálicas, Gustav Mie desenvolveu em 1908 sua teoria sobre o espalhamento óptico por corpos esféricos [15]. Basicamente, a teoria de Mie fundamenta-se na solução analítica completa das equações de Maxwell para o espalhamento de radiação eletromagnética por partículas esféricas. Em sua formulação original, é assumido um material homogêneo,

isotrópico e linear impingido por uma onda plana, no entanto, soluções para esferas compostas por camadas de vários materiais são também possíveis. É esta característica que faz a Teoria de Mie ainda manter sua importância na atualidade, pois pode ser empregada em contextos mais amplos como, por exemplo, discutir soluções das equações de Maxwell para dispersão por esferas estratificadas ou cilindros infinitos ou, ainda, no tratamento de problemas de espalhamento cuja resolução pode ser obtida a partir da obtenção de equações separadas para a dependência radial e angular das soluções [15].

Cerca de cinquenta anos mais tarde, David Pines [16] descreve teoricamente as perdas de energia experimentadas por elétrons que se propagam por redes metálicas, atribuindo tais perdas às oscilações coletivas de elétrons livres no metal. Valendo-se de uma clara analogia com as oscilações de plasma devido a descargas elétricas produzidas em gases, Pines chamou de plásmons as vibrações eletrônicas em metais. Coincidentemente, no mesmo ano, Fano [17] introduziu o termo poláriton para a interação ressonante entre elétrons e luz em meios transparentes. Em 1957, Rufus Ritchie [18] publica um trabalho no qual associa as observações de Pines à existência de modos plasmônicos na superfície de materiais metálicos. Este estudo é considerado um marco na descrição de plásmons de superfície e, por isto, é tido como o ponto inicial das pesquisas em Plasmônica. Em 1968, mais de 60 anos depois das observações realizadas pelo professor Woods, Ritchie consegue descrever o comportamento anômalo de estruturas periódicas metálicas empregando o conceito de ressonâncias plasmônicas de superfície.

Ainda em 1968, outro momento no desenvolvimento da Plasmônica merece destaque. Andreas Otto [19], Erich Kretschmann e Heinz Raether [20] apresentam métodos de excitação plasmônica na superfície de metais. As configurações de Otto e Kretschmann baseiam-se na seguinte idéia: plásmons-poláritons de superfície não podem ser diretamente excitados em uma interface metal-dielétrico plana através de feixes de luz, pois $\beta > K$, β é a constante de propagação do modo plasmônico e K é o módulo do vetor de onda da luz no meio dielétrico. A projeção de K na interface é sempre menor que a constante de propagação β , comprometendo o casamento de fase necessário para a excitação plasmônica. No entanto, isto pode ser alcançado empregando um sistema de três camadas composto por um filme metálico colocado entre duas camadas isolantes com diferentes constantes dielétricas ϵ . Por questão de simplicidade, uma destas camadas pode ser o espaço livre ($\epsilon=1$). Um feixe óptico refletido na interface entre o dielétrico de maior ϵ (usualmente, um prisma) e o metal terá uma componente do vetor de onda na interface

igual a $K_i = K(\epsilon)^{1/2} \sin(\theta)$ (onde o subscripto i é indicativo de interface), o que é suficiente para excitar SPPs na interface entre o metal e o dielétrico. Este procedimento fundamenta-se na reflexão interna total atenuada, através da qual o campo evanescente do feixe óptico na fronteira entre o prisma e o ar é responsável pela excitação de plásmons na interface metal/ar, como esquematizado na Fig. 1.3.

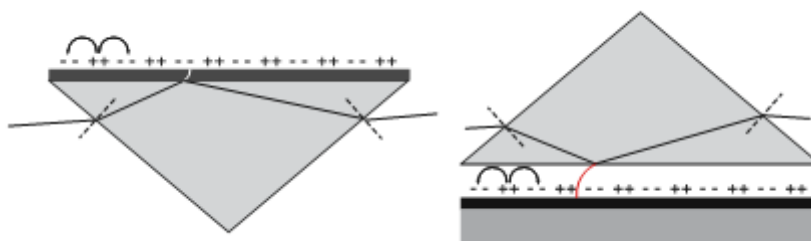


Fig. 1.3 – Excitação de SPPs nas configurações de Otto (à esquerda) [19] e Kretschmann (à direita) [20]. Também estão desenhados os possíveis feixes de luz para a excitação plasmônica.

A partir dos trabalhos de Pines e Ritchie, e com os experimentos de Otto e Kretschmann, as propriedades básicas de SPPs se tornaram bem conhecidas. No entanto, não havia ainda uma sólida conexão com as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas. Em 1970, mais de sessenta anos após os trabalhos seminais de Garnett a respeito da coloração de matrizes de vidros dopadas com partículas metálicas, Uwe Kreibig e Peter Zacharias [21] realizaram um estudo no qual comparam as respostas eletrônica e óptica de nanopartículas de ouro e prata. Neste trabalho, pela primeira vez foram descritas as propriedades ópticas de nanopartículas metálicas empregando o conceito de plásmons-poláritons de superfície. A partir de então, a conexão entre oscilações eletrônicas coletivas e campos eletromagnéticos tornou-se mais aparente e, em 1974, Stephen Cunningham [22] formalmente introduziu o termo onda plasmônica. Ainda em 1974, Fleischmann [23] observa o espalhamento Raman de moléculas de piridina na vizinhança de superfícies irregulares de prata. Foi observado que o espalhamento Raman – intercâmbio de energia entre fótons e vibrações moleculares – pode ser amplificado por campos eletromagnéticos próximos da superfície irregular da prata devido à presença de SPPs. Este trabalho é o cerne do campo de pesquisa conhecido como SERS (*Surface Enhanced Raman Scattering*).

Todos estes trabalhos se constituem como obras de destaque para o desenvolvimento das pesquisas em Plasmônica. Desde as primeiras investigações

envolvendo a óptica de plásmons de superfície, tem-se percebido uma transição gradual, porém rápida, de estudos importantes em física pura para pesquisas dirigidas a aplicações tecnológicas. O estágio atual da Plasmônica está inserido em um contexto em que a manufatura de circuitos optoeletrônicos com alta densidade de integração está alcançando seus limites físicos fundamentais. Em vista disto, diversos desafios tecnológicos em Fotônica podem ser atualmente superados por meio da manipulação das propriedades de SPPs. Graças a recentes estudos, uma diversidade de dispositivos ópticos cuja operação é baseada em plásmons de superfície tem sido desenvolvida como, por exemplo, guias de onda, ressonadores, sensores bioquímicos, dentre outros [7].

Em óptica integrada, o emprego de plásmons de superfície para a manipulação e roteamento da luz em escalas abaixo do limite de difração possibilita o desenvolvimento de dispositivos fotônicos ultracompactos. Como consequência, vislumbra-se que a implementação de guias plasmônicos capazes de realizar modulação, acoplamento e chaveamento ópticos serviria não somente para aumentar a velocidade de transmissão de dados entre componentes eletrônicos, como também tornaria possível o desenvolvimento de *chips* totalmente ópticos com a mesma escala de integração dos circuitos eletrônicos atuais. A Fig. 1.4 mostra um diagrama esquemático de algumas geometrias de guias plasmônicos [8].

Um dos trabalhos pioneiros na implementação de nanoguias ópticos baseados em SPPs foi a investigação de Takahara *et al.* [24], em 1997, o qual sugeria nanofios metálicos para a condução de sinais de luz. Em 1998, outro importante trabalho é divulgado à comunidade científica, trata-se da investigação de Thomas Ebbesen [25], o qual descobriu que, quando iluminava uma fina película de ouro gravada com milhões de furos microscópicos, esta folha transmitia mais luz que o esperado pelo número e tamanho dos furos, um fenômeno devido à intensificação da luz realizada pelos plásmons na superfície da película de ouro (Fig. 1.5).

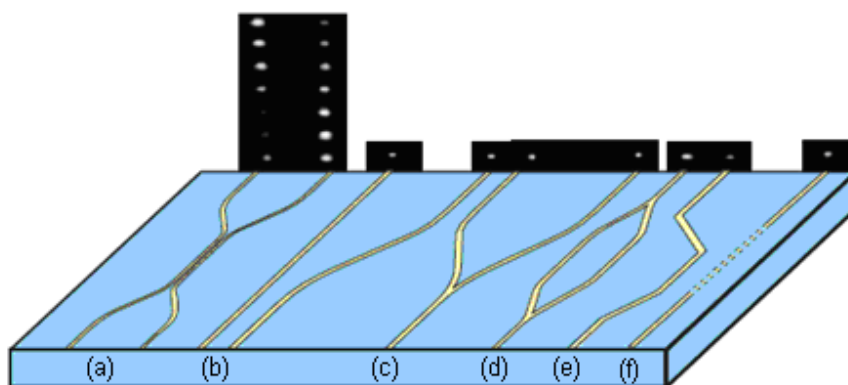


Fig. 1.4 – Representação esquemática de algumas geometrias de guias plasmônicos. A região em azul é o meio dielétrico e a região em amarelo é o metal. As inserções em preto e branco representam imagens ópticas obtidas nas saídas do dispositivo. Em (a) é mostrado um acoplador direcional, (b) corresponde a guias de onda retilíneos e com curvatura, (c) é um divisor de potência, (d) é um interferômetro, (e) corresponde a um guia óptico de elevada curvatura e (f) é um guia com *gaps* [8].

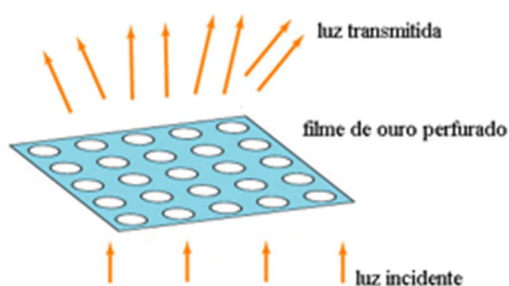


Fig. 1.5 – Representação esquemática do experimento realizado por Ebbesen [25]. Quando iluminada, uma fina película de ouro com furos microscópicos transmite mais luz que o esperado por conta da excitação de plásmons de superfície.

Estes trabalhos serviram de motivação para a rápida evolução das pesquisas em guias ópticos plasmônicos. Os guias mais básicos compreendem estruturas multicamadas formadas por metais intercalados por dielétricos [8]. Outros tipos compreendem redes de nanopartículas metálicas [26] que, em geral, formam um arranjo periódico, como bem mostra a Fig. 1.6.

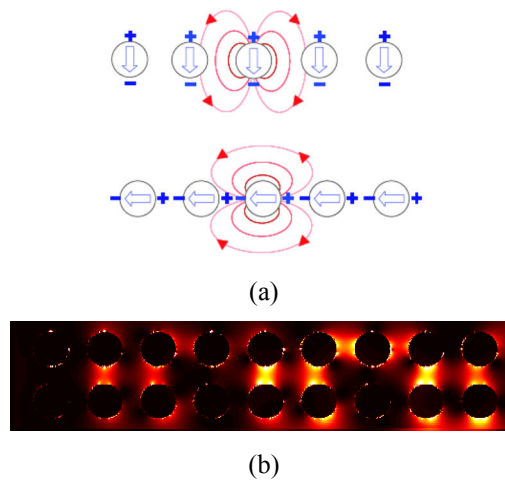


Fig. 1.6 – Acoplamento de campo próximo (*near-field coupling*) entre nanopartículas metálicas para duas diferentes polarizações. Em (b), é mostrada a distribuição da potência eletromagnética ao longo de uma estrutura formada por nanopartículas de prata.

Muito embora as mesmas estruturas utilizadas como nanoguias para transmissão de luz possam ser empregadas como plataformas sensoras, a necessidade de aparato adicional para realizar o casamento de fase entre a fonte óptica e o modo plasmônico pode representar uma desvantagem na implementação de um sensor óptico funcional. Isto pode ser contornado pela integração entre guias plasmônicos e estruturas dielétricas convencionais como fibras ópticas, por exemplo. A sensibilidade destes dispositivos pode alcançar valores bem superiores quando comparados com versões convencionais de sensores ópticos [10].

O controle na geração e propagação de plásmons-polárítions de superfície tem contribuição central no desenvolvimento de novos materiais cujas propriedades constitutivas apresentam características distintas daquelas encontradas em meios ditos convencionais ou que são comumente encontrados na natureza como, por exemplo, índice de refração (de fase ou de grupo) negativo [27]. Estes novos materiais possuem unidades de construção que, apesar de ainda serem bem maiores que átomos e moléculas, são algumas ordens de magnitude menores que o comprimento de onda da radiação incidente. Devido a isto, convencionou-se chamar estas unidades de construção de meta-átomos e o meio obtido, de metamaterial [28].

No âmbito histórico, a disponibilidade de meios de fabricação foi um fator determinante para que metamateriais fossem primeiramente desenvolvidos para a faixa das microondas. Mesmo antes do crescimento maciço das pesquisas em Plasmônica, estudos sobre meios com respostas eletromagnéticas não-convencionais já eram

realizados. Uma das primeiras tentativas de explorar o conceito de metamateriais data de 1898, quando Bose [29] realizou um experimento envolvendo estruturas com deformações metálicas para transmissão de microondas (estas estruturas são atualmente definidas como meios quirais). Mais de cinquenta anos depois, Kock [30] projetou lentes de microondas a partir de arranjos metálicos na forma de esferas e discos, visando assim obter diferentes valores de índice de refração efetivo. Na década de 60, o cientista russo Victor Veselago investigou teoricamente a resposta eletromagnética de um meio com permissividade elétrica e permeabilidade magnética negativas [31]. Este trabalho tem a importante contribuição de prever diversos efeitos eletromagnéticos decorrentes de parâmetros constitutivos negativos, tais como refração reversa (ou negativa) e fluxo de potência (vetor de Poynting) antiparalelo a velocidade de fase. Devido a isto, o trabalho é considerado um marco fundamental na pesquisa acerca de metamateriais.

Conforme sugerido por Smith *et al.* [32], uma maneira de se obter meios com permissividade elétrica e permeabilidade magnética negativas consiste em construir um arranjo periódico cuja célula unitária é a combinação de um fio condutor, responsável pela permissividade elétrica ϵ negativa (Fig. 1.7(a)), com um anel ressonante segmentado (SRR – *split ring resonator*), responsável pela permeabilidade magnética μ negativa (Fig. 1.7(b)). Tal combinação é responsável por conferir um índice de refração efetivo negativo ao material estruturado (Fig. 1.7(c)). Em 2000, Pendry [33] analisou teoricamente a possibilidade de se obter uma lente com focalização perfeita utilizando para isto um meio com índice de refração negativo.

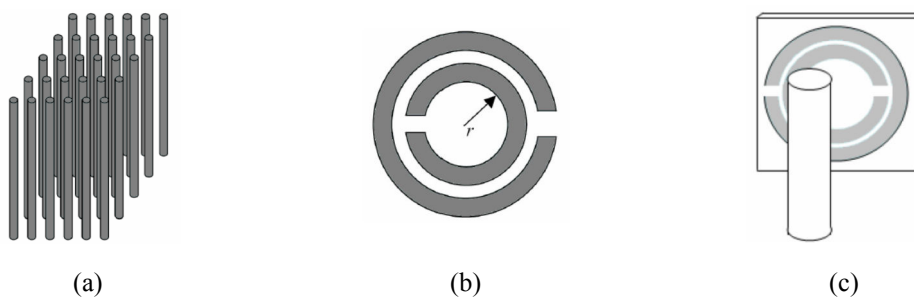


Fig. 1.7 (a) Arranjo periódico de fios condutores, (b) SRR (*split ring resonator*) e (c) célula unitária de um metamaterial com índice de refração negativo.

Um ponto importante a ser mencionado diz respeito às diversas denominações associadas ao conceito de metamateriais. Para o meio estudado por Veselago (ϵ e μ negativos), o vetor campo elétrico \vec{E} , o vetor campo magnético \vec{H} e o vetor de onda \vec{k} obedecem a regra da mão esquerda, razão pela qual o meio é denominado LHM (*left handed material*) ou NRM (*negative refraction medium*), já que devido a relação de direção entre \vec{E} , \vec{H} e \vec{k} a refração ocorre no semiplano oposto ao observado em meios ordinários [28]. Outra denominação refere-se ao perfil de dispersão de alguns metamateriais anisotrópicos, cuja relação de sinal entre as componentes do tensor permissividade e/ou permeabilidade pode levar a um perfil hiperbólico, o que provê a expressão meio hiperbólico [34]. O *site* do instituto *Metamorphose* [35], que trata de pesquisas sobre materiais eletromagnéticos artificiais, define um metamaterial como sendo:

Um arranjo estrutural de elementos artificiais desenvolvido para proporcionar propriedades eletromagnéticas não usuais.

Já o departamento de defesa norte-americano, DARPA [36], utiliza a seguinte definição:

Metamaterial se constitui em uma nova classe de meios estruturados, cujas inclusões estão ordenadas de tal forma a prover, conjuntamente propriedades excepcionais não comumente observadas na natureza.

Nas duas definições acima, pode-se destacar os seguintes aspectos: (i) as propriedades de um metamaterial não são observadas em uma unidade constituinte isolada, mas é resultado do agrupamento de várias inclusões; (ii) estas propriedades não são comumente encontradas nos materiais disponíveis na natureza. Tendo por base estes aspectos, o presente trabalho utiliza como conceito de metamaterial a seguinte definição, a qual é adotada em [12]:

Metamateriais são arranjos (periódicos ou não) formados por inclusões (denominadas meta-átomos) de dimensões macroscópicas, porém, ainda assim muito menores que o comprimento de onda da radiação incidente, o que confere a estes meios

parâmetros constitutivos definidos em função da resposta eletromagnética coletiva do conjunto de inclusões.

Apesar de metamateriais serem comumente associados a meios com permissividade e permeabilidade efetivas negativas, suas funcionalidades vão além destas características, permitindo qualquer combinação possível entre estes dois parâmetros, conforme esquematizado na Fig. 1.8. De acordo com esta figura, um material que possui tanto ϵ quanto μ positivos é denominado meio duplo-positivo (DPS – *double positive medium*), o que inclui os meios dielétricos convencionais. Meios que apresentam $\epsilon < 0$ e $\mu > 0$ são denominados meios ϵ -negativos (ENG – *epsilon-negative medium*), caso de alguns metais quando iluminados por feixes ópticos na faixa do infra-vermelho ou do visível. Por outro lado, materiais que apresentam $\epsilon > 0$ and $\mu < 0$ são denominados meios μ -negativos (MNG – *mu-negative medium*). Para uma determinada faixa spectral próximo da ressonância, meios girotrópicos obedecem a esta última classificação. Já os meios pertencentes ao terceiro quadrante da Fig. 1.8 compreendem aqueles com ϵ e μ simultaneamente negativos para uma dada faixa espectral e, por isso, recebem a denominação de meios duplo-negativos (DNG – *double negative medium*). Meios artificialmente estruturados tais como o esquematizado na Fig. 1.7 atendem a esta nomenclatura [28].

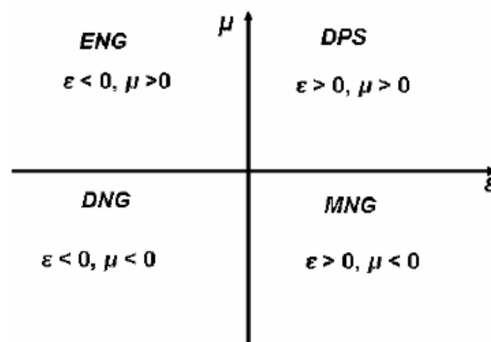


Fig. 1.8 Diagrama esquemático das relações de sinal entre a permissividade e a permeabilidade para a obtenção de um meio DPS (*double positive medium*), ENG (*epsilon negative medium*), MNG (*mu negative medium*) e DNG (*double negative medium*) [28]

O desenvolvimento de metamateriais tem possibilitado atingir uma vasta gama de aplicações. Em microondas, por exemplo, estes meios são utilizados para aperfeiçoar as

características de transmissão e recepção de antenas [37]. Na faixa óptica, algumas aplicações possíveis compreendem a construção de lentes de alta-resolução para imageamento em nanoescala bem como manipulação de moléculas por meio de feixes ópticos [38]-[39]. Além disso, na faixa óptica, os modos plasmônicos são fortemente localizados na interface entre as componentes metálicas e dielétricas do meta-átomo, o que confere aos metamateriais propriedades atrativas para sensoriamento [10].

1.2 – Objetivo

O cenário acima descrito mostra que diversos dispositivos plasmônicos tem sido propostos na literatura para atender a diferentes requisitos de confinamento e guiamento óptico abaixo do limite de difração. Além disto, a excitação de modos plasmônicos está no cerne da estruturação dos metamateriais, meios artificialmente implementados para produzir efeitos eletromagnéticos não prontamente encontrados na natureza e, como consequência, prover um estágio de aplicações tecnológicas dedicadas não somente a aperfeiçoar dispositivos já existentes como também possibilitar a criação de estruturas antes vislumbradas unicamente como peças de ficção científica.

Motivado pelo contexto acima, este trabalho dedica-se a investigar, por meio de modelos teóricos analíticos e numéricos, as características da propagação da luz em dispositivos nano-ópticos e metamateriais cujos princípios de operação estejam baseados em ressonância plasmônica. O metamaterial aqui investigado é formado por nanofios de prata imersos em uma matriz de alumina. Também é analisada a resposta óptica de uma nanocavidade onde estão inclusos nanodiscos metálicos. O tema central deste estudo compreende a avaliação do potencial destas estruturas para fins de sensoriamento óptico, isto é, procura-se a obtenção de um conjunto de propriedades eletromagnéticas capazes de proporcionar novos estágios de sensibilidade, seletividade e compactação de sensores ópticos.

A contribuição do trabalho reside no desenvolvimento e caracterização de estruturas sensoras cujos princípios de operação baseiam-se na excitação de plásmos-polárítos de superfície. Os resultados obtidos demonstram que ondas plasmônicas podem prover maior sensibilidade em uma área muito menor que aquelas tipicamente encontradas em sensores ópticos convencionais. Além disto, é mostrado experimentalmente que metamateriais cujos modos locais são excitações plasmônicas

permitem obter uma plataforma sensora facilmente integrável a guias ópticos convencionais (como fibras ópticas). A investigação experimental é acompanhada pela obtenção de uma correção ao modelo de Maxwell-Garnett capaz de retratar rigorosamente o impacto da geometria das inclusões na homogeneização de metamateriais.

2 – ELETRODINÂMICA CLÁSSICA DOS METAIS

Como discutido no capítulo anterior, os efeitos plasmônicos estão tipicamente associados a dimensões bem menores que o comprimento de onda da luz. A princípio, este aspecto pode servir de argumentação para adotar a Eletrodinâmica Quântica como fundamento teórico de tais efeitos. No entanto, não obstante uma rigorosa explicação acerca da interação ressonante entre fótons e plasmas esteja mais profundamente atrelada a considerações quânticas, a Eletrodinâmica Clássica ainda é capaz de prover o arcabouço (tanto quantitativo como qualitativo) necessário para investigar vários fenômenos envolvendo plásmons de superfície. Mesmo à nanoescala, as equações de Maxwell ainda se mostram como uma ferramenta teórica capaz de prever a existência de modos plasmônicos e caracterizá-los. O presente capítulo se apóia na Mecânica e na Eletrodinâmica Clássica para sumarizar os aspectos mais importantes que formam a base para o estudo de plásmons-polárítos de superfície (SPPs).

Inicialmente, é realizada uma breve revisão sobre os fundamentos de propagação eletromagnética em meios dispersivos. Em seguida, é tratada a modelagem das relações constitutivas desses materiais considerando-se as vibrações eletrônicas em torno do núcleo atômico como um movimento harmônico amortecido. Tendo por fundamento esta modelagem, é realizada uma explanação sobre a curva de dispersão de modos plasmônicos. É demonstrado, através das equações de Maxwell, que plásmons de superfície correspondem a modos TM (transverso magnético) gerados na interface entre meios dielétricos e condutores. Tendo em vista contextualizar a realização prática dos sistemas aqui analisados, a última sessão deste capítulo se dedica a uma breve descrição das principais tecnologias de fabricação de nanoestruturas plasmônicas.

2.1 – Propagação eletromagnética em meios dispersivos

A interação entre metais e campos eletromagnéticos pode ser descrita em termos da teoria eletromagnética clássica desenvolvida por J. C. Maxwell. Como dito na introdução deste capítulo, até mesmo nanoestruturas metálicas com comprimentos da ordem de poucos nanômetros podem ser analisadas sem a necessidade de recorrer à Eletrodinâmica Quântica. Em linhas gerais, isto é devido ao espaçamento diminuto entre

os níveis de energia eletrônica quando comparado às excitações térmicas de energia $K_B T$ (K_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura) à temperatura ambiente [40].

Como é bem conhecido, para frequências até a faixa do visível, metais são meios altamente reflexivos, não permitindo a propagação de ondas eletromagnéticas em seu interior. Na faixa espectral das microondas e infravermelho distante, por exemplo, é válido considerar o metal como um material de condutividade infinita, haja vista que é desprezível a fração de energia eletromagnética que penetra no meio condutor. À medida que a frequência aumenta, a penetração do campo eletromagnético no metal também se eleva. Na faixa do ultravioleta, o meio metálico adquire característica dielétrica e permite a propagação eletromagnética com vários graus de atenuação, dependendo dos detalhes da estrutura de banda eletrônica. Por exemplo, metais alcalinos exibem transparência na região do ultravioleta, entretanto, metais nobres como ouro e prata apresentam forte absorção [41].

Estas propriedades dispersivas podem ser compactamente descritas através de uma função dielétrica complexa $\varepsilon(\omega)$ (ω denota a frequência angular). Esta função dielétrica é a base dos fenômenos ópticos envolvendo SPPs. No entanto, antes de obter $\varepsilon(\omega)$ e discutir as propriedades ópticas de metais em termos desta função, é oportuno expressar as equações básicas que governam os fenômenos eletromagnéticos, as conhecidas equações de Maxwell, apresentadas na forma diferencial em (2.1)-(2.4).

$$\nabla \cdot \bar{D} = \rho, \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \bar{B} = 0, \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \bar{E} = -\frac{\partial \bar{B}}{\partial t}, \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \bar{H} = \bar{J} + \frac{\partial \bar{D}}{\partial t}. \quad (2.4)$$

As Equações de Maxwell interligam os quatro campos macroscópicos \bar{D} (vetor deslocamento elétrico), \bar{E} (vetor campo elétrico), \bar{B} (vetor indução magnética) e \bar{H} (vetor campo magnético) com a densidade de carga ρ e a densidade de corrente \bar{J} . Ainda, os campos macroscópicos relacionam-se entre si através da polarização \bar{P} e magnetização \bar{M} , conforme expresso em (2.5)-(2.6), onde ε_0 e μ_0 são, respectivamente, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética do espaço livre.

$$\overline{D} = \varepsilon_0 \overline{E} + \overline{P}, \quad (2.5)$$

$$\overline{B} = \mu_0 (\overline{H} + \overline{M}). \quad (2.6)$$

As equações (2.5) e (2.6) podem ser compactadas por meio das relações constitutivas:

$$\overline{D} = \overline{\varepsilon} \overline{E}, \quad (2.7)$$

$$\overline{B} = \overline{\mu} \overline{H}. \quad (2.8)$$

Os símbolos $\overline{\varepsilon}$ e $\overline{\mu}$ referem-se à forma mais geral da permissividade e permeabilidade, a qual possui caráter tensorial quando se trata de materiais eletricamente e/ou magneticamente anisotrópicos.

A relação entre os vetores deslocamento elétrico e campo elétrico é também definida usando a susceptibilidade elétrica χ , termo que descreve a relação entre polarização e campo elétrico:

$$\overline{P} = \varepsilon_0 \overline{\chi} \overline{E}. \quad (2.9)$$

Em (2.9), novamente, o símbolo $\overline{\chi}$ engloba a possível natureza anisotrópica do material. Desta forma, obtém-se a relação:

$$\overline{\varepsilon} = \overline{1} + \overline{\chi}. \quad (2.10)$$

Outra importante relação constitutiva corresponde à relação entre a densidade de corrente de condução e o campo elétrico, definida por meio da condutividade σ .

$$\overline{J} = \overline{\sigma} \overline{E} \quad (2.11)$$

Conforme detalhadamente demonstrado em [42], existe uma estreita relação entre ε e σ , o que permite que fenômenos ópticos envolvendo estruturas metálicas possam ser

descritos usando qualquer uma destas quantidades. Historicamente, nas baixas frequências (tipicamente, até o espectro das microondas), prefere-se modelar metais por meio da condutividade enquanto que, para a faixa óptica, emprega-se a permissividade elétrica. No entanto, antes de explicitar tal fato, convém observar que as relações constitutivas mostradas até agora se referem ao caráter local dos fenômenos eletromagnéticos. Quando se trata de meios dispersivos que apresentam dispersão temporal e/ou espacial, deve-se levar em conta efeitos não-locais no espaço e no tempo. Partindo deste pressuposto, equações mais gerais são empregadas, como a convolução expressa por:

$$\bar{D} = \varepsilon_0 \int dt' d\bar{r}' \varepsilon(\bar{r} - \bar{r}', t - t') \bar{E}(\bar{r}', t'). \quad (2.12)$$

Deve-se mencionar que, apesar de (2.12) estar simplificada para materiais isotrópicos, pode ser diretamente estendida aos meios anisotrópicos.

Uma equação como (2.12) pode ter sua investigação consideravelmente simplificada aplicando-se transformada de Fourier e convertendo, por conseguinte, uma convolução no domínio do tempo para uma multiplicação no domínio da frequência. Assim, para uma dada frequência ω e vetor de onda \bar{K} , (2.12) torna-se:

$$\bar{D} = \varepsilon_0 \varepsilon(\bar{K}, \omega) \bar{E}(\bar{K}, \omega). \quad (2.13)$$

Usando as equações (2.5) e (2.13) e, a partir da lei da conservação da carga, sabendo-se que $\bar{J} = \partial \bar{P} / \partial t$, chega-se finalmente à relação fundamental (2.14) entre a função dielétrica ε e a condutividade σ :

$$\varepsilon(\bar{K}, \omega) = 1 - \frac{j\sigma(\bar{K}, \omega)}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (2.14)$$

Em (2.14), j é a unidade imaginária e a transformada de Fourier empregada supõe variação harmônica $e^{j\omega t}$.

Na interação da luz com metais, a forma geral da função dielétrica pode ser simplificada para o limite de uma resposta espacialmente local, isto é, $\varepsilon(\vec{K}, \omega) = \varepsilon(0, \omega) = \varepsilon(\omega)$. Esta simplificação é válida à medida em que o comprimento de onda no material é maior que todas as dimensões características do meio, ou seja, o tamanho da célula unitária ou o caminho livre médio dos elétrons. Isto é, em geral, satisfeito até a faixa do ultravioleta [43].

As funções $\varepsilon(\omega)$ e $\sigma(\omega)$ são, em geral, complexas. Nas frequências ópticas, a função dielétrica pode ser experimentalmente determinada por meio de estudos de refletividade que levem ao índice de refração complexo $N = n - j\kappa$, com $N = \sqrt{\varepsilon}$ [44]. O termo κ corresponde ao coeficiente de extinção e determina a absorção óptica do meio. Portanto, a relação entre N e ε mostra que a parte imaginária da função dielétrica está relacionada à absorção da luz pelo material. Além disto, um exame mais atento de (2.14) revela que a parte real de σ determina a quantidade de absorção, enquanto a parte imaginária contribui para a determinação das propriedades de polarização do meio.

Para encerrar esta seção, será examinada a solução das equações de Maxwell na ausência de excitações externas. Para obter esta solução, são combinadas as equações rotacionais (2.3) e (2.4) para formar a equação de onda do campo elétrico:

$$\nabla \times \nabla \times \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \vec{D}}{\partial t^2}. \quad (2.15)$$

No domínio da frequência, esta equação é expressa por [10]:

$$\vec{K}(\vec{K} \cdot \vec{E}) - |\vec{K}|^2 \vec{E} = -\varepsilon(\vec{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}, \quad (2.16)$$

onde c é a velocidade da luz no vácuo.

Dois casos devem ser distinguidos, dependendo da direção de polarização do vetor campo elétrico. Para ondas transversais $\vec{K} \cdot \vec{E} = 0$, o que resulta na relação de dispersão [10]:

$$|\vec{K}|^2 = \varepsilon(\vec{K}, \omega) \frac{\omega^2}{c^2}. \quad (2.17)$$

Para ondas longitudinais, (2.16) implica $\varepsilon(\bar{K}, \omega) = 0$. Isto significa que oscilações coletivas longitudinais podem ocorrer somente em frequências que correspondem aos zeros da função dielétrica. Este importante aspecto será melhor discutido posteriormente, antes, na seção a seguir, é deduzida a expressão para a função dielétrica de metais.

2.2 – Modelagem clássica de meios dispersivos – modelos de Lorentz e de Drude

Para encontrar a expressão da função dielétrica em função da frequência para um material dispersivo no tempo, é necessário saber o comportamento do momento de dipolo de um átomo induzido pelo campo elétrico da luz incidente. Como os átomos são bem menores que o comprimento de onda da luz, pode ser assumido que o campo elétrico é uniforme em cada átomo. Partindo deste pressuposto, considera-se o campo elétrico incidente dado por:

$$E = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.18)$$

Os elétrons do átomo, induzidos pelo campo elétrico harmonicamente variável no tempo, também oscilarão tal qual um corpo preso a uma mola executando movimento harmônico simples. Baseando-se nesta analogia e considerando que o movimento é amortecido, isto é, sofre ação de força de resistência, obtém-se a equação do movimento do elétron:

$$m \frac{d^2}{dt^2} X + m\Gamma \frac{d}{dt} X + m\omega_0^2 X = -eE, \quad (2.19)$$

onde m é a massa do elétron, X é a posição do elétron relativa ao núcleo atômico e $-e$ corresponde à carga eletrônica. O parâmetro ω_0 é a frequência ressonante do movimento eletrônico e Γ é a chamada frequência de colisão (*damping*).

A solução em regime permanente de (2.19) é dada por:

$$X = \frac{-eE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega)} \exp(j\omega t) \quad (2.20)$$

O momento de dipolo é, por conseguinte:

$$p = -eX = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega)} E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.21)$$

Seja a polarizabilidade α definida por:

$$\alpha = p/E = \varepsilon_0 \chi / N_e, \quad (2.22)$$

onde N_e é a densidade volumétrica de elétrons.

A expressão para a polarizabilidade em função da frequência é obtida substituindo (2.1) em (2.22):

$$\alpha = \frac{e^2}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega)} \quad (2.23)$$

Empregando (2.23) em (2.22), obtém-se a equação que corresponde ao modelo dispersivo de Lorentz:

$$\chi = \frac{N_e e^2}{m\varepsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega)} = \frac{\omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 + j\Gamma\omega)}, \quad (2.24)$$

onde ω_p é a frequência de plasma.

Em metais, os elétrons são livres, isto é, não oscilam ao redor dos átomos, mas se movem livremente sob a ação do campo elétrico aplicado. Para estes elétrons, não existe uma força restauradora. Deste modo, na equação de movimento (2.19), deve-se definir $\omega_0=0$. Isto significa que (2.24) é reduzida para a forma:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - j\Gamma)}. \quad (2.25)$$

A equação (2.25) é conhecida como o modelo de Drude. É oportuno analisar (2.25) para diferentes faixas espectrais com relação à frequência de colisão Γ . Aqui, esta análise será limitada a frequências $\omega < \omega_P$. Para frequências maiores, próximas da frequência de plasma, a razão ω/Γ é bem maior que 1 e a função dielétrica é predominantemente real.

Para baixas frequências, isto é, $\omega \ll \Gamma$, a parte imaginária ε'' da função dielétrica é comparável à parte real ε' em magnitude. Nesta faixa espectral, metais são predominantemente absorvedores. O campo eletromagnético decai exponencialmente à medida que penetra na camada metálica de acordo com $\exp(-z/\delta)$, onde z é a distância da superfície metálica a um ponto no interior do metal. O parâmetro δ corresponde à profundidade de penetração, uma relação bastante importante para o estudo da propagação de ondas eletromagnéticas:

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}}. \quad (2.26)$$

A equação (2.26) é válida para um caminho livre médio dos elétrons $l = v_F \Gamma \ll \delta$, onde v_F é a velocidade de Fermi. À temperatura ambiente, l é tipicamente 10 nm, enquanto que δ é da ordem de 100 nm. A baixas temperaturas, no entanto, o caminho livre médio pode aumentar varias ordens de magnitude, o que muda significativamente a profundidade de penetração. Este fenômeno é conhecido como efeito de penetração anômalo [45].

Se for empregada a condutividade σ em vez da permissividade para a descrição da resposta eletromagnética de metais, deve-se reconhecer que, no regime de absorção, σ é predominantemente real e a velocidade das cargas livres responde em fase com o campo aplicado.

Para frequências maiores ($1 < \omega/\Gamma < \omega_P/\Gamma$), o índice de refração complexo N é predominantemente imaginário e a condutividade adquire um caráter notadamente complexo.

Apesar da descrição acima assumir o modelo de elétrons livres para o metal, é interessante comparar esta abordagem com resultados práticos, especialmente para metais comumente empregados em Plasmônica. No modelo do elétron livre, expresso por (2.25), observa-se que, para $\omega \gg \omega_P$, a função dielétrica é $\varepsilon \approx 1$. Para metais nobres, como ouro

(Au), prata (Ag) e cobre (Cu), (2.25) não permanece válida para esta faixa espectral, haja vista que a banda d preenchida próxima da superfície de Fermi causa um ambiente altamente polarizado. Esta polarização residual devido à nuvem iônica positiva pode ser descrita adicionando-se a (2.5):

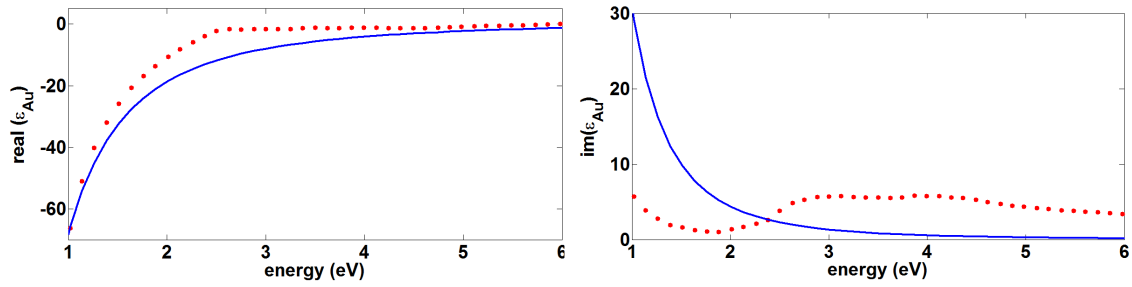
$$\overline{P}_\infty = \varepsilon_0 (\varepsilon_\infty - 1) \overline{E} \quad (2.27)$$

Por conseqüência, o modelo de Drude é modificado para:

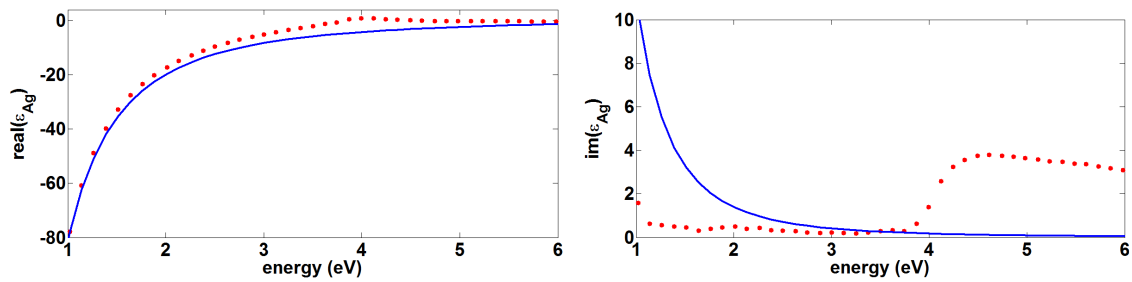
$$\varepsilon = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - j\Gamma)}, \quad (2.28)$$

onde ε_∞ está, usualmente, entre 1 e 10.

Os limites de validade de (2.28) são ilustrados na Fig. 2.1 para o ouro e prata, a qual mostra o comportamento de ε' e ε'' , que são, respectivamente, as componentes real e imaginária da função dielétrica (isotrópica para o ouro e prata), em uma comparação entre dados experimentais e teóricos. É evidenciado que, para frequências na faixa do visível, o modelo de elétrons livres não compreende a realidade pois não retrata o fenômeno das transições entre bandas.



(a)



(b)

Fig. 2.1 – (a) Função dielétrica do gás de elétrons livres comparada com valores experimentais descritos na literatura para o ouro (os pontos correspondem aos valores experimentais e as curvas contínuas são calculadas pelo modelo de Drude). (b) Função dielétrica do gás de elétrons livres comparada com valores experimentais descritos na literatura para a prata (os pontos correspondem aos valores experimentais e as curvas contínuas são calculadas pelo modelo de Drude) (adaptado de [52]).

O modelo de Drude descreve adequadamente a resposta óptica de metais somente para fótons cuja energia está abaixo do limite de transição entre bandas eletrônicas. Para o ouro, como mostrado na Fig. 2.1 (a), efeitos da transição entre bandas já são significativos na fronteira entre o infravermelho próximo e o visível. Acima da energia mínima para transição, fótons são bastante eficientes na indução deste fenômeno, onde elétrons da banda preenchida abaixo da superfície de Fermi são excitados para bandas superiores. Teoricamente, isto pode ser descrito usando a mesma abordagem para transições diretas em semicondutores [40].

Do ponto de vista prático, uma grande vantagem do modelo de Drude é que ele pode ser facilmente incorporado a métodos de solução das equações de Maxwell baseados no domínio do tempo, como o método das Diferenças Finitas no Domínio do Tempo

(FDTD) (não utilizado neste trabalho) ou método dos Elementos Finitos [46], através do cálculo de correntes induzidas.

2.3 – Relação de dispersão do gás de elétrons livres

Em (2.25), é resumido que, para frequências acima da frequência de plasma, o metal tende ao regime de transparência, isto é, a respectiva função dielétrica tende para $\varepsilon \approx 1$ (considerando-se, aqui, o modelo de Drude em sua forma original, ou seja, $\varepsilon_\infty = 1$). Usando (2.17) e a aproximação $\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ para $\omega/\Gamma \gg 1$, obtém-se a relação de dispersão:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + |\bar{K}|^2 c^2. \quad (2.29)$$

A equação (2.29) está graficamente representada na Fig. 2.2 para um material metálico genérico. Observa-se que, para frequências abaixo da frequência de plasma, não é permitida a propagação de ondas eletromagnéticas no metal. No entanto, para $\omega > \omega_p$, o plasma suporta ondas transversais com velocidade de grupo $v_g = d\omega/d\bar{K} < c$.

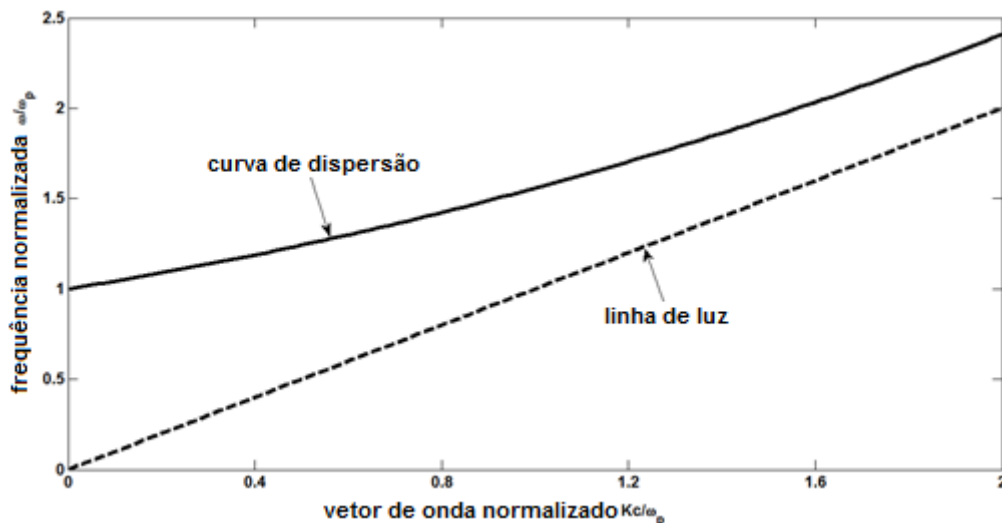


Fig. 2.2 – Relação de dispersão do gás de elétrons livres.

Neste momento, torna-se oportuno elucidar o significado da frequência de plasma ω_P . Sabendo-se que, para um vetor de onda nulo, $\varepsilon(\omega_P)=0$, esta excitação deve corresponder a um modo longitudinal, neste caso, tem-se a relação:

$$\bar{D} = 0 = \varepsilon_0 \bar{E} + \bar{P} \quad (2.30)$$

Percebe-se, portanto, que o campo elétrico é tão somente um campo de despolarização na frequência de plasma.

A partir da afirmação acima, pode-se interpretar ω_P como a frequência de oscilação longitudinal do gás de elétrons que rodeia o núcleo atômico, como está esquematicamente ilustrado na Fig. 2.3.

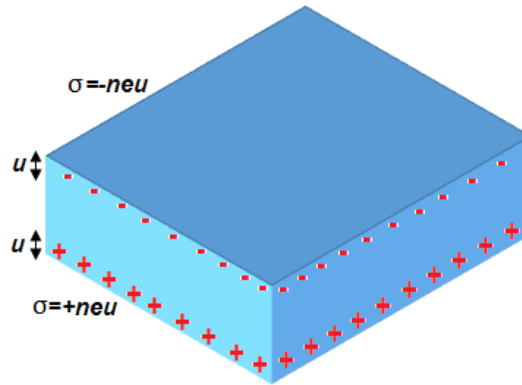


Fig. 2.3 – Oscilações coletivas longitudinais dos elétrons de condução de um metal. Os parâmetros n e u denotam, respectivamente, a densidade de elétrons e o deslocamento da nuvem eletrônica.

Na Fig. 2.3, o deslocamento da nuvem eletrônica por uma distância u leva a uma densidade de carga superficial $\sigma = \pm neu$, estabelecendo um campo elétrico homogêneo no interior do material cuja intensidade é neu/ε_0 . Os elétrons deslocados experimentam uma força restauradora e seu movimento pode ser descrito por [10]:

$$nm \frac{d^2}{dt^2} u = - \frac{n^2 e^2 u}{\varepsilon_0} \Rightarrow \frac{d^2}{dt^2} u + \omega_P^2 u = 0. \quad (2.31)$$

A partir de (2.31), pode-se reconhecer ω_P como a frequência natural de oscilação do gás de elétrons livres, com todos estes elétrons se movimentando em fase. O quantum

destas oscilações é denominado plásmom volumétrico, para distinguir dos plásmoms de superfície. Devido à natureza longitudinal da excitação, plásmoms volumétricos não se acoplam com ondas eletromagnéticas transversais e podem ser excitados somente a partir de impactos entre partículas [47].

Experimentalmente, a frequência de plasma de metais é determinada através de medidas utilizando espectroscopia eletrônica [48].

2.4 – Propagação de SPPs na interface metal-dielétrico

Investigada a dispersão dos metais, faz-se útil compreender as bases teóricas do guiamento de plásmoms-poláritons de superfície. A geometria mais simples para o guiamento de SPPs corresponde a uma interface plana entre um metal e um dielétrico, como esquematizado na Fig. 2.4. Para que a propagação plasmônica seja possível, deve-se procurar por soluções de onda confinadas à interface. Isto significa que a intensidade dos campos eletromagnéticos deve apresentar um decaimento exponencial ao longo do eixo z .

A estrutura mostrada na Fig. 2.4 é assumida ser homogênea na direção transversal ao plano da página. Além disto, a excitação considerada é uma onda plana da forma $e^{j(\alpha t - \beta y)}$, onde β é o módulo da componente do vetor de onda na direção de propagação e , por isto, é conhecida como constante de propagação.

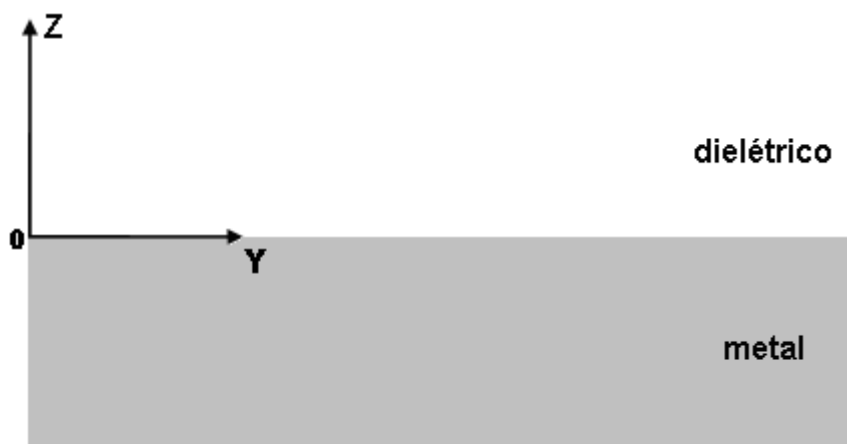


Fig. 2.4 – Interface plana entre metal e dielétrico para propagação de SPPs.

A equação de onda no domínio da frequência, também conhecida como equação de Helmholtz, é expressa por (2.32), onde $\bar{\Psi}$ corresponde ao campo elétrico ou magnético e foi definido, por conveniência, $K_0^2 = \left| \overline{K_0} \right|^2$. Nota-se que os autovalores da equação dependem de β ,

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \bar{\Psi} + (K_0^2 \varepsilon - \beta^2) \bar{\Psi} = 0. \quad (2.32)$$

Para modos TM, isto é, modos em que não existe componente de campo magnético paralela à direção de propagação, (2.32) permite encontrar as expressões para as componentes de campo elétrico e magnético:

Para $z > 0$:

$$H_x = A \exp(-k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.33-a)$$

$$E_y = jA \frac{k_d}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} \exp(-k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.33-b)$$

$$E_z = -A \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_d} \exp(-k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.33-c)$$

Para $z < 0$:

$$H_x = B \exp(k_m z) \exp(-j\beta y) \quad (2.34-a)$$

$$E_y = -jB \frac{k_m}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} \exp(k_m z) \exp(-j\beta y) \quad (2.34-b)$$

$$E_z = -B \frac{\beta}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_m} \exp(k_m z) \exp(-j\beta y) \quad (2.34-c)$$

Em (2.33)-(2.34), tem-se $k_i = \sqrt{\beta^2 - K_0^2 \varepsilon_i}$, $i=d,m$ (d e m denotam, respectivamente, as regiões dielétrica e metálica). O recíproco de k_i define o comprimento do decaimento exponencial dos campos ao longo da direção perpendicular à interface e quantifica o confinamento da onda. Nessas equações, observa-se também que, com a convenção de sinais empregada nos expoentes, o confinamento da onda na superfície requer $\text{Re}(\varepsilon_m) < 0$ e $\text{Re}(\varepsilon_d) > 0$. Isto significa que ondas eletromagnéticas de superfície

existem somente na interface entre materiais com sinais opostos da parte real de suas respectivas permissividades. Como, da seção 2.3, deve ser lembrado que metais possuem $\text{Re}(\epsilon) < 0$ para frequências abaixo de ω_P , infere-se que a interface deve ser entre um condutor e um dielétrico.

A partir da continuidade das componentes de campo tangenciais à interface, tem-se $A=B$, além disto:

$$\frac{k_m}{k_d} = -\frac{\epsilon_m}{\epsilon_d} \quad (2.35)$$

A expressão para a componente de campo magnético H_y , deve satisfazer a equação de Helmholtz, o que leva a:

$$k_m^2 = \beta^2 - K_0^2 \epsilon_m \quad (2.36-a)$$

$$k_d^2 = \beta^2 - K_0^2 \epsilon_d \quad (2.36-b)$$

Combinando (2.35) e (2.36), obtém-se a equação (2.37), a qual corresponde à relação de dispersão de SPPs na interface plana metal-dielétrico.

$$\beta = K_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \quad (2.37)$$

Note-se que (2.37) refere-se à relação de dispersão de modos TM. Para modos TE, a resolução da equação de Helmholtz leva às expressões:

Para $z > 0$:

$$E_x = A \exp(-k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.38-a)$$

$$H_y = -jA \frac{k_d}{\omega \mu_0} \exp(-k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.38-b)$$

$$H_z = A \frac{\beta}{\omega \mu_0} \exp(-k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.38-c)$$

Para $z < 0$:

$$E_x = B \exp(k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.39-a)$$

$$H_y = jB \frac{k_d}{\omega\mu_0} \exp(k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.39-b)$$

$$H_z = B \frac{\beta}{\omega\mu_0} \exp(k_d z) \exp(-j\beta y) \quad (2.39-c)$$

Em (2.38)-(2.39), a continuidade das componentes de campo tangenciais à interface leva a:

$$A(k_1 + k_2) = 0 \quad (2.40)$$

Como k_1 e k_2 devem ser positivos para propagação de SPPs, (2.40) somente é satisfeita para $A=B=0$. Assim, conclui-se que plásmons-polárítos de superfície existem somente para polarização TM. Este resultado já é intuitivamente esperado, haja vista que, como plásmons são oscilações coletivas longitudinais, deve haver componente de campo elétrico longitudinal para que ocorra a interação ressonante entre plásmons e fótons.

Para uma melhor investigação das propriedades da propagação de SPPs, volta-se, agora, para (2.37), a relação de dispersão cuja representação gráfica é mostrada na Fig. 2.5 para interface entre um metal modelado por Drude e ar. Neste gráfico, a frequência ω está normalizada pela frequência de plasma ω_P . Observa-se que a excitação de SPPs corresponde à parte da curva de dispersão à direita da linha de luz do ar. Consequentemente, técnicas de casamento de fase são requeridas para excitação de SPPs. Como exemplos, cita-se o acoplamento óptico através de prismas ou empregando grades de Bragg [49]-[50]. Além disto, conforme já mencionado previamente, o regime de transparência ocorre para $\omega > \omega_P$ e corresponde aos chamados modos radiados. Isto porque estes modos não estão confinados à interface metal-dielétrico. Além disto, deve-se observar que curva de dispersão para $\omega > \omega_P$ é, na verdade, a curva de dispersão mostrada na Fig. 2.2, e equivale ao que é originalmente expresso pelo modelo de Drude: o metal é um material com permissividade relativa positiva para frequências acima da frequência

de plasma. A região vazia (faixa em cinza) mostra o intervalo espectral onde não é permitida propagação de SPPs.

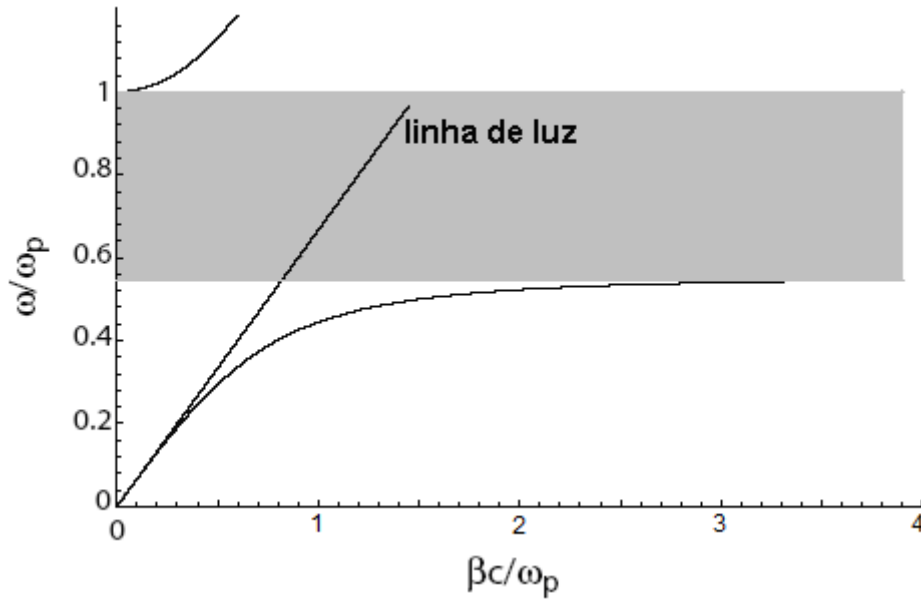


Fig. 2.5 – Relação de dispersão para propagação de SPPs na interface entre um metal modelado por Drude e ar. A linha reta (também chamada linha de luz) corresponde à curva de dispersão do ar.

Para baixas frequências, a constante de propagação corresponde aos valores encontrados na linha de luz do ar e as ondas superficiais penetram por distâncias comparáveis a vários comprimentos de onda na região dielétrica. Neste regime, tem-se as chamadas ondas de Sommerfeld-Zenneck, ondas que se propagam muito próximo à interface entre meios distintos, mas que não estão confinadas a esta fronteira [51].

Para grandes valores de β , a frequência das ondas de superfície se aproxima da frequência plasmônica característica, dada por (2.41), e a velocidade de grupo tende a zero. O modo, por conseguinte, passa a apresentar estritamente o caráter de plasma de superfície e não mais plásmon-polárion.

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \epsilon_d}} \quad (2.41)$$

Em sistemas multicamadas, onde camadas metálicas e dielétricas estão alternadamente dispostas, cada interface metal-dielétrico pode sustentar a propagação de SPPs. Quando a separação entre interfaces adjacentes é comparável ou menor que o

comprimento de decaimento do modo plasmônico, interações entre SPPs possibilitam a obtenção de modos acoplados, como esquematizado na Fig. 2.6.

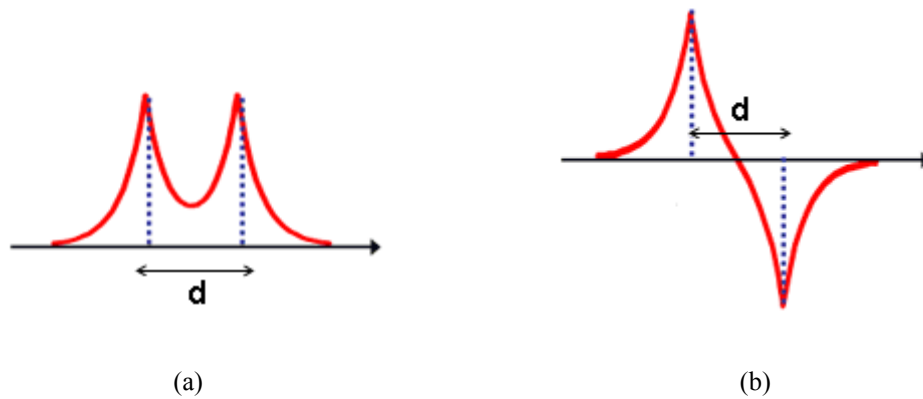


Fig. 2.6 – Modos plasmônicos acoplados em uma estrutura formada por um metal arbitrário de espessura d rodeado por camadas de igual material dielétrico. (a) Modo par ou simétrico e (b) modo ímpar ou antissimétrico.

A geometria e composição de estruturas multicamadas, as quais, genericamente, compõem a classe de guias heteroestruturados, influenciam nas perdas e confinamento do modo plasmônico. Estas estruturas podem ser do tipo IMI (*isolante/metal/isolante*) ou MIM (*metal/isolante/metal*), como mostrado na Fig. 2.7.

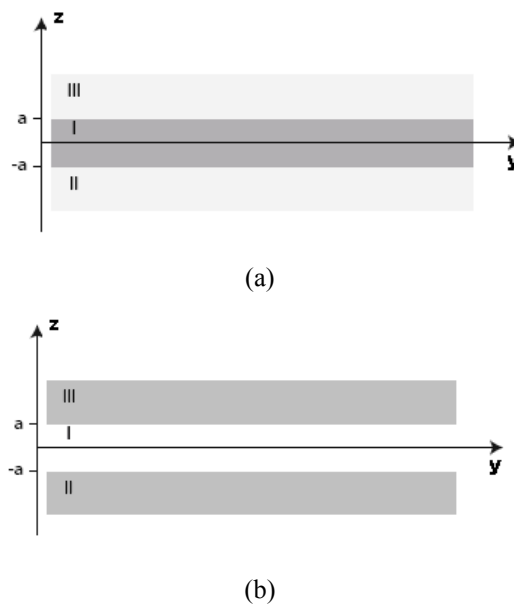


Fig. 2.7 – (a) Configuração (I) isolante, (II) metal, (III) isolante. (b) Configuração (I) metal, (II) isolante, (III) metal. A espessura do núcleo do guia é $2a$.

A dedução da variação da amplitude de campo com a coordenada z é análoga ao caso em que somente uma interface metal-dielétrico existe. No entanto, como a estrutura mostrada na Fig. 2.7 possui três camadas, surgem quatro constantes de integração.

A relação de dispersão obtida é transcendental, assim como o é a relação de dispersão para guias ópticos multicamadas convencionais. A diferença é que, para guias plasmônicos, a relação entre β e ω não é dependente de senos e cossenos, mas sim de exponenciais de argumento real. Isto se deve ao decaimento exponencial característico da distribuição de campo ao longo de z para propagação plasmônica.

A relação de dispersão para a estrutura da Fig. 2.7 pode ser dividida em duas equações, uma para o modo par e outra para o modo ímpar. Na Fig. 2.8, é mostrado o diagrama de dispersão para a propagação de SPPs na estrutura da Fig. 2.7, formada por ar (camadas II e III) e prata (camada I). A camada metálica possui espessura de 50 nm.

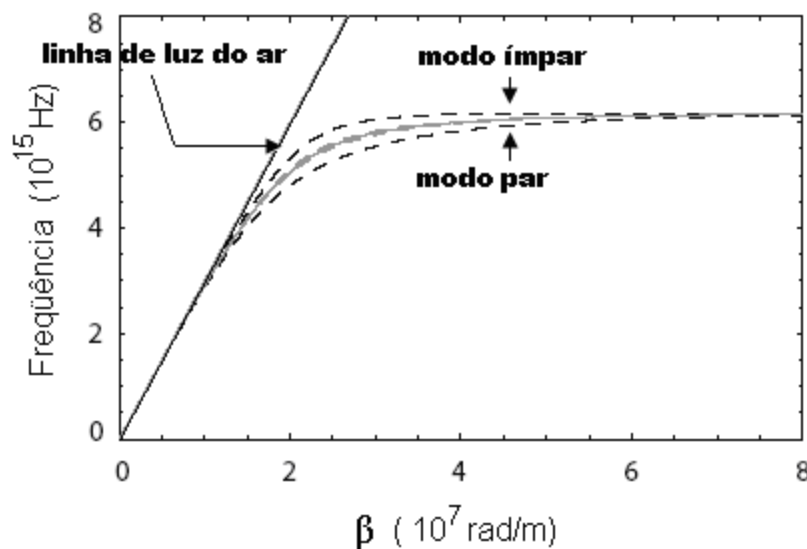


Fig. 2.8 – Diagrama de dispersão para um guia plasmônico formado por ar/prata/ar. A curva em cinza corresponde à relação de dispersão para interface prata/ar.

De acordo com a Fig. 2.8, os modos ímpares possuem frequências maiores que as encontradas para propagação em uma única interface prata/ar. O contrário ocorre para os modos pares. Para grandes valores da constante de propagação β , as frequências para os modos pares e ímpares tendem para as expressões dadas em (2.42a)-(2.42b). Estas fórmulas são obtidas realizando a aproximação $\text{Im}[\varepsilon(\omega)]=0$.

$$\omega_{\text{impar}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}} \sqrt{1 + 2 \frac{\varepsilon_m e^{-2\beta\alpha}}{1 + \varepsilon_m}}, \quad (2.42a)$$

$$\omega_{\text{par}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + \varepsilon_2}} \sqrt{1 - 2 \frac{\varepsilon_m e^{-2\beta\alpha}}{1 + \varepsilon_m}} \quad (2.42b)$$

Os modos ímpares de estruturas IMI possuem a propriedade de ter reduzido o confinamento da onda na camada metálica à medida que a espessura desta é diminuída. Isto implica em um significativo aumento do comprimento de propagação do modo plasmônico. Por esta razão, estruturas IMI são de uso freqüente na implementação de guias plasmônicos multicamadas e, por conseguinte, os modos resultantes são denominados SPPs de longo alcance (LRSPPs – *long-ranging surface plasmon-polaritons*). A manipulação de LRSPPs é de grande interesse prático na construção de dispositivos plasmônicos, onde o objetivo principal é obter uma estrutura para guiamento óptico por distâncias micrométricas, porém, com seção transversal em escala nanométrica.

2.5 – Tecnologias de fabricação de dispositivos plasmônicos

Para fabricar dispositivos plasmônicos, deve-se manipular estruturas de dimensões da ordem de 100 nm ou inferior, tamanhos que são menores que a resolução de métodos de fotolitografia. Em vista disto, uma das principais técnicas empregadas na implementação de nanoestruturas é a EBL (*elétron-beam lithography*) [52]. Além da alta resolução (abaixo de 100 nm), a elevada flexibilidade da técnica EBL permite fabricar uma grande variedade de nanoestruturas, tais como nanofios metálicos, cadeias periódicas de nanopartículas, superfícies com ranhuras e heteroestruturas metálicas para manipulação e guiamento de SPPs. No entanto, o alto custo da técnica representa uma dificuldade em aplicá-la em larga escala, o que restringe sua viabilidade para construção de dispositivos plasmônicos em grande quantidade.

A impressão por microcontato (*soft lithography*) [53] e NIL (*nanoimprinting lithography*) [54] são técnicas que permitem superar os elevados custos do método EBL, pois aliam à elevada precisão as características exigidas por processos de manufatura. A

técnica NIL, em especial, configura-se como candidata da nova geração de processos litográficos. Sua resolução não é limitada pelo comprimento de onda da fonte de luz, haja vista que trabalha com transferência de padrões por deformação mecânica do *resist* em vez de aplicar reações de foto ou eletro-indução, como frequentemente ocorre em métodos litográficos. Além disto, a técnica NIL provê manufatura paralela de nanoestruturas, sendo assim útil para aplicações em larga escala. Outra característica importante é a capacidade de impressão de perfis não-planares, exigência crucial para a construção de uma grande variedade de dispositivos em eletrônica e fotônica. Em Plasmônica, a impressão de superfícies complexas em polímeros é usada para nanoestruturar ranhuras em superfícies metálicas.

Merecem destaque também os processos *bottom-up* para a implementação de metamateriais com inclusões metálicas. Em [55], por exemplo, esta técnica é utilizada para o crescimento de nanofios de prata em uma matriz porosa (*template*) de alumina. O *template* de alumina é fabricado com uma porosidade natural de 10% (fator de preenchimento), ou seja, os cilindros de ar se autorganizam na matriz dielétrica de acordo com uma periodicidade hexagonal, com estes cilindros ocupando cerca de 10% do volume total de uma célula unitária da rede. A produção de *templates* com maiores fatores de preenchimentos pode ser conseguida aplicando-se corrosão química à rede dielétrica. Os nanofios de prata crescem no interior dos cilindros de ar por meio de eletrodeposição pulsada.

3 – EXCITAÇÕES PLASMÔNICAS EM UM METAMATERIAL FORMADO POR NANOFIOS DE PRATA IMERSOS EM ALUMINA

Nos capítulos anteriores, foram fundamentados cronologicamente os estágios de desenvolvimento da Plasmônica e estruturada a formulação básica para o entendimento da propagação de SPPs em termos da Teoria Eletromagnética Clássica. Este formalismo foi deduzido a partir da modelagem do movimento de elétrons em torno do núcleo atômico como um movimento harmônico amortecido. O objetivo central desta abordagem é expressar a variação do índice de refração com a frequência, o que significa, em outras palavras, investigar a não-localidade temporal da função dielétrica e a necessidade deste efeito para a existência de modos SPPs.

Partindo do contexto acima mencionado, as condições de propagação de SPPs em uma interface metal-dielétrico foram teoricamente investigadas via equações de Maxwell. Desta análise, demonstrou-se que plásmos de superfície são excitações eletromagnéticas que se propagam na interface entre um dielétrico e um condutor, com perfil evanescente na direção perpendicular à propagação. Estas ondas, quando viajando ao longo da interface entre meios isotrópicos, possuem polarização TM. Partindo desta caracterização, pode-se explorar modos plasmônicos para gerar um série de propriedades eletromagnéticas exóticas. O capítulo 1, particularmente, mostrou que estas propriedades, não prontamente encontradas na natureza, podem ser obtidas por uma classe de meios artificialmente construídos, os quais denominou-se metamateriais. Ficou evidenciado, portanto, que a Plasmônica é de fundamental contribuição para o desenvolvimento destes meios e, por conseguinte, diversas novas aplicações tecnológicas.

Este capítulo investiga as propriedades ópticas de um metamaterial formado por nanofios de prata periodicamente distribuídos em uma matriz de alumina. Na seção 3.1, são abordadas as características gerais de metamateriais compostos por cilindros metálicos. Notadamente, é discutido o perfil de dispersão associado a estes meios, o qual pode variar de elíptico para hiperbólico. Na seção 3.2, é discutida uma técnica analítica de homogeneização do meio. Esta técnica é rigorosamente dedicada à homogeneização de meios formados por nanofios, contornando aproximações comumente utilizadas na literatura para estas estruturas. Na seção 3.3, a formulação analítica aqui desenvolvida é comparada com as predições teóricas provenientes dos modelos de Maxwell-Garnett e Bruggeman para um metamaterial composto por nanofios de prata arrançados

periodicamente em uma matriz dielétrica de alumina. A principal consequência desta comparação é a demonstração de que o modelo de Bruggeman é inadequado para a homogeneização de estruturas que contém inclusões metálicas. O modelo analítico aqui desenvolvido também é comparado com os resultados obtidos a partir da análise modal, conforme discutido na seção 3.4. Esta análise compreende a solução da equação homogênea de Helmholtz no domínio da frequência e é de caráter mais geral pois, além de permitir a homogeneização do metamaterial, também mostra que os modos eletromagnéticos locais são provenientes da excitação de dois tipos de oscilações plasmônicas: modos propagantes e modos localizados. A seção 3.5 dedica-se a discutir os espectros de refletância obtidos experimentalmente para uma amostra do metamaterial anexada à extremidade de uma fibra óptica. Os resultados indicam que o arranjo obtido (fibra + metamaterial) possui características atraentes para aplicação em sensoriamento óptico.

3.1 – Metamateriais compostos por nanofios condutores

Metamateriais compostos por inclusões filamentosas (*wire metamaterials* - WMMs) correspondem a uma classe de meios artificiais formados por arranjos periódicos de cilindros condutores imersos em uma matriz dielétrica. Para operação no espectro de RF, os cilindros possuem dimensões milimétricas. Já na faixa de Terahertz, as respectivas dimensões da seção transversal são reduzidas para micrômetros, alcançando a nanoescala nas faixas do infra-vermelho próximo e do visível, nas quais recebem a denominação de nanofios [56]. A distribuição dos cilindros condutores é a diferença determinante entre WMMs e cristais fotônicos. As distâncias entre cada inclusão são bem menores que o comprimento de onda da radiação incidente, ao contrário do que ocorre em redes de cristais fotônicos. Além disto, WMMs são caracterizados por um alto contraste entre as magnitudes das permissividades dos fios e da matriz dielétrica, o que confere a estes meios propriedades eletromagnéticas não usualmente encontradas na natureza. Deve ser destacado que o termo “condutor” empregado neste parágrafo tem por fim indicar que não somente metais naturais podem ser usados para implementar WMMs, mas qualquer constituinte que, para a região do espectro eletromagnético sob questão, forneça uma permissividade negativa de magnitude bem maior que a permissividade da matriz

dielétrica. Nanotubos de carbono, por exemplo, podem atender a tais requisições nas faixas de Terahertz e óptica [57].

Uma das questões fundamentais relacionadas a metamateriais e que, por conseguinte, atinge WMMs, refere-se à descrição do meio em termos de parâmetros efetivos, isto é, funções constitutivas que descrevem as propriedades eletromagnéticas globais do material. Em outras palavras, apesar de o metamaterial estar estruturado por um conjunto discreto de unidades constituintes, as distâncias típicas entre essas unidades são tais que, para os comprimentos de onda da radiação incidente, o meio artificialmente estruturado é considerado como homogêneo. Aqui, ressalta-se novamente a diferença entre metamateriais e outras estruturas eletromagnéticas: enquanto que metamateriais podem ser descritos por funções constitutivas homogeneizadas, outras redes discretas, como cristais fotônicos, apresentam efeitos eletromagnéticos que não podem ser derivados por parâmetros efetivos, tendo em vista que tais efeitos são provenientes de uma periodicidade comparável ao comprimento de onda. Uma visão esquemática de um WMM é mostrada na Fig. 3.1. Em se tratando de meios não-magnéticos, as propriedades eletromagnéticas de WMMs podem ser descritas em termos da permissividade relativa efetiva ϵ_{eff} , a qual, na verdade, é um tensor, haja vista que WMMs, tipicamente, são uniaxialmente anisotrópicos [55].

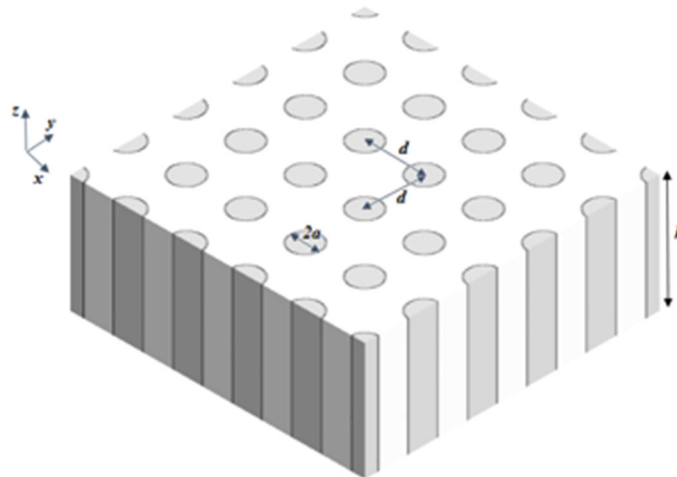
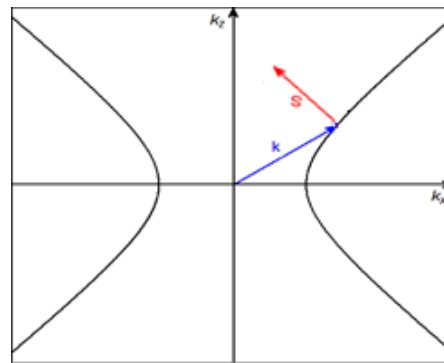


Fig.3.1 Modelo esquemático de um WMM.

$$\bar{\varepsilon}_{reff} = \begin{bmatrix} \varepsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_z \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

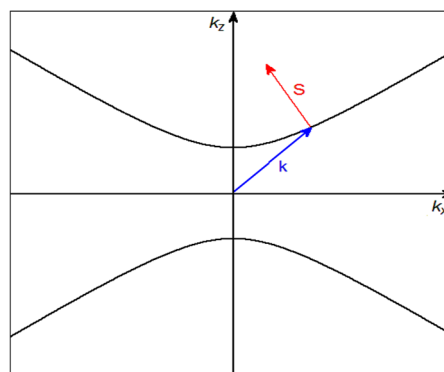
$\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_o$ and $\varepsilon_z = \varepsilon_e$

Uma importante característica de WMMs é que estes meios podem levar a um perfil de dispersão hiperbólica, dependendo do comprimento de onda λ de operação e do fator de preenchimento f [55]. Meios com dispersão hiperbólica são matematicamente caracterizados no apêndice A. Aqui, são mostradas as relações entre o vetor de onda e a velocidade de grupo no meio hiperbólico. Estas relações dependem dos sinais das componentes do tensor $\bar{\varepsilon}_{reff}$, como mostrado graficamente na Fig. 3.2.



$$\varepsilon_z > 0 \text{ e } \varepsilon_x < 0$$

(a)



$$\varepsilon_z < 0 \text{ e } \varepsilon_x > 0$$

(b)

Fig. 3.2 Relação entre o vetor de onda \bar{k} (em azul) e o vetor de Poynting \bar{S} (em vermelho) de acordo com a relação de sinal entre ε_z e ε_x (ou, em palavras, entre as componentes extraordinária e ordinária do tensor permissividade, respectivamente) no espaço \bar{k} .

Para a faixa óptica, o raio dos cilindros metálicos (ou nanofios) é de tal maneira pequeno que a razão de aspecto $h/a \gg 1$. Devido a esta condição, os cilindros metálicos são denominados nanofios, como mencionado no início desta seção. Para este caso, um procedimento para a homogeneização do WMM pode ser realizada valendo-se de técnicas analíticas, como a de Bruggeman ou a de Maxwell-Garnett. A técnica mais apropriada deve ser aquela capaz de incluir a existência de modos eletromagnéticos superficiais, ou seja, considerar o impacto de modos plasmônicos nas características ressonantes do meio. Em [12], é mostrado que o modelo de Bruggeman fornece uma largura de banda muito maior para a ressonância de metamateriais do que o modelo de Maxwell-Garnett. O argumento para explicar tal diferença reside na clara definição entre inclusões e matriz dielétrica pelo formalismo de Maxwell-Garnett, o que não é levado em conta no modelo de Bruggeman. Isto pode ser discutido sob o ponto de vista da existência de modos eletromagnéticos superficiais. Como estes modos necessitam de um elevado contraste entre inclusões condutoras e a matriz hospedeira dielétrica em que estão imersas, é requerida uma relação de assimetria no modelo de homogeneização, ou seja, a formulação para os parâmetros constitutivos efetivos não deve gerar os mesmos valores se as variáveis representativas das inclusões e da matriz dielétrica forem intercambiadas. Esta exigência é atendida pelo modelo de Maxwell-Garnett.

Na próxima seção, é desenvolvida uma correção para o modelo de Maxwell-Garnett de forma a considerar rigorosamente a influência da geometria dos nanofios na homogeneização do WMM para a faixa óptica. Esta correção fundamenta-se em uma extensão da técnica usada em [58] com a diferença que, na formulação aqui deduzida, a geometria cilíndrica não é aproximada pelo caso de partículas esferoidais.

3.2 – Correção do modelo de Maxwell-Garnett para inclusões cilíndricas

Muito embora os modelos de Maxwell-Garnett e de Bruggeman possam ser aglutinados em uma fórmula geral, eles seguem concepções distintas, cuja grande diferença reside na identificação de inclusões e matriz hospedeira. No modelo de Maxwell-Garnett, essa distinção é considerada enquanto que, no modelo de Bruggeman, é indiferente definir qual meio corresponde a inclusões e qual meio corresponde à matriz. Uma discussão sobre a diferença entre estas duas técnicas é realizada no Apêndice B.

Em WMMs envolvendo inclusões metálicas, as correspondentes propriedades eletromagnéticas são resultado da excitação de modos plasmônicos nas células unitárias da estrutura. Por conseguinte, a existência destes modos está associada a um elevado contraste entre as permissividades das inclusões metálicas e da matriz dielétrica. Devido à necessidade de considerar um alto contraste de índice de refração, depreende-se que o modelo de Maxwell-Garnett é o mais apropriado para a homogeneização do metamaterial. Outro aspecto importante é o fato de que o modelo original de Maxwell-Garnett considera somente inclusões esféricas. No entanto, a particular forma geométrica das partículas tem impacto no processo de homogeneização, haja vista que os campos de despolarização, originados como reação aos campos incidentes, variam com a geometria das inclusões. Assim, é necessário inserir no modelo de Maxwell-Garnett um fator de despolarização ζ , também denominado *screening factor*, responsável por descrever a influência da geometria das inclusões nos campos de despolarização.

Uma primeira descrição de como calcular ζ foi dada por Meier and Wokaun em 1983 [59]. Entretanto, este trabalho ainda focava em partículas esféricas. Somente em 2009, foi publicado um trabalho detalhado sobre como calcular o fator de despolarização ζ , extendendo o cálculo para esferóides oblatos e prolatos [58]. Partindo desta demonstração, uma maneira de calcular ζ para partículas cilíndricas com elevada razão de aspecto consiste em aplicar a expressão para esferóides prolatos como uma fórmula aproximada. No presente trabalho, é desenvolvida uma formulação rigorosa do cálculo de ζ para inclusões cilíndricas. Para tanto, apresenta-se, primeiramente, as expressões do modelo de Maxwell-Garnett para as componentes ordinária (ε_o) e extraordinária (ε_e) do tensor permissividade relativa [60]:

$$\left(\frac{\varepsilon_{(o,e)} - \varepsilon_d}{\varepsilon_{(o,e)} + \zeta_{eff(o,e)} \varepsilon_d} \right) = f \left(\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + \zeta_{eff(o,e)} \varepsilon_d} \right), \quad (3.2)$$

onde: ε_d e ε_m são, respectivamente, as permissividades relativas da matriz dielétrica e das inclusões metálicas, f é o fator de preenchimento e ζ_{eff} é o fator de despolarização efetivo.

O cálculo de ζ_{eff} está associado ao campo de despolarização, que surge como reação ao campo elétrico aplicado à partícula. Por seu turno, o campo de despolarização, em um aspecto mais geral, compreende uma componente estática, uma componente dinâmica e uma componente de radiação. Consequentemente, ζ_{eff} também pode ser

decomposto nestas três partes. Para calcular cada uma destas componentes, considera-se a geometria esquematizada na Fig. 3.3, onde é suposto um cilindro com uma arbitrária razão de aspecto h/a :

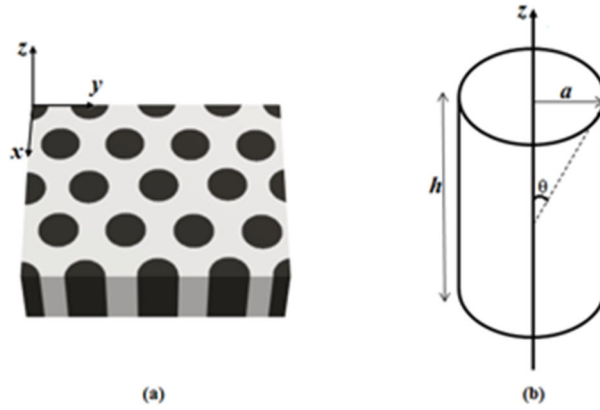


Fig. 3.3 (a) WMM e (b) Visão esquemática de um cilindro com arbitrária razão de aspecto (razão h/a , onde h é a altura do cilindro e a é o raio)

Seguindo a abordagem adotada por Meier e Wokaun [59], é definido um elemento de campo elétrico de despolarização $d\bar{E}_d$ associado a um momento de dipolo $d\bar{p} = e^{j\kappa r} \bar{P} dV$ em um volume infinitesimal dV . O termo exponencial corresponde ao retardo de fase, com κ sendo o vetor de onda, r é a coordenada radial e \bar{P} é o vetor polarização. Em coordenadas esféricas, as componentes radial e tangencial do campo elétrico de despolarização podem ser expressas como [61]:

$$E_r = 2 \cos\left(\frac{[p]}{r^3} + \frac{[\dot{p}]}{cr^2}\right), \quad (3.3a)$$

$$E_\theta = \sin\theta \left(\frac{[p]}{r^3} + \frac{[\dot{p}]}{cr^2} + \frac{[\ddot{p}]}{c^2 r} \right), \quad (3.3b)$$

onde $[p] = p(t)e^{j\kappa r}$ e o ponto acima de $[p]$ indica derivada temporal.

Deve ser ressaltado que (3.3) está escrita de acordo com o sistema de coordenadas gaussianas, assim como todas as demais equações ao longo desta demonstração.

Assumindo variação temporal harmônica na forma $pe^{-j\omega t}$ (p é uma constante real), (3.3) é reescrita como:

$$E_r = 2 \cos \theta \left(\frac{1}{r^3} - j \frac{k}{r^2} \right) p e^{jkr} \hat{r}, \quad (3.4a)$$

$$E_\theta = \text{sen} \theta \left(\frac{1}{r^3} - j \frac{k}{r^2} - \frac{k^2}{r} \right) p e^{jkr} \hat{\theta}. \quad (3.4b)$$

Adotando a aproximação:

$$e^{jkr} = 1 - \frac{k^2 r^2}{2} + j \left(kr - \frac{k^3 r^3}{6} \right) \quad (3.5)$$

As expressões em (3.4), expandidas até os termos em κ^3 , tornam-se:

$$E_r = 2 \cos \theta \left(\frac{1}{r^3} + \frac{k^2}{2r} + j \frac{k^3}{3} \right) p \hat{r}, \quad (3.6a)$$

$$E_\theta = \text{sen} \theta \left(\frac{1}{r^3} - \frac{k^2}{2r} - j \frac{2}{3} k^3 \right) p \hat{\theta}. \quad (3.6b)$$

Tendo em mente as relações $\hat{r} = \text{sen} \theta \hat{\rho} + \cos \theta \hat{z}$ e $\hat{\theta} = \cos \theta \hat{\rho} - \text{sen} \theta \hat{z}$, (3.6) é convertida para o sistema de coordenadas cilíndricas:

$$\bar{E}_\rho = p \left(\frac{3 \cos \theta \text{sen} \theta}{r^3} + \frac{\cos \theta \text{sen} \theta k^2}{2r} \right) \hat{\rho}, \quad (3.7a)$$

$$\bar{E}_z = p \left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} + \frac{(\cos^2 \theta + 1) k^2}{2r} + j \frac{2k^3}{3} \right) \hat{z}. \quad (3.7b)$$

Por conseguinte, chega-se às componentes do campo elétrico de despolarização em um volume infinitesimal dV :

$$d\bar{E}_\rho = PdV \left(\frac{3 \cos \theta \sin \theta}{r^3} + j \frac{\cos \theta \sin \theta k^2}{2r} \right) \hat{\rho}, \quad (3.8a)$$

$$d\bar{E}_z = PdV \left(\left(\frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \right) - j \frac{(\cos^2 \theta + 1) k^2}{2r} + \frac{2k^3}{3} \right) \hat{z}. \quad (3.8b)$$

Em (3.8), convém observar as três componentes mencionadas anteriormente: o termo dependente de r^3 corresponde à componente estática, o termo dependente de $2r$ é a componente dinâmica, a qual leva em conta a defasagem espacial do campo de despolarização ao longo da estrutura e o termo em k^3 está relacionado à radiação. O campo elétrico de despolarização \bar{E}_d pode ser obtido pela integração de (3.8) sobre o volume V . No entanto, este processo não é inteiramente simples e requer atenção a algumas observações analisadas a seguir.

3.2.1 – A componente estática do campo de despolarização

A componente estática de \bar{E}_d pode ser calculada, a princípio, por:

$$\bar{E}_{d(1/r^3)} = \int_V \left(\frac{3 \cos \theta \sin \theta}{r^3} \hat{\rho} + \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{r^3} \hat{z} \right) PdV \quad (3.9)$$

No entanto, a singularidade associada ao termo $1/r^3$ torna (3.9) divergente, impedindo a obtenção de um resultado determinado para a componente estática do campo de despolarização. De fato, a singularidade em $1/r^3$ torna a integração dependente do caminho de integração escolhido nas proximidades do ponto de singularidade. Por exemplo, para partículas esféricas, a integral em (3.9) pode ser nula dependendo do caminho de integração escolhido, o que é um resultado incorreto. Uma forma de contornar este problema consiste em empregar o método da função de Green em regiões de fonte [62]. Para tanto, parte-se da função integral:

$$\bar{E}d_{(1/r^3)} = \int_V [\bar{G}_0(\vec{r}) \cdot \bar{P}] dV \quad (3.10)$$

onde $\bar{G}_0(\vec{r})$ é o tensor função de Green no espaço livre.

Sendo demandado que a componente estática do campo elétrico de despolarização corresponde ao campo gerado no interior da região de fonte devido à polarização \bar{P} , então (3.10) é equivalente a [62]:

$$\bar{E}d_{(1/r^3)} = \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_{V-V_\delta} [\bar{G}_0(\vec{r}) \cdot \bar{P}] dV - 4\pi \bar{L} \cdot \bar{P}, \quad (3.11)$$

onde V_δ é um volume arbitrariamente pequeno em torno do ponto de singularidade e \bar{L} é o tensor de despolarização estático, a ser explicado mais adiante.

Uma característica importante de (3.11) é que, sob as hipóteses de que a polarização seja uniforme ao longo de V e que V_δ é uma versão escalonada da forma geométrica de V , o termo integral no lado direito da equação é nulo, isto é:

$$\int_{V-V_\delta} [\bar{G}_0(\vec{r}) \cdot \bar{P}] dV = \nabla \cdot \int_{V-V_\delta} \left(\frac{\bar{P}}{r} \right) dV = \nabla \cdot \oint_{S(V-V_\delta)} \left(\frac{\bar{P} \cdot d\vec{S}}{r} \right) = 0, \quad (3.12)$$

onde, na última integral, $S(V-V_\delta)$ é a superfície fechada limitada por V e V_δ .

Portanto, (3.11) reduz-se para:

$$\bar{E}d_{(1/r^3)} = -4\pi \bar{L} \cdot \bar{P}, \quad (3.13)$$

A expressão para o cálculo da componente estática do campo de despolarização em (3.13) é um resultado geral, ou seja, independe da forma geométrica do volume V . Por conseguinte, (3.13) mostra que a componente estática de $\bar{E}d$ é determinada pelo tensor

de despolarização $\overline{\overline{L}}$. Tomando-se como base (3.11), a interpretação física de $\overline{\overline{L}}$ é dada pela seguinte experiência. Suponha-se que o campo elétrico é medido em uma região de fonte S por meio da retirada de um volume infinitesimal V_δ para a conseqüente inserção de um ponto de medição. O tensor $\overline{\overline{L}}$ representa a perturbação do campo elétrico em S devido à retirada de um volume V_δ , cujas forma, posição e orientação são tomadas em relação ao ponto de medição. Para um cilindro com razão de aspecto arbitrária h/a , $\overline{\overline{L}}$ é dado por [62]:

$$\overline{\overline{L}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{2} \cos \theta & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{2} \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \cos \theta \end{bmatrix}, \quad (3.14)$$

onde θ é o ângulo mostrado na Fig. 3.3(b).

3.2.2 – A componente dinâmica do campo de despolarização

Em contraste à singularidade associada a $1/r^3$, os termos dependentes de $1/r$ em (3.8) são integráveis. Portanto, o cálculo da componente dinâmica do campo elétrico de despolarização pode ser diretamente realizado pela expressão integral:

$$\overline{E}_{d(1/r)} = \int_V k^2 \left(\frac{(\cos \theta \sin \theta)}{2r} \hat{\rho} + \frac{(\cos^2 \theta + 1)}{2r} \hat{z} \right) P dV \quad (3.15)$$

O desenvolvimento de (3.15) fornece:

$$\overline{E}_{d(1/r)} = 2k^2 P \pi a^2 \tilde{C}_z, \quad (3.16)$$

onde:

$$\tilde{C}_z = \frac{3}{4} \ln \left(\frac{1+E}{1-E} \right), \quad (3.17)$$

$$E = \sqrt{\frac{h^2 + a^2}{h^2}}. \quad (3.18)$$

Definindo o tensor $\overline{\overline{C}}$ como:

$$\overline{\overline{C}} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \tilde{C}_z / h \end{bmatrix}, \quad (3.19)$$

Portanto, a componente dinâmica do campo elétrico de despolarização \overline{E}_d pode ser reescrita como:

$$\overline{E}_d \left(1/r^3 \right) = \kappa^2 \frac{V_{pr}}{4\pi} \overline{\overline{C}}, \quad (3.20)$$

onde V_{pr} é o volume do esferóide prolato inscrito no cilindro, isto é, $V_{pr} = \frac{4}{3} \pi a^2 h$.

3.2.3 – A componente de radiação e o resultado final para o campo de despolarização

Analogamente ao caso da componente dinâmica, a componente de radiação também é obtida diretamente por integração:

$$\overline{E}_{d_{rar}} = \int_V j \left(\frac{2}{3} k^3 \hat{z} \right) P dV, \quad (3.21)$$

cujo desenvolvimento leva a:

$$\bar{E}_{d_{rar}} = \kappa^3 V_{pr} P, \quad (3.22)$$

Com (3.13), (3.20) e (3.22), obtém-se o campo de despolarização:

$$\bar{E}_d = -4\pi \left(\bar{L} - \kappa^2 \frac{V_{pr}}{4\pi} \bar{C} - j \frac{\kappa^3 V_{pr}}{4\pi} \bar{I} \right) \cdot \bar{P}, \quad (3.23)$$

Com a determinação de \bar{E}_d , é possível obter as componentes do tensor polarizabilidade $\bar{\alpha}$ (tensor diagonal) por meio do seguinte procedimento:

1. Relacionar o campo elétrico total com a polarização por meio da expressão

$$4\pi \bar{P} = (\varepsilon_m - 1)(\bar{E}_0 + \bar{E}_d);$$

2. Relacionar o momento dipolar com o campo elétrico aplicado por meio de

$$V_{cyl} \bar{P} = \bar{\alpha} \bar{E}_0, \text{ onde } V_{cyl} \text{ é o volume da inclusão cilíndrica;}$$

3. Relacionar o campo elétrico total com a polarizabilidade através dos dois passos acima.

Por conseguinte, chega-se à expressão:

$$4\pi \bar{P} = (\varepsilon_m - 1) \left(\frac{V_{cyl}}{\alpha_\rho} P_\rho \hat{\rho} + \frac{V_{cyl}}{\alpha_z} P_z \hat{z} \right) - (\varepsilon_m - 1) \left[4\pi \left(\bar{L} - \kappa^2 \frac{V_{pr}}{4\pi} \bar{C} - j \frac{\kappa^3 V_{pr}}{4\pi} \bar{I} \right) \cdot (P_\rho \hat{\rho} + P_z \hat{z}) \right], \quad (3.24)$$

onde o vetor polarização foi decomposto em suas componentes azimutal ($P_\rho \hat{\rho}$) e longitudinal ($P_z \hat{z}$).

As expressões para as componentes do tensor polarizabilidade $\overline{\alpha}$ são portanto:

$$\alpha_\rho = \frac{V_{cyl}}{4\pi} \frac{\varepsilon_m - 1}{1 + \gamma_\rho(\varepsilon_m - 1)}, \quad (3.25a)$$

$$\alpha_z = \frac{V_{cyl}}{4\pi} \frac{\varepsilon_m - 1}{1 + \gamma_z(\varepsilon_m - 1)}. \quad (3.25b)$$

O parâmetro γ é denominado fator de despolarização total e é dado por:

$$\gamma_\rho = \frac{1}{2} \cos\theta - j \frac{\kappa^3}{4\pi} \left(\frac{2}{3} V_{cyl} \right), \quad (3.26a)$$

$$\gamma_z = (1 - \cos\theta) - \frac{\kappa^2}{4\pi} \left(\frac{2}{3} V_{cyl} \right) C_z - j \frac{\kappa^3}{4\pi} \left(\frac{2}{3} V_{cyl} \right). \quad (3.26b)$$

Sanbendo-se que [60]:

$$\zeta_{eff} = \frac{1}{\gamma} - 1, \quad (3.27)$$

Pode-se expressar (3.2) diretamente em termos do fator de despolarização total. Por manipulação algébrica de (3.2), chega-se, portanto, às expressões para as permissividades ordinária e extraordinária:

$$\varepsilon_o = \varepsilon_d + \frac{f\varepsilon_d(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{\varepsilon_d + \gamma_\rho(1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}, \quad (3.28a)$$

$$\varepsilon_e = \varepsilon_d + \frac{f\varepsilon_d(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{\varepsilon_d + \gamma_z(1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}. \quad (3.28b)$$

Na próxima seção, é discutida a aplicação de (3.28) à homogeneização de um metamaterial composto por nanofios de prata imersos em uma matriz dielétrica de alumina. Os resultados obtidos são comparados com as estimativas providas pelo modelo original de Maxwell-Garnett, os modelos corrigidos para esferóides prolatos e o modelo de Bruggeman (corrigido pelos fatores de despolarização total em (3.26)). Esta análise comparativa é fundamentada não somente no impacto dos fatores de correção mas

também na natureza dos modos eletromagnéticos locais, isto é, os modos excitados em uma célula unitária do metamaterial.

3.3 – WMM composto por nanofios de prata imersos em alumina

Como já mencionado anteriormente, WMMs não-magnéticos são meios anisotrópicos uniaxiais que possuem a capacidade de prover uma relação de dispersão elíptica ou hiperbólica, dependendo da relação entre seus índices de refração extraordinário $N_{eff(o)}$ e ordinário $N_{eff(e)}$, cujas respectivas expressões são dadas por:

$$N_{eff(o)}^2 = \varepsilon_d + \frac{f\varepsilon_d(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{\varepsilon_d + \gamma_\rho(1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}, \quad (3.29a)$$

$$N_{eff(e)}^2 = \varepsilon_d + \frac{f\varepsilon_d(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}{\varepsilon_d + \gamma_z(1-f)(\varepsilon_m - \varepsilon_d)}. \quad (3.29b)$$

Como consequência, pode-se implementar um WMM para possuir um índice de refração de grupo positivo ou negativo. Uma maneira de fazer isto consiste em mapear a variação de $N_{eff(o)}$ e $N_{eff(e)}$ de acordo com a relação entre o fator de preenchimento e o comprimento de onda para uma dada faixa espectral. Este é um exemplo da importância em empregar um modelo de homogeneização válido para realizar tal mapeamento com acuracidade.

Neste trabalho, os índices efetivos ordinário e extraordinário de um WMM composto por nanofios cilíndricos de prata imersos em alumina são calculados utilizando o fator de despolarização total dado em (3.26) na correção do modelo de Maxwell-Garnett. Os nanofios de prata estão dispostos em um arranjo hexagonal e possuem altura $h=5 \mu\text{m}$, como esquematizado na Fig. 3.4.

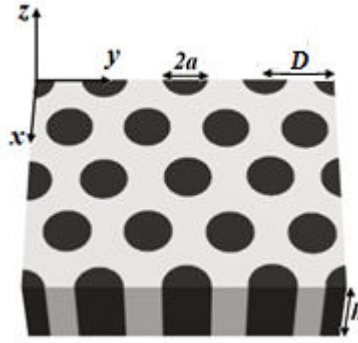


Fig. 3.4 – Arranjo periódico hexagonal formado por nanofios de prata (cinza escuro) imerso em uma matriz dielétrica de alumina (cinza claro).

O diâmetro $2a$ dos nanofios está relacionado à distância entre os centros das inclusões pelo fator de preenchimento (válido para arranjos hexagonais) [55]:

$$f = \frac{\pi}{\sqrt{12}} \left(\frac{2a}{D} \right)^2, \quad (3.30)$$

Para fins de comparação, também são realizados os cálculos com os fatores γ obtidos aproximando as componentes dinâmicas e de radiação pelas correspondentes expressões para inclusões esféricas e com os fatores de despolarização total para esferóides prolatos. Os mesmos cálculos são realizados levando-se em conta o modelo de Bruggeman corrigido pelos fatores γ em (3.26) (o modelo de Bruggeman é deduzido a partir da formulação geral contida no apêndice B). As respectivas expressões matemáticas estão sumarizadas na tabela II.

Os parâmetros para esferóides prolatos são dados por [58]:

$$Z_{pr} = \frac{1-e^2}{e^3} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - e \right], \quad (3.31a)$$

$$D_z = \frac{3}{4} \left(\frac{1+e^2}{1-e^2} Z_{pr} + 1 \right) \quad (3.31b)$$

$$D_\rho = \frac{3}{e} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - D_z \right] \frac{a}{h}. \quad (3.31c)$$

onde:

$$e^2 = \frac{h^2/4 - a^2}{h^2/4}, \quad (3.32)$$

Tabela II

Modelo de Maxwell-Garnett corrigido para inclusões cilíndricas	
Fator de despolarização para $N_{eff(o)}$	Fator de despolarização para $N_{eff(e)}$
$\frac{1}{2} \cos \vartheta - j \frac{\kappa^3}{4\pi} \left(\frac{2}{3} V_{cyl} \right)$	$(1 - \cos \vartheta) - \frac{\kappa^2}{4\pi} \left(\frac{2}{3} V_{cyl} \right) C_z - j \frac{\kappa^3}{4\pi} \left(\frac{2}{3} V_{cyl} \right)$
modelo de Bruggeman: $\varepsilon_{o,e} = \frac{1}{2\zeta_{effo,e}} \left(\Delta \pm \sqrt{\Delta^2 + 4\zeta_{effo,e} \varepsilon_d \varepsilon_m} \right),$ $\Delta = f(1 + \zeta_{effo,e})(\varepsilon_m + \varepsilon_a) + \zeta_{eff} \varepsilon_d - \varepsilon_m$	
Modelo de Maxwell-Garnett para inclusões esféricas [59]	
Fator de despolarização para $N_{eff(o)}$	Fator de despolarização para $N_{eff(e)}$
$\frac{1}{2} \cos \vartheta - \frac{1}{3} (\kappa r)^2 - j \frac{2}{9} (\kappa r)^3$	$1 - \cos \vartheta - \frac{1}{3} (\kappa r)^2 - j \frac{2}{9} (\kappa r)^3$
Modelo de Maxwell-Garnett corrigido para esferóides prolatos [58]	
Fator de despolarização para $N_{eff(o)}$	Fator de despolarização para $N_{eff(e)}$
$\frac{1}{2} (1 - Z_{pr}) - \frac{\kappa^2}{4\pi} D_\rho \frac{V_{pr}}{a} - j \frac{\kappa^3}{4\pi} \left(\frac{2}{3} V_{pr} \right)$	$Z_{pr} - \frac{\kappa^2}{4\pi} D_z \frac{V_{pr}}{h/2} - j \frac{\kappa^3}{4\pi} \left(\frac{2}{3} V_{pr} \right)$

As curvas espectrais para $N_{eff(o)}$ e $N_{eff(e)}$ utilizando os fatores de despolarização total acima mostrados estão plotadas na Fig. 3.5 para dois valores de fator de preenchimento f : 10% e 20%. Em ambos os casos, a distância D entre nanofios adjacentes está fixada em 60 nm. Nestes cálculos, o índice de refração dispersivo da prata é obtido pela raiz quadrada dos valores de permissividade relativa listados em [63]. O índice de refração da alumina é 1.71.

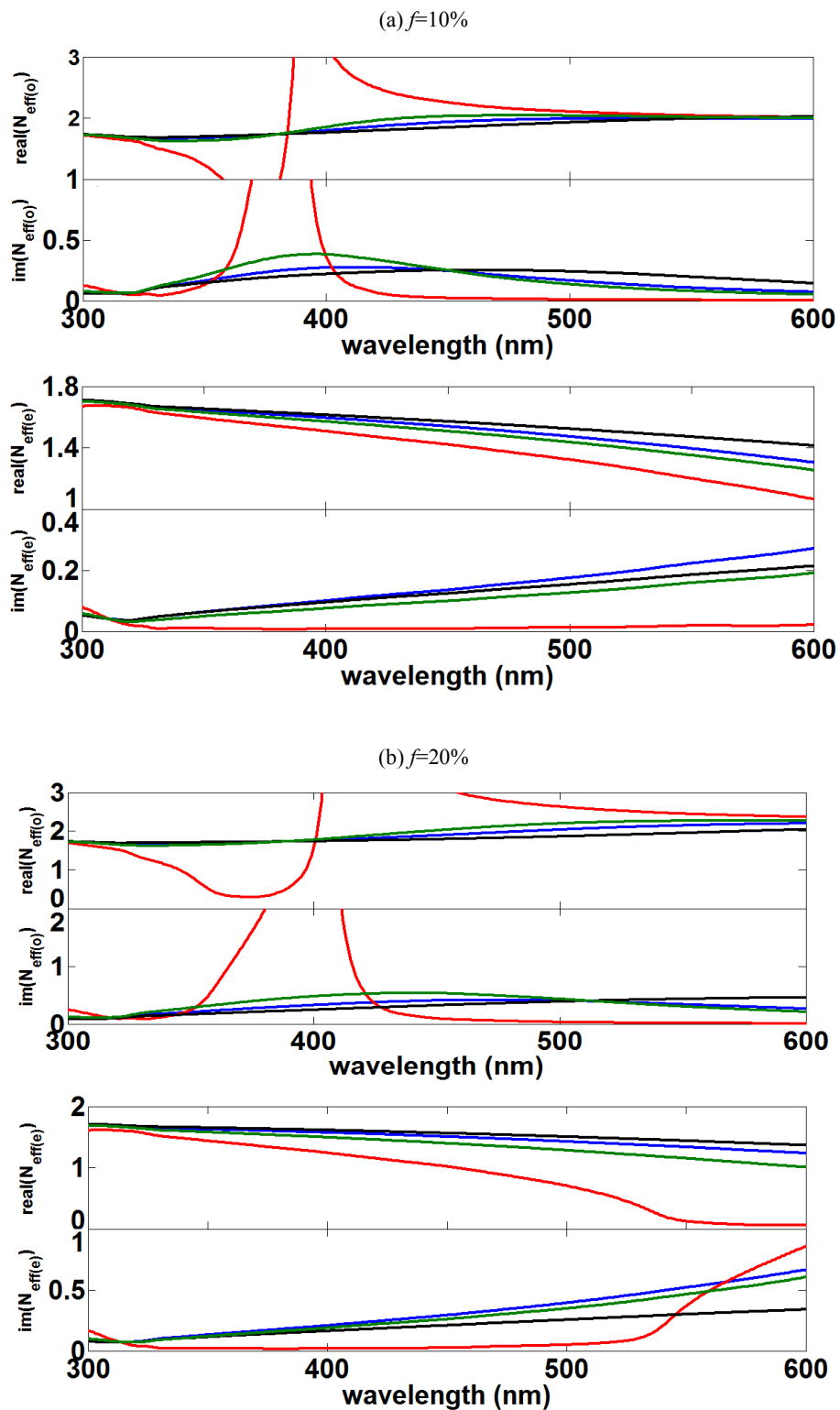


Fig. 3.5– Partes real e imaginária de $N_{\text{eff}(o)}$ e $N_{\text{eff}(e)}$ para (a) $f=10\%$ e (b) $f=20\%$. A curva em vermelho corresponde ao modelo de Maxwell-Garnett para partículas esféricas. A curva em verde corresponde ao modelo de Maxwell-Garnett para esferóides prolatos e a curva em azul refere-se à correção para inclusões cilíndricas. A curva em preto foi obtida pelo modelo de Bruggeman corrigido pelo fator de despolarização total para inclusões cilíndricas.

Para os dois valores de fator de preenchimento analisados, observa-se um deslocamento espectral para o vermelho (*red-shift*) entre as curvas obtidas pelo modelo de Maxwell-Garnett para $N_{eff(o)}$. O comprimento de onda de ressonância obtido aproximando-se as componentes dinâmica e de radiação de γ pelas correspondentes fórmulas para inclusões esféricas está mais à esquerda da curva para esferóides prolatos. Por seu turno, o comprimento de onda de ressonância empregando γ_ρ para inclusões cilíndricas está mais à direita. Isto pode ser explicado qualitativamente ao observar a expressão para a polarização no plano azimutal em termos do campo elétrico externo incidente:

$$P_\rho = \frac{(\varepsilon_m - 1)}{4\pi \left[1 + (\varepsilon_m - 1) \left(\frac{1}{2} \cos \vartheta - j \frac{\kappa^3}{4\pi} V_{pr} \right) \right]} E_{0\rho}, \quad (3.33)$$

A ressonância ocorre quando a parte real do denominador de 3.33 é nula, isto é:

$$1 + (\varepsilon'_m - 1) \frac{1}{2} \cos \vartheta + \varepsilon''_m \frac{\kappa^3}{4\pi} V_{pr} = 0, \quad (3.34)$$

onde: ε'_m e ε''_m são, respectivamente, as partes real e imaginária da permissividade relativa do metal.

Para um volume V_{pr} cada vez maior, é necessário que ε'_m seja cada vez mais negativa, o que implica em comprimentos de onda de ressonância cada vez maiores. Das três geometrias investigadas (esfera, esferóide prolato e cilindro), a inclusão cilíndrica é que apresenta maior volume, tendo em vista que as outras duas possuem raio (ou semi-eixo) menor ou igual ao raio da seção transversal do cilindro, o que leva ao deslocamento espectral da ressonância para o vermelho. Relativamente às perdas, associadas à parte imaginária dos índices efetivos, a comparação entre as curvas do modelo de Maxwell-Garnett obtidas para as três partículas mostra uma redução da magnitude acompanhada por um aumento na largura de banda para inclusões cilíndricas em relação a esferóides prolatos, o que resulta da ausência da componente de polarização dinâmica no plano azimutal. Por sua vez, partículas esféricas mostram perdas mais significativas, provenientes de modos ressonantes em comprimentos de onda menores. Relativamente

às estimativas do modelo de Bruggeman, observa-se que as curvas para $N_{eff(o)}$ estão significativamente à direita das curvas obtidas pelas correções no modelo de Maxwell-Garnett. Para $f=20\%$, este modelo estima uma ressonância a comprimentos de onda maiores que os da faixa espectral analisada. Isto ocorre porque o modelo de Bruggeman não é sensível a altos contrastes entre os índices de refração das inclusões e da matriz dielétrica, como é o caso do metamaterial aqui investigado. Se a permissividade do metal for intercambiada com a permissividade do dielétrico, a formulação de Bruggeman resulta em um mesmo valor para o índice efetivo, ou seja, não há distinção entre qual constituinte corresponde à inclusão e qual constituinte corresponde à matriz dielétrica (como explicitado no apêndice B, no modelo de Bruggeman, a matriz hospedeira é o próprio material homogeneizado). Como consequência, o modelo de Bruggeman carece de informação a respeito da natureza dos modos locais, ou seja, dos modos excitados em uma célula unitária do metamaterial, o que prejudica sua acuracidade para a homogeneização do meio. Como será visto na próxima seção, os modos locais para o WMM com inclusões metálicas são plásmom-poláritons de superfície que se propagam ao longo da interface entre o nanofio de prata e a alumina. O confinamento modal não é simétrico (há mais energia penetrando na alumina do que no meio metálico) e, por conta, disto, a distribuição da intensidade de campo não é preservada mediante o intercâmbio entre as permissividades relativas do metal e do dielétrico. Assim, infere-se que o modelo de Bruggeman não é apropriado para considerar a excitação de modos locais plasmônicos. O formalismo de Maxwell-Garnett, pelo contrário, necessita da distinção entre matriz hospedeira e inclusões, favorecendo a homogeneização de meios estruturados com elevado contraste entre os índices de refração dos materiais constituintes.

Para $N_{eff(e)}$, é constatado que o modelo de Maxwell-Garnett para partículas esféricas subestima as perdas. Aqui, novamente, pode-se recorrer ao tamanho das partículas para explicar esta observação. Apesar de o raio a das três inclusões ser o mesmo, a presença de uma área lateral de altura $h>a$ confere uma relação de crescimento das perdas. Tal relação é válida somente para as correções do modelo de Maxwell-Garnett, não valendo para as estimativas providas pelo modelo de Bruggeman. Aqui, novamente, menciona-se a carência, neste último modelo, em considerar a natureza dos modos eletromagnéticos.

3.4 – Os modos locais no metamaterial composto por nanofios de prata imersos em alumina

Para caracterizar a natureza dos modos locais excitados no metamaterial composto por nanofios de prata imersos em alumina, foi aplicada a análise modal para incidência normal de onda eletromagnética. A tarefa central desta análise consiste em calcular os índices de refração efetivo e, conseqüentemente, as correspondentes distribuições de campo, para uma dada direção de propagação. Sob este aspecto, a análise modal também pode ser considerada um procedimento de homogeneização através do qual as propriedades modais são associadas à descrição global da resposta óptica da estrutura. Por exemplo, o índice modal efetivo estabelece a distinção entre modos radiados e confinados em guias de onda multicamadas. Em cristais fotônicos, a variação espectral do índice efetivo mostra quais os modos permitidos e proibidos para uma determinada direção de propagação.

Para computar o índice efetivo, é resolvida a equação de Helmholtz:

$$\nabla_t^2 \Psi + \kappa_0^2 \left(N^2 - \frac{\beta^2}{\kappa_0^2} \right) \Psi = 0, \quad (3.35)$$

onde: ∇_t^2 é o laplaciano tomado no plano transversal à direção de propagação, κ_0 é a magnitude do vetor de onda no espaço livre, N é o índice de refração do material constituinte, Ψ é uma componente escalar de campo (elétrico ou magnético) e β é a constante de propagação (componente do vetor de onda ao longo da direção de propagação). O índice modal efetivo é dado por $\tilde{N}_{eff} = \beta/\kappa_0$ (o símbolo acima de N_{eff} é usado para indicar que este parâmetro foi computado a partir de (3.35)).

A forma geral da solução de (3.35) é:

$$\Psi = \left(\sum_m C_m \psi_m \right) e^{j\beta z}, \quad (3.36)$$

onde $C_m \psi_m$ (C_m são constantes) são funções de onda suportadas por cada nanofio individualmente, com o subscrito m correspondendo ao número de nanofios compreendidos no cálculo.

A equação (3.35) é resolvida numericamente pelo software comercial *COMSOL Multiphysics* [64], o qual emprega o método dos Elementos Finitos (*FEM – Finite Element Method*) para a resolução de equações diferenciais. Condições de contorno periódicas são utilizadas nos limites do domínio computacional. A Fig. 3.6 compara o índice efetivo do modo fundamental computado a partir de (3.35) e os resultados analíticos obtidos a partir de (3.29) para um fator de preenchimento $f=10\%$. Os gráficos das partes real e imaginária do índice de refração ordinário (que corresponde ao índice efetivo “visto” pela onda eletromagnética para incidência normal) calculados numericamente confirmam os valores computados pelo modelo de Maxwell-Garnett corrigido para inclusões cilíndricas.

A Fig. 3.7 mostra as intensidades de campo elétrico na fronteira entre o metamaterial e o meio externo (ar) e ao longo da interface entre os nanofios de prata e alumina para $f=10\%$. É mostrado que os modos propagantes são plasmon-polárítons de superfície, cuja intensidade é maior na ressonância calculada pelo modelo de Maxwell-Garnett corrigido para inclusões cilíndricas. É evidenciado, assim, que o índice efetivo do metamaterial, ou seja, o índice de refração do meio homogêneo equivalente, resulta da excitação de modos plasmônicos locais.

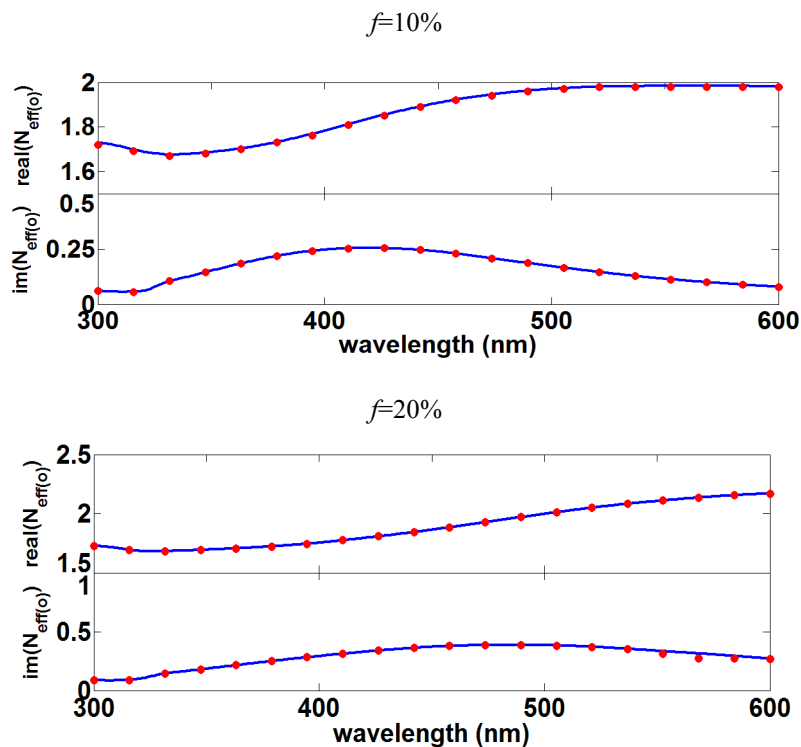


Fig. 3.6 – Comparação entre os resultados numéricos (vermelho) obtidos por análise modal e os resultados analíticos calculados pelo modelo de Maxwell-Garnett corrigido para inclusões cilíndricas (azul).

Um interessante aspecto mostrado pela Fig. 3.7 diz respeito aos tipos de modos plasmônicos excitados no metamaterial. Na fronteira entre o metamaterial e o ar, observa-se plásmons-polárítons localizados (LSP – *localized surface plasmons*) enquanto que ao longo dos nanofios de prata, os modos plasmônicos são propagantes (SPPs). Modos LSP são modos não-guiados, isto é, ficam confinados na interface entre o metal e o dielétrico, não se propagando ao longo da estrutura. Estes modos permitem que o casamento de fase entre a onda incidente e os modos SPP locais ocorra sem a utilização de um aparato externo, como ocorre em guias plasmônicos multicamadas (as configurações de Otto e Krestchman, discutidas no capítulo I, são exemplos de aparato para casamento de fase). A excitação de modos LSP, portanto, atua como uma “transição” entre a onda eletromagnética incidente e as ondas plasmônicas que se propagam ao longo da interface entre a prata e a alumina, e dissolve a aparente inconsistência que surge ao afirmar que as propriedades efetivas do metamaterial com nanofios metálicos são resultados da excitação de modos SPP locais.

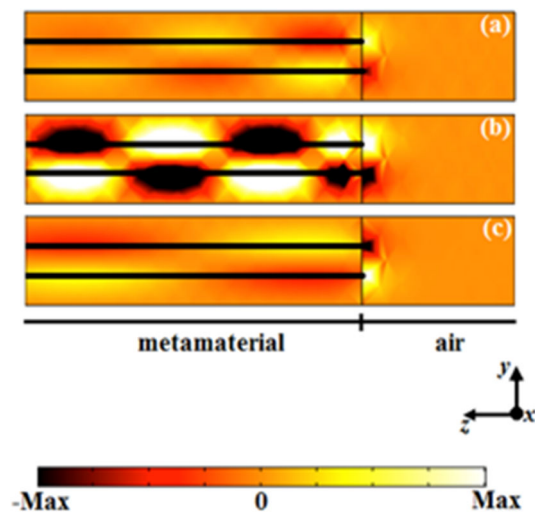


Fig. 3.7 – Intensidades de campo elétrico calculadas por análise modal para três comprimentos de onda λ ao longo do espectro do metamaterial com $f=10\%$: (a) $\lambda = 300$ nm, (b) $\lambda = 430$ nm e (c) $\lambda = 600$ nm.

Com as permissividades efetivas, pode-se obter um mapeamento das regiões de dispersão elíptica e hiperbólica como função do fator de preenchimento e do comprimento de onda. Isto é realizado calculando a relação:

$$\alpha = \frac{\text{real}(\varepsilon_{eff(e)})}{\text{real}(\varepsilon_{eff(o)})}, \quad (3.37)$$

A Fig. 3.8 ilustra este mapeamento para o metamaterial formado por nanofios de prata imersos em alumina, com as respectivas partes reais das permissividades ordinária e extraordinária calculadas pelo modelo de Maxwell-Garnett corrigido para inclusões cilíndricas. De acordo com o gráfico, valores de f acima de 0.22 conseguem produzir $\alpha < 0$, o que indica região de dispersão hiperbólica.

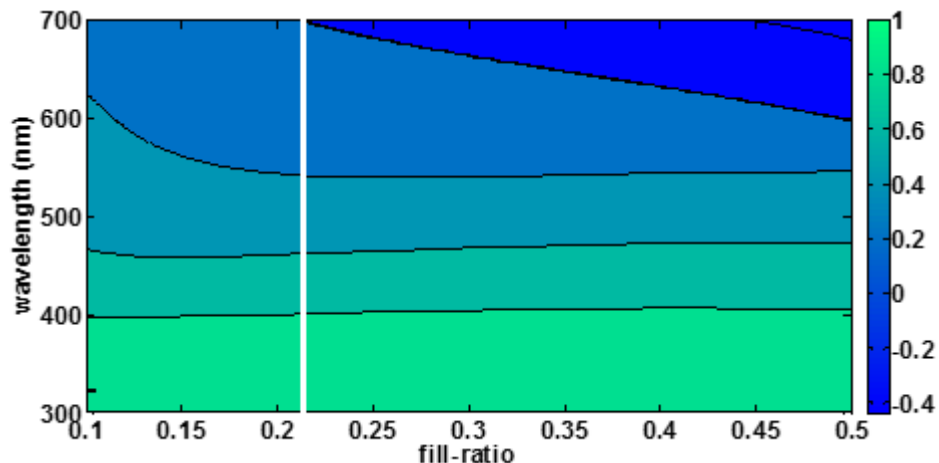


Fig. 3.8 – Variação de α com o fator de preenchimento (*fill-ratio*) e o comprimento de onda. Para os intervalos $0.10 < f < 0.50$ e $300 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$, a característica de dispersão do metamaterial varia de perfil elíptico para hiperbólico. A reta vertical branca indica o limite mínimo do fator de preenchimento f para o qual é possível obter dispersão hiperbólica.

Sendo as propriedades ópticas efetivas do metamaterial produto da excitação de modos plasmônicos nas interfaces entre nanofios metálicos e matriz dielétrica, é de se esperar que a estrutura tenha potencial para atuar como plataforma sensora. Uma maneira de investigar isto consiste em obter os espectros de refletância (R) do meio para um valor

de fator de preenchimento f . A Fig. 3.9 mostra espectros da magnitude de R para incidência normal para f entre 10% e 50%.

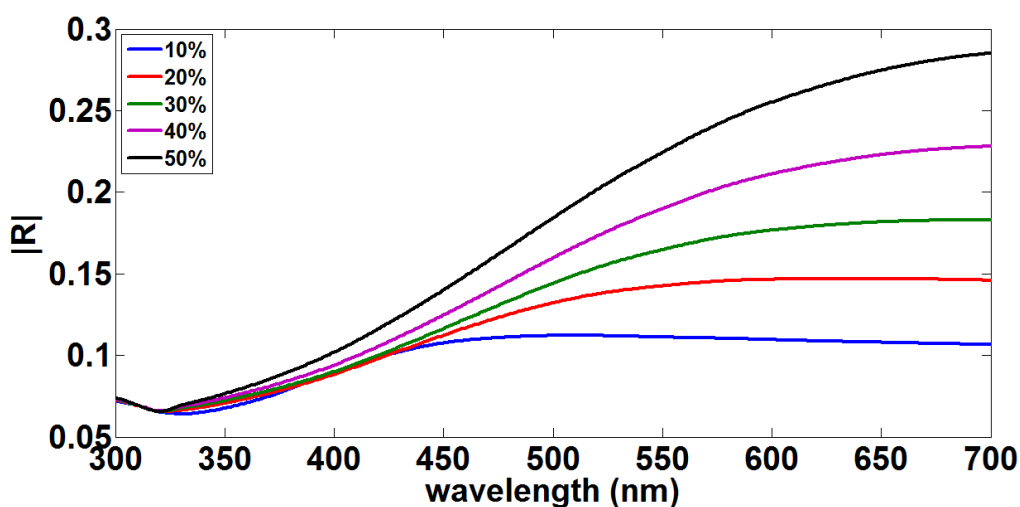


Fig. 3.9 – Variação do espectro de magnitude de R para fatores de preenchimento no intervalo $10\% < f < 50\%$.

De acordo com a Fig. 3.9, a variação dos espectros de magnitude da refletância sob incidência normal é tanto maior quanto maior é o fator de preenchimento, notadamente, para comprimentos de onda acima de 400 nm. Tal variação é devido à excitação de plásmons-polárítos cada vez menos intensos na interface entre os nanofios de prata e a matriz de alumina. À medida que é aumentado o raio da seção transversal do nanofio metálico, a amplitude dos campos eletromagnéticos associados aos modos SPPs é reduzida. Por outro lado, o acoplamento entre modos SPPs na região metálica torna-se mais pronunciável. A maior parte da energia eletromagnética penetra no meio dielétrico, não sustentando as elevadas amplitudes dos campos confinados à interface metal/dielétrico para diâmetros menores dos nanofios cilíndricos.

A Fig. 3.10 apresenta um mapa da variação da magnitude de R em função do fator de preenchimento f e do comprimento de onda. Para f maior que 20%, observa-se uma variação mais acentuada da refletância no espectro de 400 a 700 nm. Tal variação serve como índice para determinar qual a porcentagem de nanofios metálicos e faixa espectral devem ser buscadas para alcançar uma estrutura cuja refletância seja mais susceptível a modificações no meio ao redor do metamaterial. Em outras palavras, pode-se explorar a refletância do metamaterial como um parâmetro da sensibilidade do mesmo a variações no índice de refração do meio externo.

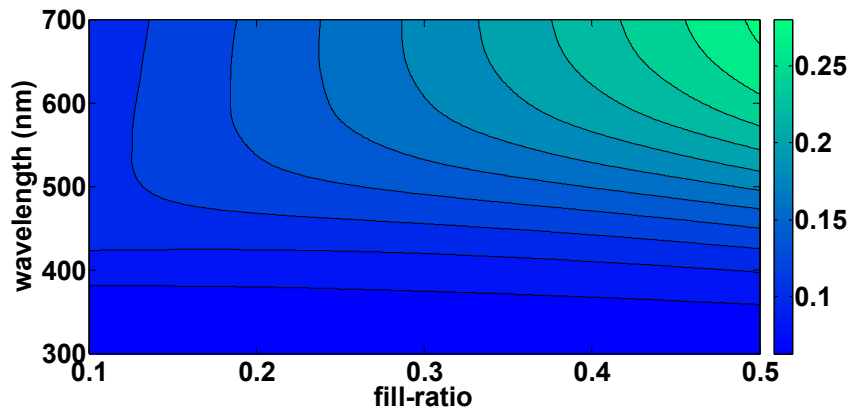


Fig. 3.10 – Variação da magnitude de R em função do fator de preenchimento (*fill-ratio*) e do comprimento de onda para o metamaterial formado por nanofios de prata imersos em alumina.

3.5 – Espectro de refletância de uma fibra óptica com metamaterial anexado à extremidade

Como uma primeira caracterização de um dispositivo envolvendo metamaterial, foi investigada experimentalmente a resposta óptica de uma fibra com uma camada de WMM composto por nanofios de prata anexado à extremidade da fibra. Uma fotografia desta configuração é mostrada na Fig. 3.10.



Fig. 3.11 – Fibra óptica multimodo com uma lâmina do metamaterial composto por nanofios de prata anexado à extremidade.

A resposta óptica foi caracterizada em termos do espectro de refletância medido antes e depois da anexação do WMM à extremidade da fibra. Os respectivos aparatos de medição estão esquematizados na Fig. 3.12.

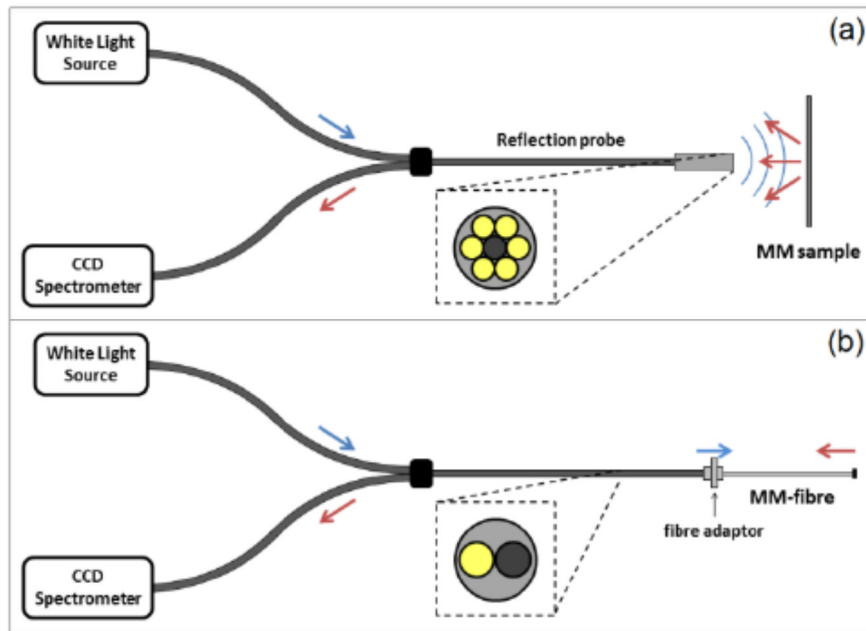


Fig. 3.12 - Esquema ilustrativo do aparato montado para medir a refletância do arranjo formado pelo metamaterial anexado à extremidade de uma fibra óptica multimodo (a seta em azul representa o feixe óptico incidente e a seta em vermelho o feixe óptico refletido). (a) Configuração para medição da refletância da amostra de metamaterial tomada isoladamente. (b) Configuração em que a amostra de metamaterial é anexada à extremidade da fibra óptica

O filme de metamaterial utilizado no experimento possui fator de preenchimento $f=14\%$ e distância entre os centros de nanofios adjacentes igual a 90 nm. A espessura do filme é de, aproximadamente, 5.6 μm . No aparato da Fig. 3.12(a), o aparato de medição é composto por um feixe de seis fibras ópticas (utilizadas para iluminação da amostra) em torno de uma fibra para coleta do sinal refletido. Cada fibra possui núcleo com diâmetro de 400 μm e abertura numérica de 0.22. Como referência para a medição da refletância, foi utilizada a reflexão de um espelho plano de prata na faixa espectral que vai de 400 nm até 1000 nm. Foram realizadas medições para dois tipos de fonte: luz branca (lâmpada de halogênio) e LED. O aparato esquematizado na Fig. 3.12(b) foi utilizado para a medição do espectro de refletância da amostra de metamaterial anexada à extremidade da fibra. O aparato de medição consiste em um conjunto de duas fibras ópticas, uma para o sinal incidente e outra para coleta do sinal refletido. Neste caso, foi utilizado como referência o sinal refletido na interface núcleo-ar da fibra clivada. As fibras possuem mesmo diâmetro e abertura numérica da montagem anterior. Os gráficos da Fig. 3.13 mostram os espectros de reflexão normalizados obtidos para (a) a amostra de WMM isoladamente e (b) filme de WMM anexado à extremidade da fibra.

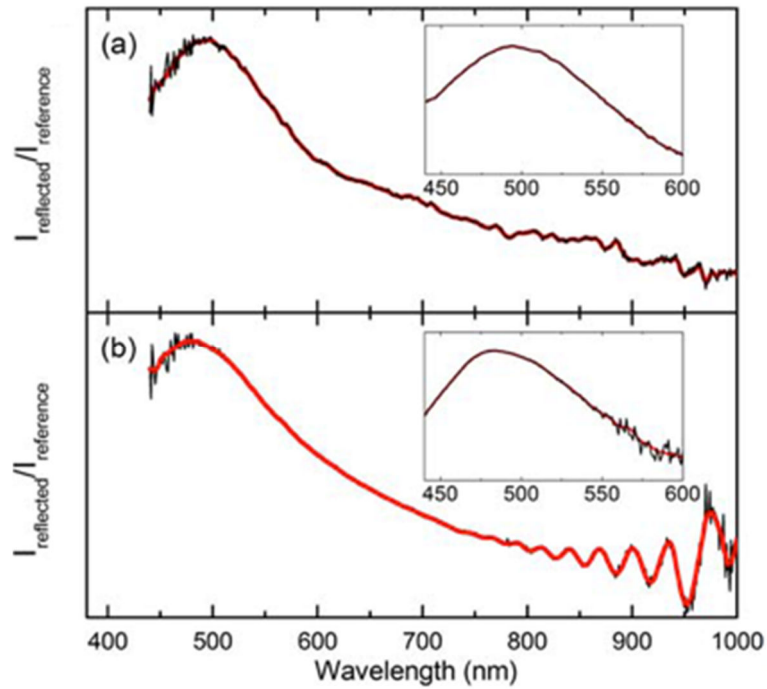


Fig. 3.13 – Espectro de refletância experimental obtido para (a) amostra de metamaterial composta por nanofios de prata imersos em alumina (medição realizada com o aparato da Fig. 3.12(a) tendo como referência um espelho de prata) e (b) estrutura composta por uma fibra óptica com a amostra de metamaterial anexada à extremidade (medição realizada com o aparato da Fig. 3.12(b) tendo como referência o sinal medido na interface núcleo/ar em uma fibra clivada).

Pode-se observar uma modulação da refletância para comprimentos de onda acima de 700 nm (mais pronunciável na Fig. 3.13(b)), o que é devido à cavidade de Fabry-Perot formada pelo filme de metamaterial. Com esta informação, pode-se calcular a parte real do índice de refração efetivo pela expressão [61]:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_0^2}{2n_{eff}d + \lambda_0}, \quad (3.38)$$

onde $\Delta\lambda$ corresponde ao espaçamento espectral entre picos consecutivos do padrão de reflexão da cavidade de Fabry-Perot e λ_0 é o comprimento de onda de um pico de reflexão. A espessura do filme é denotada por d .

De acordo com o espectro de refletância da Fig. 3.13(b), $\Delta\lambda$ é, aproximadamente 33 nm. Assim, escolhendo $\lambda_0 = 900$ nm, chega-se a $n_{eff} = 2.01$, o que está em boa

concordância com o valor de 1.99 calculado pelo modelo de Maxwell-Garnett corrigido para inclusões cilíndricas.

Outro importante aspecto a ser observado é que os gráficos das Figs. 3.13(a) e (b) possuem grande similaridade, o que sugere que a anexação do filme de WMM à ponta da fibra não afeta significativamente as propriedades ópticas do metamaterial em si e, por conseguinte, mostra o potencial prático em utilizar esta configuração (fibra+metamaterial) para explorar tecnologicamente as propriedades do meio nanoestruturado. Por exemplo, pode-se empregar esta configuração para a implementação de dispositivos sensores, fundamentando-se no que foi analisado na seção anterior.

4 - SENSORES ÓPTICOS BASEADOS EM PLÁSMONS-POLÁRITONS LOCALIZADOS

No capítulo anterior, foi desenvolvida uma modelagem analítica para a obtenção dos índices de refração efetivos de WMMs. O modelo corresponde a uma correção do formalismo de Maxwell-Garnett para inclusões cilíndricas. A formulação compreende uma descrição mais detalhada da correlação entre modos plasmônicos (excitados na interface entre o fio metálico e o dielétrico) e a geometria das inclusões metálicas. A medição dos espectros de refletância de uma fibra óptica com o WMM anexado à extremidade complementaram, sob o ponto de vista experimental, a modelagem de meio efetivo desenvolvida para o metamaterial. Um aparente paradoxo surgido tanto na componente teórica quanto experimental diz respeito à excitação de modos eletromagnéticos superficiais sem a necessidade de técnicas de casamento de fase. Como mencionado no capítulo I, as configurações de Otto e Kretschmann são configurações que utilizam um prisma para realizar o casamento de fase entre a onda eletromagnética incidente e o modo plasmônico na interface metal-dielétrico. Em um WMM, por outro lado, modos SPPs que se propagam pela periferia dos fios metálicos são excitados diretamente pela luz incidente.

A excitação e propagação de SPPs na interface entre a superfície cilíndrica e o dielétrico que a envolve nas unidades estruturais (ou células unitárias) do metamaterial é possível graças à existência de dois tipos de modos plasmônicos, como explicitado na Fig. 3.7. Além dos modos SPPs no interior do WMM, também são excitados modos plasmônicos não propagantes (denominados LSPs) na fronteira entre o metamaterial e o meio externo. Estes últimos modos conferem uma "zona de transição" entre a onda incidente e os modos eletromagnéticos superficiais. Por conseguinte, é dispensado um aparato externo para a geração dos modos SPPs locais. Os modos LSP ficam confinados a interface entre o metal e o dielétrico e são excitados em nanoestruturas metálicas cujas dimensões são menores que o comprimento de onda da luz incidente. Quanto maior o diâmetro médio $2a$ da partícula metálica, menor o confinamento (e, por consequência, a intensidade) do modo LSP. Nestes casos, o modo plasmônico se estende por vários micrômetros ao longo da região dielétrica, assemelhando-se a ondas de Sommerfeld-Zenneck [51].

Conforme discutido e analisado em [10], desde que a condição $a \ll \lambda$ seja obedecida, o campo elétrico associado à excitação LSP pode ser aproximado por um

campo eletrostático. A consequência direta é que as expressões para o campo elétrico na partícula metálica e na região dielétrica são obtidas resolvendo-se a equação de Laplace para o potencial eletrostático, o que, em termos finais, corresponde à superposição da componente eletrostática do campo de despolarização mencionado no capítulo 3 com o campo elétrico incidente.

Para uma esfera metálica de raio a , o potencial eletrostático interno e externo ao metal é expresso, respectivamente, por [10]:

$$\Phi_{in} = -\frac{3\varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} E_0 r \cos \theta, \quad (4.1a)$$

$$\Phi_{out} = -E_0 r \cos \theta + \frac{\bar{p} \cdot \bar{r}}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d r^3}, \quad (4.1b)$$

Com,

$$\bar{p} = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon_d a^3 \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \bar{E}_0, \quad (4.2)$$

A importância das expressões (4.1) e (4.2) reside na determinação da polarizabilidade α , cujos pólos podem ser escritos em função das permissividades relativas do metal e do dielétrico. Assim, por procedimento análogo ao empregado no capítulo 3, partindo da relação entre o momento dipolar (4.2) e o campo elétrico aplicado \bar{E}_0 , chega-se à polarizabilidade α , cujo denominador é $\varepsilon_d + 2\varepsilon_m$. Para partes imaginárias das permissividades suficientemente pequenas, a ressonância é obtida para:

$$Re(\varepsilon_m) = -2\varepsilon_d, \quad (4.3)$$

A expressão em (4.3) (denominada condição de Fröhlich [10]) é um resultado essencial para avaliar as propriedades sensoras associadas a modos LSPs pois explicita a dependência da ressonância com o meio dielétrico no qual a partícula metálica está imersa. Isto indica que LSPs são potencialmente úteis para a construção de sensores ópticos de índice de refração. Além disto, embora as deduções do Capítulo 3 tenham exigido a aplicação da Eletrodinâmica (tendo em vista que a dimensão longitudinal das

partículas cilíndricas não eram bem menores que o comprimento de onda), as correspondentes inferências qualitativas podem ser estendidas à LSPs, ou seja, o aumento das dimensões das partículas metálicas reduz a intensidade dos campos associados aos modos plasmônicos e desloca a frequência de ressonância para o vermelho.

As próximas seções deste capítulo partem do escopo acima para analisar as características sensoras da ressonância de modos LSPs. É mostrado que a principal vantagem de sensores LSPs sobre SPPs reside na capacidade de compactar mais efetivamente as dimensões da plataforma sensora ao mesmo tempo que confere um maior grau de sensibilidade.

4.1 – Propriedades sensoras de uma cavidade com nanopartículas metálicas

Cavidades ópticas são uma das plataformas sensoras mais utilizadas para a detecção de substâncias, tendo como parâmetro de interrogação o índice de refração. A sensibilidade é medida em termos de variações na banda espectral de ressonância diante de variações no índice de refração do meio que envolve a cavidade.

Modos LSP permitem aumentar significativamente a sensibilidade de cavidades ópticas por meio do aumento da intensidade de campo próximo. Quando LSPs são excitados em nanopartículas metálicas, a intensidade dos campos eletromagnéticos é consideravelmente elevada na periferia destas inclusões. Mínimas variações do meio que circunda as partículas são responsáveis por grandes alterações nas amplitudes dos campos evanescentes, gerando valores de sensibilidade bem maiores que aqueles obtidos em sistemas micro-ópticos. Tais valores podem ser ainda mais elevados se modos LSPs de partículas metálicas vizinhas sofrem acoplamento entre si. De acordo com (4.1), este acoplamento tem origem em interações dipolares, isto é, acoplamento dos campos gerados pelos dipolos elétricos induzidos nas inclusões metálicas. A Fig. 4.1 mostra as intensidades de campo elétrico em nanopartículas de prata quando sob incidência de luz com comprimento de onda $\lambda=632$ nm. O meio dielétrico que envolve as partículas de prata é sílica.

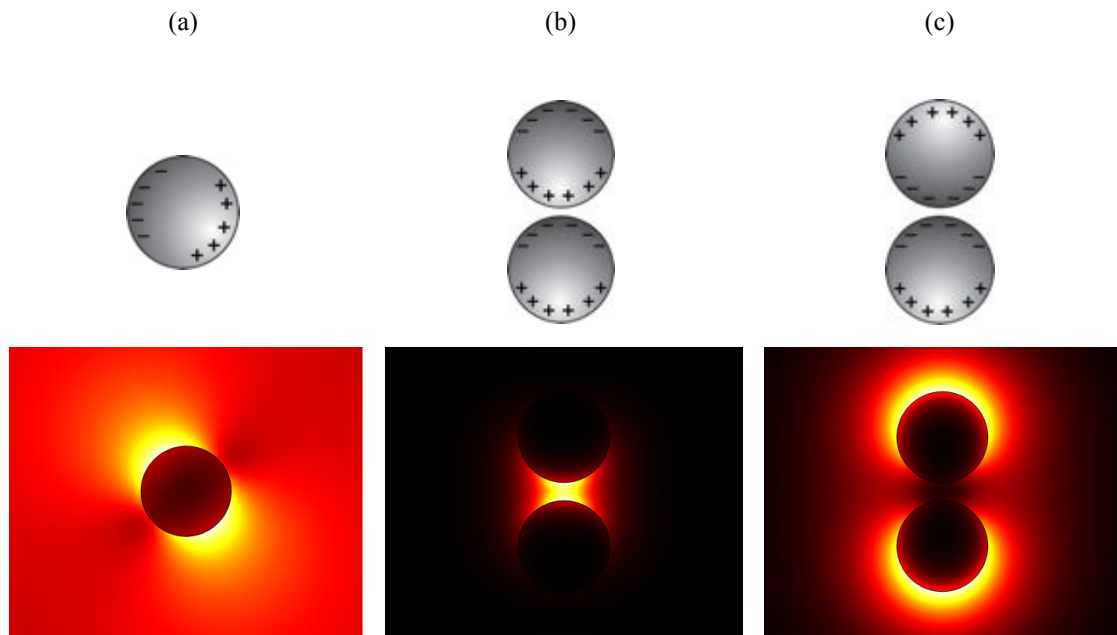


Fig. 4.1 – (a) Intensidade de campo elétrico associado ao modo LSP excitado em um nanodisco de prata sob incidência de luz em 632 nm. Interações atrativas (b) e repulsivas (c) devido ao acoplamento entre os modos LSPs excitados em nanopartículas de prata adjacentes. O raio dos nanodiscos é $a=100$ nm.

Na Fig. 4.1 (a), a intensidade de campo elétrico explicita uma distribuição tipicamente dipolar na fronteira entre a nanopartícula de prata e a sílica. Nas Figs. 4.1 (b) e (c) é mostrado que, quando duas partículas metálicas estão suficientemente próximas entre si, a interação entre os campos dos modos LSP pode ser repulsiva ou atrativa, o que significa, respectivamente, uma distribuição de campo próximo (campo elétrico nas proximidades na superfície metálica) pela periferia dos nanodiscos de prata ou na região entre estes.

Se os nanodiscos de prata são postos em um meio finito, tal como esquematizado na Fig. 4.2, pode-se avaliar o impacto dos modos LSPs no espectro de refletância da cavidade obtida. Empregando FEM para o cálculo dos espectros de refletância, são obtidos os gráficos mostrados na Fig. 4.3 para quatro valores do raio a dos nanodiscos de prata. A sílica, cujo índice de refração é assumido ser $n_d=1.45$, é o meio dielétrico que envolve as partículas metálicas.

Uma maneira aproximada de garantir que o acoplamento entre os modos LSPs excitados em partículas metálicas adjacentes seja significativo consiste em definir o seguinte limite superior para a distância h entre as bordas das inclusões:

$$h < \left(\frac{\lambda}{2\pi m_d} \right)^2 \left(\frac{\omega_p}{c} \right), \quad (4.4)$$

Para obter (4.4), é empregado o modelo de Drude considerando a atenuação Γ suficientemente pequena de modo que possa ser desprezado no resultado final. Neste ponto, parece estar claro que quanto menor h , maior é a intensidade de campo próximo proporcionada por modos LSP acoplados. No entanto, deve ser mencionado que a partir de um certo valor de h , a natureza desta interação passa a receber contribuição não somente dos campos dipolares mas também de campos gerados por quadripolos. No presente trabalho, são consideradas somente interações dipolares.

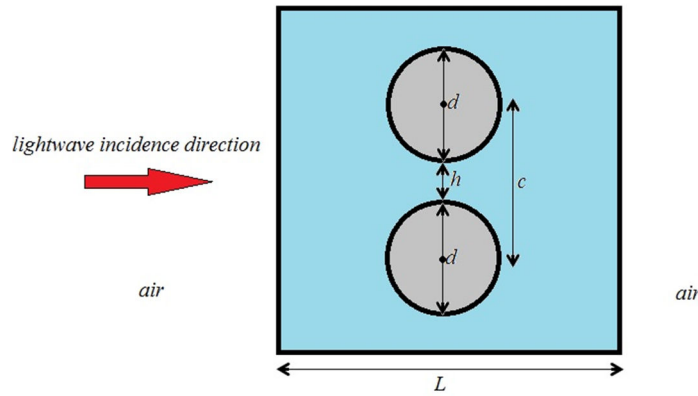


Fig. 4.2 – Geometria da nanocavidade plasmônica. A largura L da nanocavidade é de 500 nm e a distância h entre as bordas dos nanodiscos é de 50 nm.

Os espectros de refletância foram calculados tomando as intensidades de campo a uma distância de 500 nm da fronteira da cavidade e obedecendo à expressão:

$$R(\lambda) = \frac{|\bar{E}(\lambda)|^2 - |\bar{E}_{inc}(\lambda)|^2}{|\bar{E}_{inc}(\lambda)|^2}, \quad (4.5)$$

onde, $R(\lambda)$ é a refletância, $\bar{E}(\lambda)$ é o campo elétrico total tomado no ponto de referência e $\bar{E}_{inc}(\lambda)$ é o campo elétrico incidente, também tomado no ponto de referência.

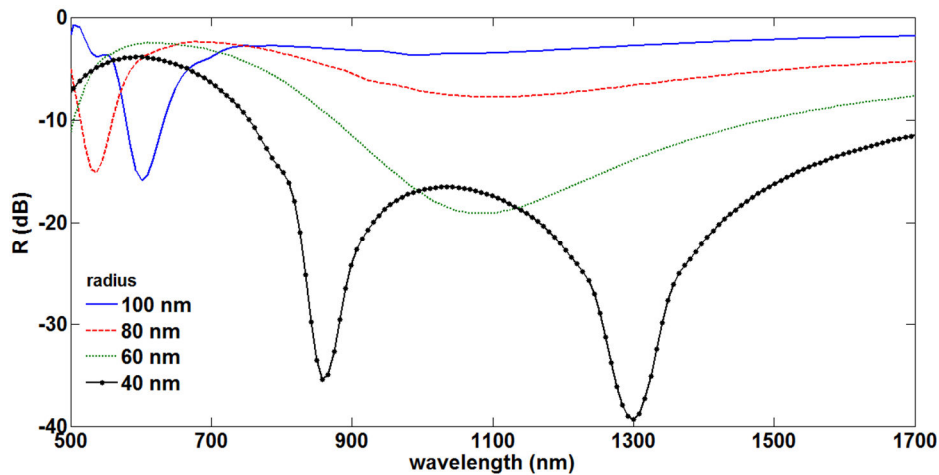
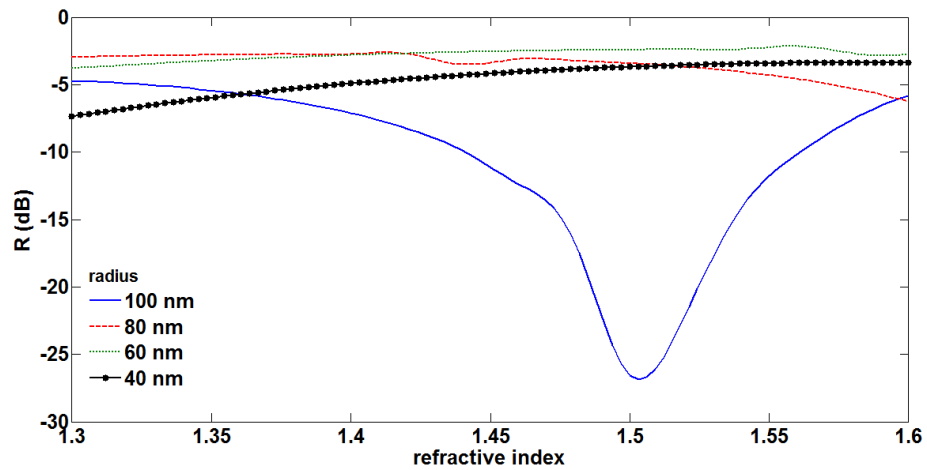


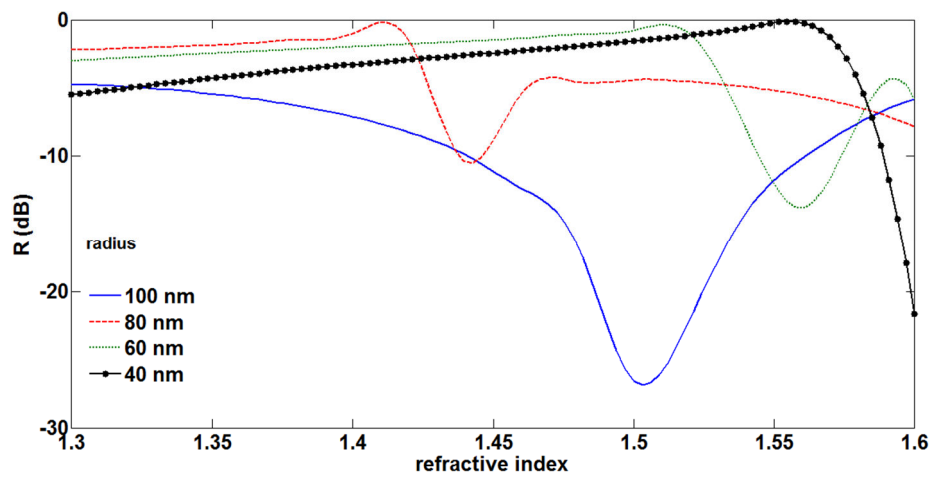
Fig. 4.3 – Espectros de refletância obtidos para diferentes raios dos nanodiscos de prata.

De acordo com a Fig. 4.3, quando o raio dos nanodiscos é de 100 nm, tem-se um vale (*dip*) de refletância abaixo de 600 nm. Porém, este vale é muito pouco pronunciável. À medida que o raio é diminuído para 40 nm, a cavidade passa a apresentar dois vales de refletância mais agudos e cujos mínimos são inferiores a -30 dB, situados em torno de 880 nm e 1300 nm. Isto é o efeito de uma intensidade de campo próximo mais considerável em inclusões metálicas menores. O processo de redução dos raios das partículas metálicas traz como vantagem uma maior identificação das bandas espectrais ressonantes, o que, por sua vez, viabiliza uma maior acuracidade na determinação das propriedades sensoras da cavidade.

As Figs. 4.4(a)-(b) mostram as curvas de refletância com função do índice de refração n_d do meio no qual as partículas metálicas estão imersas. O comprimento de onda da luz incidente é de 632 nm. Na Fig. 4.4(a), a distância c entre os centros dos nanodiscos é mantida fixa em 240 nm, o que significa que, à medida que o raio é reduzido, é aumentada a distância entre as bordas das inclusões. Por conta disto, um acoplamento mais intenso entre os modos LSPs de nanodiscos adjacentes ocorre somente para $a=100$ nm, o que é indicado pelo vale de refletância mais pronunciável obtido para a faixa $1.3 \leq n_d \leq 1.6$. Um comportamento diferente é verificado na Fig. 4.4 (b), em que a distância h entre as bordas dos nanodiscos de prata é fixada em 50 nm. Neste caso, o tamanho das partículas metálicas determina a intensidade do acoplamento entre modos LSP. Como mencionado previamente, quanto maior o diâmetro da partícula, menor a intensidade de campo próximo. A intensidade de campo decresce na fronteira entre o dielétrico e o metal, resultando em um fraco acoplamento entre os modos LSP no espaço entre as inclusões.



(a)



(b)

Fig. 4.4 – Dependência dos dips de refletância com o índice de refração n_d do dielétrico que envolve os nanodiscos metálicos para (a) c fixado em 240 nm e (b) h fixado em 50 nm. Quatro valores do raio a são considerados: 40 nm, 60 nm, 80 nm e 100 nm.

Considerando-se a inclinação das curvas de refletância, observa-se um ligeiro aumento quando o raio da partícula metálica é reduzido de 100 nm para 40 nm na Fig. 4.4 (b). Isto decorre das intensidades mais fortes e maior confinamento dos modos LSP na interface metal-dielétrico, o que causa vales de refletância mais agudos (como também apresentaria um vale para $n > 1.6$). Porém, não somente a variação da largura da curva de refletância deve ser notada, mas também o deslocamento dos mínimos de refletância no intervalo $1.3 \leq n_d \leq 1.6$. Este deslocamento ocorre para maiores valores de n_d à medida que o raio é reduzido, sugerindo que as dimensões das partículas metálicas também exercem

papel central na determinação de quais substâncias podem ser detectadas dentro da faixa de índices de refração sob análise. Por exemplo, o intervalo $1.3 \leq n_d \leq 1.6$ compreende compostos tipicamente utilizados na indústria bioquímica.

Os gráficos mostrados nas Figs. 4.3 e 4.4 são indicativos das propriedades sensoras associadas a cavidades de ressonância plasmônica. Uma forma de avaliar a sensibilidade destes dispositivos consiste em definir a taxa de variação do espectro de reflexão ou transmissão com o índice de refração. Com este valor em mãos, deve-se também analisar se a sensibilidade permanece constante para faixa de índices de refração observada. Uma sensibilidade constante para um intervalo de índices de refração é um dos aspectos que contribui para uma maior acuracidade na operação do sensor óptico. Na próxima seção, é investigada teoricamente a sensibilidade das ressonâncias plasmônicas alcançadas a partir do acoplamento de modos LSP.

4.2 – Sensibilidade de uma nanocavidade plasmônica

Conforme esquematizado na Fig. 4.1, a interação dipolar entre duas nanopartículas metálicas permite a obtenção de dois modos LSP, um relativo à interação atrativa e outro relativo à interação repulsiva. As correspondentes distribuições de intensidade de campo permitem observar uma maior concentração de energia no espaço entre as nanopartículas ou ao longo da periferia destas. No primeiro caso, a intensidade de campo é mais confinada, o que resulta de um acoplamento de modos LSP mais significativo. É esperado, então, que esta configuração proporcione um maior grau de sensibilidade à cavidade com dois nanodiscos de prata. Tendo por fim que investigar este efeito, considera-se a nanocavidade esquematizada na Fig. 4.5, onde são avaliadas duas configurações: nanodiscos verticalmente e horizontalmente alinhados com relação ao eixo x .

A intensidade de campo elétrico calculada via FEM indica que a cada configuração corresponde uma interação dipolar para uma onda plana com incidência normal. É assumido que os nanodiscos de prata estão em um substrato de sílica. Tal qual considerado no capítulo 3, o caráter dispersivo da prata foi obtido a partir dos valores das partes real e imaginária do índice de refração listados em [63] para as regiões espectrais do visível e do infravermelho próximo.

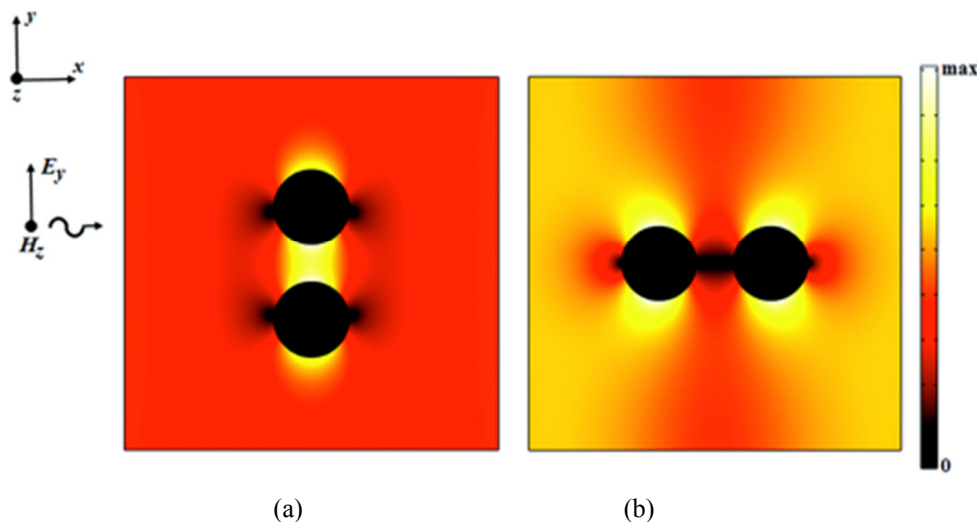


Fig. 4.5 – Intensidade de campo elétrico para a nanocavidade plasmônica preenchida com (a) dois nanodiscos de prata verticalmente alinhados e (b) horizontalmente alinhados. As orientações são tomadas com relação ao eixo x . A largura da nanocavidade é de 500 nm.

A Fig. 4.6 mostra os espectros de refletância calculados por (4.5) para as duas configurações de nanodiscos de prata no interior da cavidade, considerando diferentes valores de índice de refração do meio que envolve as partículas metálicas. O intervalo espectral analisado é $800 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1800 \text{ nm}$.

Na Fig. 4.6 (a), os espectros de refletância tem suas larguras de banda aumentadas até dividir-se em dois vales para índices de refração acima de 1.46. Os vales cujo comprimento de onda são, aproximadamente, 1080 nm correspondem a contribuições das ressonâncias LSP dos modos plasmônicos acoplados quando o meio em que as partículas estão envolvidas se estende ao infinito. Os outros vales de refletância são devido aos modos ressonantes próprios da cavidade.

Um comportamento distinto é observado quando as nanopartículas de prata estão horizontalmente alinhadas. De acordo com a Fig. 4.6 (b), existe uma dependência mais significativa entre os comprimentos de onda ressonantes e o índice de refração n_d do meio dielétrico. Esta dependência é evidenciada pelo deslocamento espectral dos vales de refletância em direção ao vermelho à medida que n_d é aumentado. Isto decorre da proximidade entre os comprimentos de onda de ressonância próprios da cavidade e os modos LSP acoplados quando o meio que envolve as nanopartículas de prata se estende ao infinito. Por conseguinte, a nanocavidade apresenta somente uma banda de ressonância cujo intervalo espectral é modificado de acordo com variações em n_d .

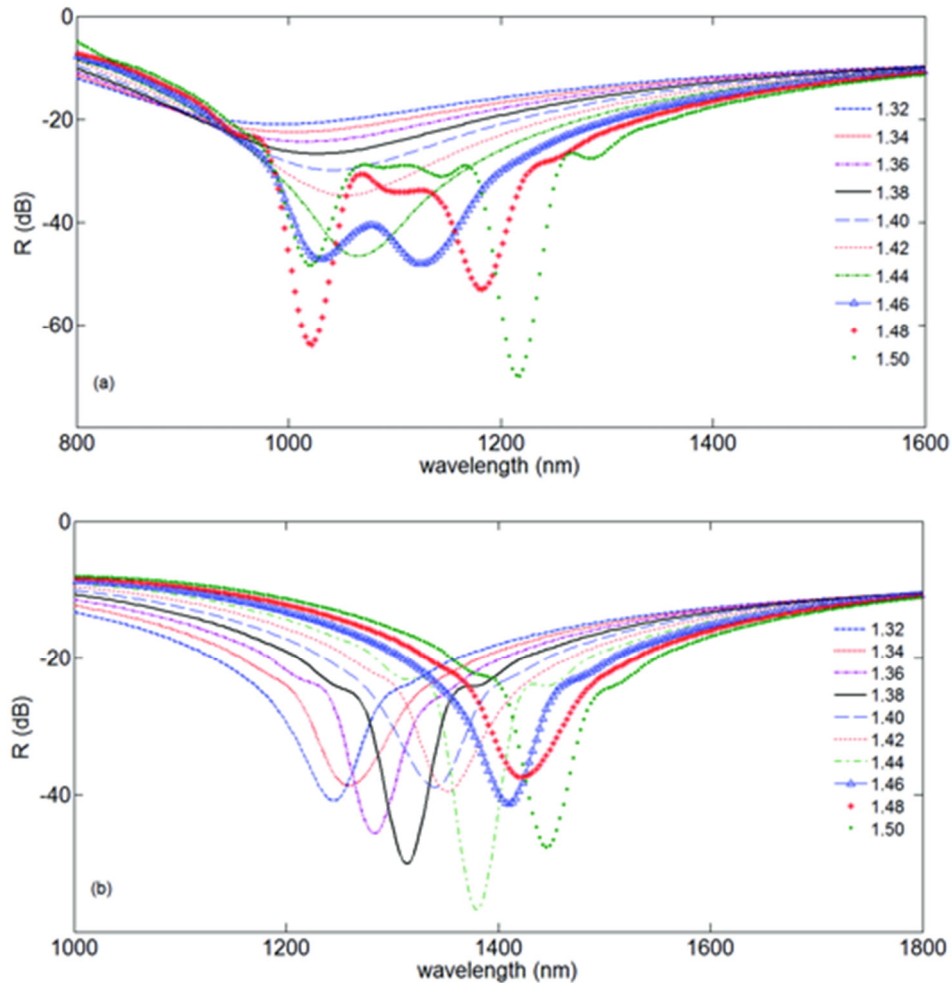


Fig. 4.6 – Espectros de refletância calculados para índices de refração no intervalo $1.3 \leq n_d \leq 1.5$ para uma nanocavidade plasmônica com dois nanodiscos de prata (a) verticalmente alinhados e (b) horizontalmente alinhados. Os raios dos nanodiscos são $a=50$ nm e suas alturas são de 8 nm. A distância entre os centros das partículas é fixada em 150 nm.

Os resultados mostrados na Fig. 4.6 parecem contradizer a ideia intuitiva (tomada a partir das distribuições de campo esquematizadas na Fig.4.5 (a)) de que a interação dipolar atrativa proporciona maior potencial para aplicações de sensoriamento óptico quando o processo de interrogação se dá por variação do comprimento de onda de ressonância com o índice de refração. Isto porque a comparação entre os resultados apresentados nas Figs. 4.6 (a) e (b) indica que a configuração de dois nanodiscos de prata horizontalmente alinhados é responsável por um deslocamento espectral mais significativo do comprimento de onda de ressonância. Entretanto, este paradoxo é apenas aparente pois os modos LSPs acoplados na região entre as nanopartículas metálicas tem por efeito gerar duas bandas de ressonância que se afastam entre si à medida que n_d

aumenta. A consequência direta é que a intensidade de campo próximo devido à excitação de uma interação dipolar atrativa contribui para aumentar a separação entre os vales de refletância da interação dipolar repulsiva. Para verificar isto, considera-se a nanocavidade esquematizada na Fig. 4.7.

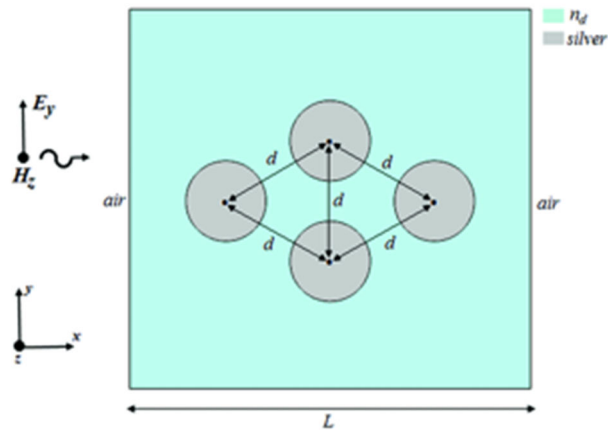


Fig. 4.7 – Nanocavidade contendo quatro nanodiscos. A largura da cavidade é $L=500$ nm. Os nanodiscos possuem raio $a=50$ nm e altura $h=8$ nm. A distância d é igual a 150 nm.

A Fig. 4.8 mostra os vales de refletância calculados via FEM para a nanocavidade contendo quatro nanodiscos à medida que n_d é variado na faixa $1.32 \leq n_d \leq 1.50$. A excitação de modos LSP acoplados na região entre os nanodiscos de prata alinhados verticalmente possui duas contribuições para os vales de refletância obtidos:

- Aumenta a separação entre os comprimentos de onda de ressonância, o que eleva a sensibilidade da cavidade plasmônica;
- Torna os vales de refletância, em geral, mais agudos, o que aumenta a resolução da cavidade, ou seja, torna mais bem definida a separação entre comprimentos de onda de ressonância adjacentes.

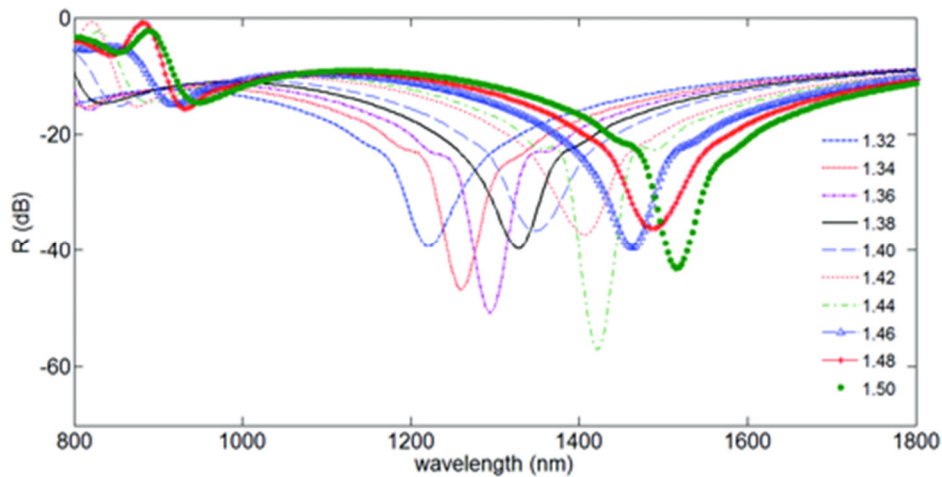


Fig. 4.8 – Espectros de refletância calculados para índices de refração no intervalo $1.32 \leq n_d \leq 1.50$ para a nanocavidade contendo quatro nanodiscos de prata.

O aumento da sensibilidade da nanocavidade plasmônica não é acompanhado por uma variação do perfil deste parâmetro, isto é, a variação do comprimento de onda com o índice de refração permanece constante para o intervalo $1.32 \leq n_d \leq 1.50$. Assim, pode-se inferir que a nanocavidade esquematizada na Fig. 4.7 permite combinar as características das excitações LSP no par de nanodiscos de prata horizontalmente e verticalmente alinhados para melhorar as respectivas propriedades sensoras, tendo como interrogação a variação do comprimento de onda de ressonância com o índice de refração.

A Fig. 4.9 (a) mostra a intensidade de campo da cavidade plasmônica contendo quatro nanodiscos de prata para $n_d=1.45$ (sílica) e comprimento de onda de ressonância de 1430 nm. É evidenciado que o modo plasmônico total resulta da excitação simultânea das interações dipolares atrativa e repulsiva. Na Fig. 4.9 (b), são mostrados os gráficos da variação do comprimento de onda de ressonância à medida que é aumentado o índice de refração para a nanocavidade contendo quatro nanodiscos de prata e para a nanocavidade com somente um par de nanodiscos horizontalmente alinhados. A respectiva inclinação de cada curva corresponde à sensibilidade S da nanocavidade plasmônica. O *fitting* destas curvas expõe o caráter aproximadamente constante de S para as duas configurações no intervalo $1.32 \leq n_d \leq 1.50$. Destaca-se também o aumento de aproximadamente 1.5 vezes no valor de S para a nanocavidade com quatro nanodiscos de prata quando comparada com a configuração com um par de nanodiscos horizontalmente alinhados.

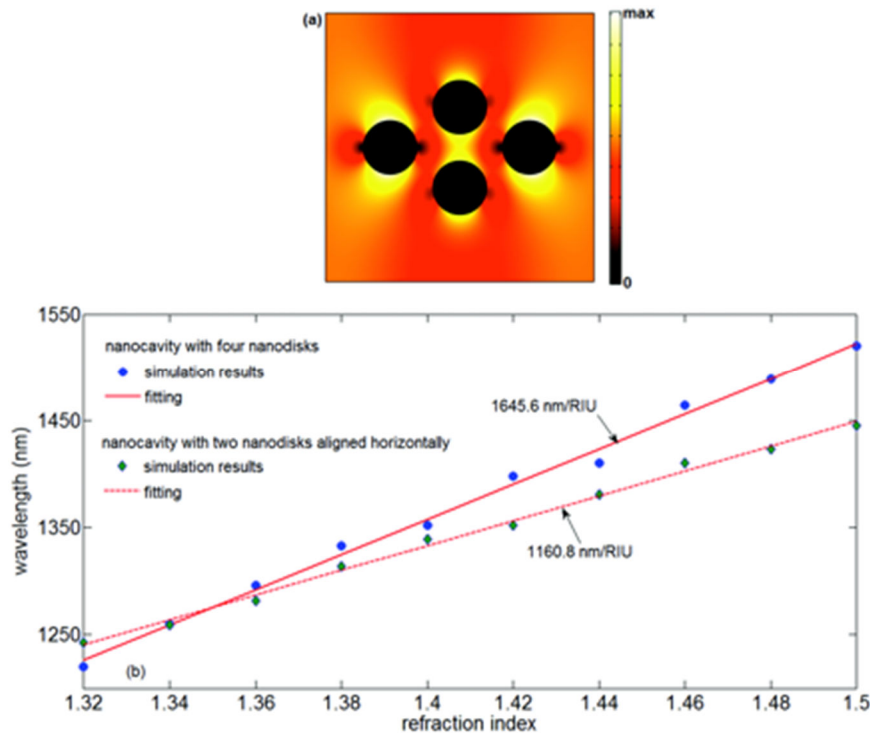


Fig. 4.9 – (a) Intensidade de campo elétrico na nanocavidade contendo quatro nanodiscos de prata esquematizada na Fig. 4.7 para o comprimento de onda $\lambda=1430$ nm e $n_d=1.45$. (b) Curvas de variação do comprimento de onda de ressonância calculadas para a a nanocavidade contendo dois nanodiscos de prata horizontalmente alinhados e para a configuração contendo quatro nanodiscos.

Os gráficos mostrados nas Figs. 4.8 e 4.9 evidenciam que a nanocavidade plasmônica possibilita alcançar sensibilidades comparáveis a de sensores micro-ópticos, com a vantagem de reduzir significativamente a plataforma sensora (para a nanocavidade com quatro nanodiscos de prata, foi atingido um valor de 1645.6nm/RIU aproximadamente constante para o intervalo $1.32 \leq n_d \leq 1.50$). Esta compactação é uma característica bastante atrativa até mesmo quando comparadas com sensores baseados na excitação de SPPs, em que altos valores de S são alcançados somente a distâncias de propagação micrométricas [65]. Além disto, quando são empregados modos LSPs, extingue-se a necessidade de usar aparato adicional para casamento de fase entre a luz incidente e os modos plasmônicos, o que facilita a construção da plataforma sensora e sua integração a outras estruturas ópticas.

Outro ponto que merece consideração é o fato de que a nanocavidade plasmônica esquematizada na Fig. 4.7 pode ser considerada como um bloco de construção de uma classe de metamateriais denominados metasuperfícies [66]. O termo provém da espessura diminuta da camada de metamaterial em comparação com as dimensões transversais das

inclusões. Embora exijam técnicas de fabricação mais refinadas, metasuperfícies possibilitam um maior controle das excitações plasmônicas e são estruturas bastante úteis para a manipulação de plásmons-polárítos localizados. Como discutido por Kildishev *et al.* em [67], metasuperfícies são a alternativa mais atraente para a utilização de todo o conjunto de propriedades eletromagnéticas exóticas apresentado por metamateriais principalmente porque, diante da espessura diminuta da camada, permite maior integração com estruturas ópticas convencionais. Por exemplo, de acordo com o que foi descrito na seção 3.5 (capítulo 3), a anexação de um WMM à extremidade de uma fibra óptica tem a vantagem de utilizar o próprio modo que se propaga pela fibra como excitação dos modos plasmônicos locais nas interfaces entre os nanofios e a matriz dielétrica. Se uma metasuperfície tendo como célula unitária a nanocavidade contendo quatro nanodiscos de prata for utilizada em lugar do WMM, é esperado que a luz guiada pela fibra excite modos LSP acoplados. Neste caso, ter-se-ia uma intensidade de campo próximo na extremidade da fibra ainda mais pronunciado que o obtido empregando-se WMMs e, por conseguinte, uma melhor área sensora.

No entanto, a fabricação da metasuperfície exige uma modificação no processo de fabricação usado para a síntese de WMMs. Como descrito na seção 3.5 (capítulo 3), a fabricação do WMM composto por nanofios de prata dispostos segundo uma rede hexagonal e imersos na matriz dielétrica de alumina ocorre por auto-organização. Este processo não proporciona uma camada de metamaterial onde todos os nanofios possuem a mesma altura. Pelo contrário, a variabilidade na altura das inclusões de prata é consideravelmente maior do que a encontrada nos respectivos diâmetros. Faz-se necessário portanto a inserção de mais um passo na síntese da amostra de metamaterial para equiparar as alturas dos nanofios de prata e, por consequência, a própria espessura da amostra. Isto é realizado empregando-se *etching* físico: a amostra é “bombardeada” com íons de argônio para que se consiga uma maior regularidade no tamanho longitudinal dos nanofios de prata. Este passo, entretanto, não é suficientemente preciso para reduzir a variabilidade das alturas dos nanofios de prata a valores suficientemente aceitáveis, não garantindo uma espessura uniforme quando estes nanofios são compactados para nanodiscos. Para se obter, por exemplo, um nanodisco de prata de raio de 40 nm e espessura de 10 nm, é necessário substituir o processo de *ion milling* (procedimento de remoção de parte um material por colisão deste com um feixe de íons) por processos mais complexos, como EBL (*electron beam lithography*), para a síntese de tais estruturas.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O início do século XXI tem testemunhado o desenvolvimento e rápido crescimento de um novo ramo em óptica: a Plasmônica. O grande atrativo da Plasmônica é a possibilidade de construir dispositivos fotônicos com dimensões em nanoescala, potencial que tem atendido a diversos campos de aplicações, desde a implementação de nanoantenas ópticas até sensores diminutos e com maior sensibilidade. A excitação e manipulação de modos plasmônicos permite, por seu turno, projetar técnicas promissoras para a evolução das redes fotônicas com alta escala de integração, tal qual ocorre com os circuitos eletrônicos atuais.

A plasmônica está diretamente associada a um dos mais proeminentes campos de pesquisa em Eletromagnetismo Aplicado: os metamateriais ópticos. Estes meios são artificialmente nanoestruturados para prover propriedades ópticas não prontamente encontradas na natureza, o que leva a um conjunto de possibilidades inovadoras de confinamento e guiamento da luz. Muito embora os modos eletromagnéticos globais nestes meios ainda sejam encarados como ondas propagantes em um volume (*bulk waves*), a natureza dos campos locais está intrinsicamente relacionada a excitações do tipo ondas de superfície. As propriedades eletromagnéticas exóticas são, portanto, resultado direto da excitação de modos plasmônicos de superfície. Neste contexto, caracterizar adequadamente tais propriedades em termos de parâmetros efetivos requer a elaboração de um procedimento capaz de conectar, acuradamente, a natureza dos campos locais aos campos globais (ou campos médios). Como realizar tal conexão é uma das questões centrais no estudo de metamateriais.

A literatura científica mostra que os parâmetros efetivos de metamateriais ópticos, ou seja, a permissividade elétrica e a permeabilidade magnética (ϵ , por conseguinte, o índice de refração) podem ser determinados aplicando-se formalismos analíticos com o de Maxwell-Garnett ou o modelo de Bruggeman. A adequação de tais modelos depende de como os campos locais são considerados na respectiva formulação. No presente trabalho, foi deduzida uma formulação analítica para metamateriais constituídos por nanofios metálicos (WMMs) para investigar o impacto da geometria da célula unitária e da natureza dos campos locais na homogeneização por Maxwell-Garnett e por Bruggeman. Foi demonstrado que a abordagem de Bruggeman é pobre em retratar modos plasmônicos pois está limitada a meios estruturados por constituintes que apresentam baixo contraste de índice de refração entre si. Mais especificamente, quando os

constituintes de inclusões metálicas e matriz dielétrica são intercambiados entre si, é gerada uma assimetria na distribuição de campo local que não preserva o índice de refração efetivo. Este efeito somente pode ser considerado se houver uma identificação prévia de quais estruturas correspondem a inclusões a matriz dielétrica. O modelo de Maxell-Garnett compreende esta dependência e, além disto, pode ser modificado para relacionar a geometria das inclusões aos campos excitados para determinar mais precisamente as características ressonantes do metamaterial. Por meio de uma dedução rigorosamente válida para geometrias cilíndricas, foi evidenciado que as aproximações destas inclusões por esferóides prolatos é justificada somente no caso limite em que a altura dos nanofios é muito maior que o raio. Adicionalmente, a aproximação das inclusões cilíndricas por partículas esféricas é tampouco eficiente pois isto reduz o comprimento de onda de ressonância e a largura de banda do metamaterial.

Neste trabalho, a relevância na modelagem de metamateriais está relacionada à utilidade destes meios como sensores. A caracterização experimental demonstrou que um WMM formado por nanofios de prata imersos em alumina pode ser anexado a uma fibra óptica para viabilizar a excitação de modos plasmônicos locais. A intensidade de campo próximo provido por estes modos pode ser utilizado para sensoriamento do meio em que a estrutura é inserida através de interrogação do índice de refração. O acoplamento à fibra óptica serve como mecanismo de casamento de fase para a excitação de SPPs. Um estudo teórico acerca das propriedades sensoras de cavidades plasmônicas foi realizado no capítulo 4. Em vez de nanofios metálicos, foram empregados nanodiscos, cuja finalidade é prover a excitação de plásmos-poláritons localizados (LSPs), isto é, modos plasmônicos não propagantes confinados à interface entre as partículas metálicas e o meio dielétrico. As vantagens em se utilizar LSPs em vez de modos plasmônicos propagantes reside na facilidade de excitação (por meio de incidência direta de luz) e a uma intensidade de campo próximo ainda maior do que a proporcionada por SPPs propagantes. Os cálculos via FEM dos espectros de refletância para diferentes índices de refração n_d do meio que envolve os nanodiscos evidenciou que uma variação diminuta de n_d permite um deslocamento significativo da banda de ressonância. Este método simples de interrogação se traduz em uma sensibilidade elevada e constante sobre um grande intervalo de índices de refração, mesmo quando comparada à sensores que empregam SPPs propagantes, com uma compactação da área sensora para dimensões abaixo de 1 μm .

A nanocavidade plasmônica preenchida com nanodiscos metálicos pode ser utilizada como bloco de construção de metasuperfícies e proporcionar sensibilidades ainda mais elevadas do que as encontradas em WMMs. Apesar de exigirem maior complexidade de fabricação, metasuperfícies permitem maior controle sobre os modos plasmônicos e, por isso, são atualmente consideradas como um novo estágio de investigação em metamateriais. Como sugestão para futuros trabalhos, pode-se realizar a caracterização teórica e experimental de metasuperfícies compostas por diferentes geometrias e suas potenciais aplicações como sensores ópticos, seja isoladamente, seja integradas a dispositivos ópticos convencionais, como fibras e ressonadores micro-ópticos. Um outro foco de pesquisa pode considerar também as características de radiação de metasuperfícies para a implementação de nanoantenas e sua integração a sistemas radiantes existentes.

APÊNDICE A

Dispersão Hiperbólica

A dispersão hiperbólica está associada a materiais anisotrópicos que possuem permissividade ϵ e/ou permeabilidade μ indefinida, isto é, cujos componentes tensoriais são de sinais opostos entre si. Enquanto que materiais anisotrópicos comumente encontrados na natureza apresentam uma superfície de dispersão $\omega(\bar{k})$ que é um elipsóide, meios indefinidos possuem um hiperbolóide. Uma dada curva de nível deste hiperbolóide explicita a relação entre as componentes do vetor de onda \bar{k} .

A equação da dispersão hiperbólica é deduzida a seguir considerando-se a incidência oblíqua de uma onda TM em um meio indefinido, uniaxialmente anisotrópico para a permissividade, conforme esquematizado na Fig. A.1. A razão de ser considerada somente anisotropia elétrica dá-se pelo fato de que esta é típica de metamateriais formados pelo arranjo periódico de nanofios metálicos imersos em uma matriz dielétrica.

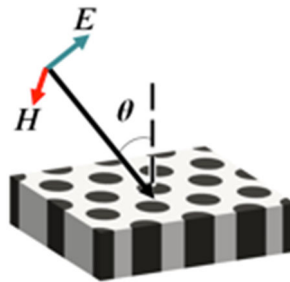


Fig. A.1 – Incidência oblíqua de uma onda TM em um meio com ϵ indefinido.

Obedecendo ao sistema de referência utilizado na Fig. A.1, o tensor permissividade relativa é dado por:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_x & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_y & 0 \\ 0 & 0 & -\epsilon_z \end{pmatrix} \quad (1A)$$

Ainda de acordo com a Fig. A.1, as componentes do campo elétrico são E_x e E_z e a componente de campo magnético é dada por:

$$H_y = \hat{y} e^{j(\kappa_x x + \kappa_z z - \omega t)} \quad (2A)$$

Partindo da equação de Maxwell para a Lei de Ampère, obtém-se:

$$\begin{aligned} \nabla \times \bar{H} &= \frac{\partial}{\partial t} \bar{\varepsilon} \bar{E} \Rightarrow \\ \frac{\partial}{\partial x} H_y \hat{z} - \frac{\partial}{\partial z} H_y \hat{x} &= \frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_0 (\varepsilon_x E_z \hat{x} - \varepsilon_z E_x \hat{z}) \end{aligned} \quad (3A)$$

Após realizar as derivadas temporais e espaciais, são obtidas as seguintes relações entre as componentes de campo elétrico e a componente de campo magnético:

$$\kappa_x H_y = \omega \varepsilon_z E_z \quad (3A)$$

$$\kappa_z H_y = \omega \varepsilon_x E_x \quad (4A)$$

Da equação de Maxwell para a Lei de Faraday, obtém-se:

$$\begin{aligned} \nabla \times \bar{E} &= -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 \bar{H} \Rightarrow \\ \frac{\partial}{\partial z} E_x \hat{y} + \frac{\partial}{\partial x} E_z \hat{y} &= -\frac{\partial}{\partial t} \mu_0 H_y \hat{y} \end{aligned} \quad (5A)$$

O que, por seu turno, leva a:

$$\kappa_z E_x + \kappa_x E_z = \omega \mu_0 H_y \quad (6A)$$

Ao empregar (3A) e (4A) em (6A), obtém-se:

$$\kappa_z^2 = \left(\frac{\omega}{c} \right)^2 \varepsilon_x - \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} \kappa_x^2 \quad (7A)$$

Com a dedução de (7A), pode-se fazer um mapeamento das condições de propagação no meio com ε indefinido. Com a hipótese de que ε_x é positivo, o valor de corte para κ_x (ou, em outras palavras, o valor de κ_x que anula κ_z) é:

$$\kappa_c = \kappa_0 \sqrt{\varepsilon_z}, \quad \kappa_0 = \frac{\omega}{c} \quad (8A)$$

Para $\varepsilon_z > 0$, a condição de corte é, portanto:

$$\kappa_x < \kappa_c \quad (9A)$$

Entretanto, se $\varepsilon_z < 0$, (8A) o valor limite κ_c torna-se imaginário. Isto implica a inexistência de uma condição de corte.

Pode-se estender a análise acima para o caso em que $\varepsilon_x < 0$. Sob esta condição, para $\varepsilon_z > 0$, obtém-se:

$$\kappa_x > \kappa_c \quad (10A)$$

Ou seja, uma condição de anti-corte. Isto significa que κ_c passa a ser considerado como um limite superior para a propagação no meio com ε indefinido. Por outro lado, para $\varepsilon_z < 0$, a propagação eletromagnética passa a ser proibida ao longo do material. Todos os valores possíveis de κ_z são imaginários para κ_x real.

Sumarizando:

- $\varepsilon_x > 0$ e $\varepsilon_z > 0$ implica $\kappa_x > \kappa_c$ (condição de corte);
- $\varepsilon_x > 0$ e $\varepsilon_z < 0$ implica κ_z real para todo κ_x real (condição sem corte);
- $\varepsilon_x < 0$ e $\varepsilon_z > 0$ implica $\kappa_x < \kappa_c$ (condição de anti-corte);
- $\varepsilon_x < 0$ e $\varepsilon_z < 0$ implica κ_z imaginário para todo κ_x real (propagação inexistente).

APÊNDICE B

Teorias de Meio efetivo de Clausius-Mossotti, Maxwell-Garnett e Bruggeman

Teorias analíticas desenvolvidas para estimar os parâmetros efetivos de meios não homogêneos estão fundamentadas na questão de como realizar a média dos campos locais, ou seja, os campos excitados em uma unidade estrutural do meio. Embora esta quantidade esteja associada ao limite de um comprimento de onda bem maior que as dimensões da célula unitária, a adoção de outras suposições permitem adquirir um conhecimento mais profundo acerca das limitações de cada formalismo.

As principais teorias analíticas são a de Clausius-Mossotti, Maxwell-Garnett e Bruggeman. Considerando um meio estruturado por dois constituintes α e β , todos estes modelos podem ser aglutinados na formulação geral:

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_h}{\varepsilon_{eff} + \zeta\varepsilon_h} = f_\alpha \frac{\varepsilon_\alpha - \varepsilon_h}{\varepsilon_\alpha + \zeta\varepsilon_h} + f_\beta \frac{\varepsilon_\beta - \varepsilon_h}{\varepsilon_\beta + \zeta\varepsilon_h} \quad (1B)$$

Em (1B) ε_{eff} é a constante dielétrica efetiva do meio. O termo ε_h refere-se à constante dielétrica da matriz hospedeira e f é o fator de preenchimento de cada constituinte. Se o *background* possui $\varepsilon_h=1$, obtém-se a relação de Clausius-Mossotti. Este modelo é limitado pela ambiguidade em definir o fator de correção ζ quando nenhum dos constituintes é o espaço livre. Se uma distinção entre os materiais α e β é realizada de modo a definir quais são as inclusões, (1B) corresponde ao modelo de Maxwell-Garnett. Neste caso, a matriz hospedeira é identificada como um dos constituintes. Deve ser observado que, neste modelo, um intercâmbio entre α e β não preserva o valor de ε_{eff} . Em outras palavras, o formalismo de Maxwell-Garnett resulta em diferentes valores para ε_{eff} , dependendo da definição do *background* (α e β). Se a identificação das inclusões é negligenciada e a matriz hospedeira é considerada como sendo o próprio meio efetivo, chega-se à formulação de Bruggeman. Por este formalismo, pode-se permutar α com β que, ainda sim, o valor de ε_{eff} permanece o mesmo. No entanto, uma prévia definição de qual geometria ζ ainda se faz necessário para que a permissividade efetiva seja bem definida.

REFERÊNCIAS

- [1] Committee on Nanophotonics Accessibility and Applicability – *USA National Research Council Report*, pp. 131-166, 2008.
- [2] X. Yu, P. Shum and G. Rem, Highly sensitive photonic crystal fiber-based on refractive index sensing using mechanical long-period grating, *IEEE Photonics Technology Letters*, Vol.20, N° 20, pp. 1688-1690, 2008.
- [3] C. Lee, J. Hsu, J. Horng, W. Sung and C. Li, Microcavity fiber Fabry-Perot interferometer with an embedded gold thin film, *IEEE Photonics Technology Letters*, vol.20, Vol. 25, N° 9, pp. 833-836, 2013.
- [4] J. Zhang, Q. Sun, R. Liang, W. Jia, X. Li, J. Wo, D. Liu and P. Shum, Microfiber Fabry-Perot interferometer for dual parameter sensing, *Journal of Lightwave Technology*, vol.31, N° 10, pp. 1608-1615, 2013.
- [5] M. M. Moreno, F. J. García-Vidal, H. J. Lezec, K. M. Pellerin, T. Thio, J. B. Pendry and T. W. Ebbesen, Theory of extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays, *Physical Review Letters*, vol.86, N° 6, pp. 1114-1117, 2001.
- [6] W. L. Barnes, A. Dreux and T. W. Ebbesen, Surface plasmons subwavelength optics, *Nature*, vol. 424, pp. 824-829, 2003.
- [7] W. L. Barnes, Surface plasmon-polariton length scales: a route to subwavelength optics, *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, Vol. 8, N° 4, pp. 587-597, 2006.
- [8] S. I. Bozhevolnyi, *Plasmonic Nanoguides and Circuits*, 1° ed., Pan Stanford Publishing, 2009.
- [9] V. G. Kravets, F. Scheding, A. Kabashin and A. Grigorenko, Sensitivity of collective plasmon modes of gold nanoresonators to local environment, *Optics Letters*, Vol. 35, N° 7, pp. 956-958, 2010.
- [10] S. A. Maier, *Plasmonics – Fundamentals and Applications*, 1° ed., Springer, 2007.
- [11] www.sciencedirect.com
- [12] W. Cai and V. Shalaev, *Optical Metamaterials – Fundamentals and Applications*, 1° ed., Springer, 2010.
- [13] R. W. Wood, On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum, *Philosophical Magazine*, Vol. 4, N° 396, pp. 1-3, 1902.

- [14] J. C. M. Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films, *Philosophical Transactions of Royal Society of London*, Vol. 203, pp. 285-388, 1904.
- [15] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Scattering and Absorption of Light by Small Particles*, 1^o ed., Wiley Sciences, 1983.
- [16] D. Pines, Collective energy losses in solids, *Review of Modern Physics*, Vol. 28, pp. 184-198, 1956.
- [17] U. Fano, Atomic theory of electromagnetic interactions in dense materials, *Physical Review*, Vol. 103, N^o 5, pp. 1202-1218, 1956.
- [18] R. Ritchie, Plasma losses by fast electrons in thin films, *Physical Review*, Vol. 106, N^o 5, pp. 874-881, 1957.
- [19] A. Otto, Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method frustrated total reflection, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, Vol. 216, pp. 398-410, 1968.
- [20] E. Kretschmann and H. Raether, Radiative decay of nonradiative surface plasmons excited by light, *Zeitschrift Naturforsch*, Vol 23A, pp. 2135-2136, 1968.
- [21] U. Kreibig and P. Zacharias, Surface plasma resonances in small spherical silver and gold particles, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, Vol. 231, pp. 128-143, 1970.
- [22] S. L. Cunningham, A. A. Maradudin and R. F. Wallis, Effect of a charge layer on the surface-plasmon-polariton dispersion curve, *Physical Review B*, Vol. 10, N^o 8, pp. 3342-3355, 1974.
- [23] M. Fleischman, P. J. Hendra and A. J. McQuillan, Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode, *Chemistry-Physics Review*, Vol. 26, N^o 2, 1974.
- [24] J. Takahara, S. Yamagishi, H. Taki, A. Morimoto and T. Kobayashi, Guiding of a one-dimensional optical beam with nanometer diameter", *Optics Letters*, Vol. 22, N^o 7, pp. 475-477, 1997.
- [25] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi, T. Thio and P. A. Wolff, Extraordinary optical transmission through subwavelength arrays, *Nature*, Vol. 391, pp. 667-669, 1998.
- [26] S. J. Charbonneau, R. Charbonneau, N. Lahoud, G. Matiussi and P. Berine, Demonstration of Bragg gratings based on long-ranging surface-plasmon-polariton waveguides, *Optics Express*, Vol. 20, pp. 4674-4682, 2005.
- [27] I. Abdulhalim, M. Zourob and Akhlesh Lakhtakia, Surface plasmon resonance for biosensing: a minireview, *Electromagnetics*, Vol. 28, pp. 214-242, 2008.
- [28] N. Engheta and R. W. Ziolkowski, *Metamaterials – Physics and Engineering Explorations*, 1^o ed., *IEEE Press and John Wiley and Sons*, 2006.

- [29] J. C. Bose, On the rotation of plane of polarization of electric waves by a twisted structure, *Proceedings of the Royal Society*, Vol. 63, pp. 146-152, 1898.
- [30] W. E. Kock, Metallic delay lenses, *Bell Systems Technologies Journal*, Vol. 27, pp. 58-82, 1948.
- [31] V. G. Veselago, The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ , *Soviet Physics Uspekhi*, Vol. 10, N° 4, pp. 509-514, 1968.
- [32] D. R. Smith, W. J. Pdilla, D. C. Vier, S. C. Nemat-Nasser and S. Schultz, Composite medium with simultaneous negative permeability and permittivity, *Physical Review Letters*, Vol. 84, N° 8, pp. 4184-4187, 2000.
- [33] J. B. Pendry, Negative refraction makes a perfect lens, *Physical Review Letters*, Vol. 85, N° 18, pp. 3966-3969, 2000.
- [34] D. R. Smith and D. Schurig, Electromagnetic wave propagation in media with indefinite permittivity and permeability tensors, *Physical Review Letters*, Vol. 90, N° 7, pp. 077405(1)-077405(4), 2003.
- [35] www.metamorphose-vi.org.
- [36] www.darpa.mil.
- [37] J. Zhu, M. A. Antoniades and G. V. Eleftheriades, A compact three-band monopole antenna with single shell metamaterial loading, *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, Vol. 58, N° 4, pp. 1031-1038, 2010.
- [38] J. Zhu, J. Christensen, J. Jung, L. Martin-Moreno, X. Yin, L. Fok, X. Zhang and F. J. García-Vidal, A hole-structured metamaterial for acoustic deep-subwavelength imaging, *Nature Physics*, Vol. 7, pp. 52-55, 2011.
- [39] T. Cao and M. J. Cryan, Modeling of optical trapping using double-negative index fishnet metamaterials, *Progress in Electromagnetic Research*, Vol. 129, pp. 33-49, 2012.
- [40] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8° ed., John Wiley and Sons, 2005.
- [41] J. A. Creighton and D. G. Eadon, Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements, *Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions*, Vol. 87, pp. 3881-3891, 1991.
- [42] S. J. Orfanidis, *Electromagnetic Waves and Antennas*, 1° ed., Rutgers University, 2008.
- [43] V. Myroshnychenko, J. Rodríguez-Fernández, I. Pastoriza-Santos, A. M. Funston, C. Novo, P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, F. J. García de Abajo, Modeling the optical response of gold nanoparticles, *Chemical Society Reviews*, Vol. 37, pp. 1792-1805, 2008.

- [44] H. E. de Bruijin, R. P. H. Kooyman and J. Greve, Determination of dielectric permittivity and thickness of a metal layer from a surface plasmon resonance experiment, *Applied Optics*, Vol. 29, N° 13, pp. 1974-1978, 1990.
- [45] G. E. H. Reuter and E. H. Sondheimer, The theory of the anomalous skin effect in metals, *Proceedings of the Royal Society A*, Vol. 195, N° 1042, pp. 336-364, 1948.
- [46] G. Miano, G. Rubinacci and A. Taburrino, Numerical modeling for plasmonics, *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, Vol. 35, pp. 79-91, 2011.
- [47] L. G. Gerchikov, A. N. Ipatov, R. G. Polozkov and A. V. Solovyov, Surface- and volume-plasmon excitations in electron inelastic scattering on metal clusters, *Physical Review A*, Vol. 62, N° 4, pp. 043201(1)-043201(8), 2000.
- [48] J. Daniels, C. V. Festenberg, H. Raether and K. Zeppenfeld, Optical constants of solids by electron spectroscopy, *Springer Tracts in Modern Physics*, Vol. 54, pp. 77-135, 1970.
- [49] J. F. O'Hara, R. D. Averitt and A. J. Taylor, Prism coupling to terahertz surface plasmon polariton, *Optical Express*, Vol. 13, N° 16, pp. 6117-6126, 2005.
- [50] Z. Han, E. Forsberg and S. He, Surface plasmon Bragg gratings formed in metal-insulator-metal waveguides, *Photonics Technology Letters*, Vol. 19, N° 2, pp. 91-93, 2007.
- [51] J. R. Wait, The ancient and modern history of EM ground-wave propagation, *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, Vol. 40, N° 5, pp. 7-24, 1998.
- [52] A. Cleary, A. Clarck, A. Glidle, J. M. Cooper and D. Cumming, Fabrication of double split metallic nanorings for Raman sensing, *Microelectronic Engineering*, Vol. 7, pp. 1146-1149, 2009.
- [53] X. M. Zhao, Y. Xia and G. M. Whitesides, Soft lithographic methods for nanofabrication, *Journal of Material Chemistry*, Vol. 7, pp. 1069-1074, 1997.
- [54] H. Schifta, Nanoimprint lithography: an old history in modern times – A review, *Journal of Vacuum Science and Technology B*, Vol. 26, N° 2, pp. 458-480, 2008.
- [55] L. M. Custodio, C. T. Sousa, J. Ventura, J. M. Teixeira, P. V. S. Marques and J. P. Araujo, Birefringence swap at transition to hyperbolic dispersion in metamaterials, *Physical Review B*, Vol. 85, pp. 165408(1)-165408(6), 2012.
- [56] V. A. Podolskiy, A. K. Sarychev and V. M. Shalaev, Plasmon modes in metal nanowires and left-hand materials, *Optics Express*, Vol. 11, N° 71, pp. 735-745, 2003.
- [57] H. Butt, Q. Dai, P. Farah, T. Butler, T. D. Wilkinson, J. J. Baumberg and G. Amaratunga, Metamaterial high pass filter based on periodic wire arrays of

multiwalled carbon nanotubes, *Applied Physics Letters*, Vol. 97, N° 16, pp. 163102(1)-163102(3), 2010.

- [58] A. Moroz, Depolarization fields for spheroidal particles, *Journal of the Optical Society of America B*, Vol. 26, N° 3, pp.517-527, 2009.
- [59] M. Meier and A. Wokaun, Enhanced fields on large metal particles: dynamic depolarization, *Optics Letters*, Vol. 8, N° 11, pp.581-583, 1983.
- [60] C. A. Foss, G. L. Hornyak, J. A. Stocker and C. R. Martin, Template-Synthesized nanoscopic gold particles: optical spectra and the effects of particle size and shape, *Journal of Physical-Chemistry*, Vol. 98, pp. 2963-2971, 1994.
- [61] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics – Electromagnetic Theory of Propagation Interference and Diffraction of Light*, 7^o ed., Cambridge University Press, 2005.
- [62] A. D. Yaghjian, Electric Dyadic Green's functions in the source region, *Proceedings of the IEEE*, vol. 66, N° 2, pp. 248-263, 1980.
- [63] P. B. Johnson and R. W. Christy, Optical constants of the noble metals, *Physical Review B*, Vol. 6, N° 12 pp. 4370-4379, 1972.
- [64] www.comsol.com.
- [65] Y. C. Lin, Characteristics of optical fiber refractive index sensor based on surface plasmon resonance, *Microwave and Optical Technology Letters*, Vol. 55, N° 3 pp. 574-576, 2013.
- [66] Y. Liu and X. Zhang, Metasurfaces for manipulating surface plasmons , *Applied Physics Letters*, Vol. 103, pp. 141101(1)-141101(4), 2013.
- [67] A. V. Kildishev, A. Boltasseva and V. M. Shalaev, Planar photonics with metasurfaces, *Science*, Vol. 339, N° 6125 pp. 1232009(1)-1232009(6), 2013.

PUBLICAÇÕES

SILVA, A. O. ; LEITE, I. T. ; J. M. Teixeira ; ARAUJO, J. P. ; COSTA, J. C. W. A. ; GIRALDI, M T M R ; JORGE, P. A. S. ; A. Guerreiro . Effective medium theory of subwavelength arrays composed by metallic nanowires - a numerical approach based on mode propagation method. In: SPIE-OSA VIII International Conference on Optics/ XI Latin-American Conference on Optics, Lasers and Applications, 2013, Porto. *Proceedings of SPIE-OSA VIII International Conference on Optics/ XI Latin-American Conference on Optics, Lasers and Applications*, 2013. (OSA Best paper award)

LEITE, I. T. ; HIERRO-RODRÍGUEZ, A. ; **SILVA, A. O.** ; TEIXEIRA, J. M. ; SOUSA, C. T. ; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. P. ; ARAÚJO, J. P. ; JORGE, P. A. S. ; GUERREIRO, A. . Exciting the optical response of nanowire metamaterial films on the tip of optical fibres. *Physica Status Solidi. Rapid Research Letters*, v. 7, p. 664-667, 2013.

SILVA, A. O.; CARDOSO, M. P.; GIRALDI, M. T. R.; COSTA, J. C. W. A.. Investigation of the sensing properties of a localized surface plasmon nanocavity, approved for publication in *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 2014.

SILVA, A. O.; COSTA, J. C. W. A.. Retrieving the Effective Permittivity of an Optical Metamaterial Structured with Metallic Cylindrical Nanorods – An Analytical Approach Based on the Calculation of the Depolarization Field, approved for publication in *International Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications*, 2014.