

Эффекты плазменного резонанса в системах металлических наночастиц

Р.Е.Носков

ИФМ РАН, Семинар для студентов и аспирантов, 16 октября 2008 г.

План доклада

- Плазменные квазистатические резонансы в уединённой металлической наночастице
- Простейшие структуры из наночастиц: кластеры и цепочки
- Оптические метаматериалы на основе наночастиц
- Заключение

«Древние нанотехнологии»

Чаша Ликурга, 4 век н.э.



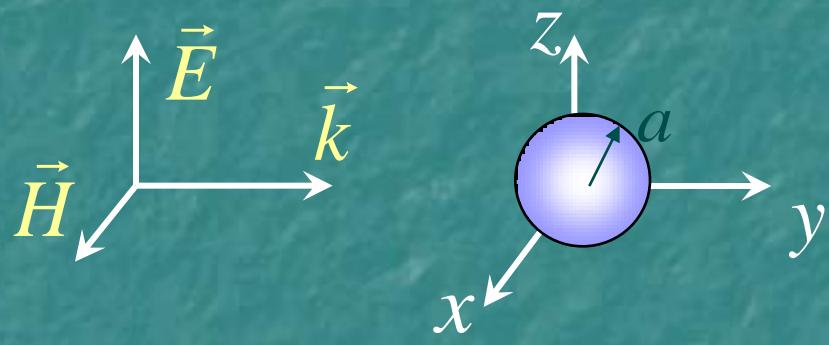
Post-Reformation window in Speyer Cathedral, Germany



Оксид меди – зелёный
Оксид кобальта – синий
Оксид золота - красный

Задача о металлической наночастице во внешнем электромагнитном поле

Приближения: λ (350–1500 нм) $\gg \delta$ (20–30 нм) $> a$ (~ 10 нм)



Уравнение Лапласа и гр. усл.

$$\Delta\varphi = 0$$

$$\varphi_1|_{r=a} = \varphi_2|_{r=a}$$

$$\left. \varepsilon_m \frac{\partial \varphi_1}{\partial n} \right|_{r=a} = \left. \varepsilon_h \frac{\partial \varphi_2}{\partial n} \right|_{r=a}$$

Решение:

$$\vec{p} = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} \varepsilon_h a^3 \vec{E} = \alpha \vec{E} \quad \text{- дипольный момент сферы}$$

$$\vec{E}_\Sigma = \vec{E} + \vec{E}_{ui} \quad \text{- полное поле}$$

Теория Друде

Уравнение движения электрона:

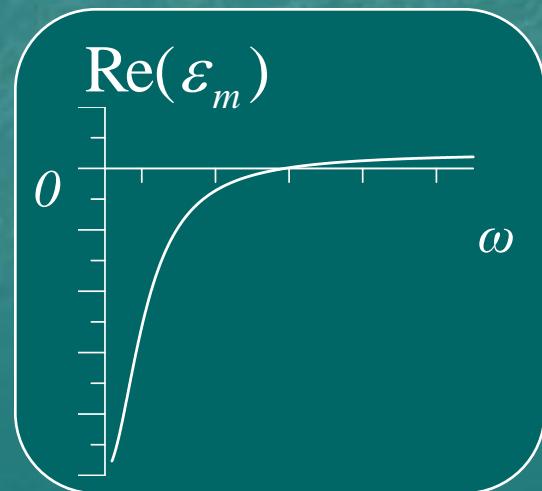
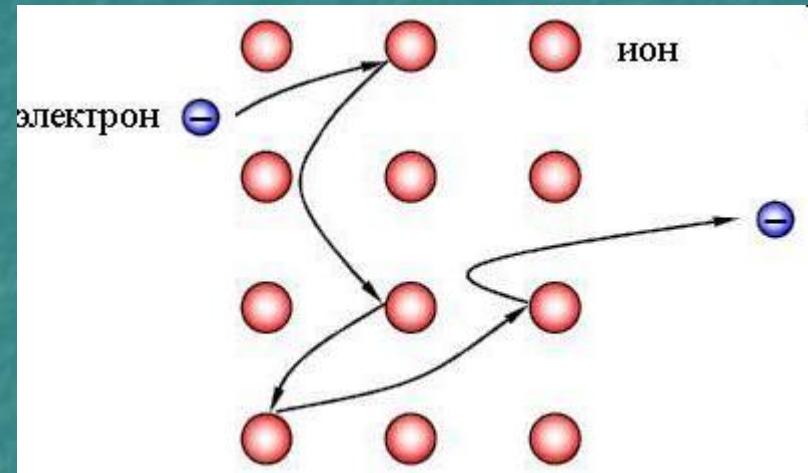
$$m\ddot{\vec{r}} + m\vec{v}\dot{\vec{r}} = e\vec{E}$$

$$\dot{\vec{r}} = \frac{e\vec{E}}{m(v + i\omega)} \rightarrow \vec{P} = i \frac{e^2 N \vec{E}}{m\omega(v + i\omega)}$$

$$\vec{D} = \epsilon_m \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P}$$

$$\epsilon_m(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\nu)}$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi e^2 N}{m}}$$



Плазменные резонансы в наночастице

$$\alpha = \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{\epsilon_m + 2\epsilon_h} \epsilon_h a^3$$

- поляризуемость сферической частицы

→ Резонансное условие для дипольного резонанса: $\epsilon_m = -2\epsilon_h \rightarrow \omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\epsilon_h}}$

Теория Ми

→ Резонансное условие для мультипольного резонанса:

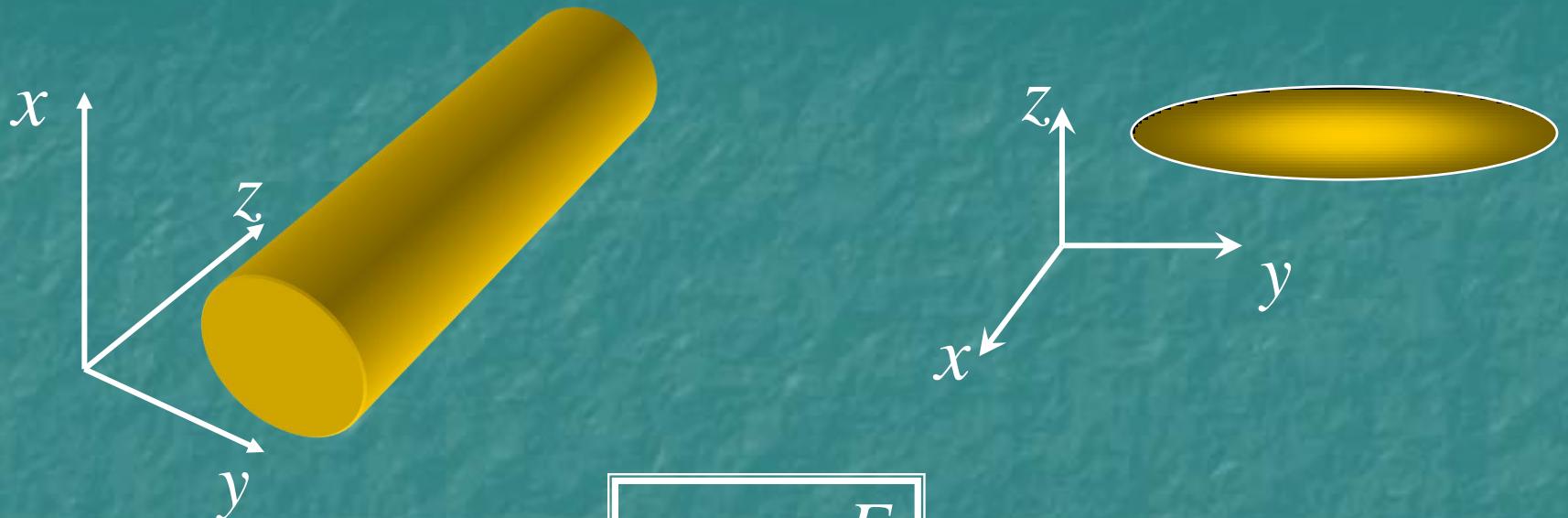
$$\epsilon_m = -\frac{n+1}{n} \epsilon_h$$

$n = 1$ - дипольный резонанс

$n = 2$ - квадрупольный резонанс

$n = 3$ - октупольный резонанс

Поляризуемость частиц разной формы



$$p_i = \alpha_{ik} E_k$$

$$\alpha_{ik} = \begin{pmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

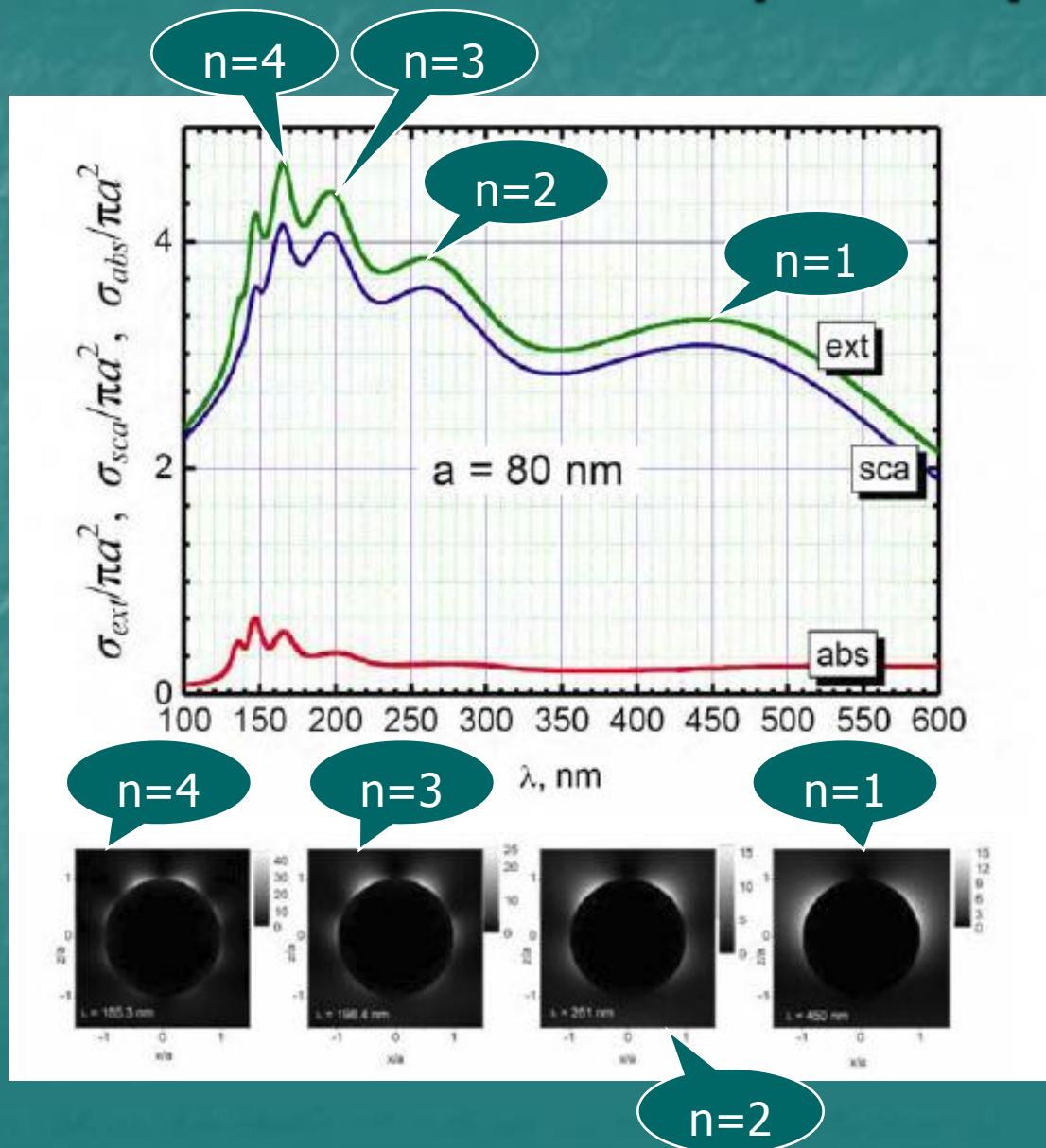
$$\alpha_{\perp} = \frac{\epsilon_m + \epsilon_h}{\epsilon_m - \epsilon_h} \epsilon_h a^2$$

$$\alpha_{ik} = \frac{abc}{3} \frac{\epsilon_m - \epsilon_h}{1 + L^{(k)}(\epsilon_m - \epsilon_h)}$$

Резонансы для частиц разной формы

Геометрия	Резонансное условие	Резонансная частота
Объёмный метал	 $\epsilon_m = 0$	$\omega = \omega_p$
Цилиндр	$(\parallel) \rightarrow \epsilon_m = 0$ $(\perp) \rightarrow \epsilon_m = -\epsilon_h$	$\omega = \omega_p$ $\omega = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_h}$
Сфера	 $\epsilon_m = -2\epsilon_h$	$\omega = \omega_p / \sqrt{1 + 2\epsilon_h}$
Эллипсоид	 $\epsilon_m = -\frac{1 - L^{(i)}}{L^{(i)}} \epsilon_h$	$\omega = \omega_p / \sqrt{1 + (1 - L^{(i)})\epsilon_h / L^{(i)}}$

Примеры



Алюминиевая наночастица
в вакууме

Сечение рассеяния

$$\sigma_{scat} = \frac{W_{scat}^{\Sigma}}{|\vec{S}|}$$

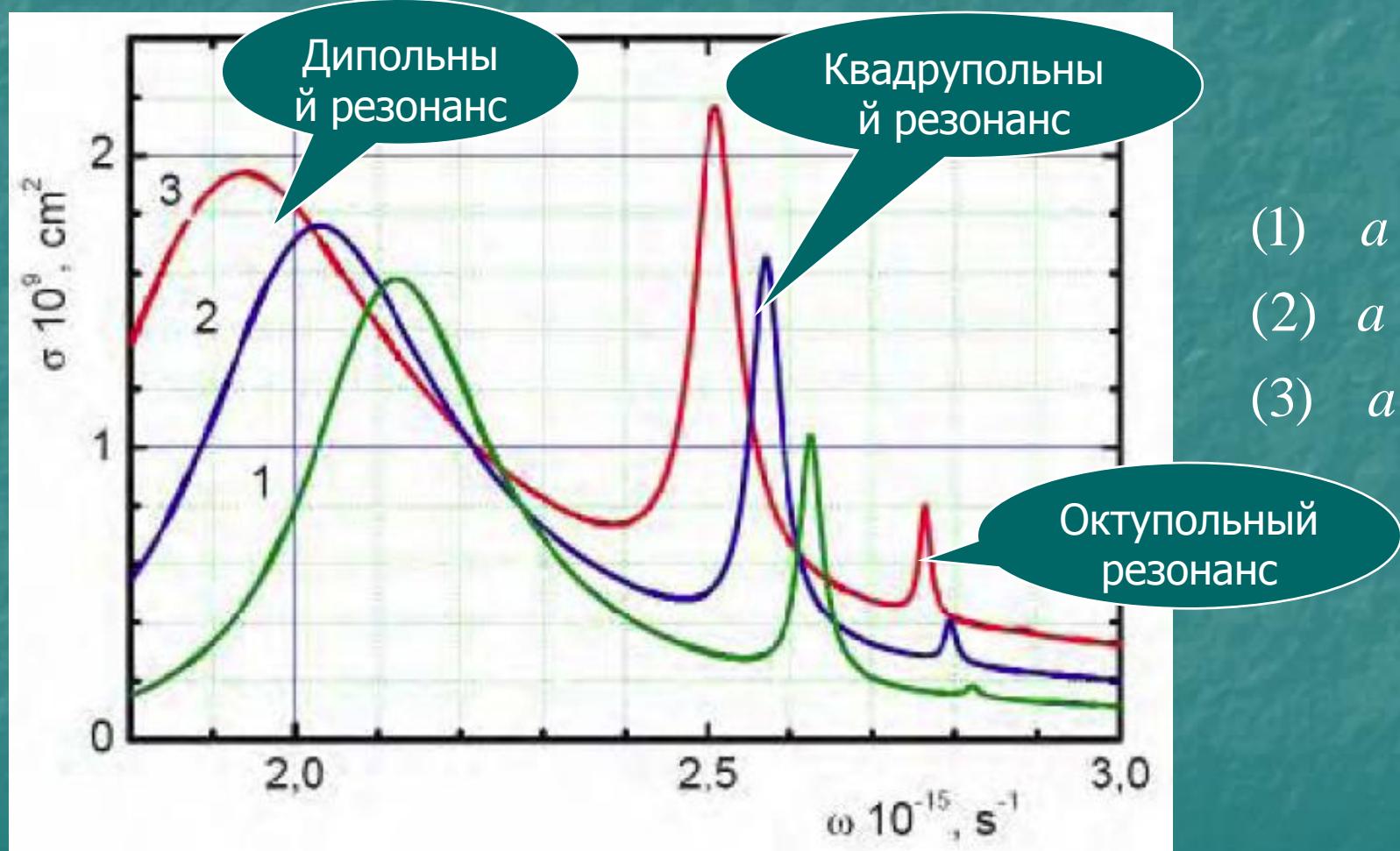
Сечение поглощения

$$\sigma_{abs} = \frac{W_{abs}^{\Sigma}}{|\vec{S}|}$$

Сечение возбуждения

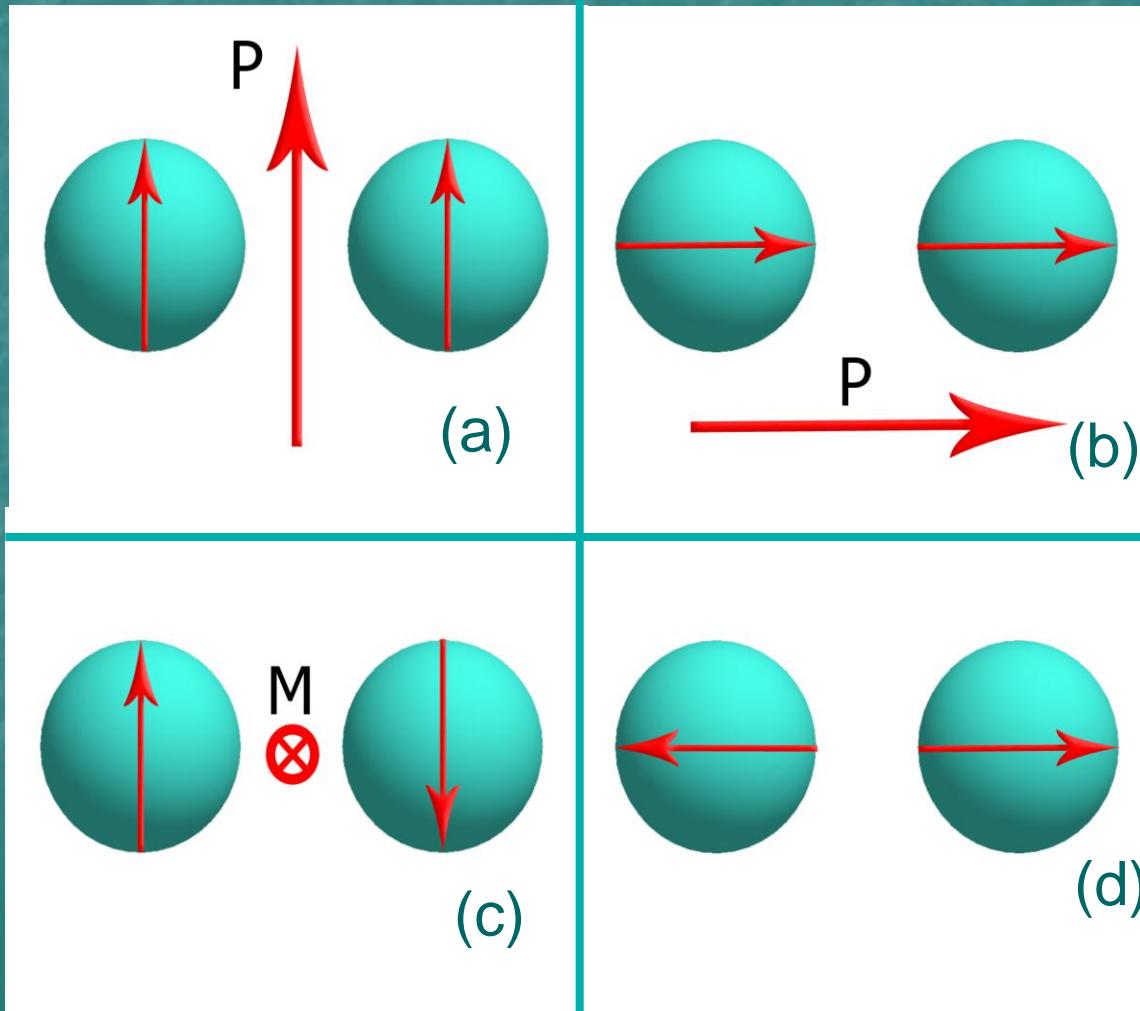
$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs}$$

Сечения возбуждения наночастиц калия разного размера



- (1) $a = 52 \text{ nm}$
- (2) $a = 62 \text{ nm}$
- (3) $a = 72 \text{ nm}$

Собственные квазистатические моды пары металлических наночастиц



- (a) поперечная дипольная мода;
- (b) продольная дипольная мода;
- (c) поперечная квадрупольная мода;
- (d) линейная квадрупольная мода

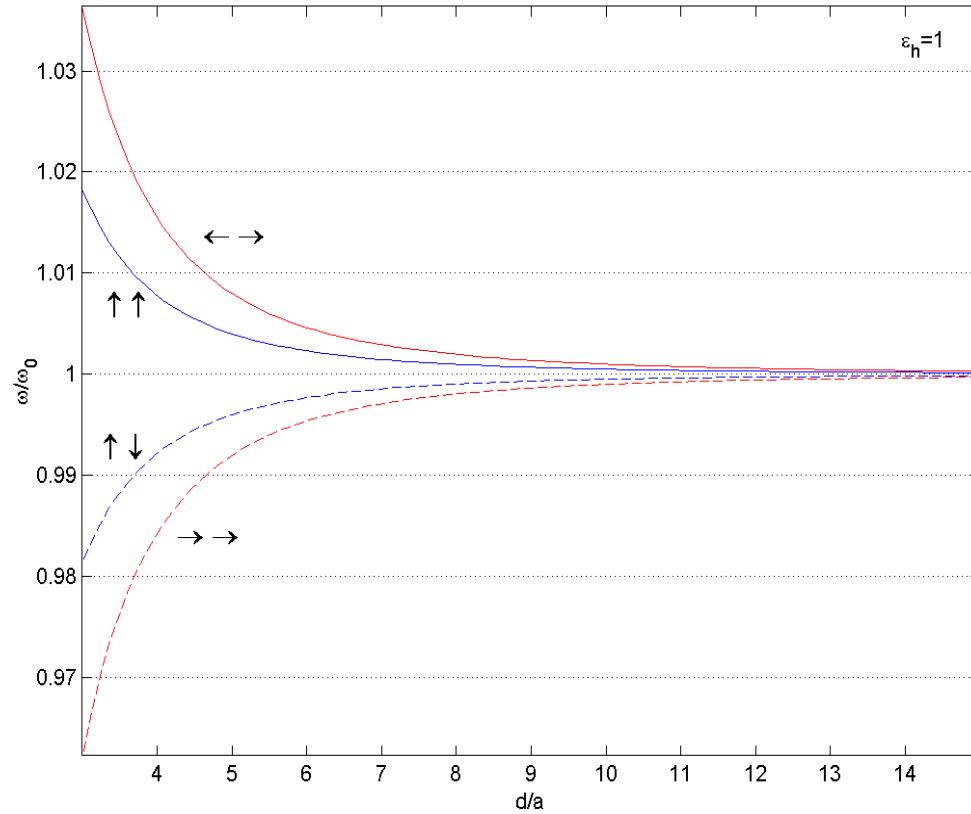
Собственные частоты

$$\omega_{(\uparrow\uparrow)} = \omega_0 \sqrt{\frac{1+\eta}{1-\eta\chi}},$$

$$\omega_{(\rightarrow\rightarrow)} = \omega_0 \sqrt{\frac{1-2\eta}{1+2\eta\chi}},$$

$$\omega_{(\uparrow\downarrow)} = \omega_0 \sqrt{\frac{1-\eta}{1+2\eta\chi}},$$

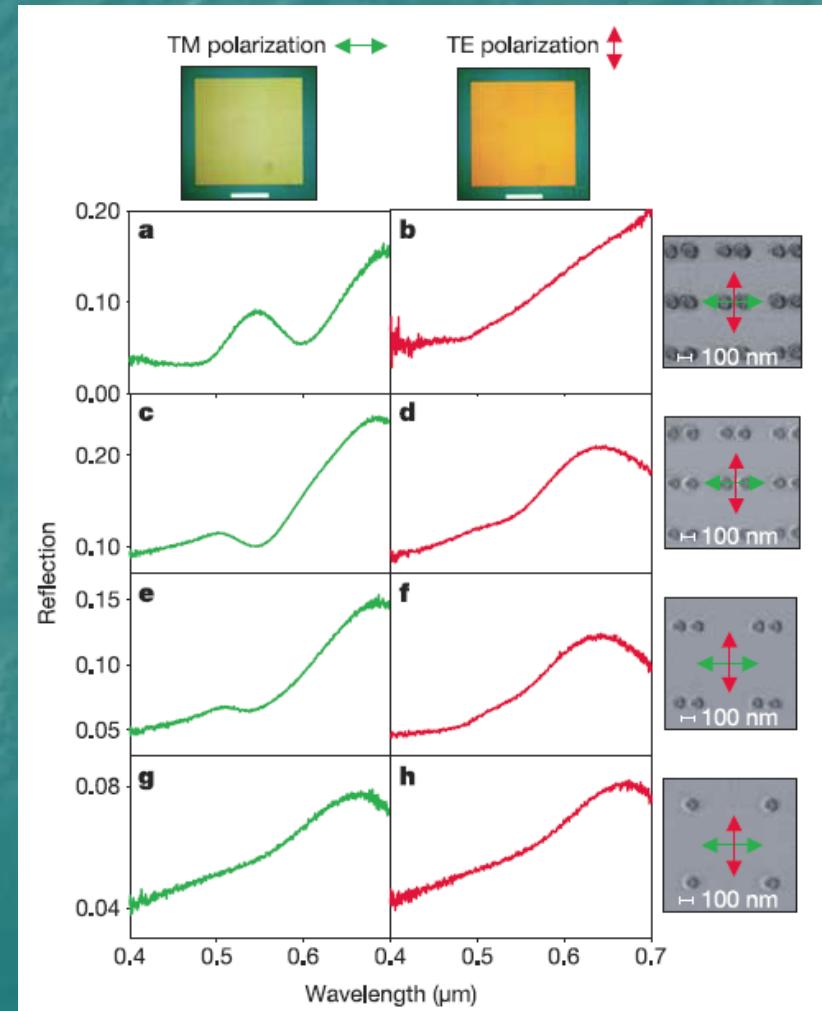
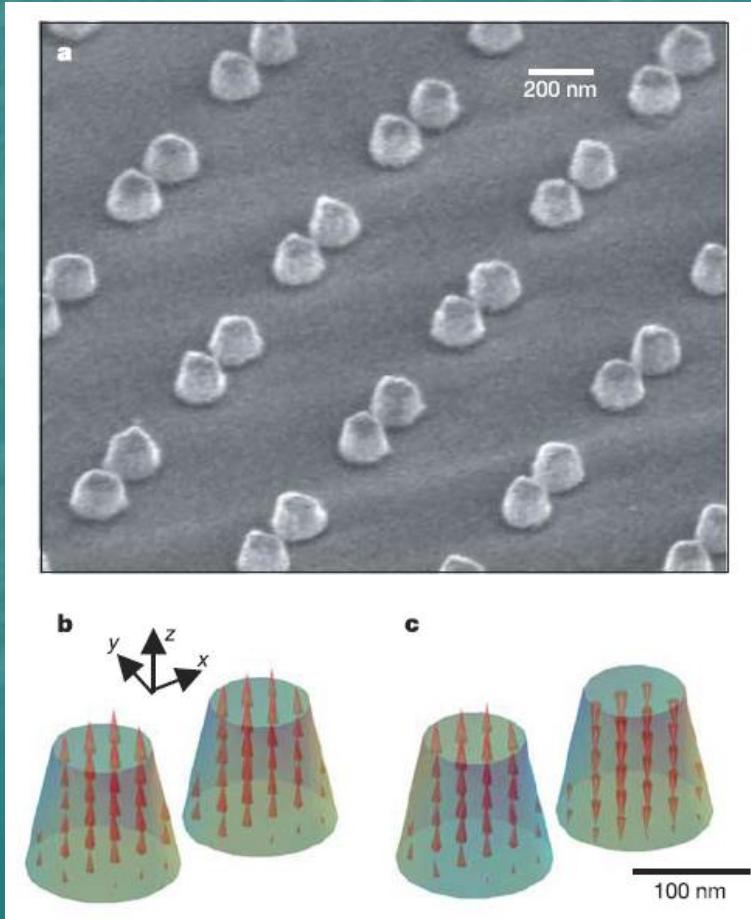
$$\omega_{(\rightarrow\leftarrow)} = \omega_0 \sqrt{\frac{1+2\eta}{1-2\eta\chi}},$$



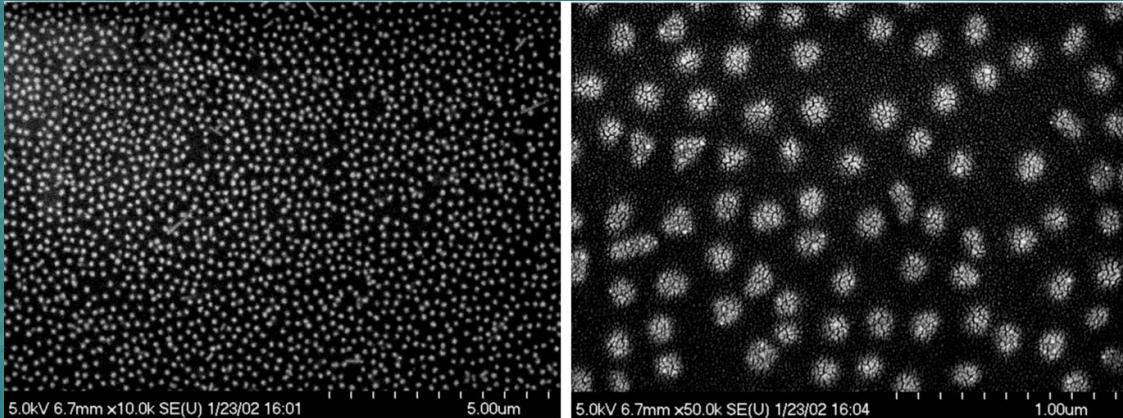
где $\eta = a^3/\varepsilon_h d^3$, $\chi = (\varepsilon_h - 1)/(1 + 2\varepsilon_h)$, $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{1 + 2\varepsilon_h}$ - частота дипольной плазменной моды индивидуальной частицы, ω_p плазменная частота в металле, ε_h диэлектрическая проницаемость матрицы в которую погружены частицы.

Первый эксперимент по 2D решёткам сдвоенных наночастиц

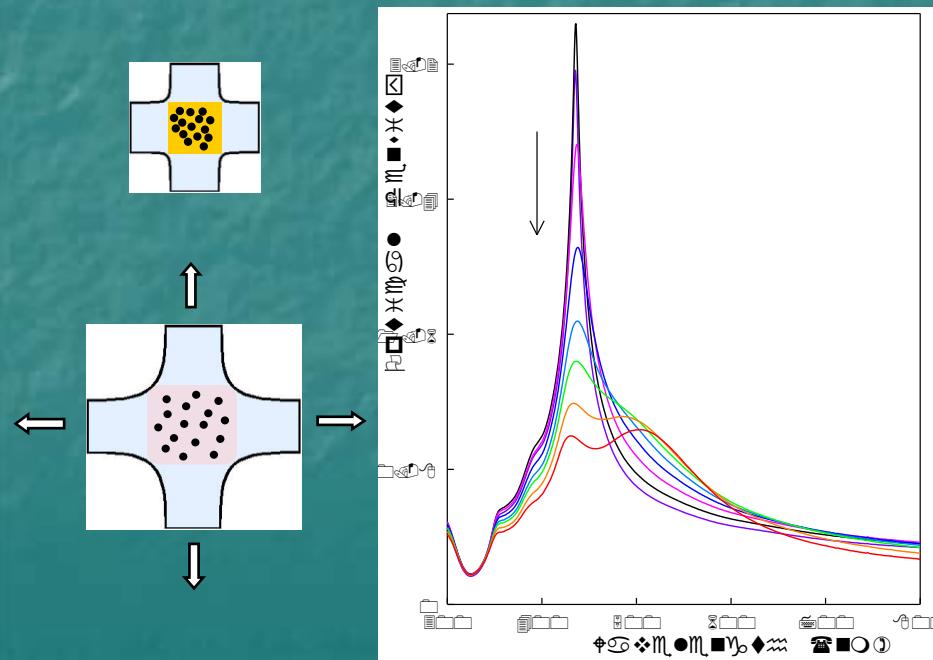
A.N. Grigorenko, A.K. Geim, H.F. Gleeson, et al., "Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies", *Nature*, vol. 438, pp. 335-338, 2005



Квадрупольный резонанс в двумерной решётке



Серебряные наночастицы
в резиновой матрице

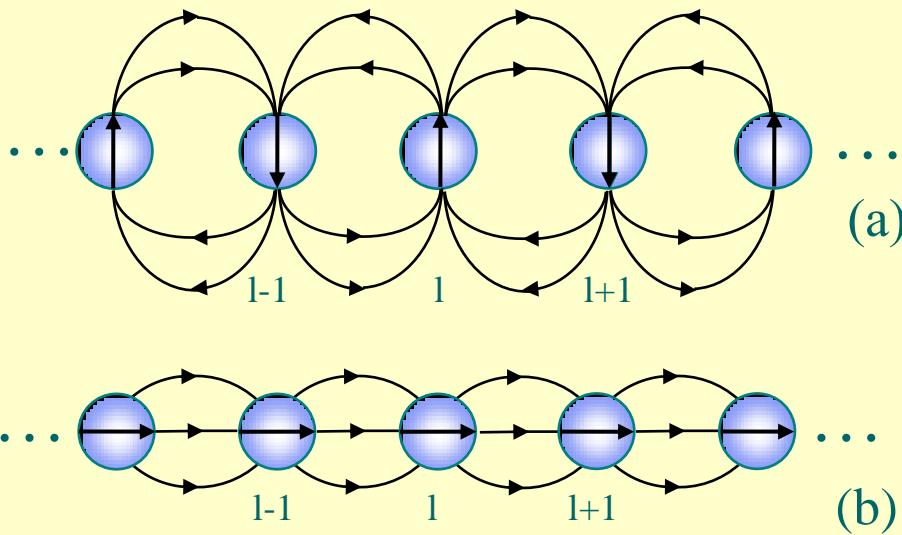


Изменение сечения возбуждения с
с растяжением резиновой матрицы

Coherent Coupling of Plasmon Resonances in Elastomeric Arrays of Silver Nanoparticles.

Serhiy Malynych and George Chumanov*, Department of Chemistry,
Clemson University, Clemson SC 29634

Квазиэлектростатические волны в цепочках металлических наночастиц



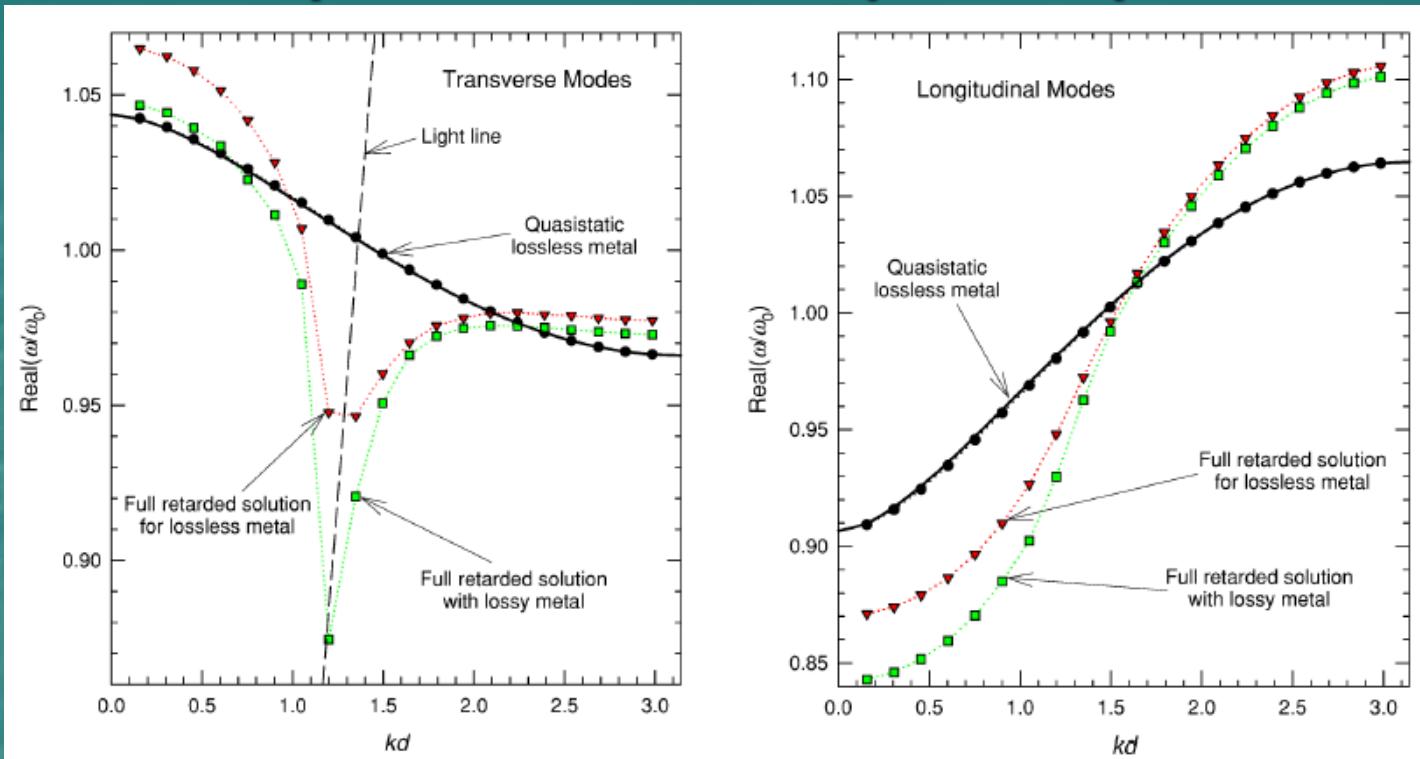
(a) – поперечные волны ($\vec{p}_n \perp \vec{r}$)

(b) – продольные волны ($\vec{p}_n \parallel \vec{r}$)

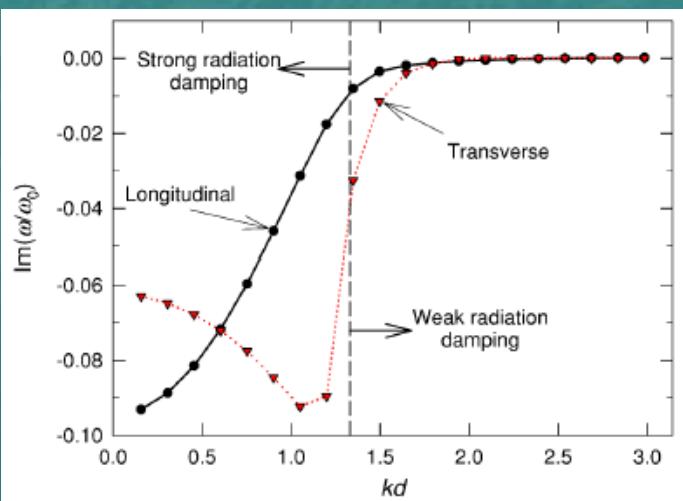
$$\vec{p}_l = \alpha \left(\vec{E}_0 + \sum_{\substack{m=1 \\ m \neq l}}^N \vec{E}_m \right)$$

уравнение описывающее взаимодействие диполей в цепочке

Дисперсионные характеристики

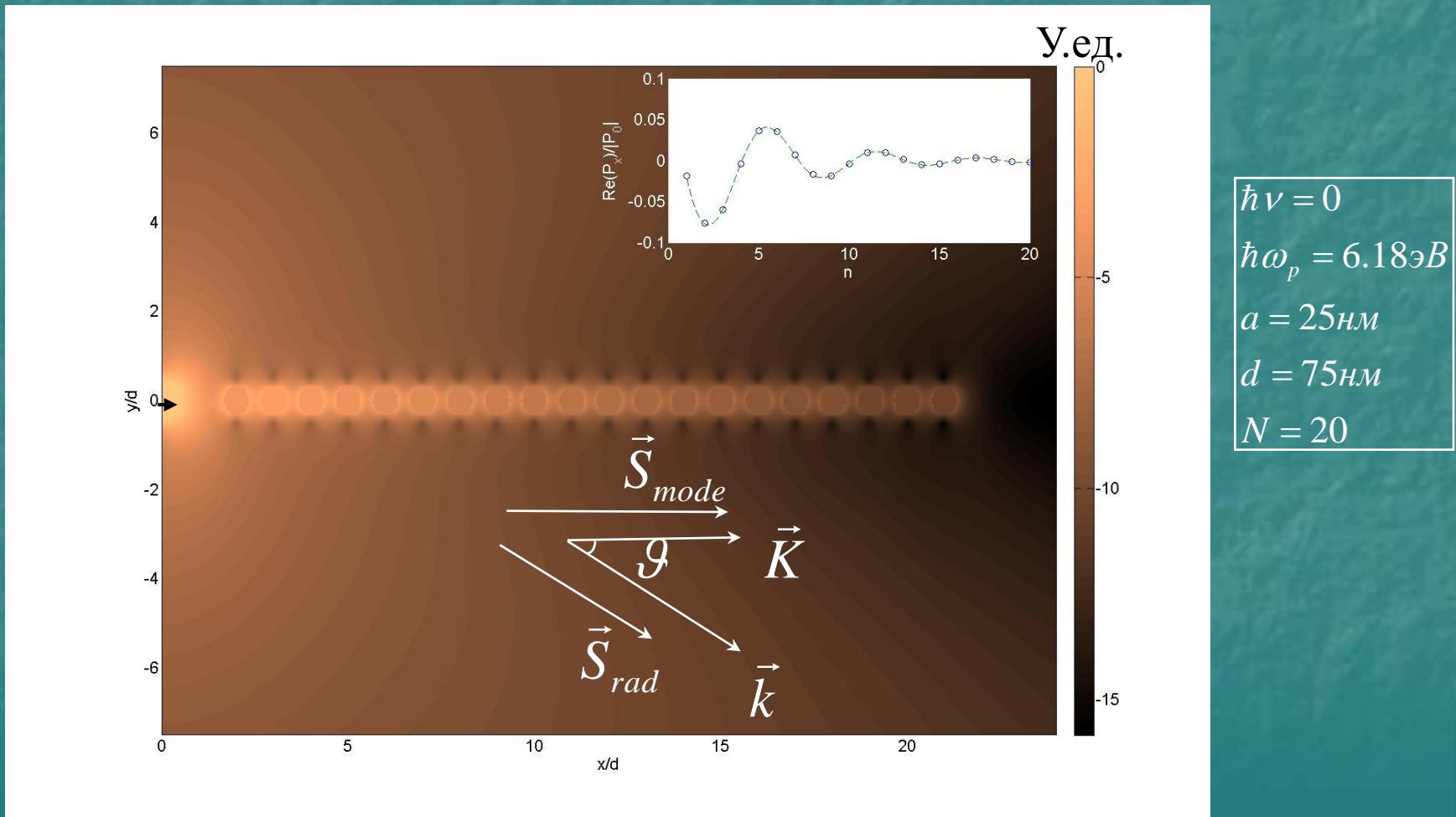


$$\begin{cases} a = 25\text{nm} \\ d = 75\text{nm} \\ \hbar\nu = 0.7\text{eV} \\ \hbar\omega_p = 6.18\text{eV} \end{cases}$$

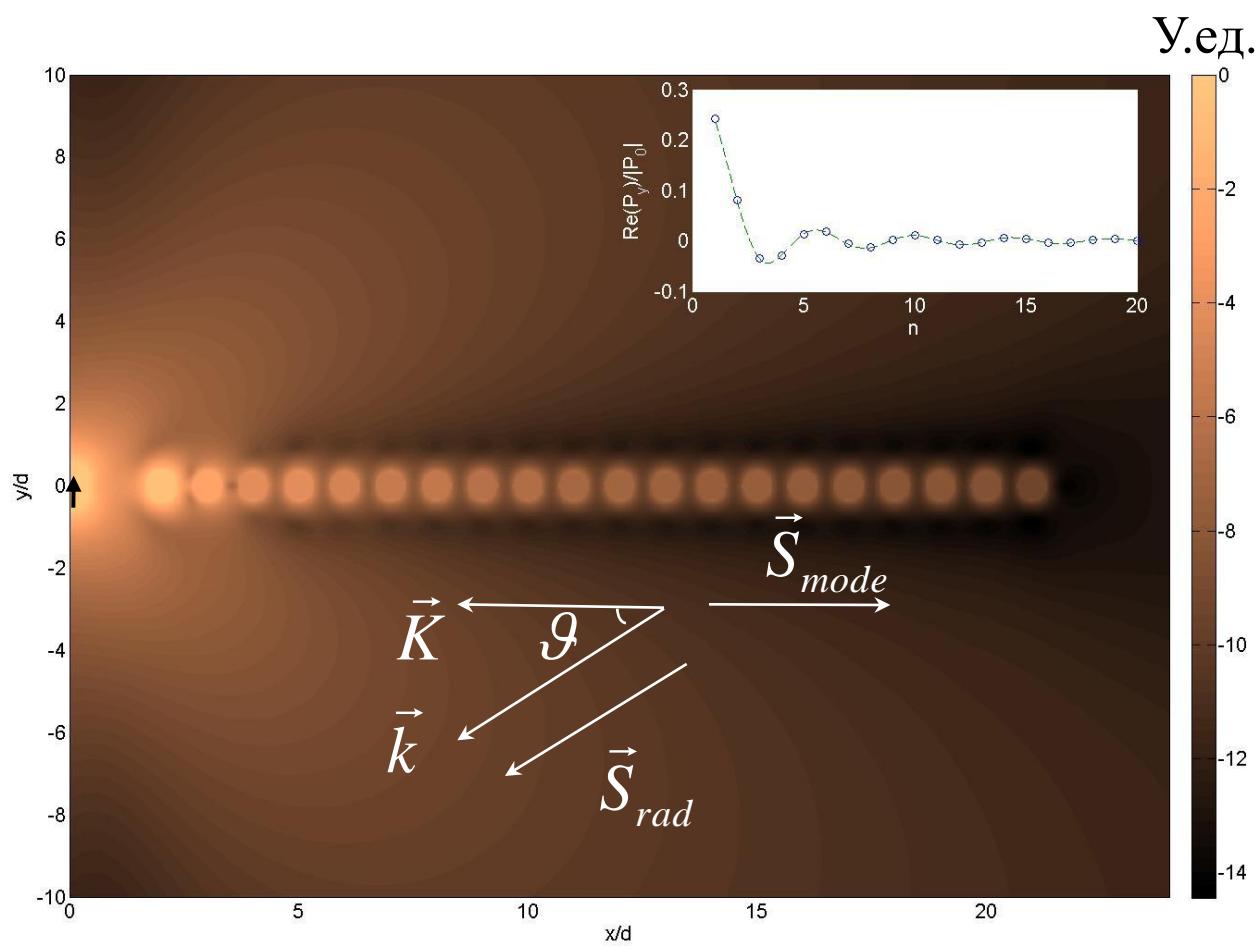


W. H. Weber and G. W. Ford,
 Phys. Rev. B **70**, 125429 (2004)

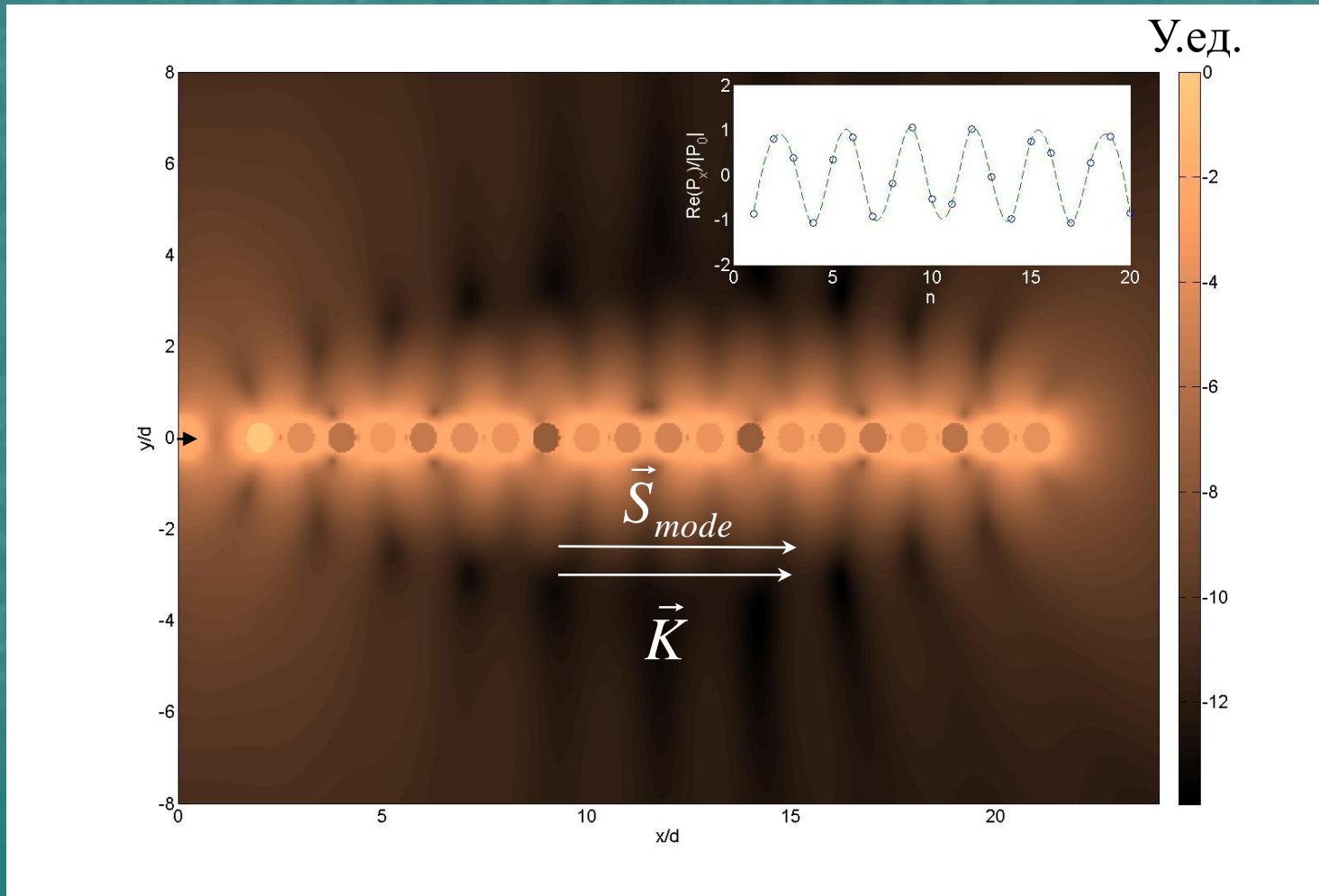
Возбуждение быстрой продольной волны в конечной цепочке



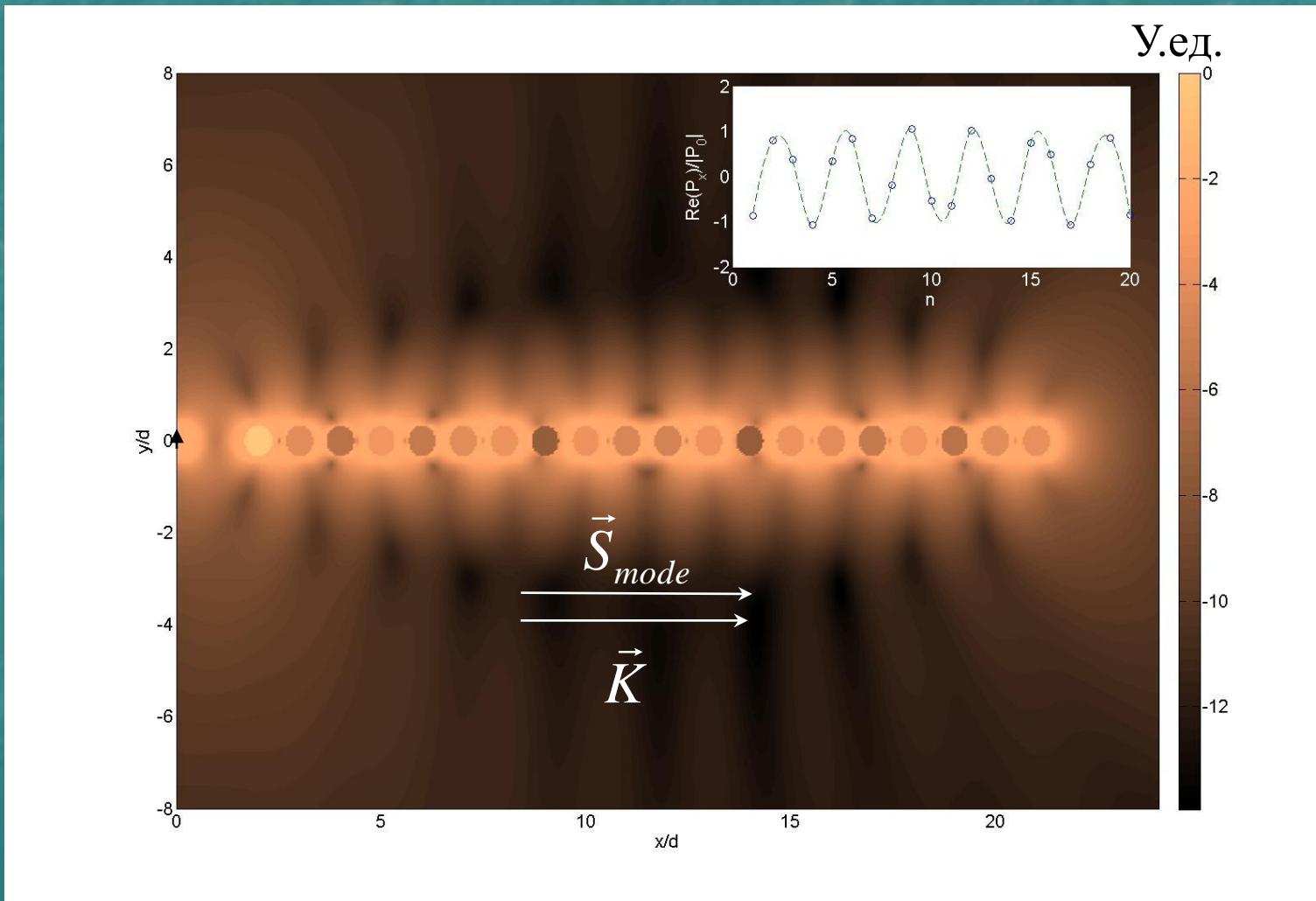
Возбуждение быстрой поперечной волны в конечной цепочке



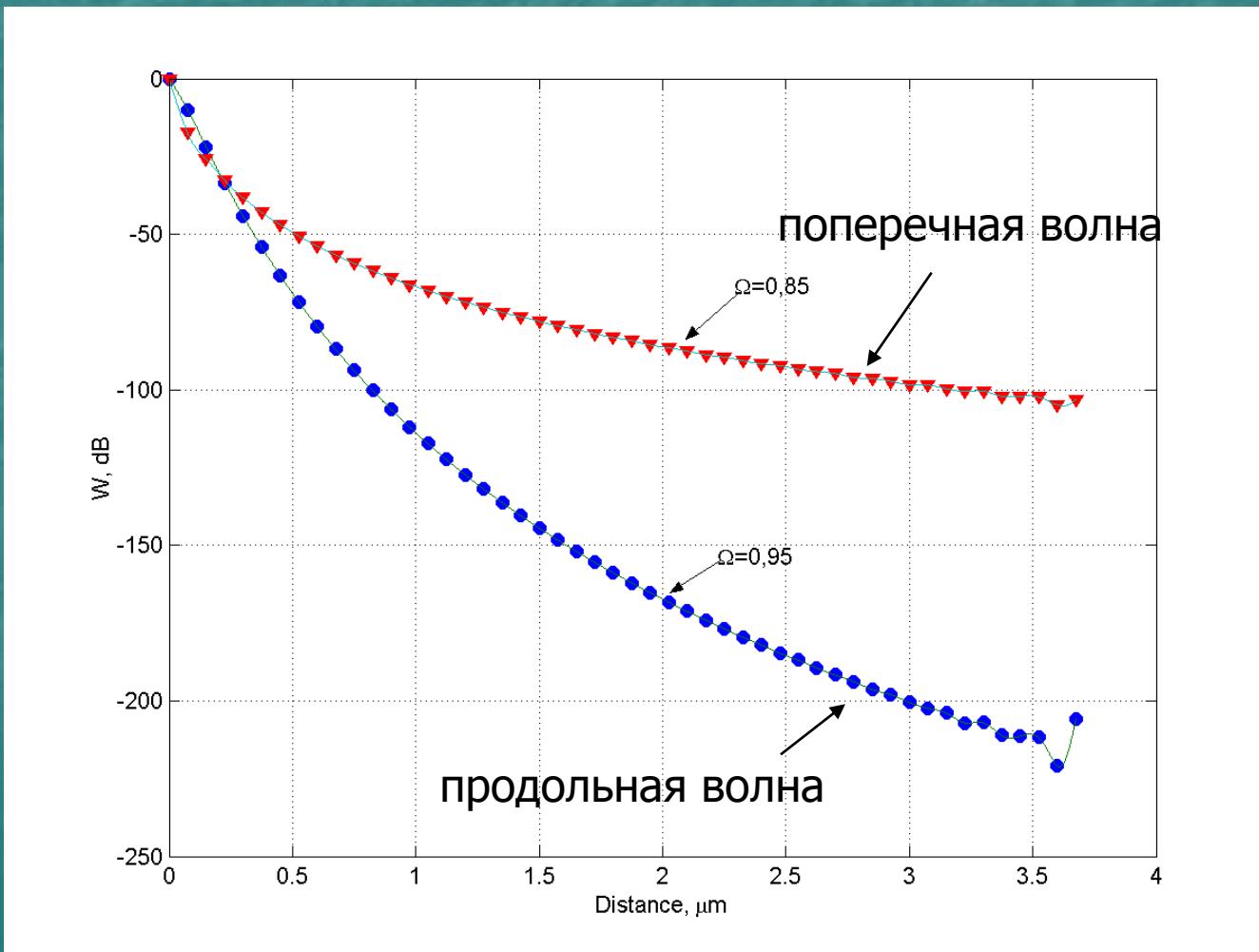
Возбуждение медленной продольной волны в конечной цепочке



Возбуждение медленной поперечной волны в конечной цепочке



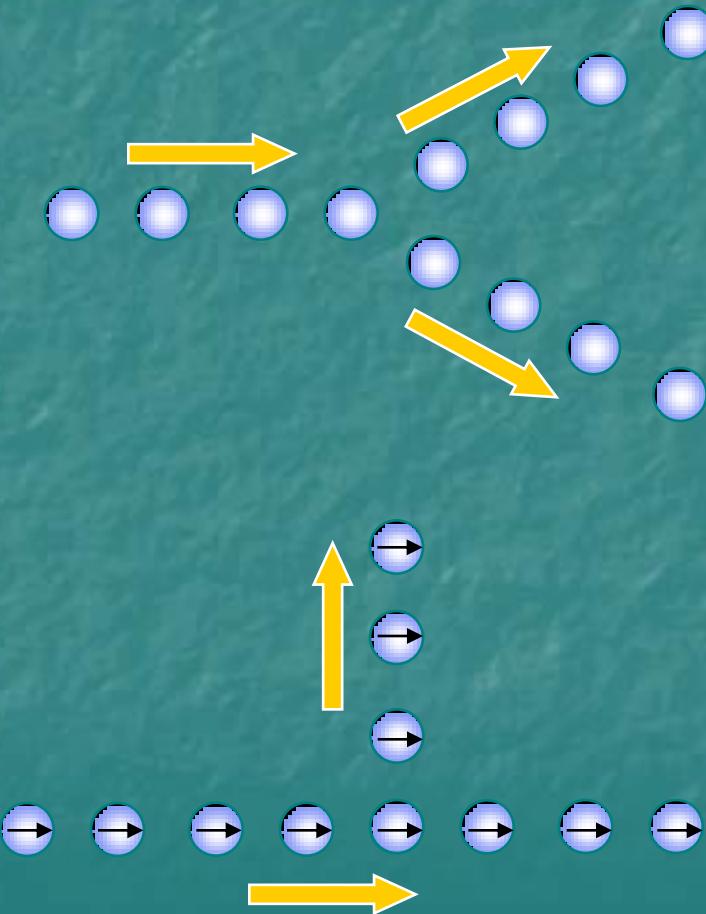
Зависимость коэффициента передачи по мощности от расстояния



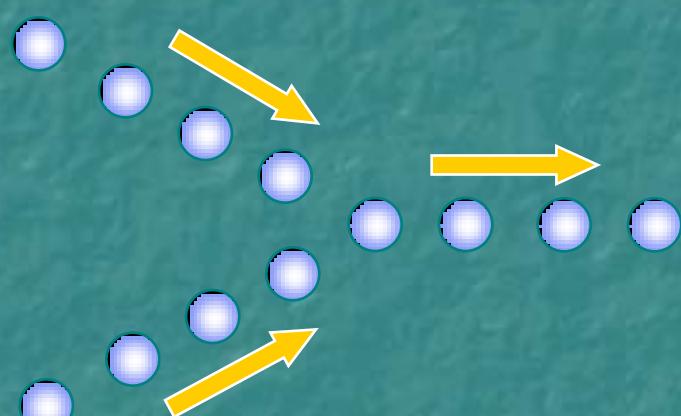
$$\begin{cases} a = 25\text{nm} \\ d = 75\text{nm} \\ \hbar\nu = 0.7\text{eV} \\ \hbar\omega_p = 6.18\text{eV} \end{cases}$$

Элементы нанофотонных схем на основе наноцепочек

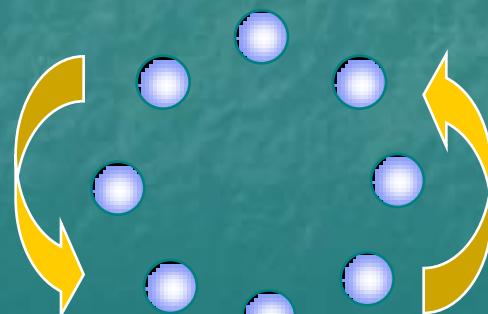
Разветвители



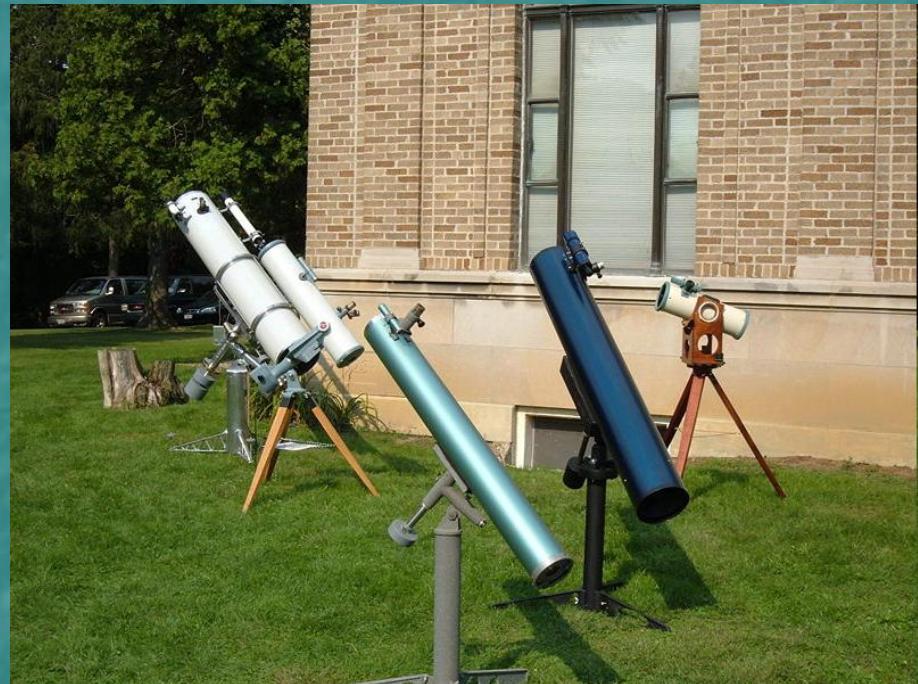
Смеситель



«Наножерелье»



Классический дифракционный предел



Предел разрешения

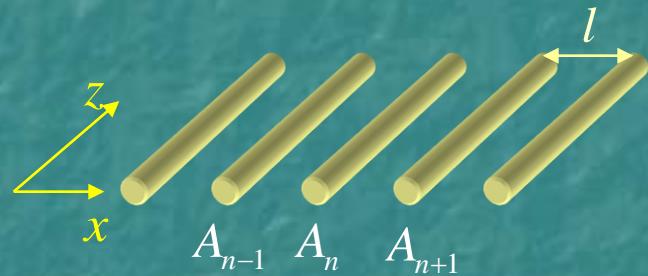
$$l_{res} \sim \lambda$$

Перенос субдлиноволновых изображений с помощью планарных и двумерных решёток из нановолноводов

Укороченные уравнения описывающие дискретную дифракцию:

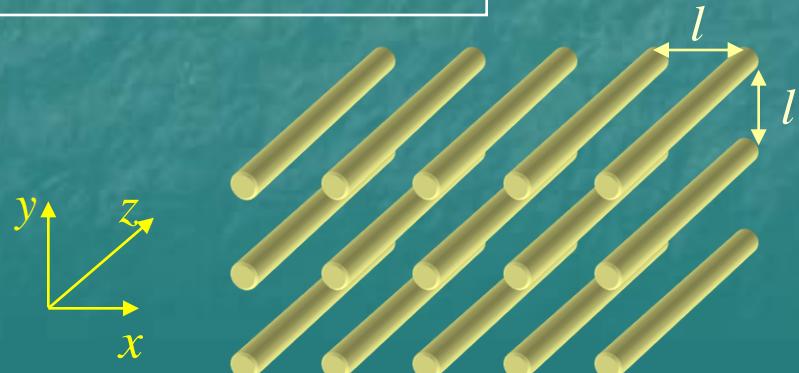
$$i \frac{dA_n}{dz} + \kappa(A_{n+1} + A_{n-1}) + i\delta(k)A_n = 0$$

для планарной решётки



$$i \frac{dA_{n,m}}{dz} + \kappa(A_{n,m+1} + A_{n,m-1} + A_{n-1,m} + A_{n-1,m}) + i\delta(k)A_{n,m} = 0$$

для квадратной решётки



k - волновое число моды

$\delta(k)$ - коэффициент затухания

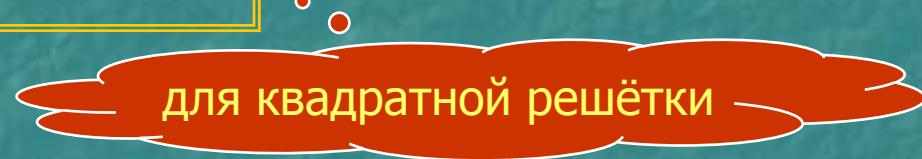
κ - коэффициент взаимодействия волноводов

Аналитические решения уравнений дискретной дифракции

$$A_n(z) = \sum_p A_p J_{|p-n|}(2\kappa z) (i)^{p-n} e^{-\delta z}$$



$$A_{n,m}(z) = \sum_{p,q} A_{p,q} J_{|p-n|}(2\kappa z) J_{|q-m|}(2\kappa z) (i)^{p+q-n-m} e^{-\delta z}$$



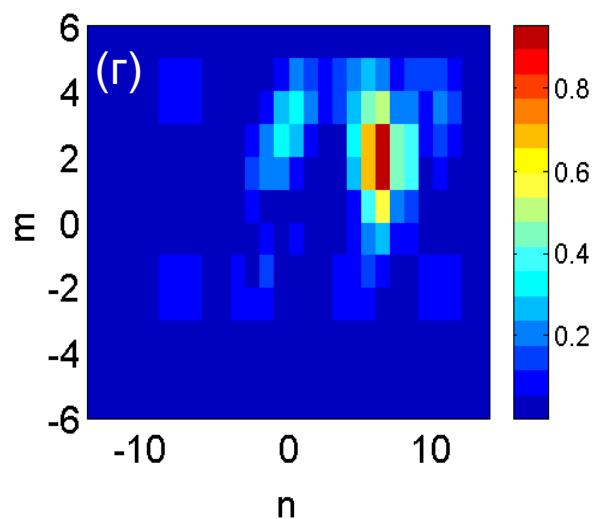
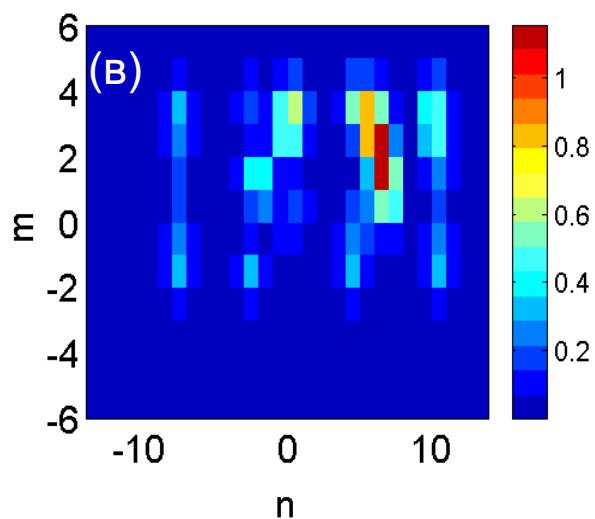
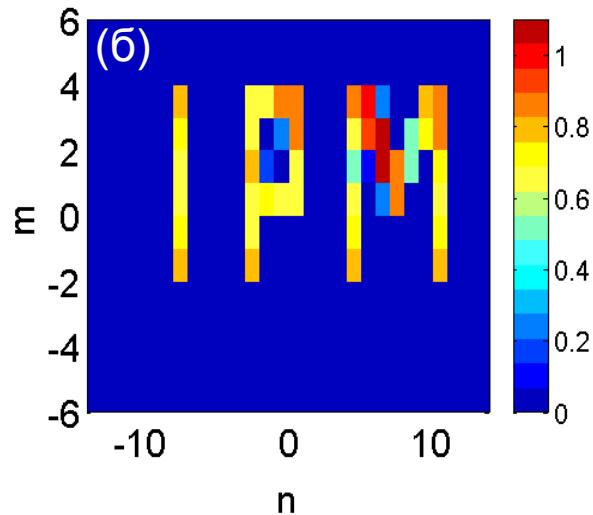
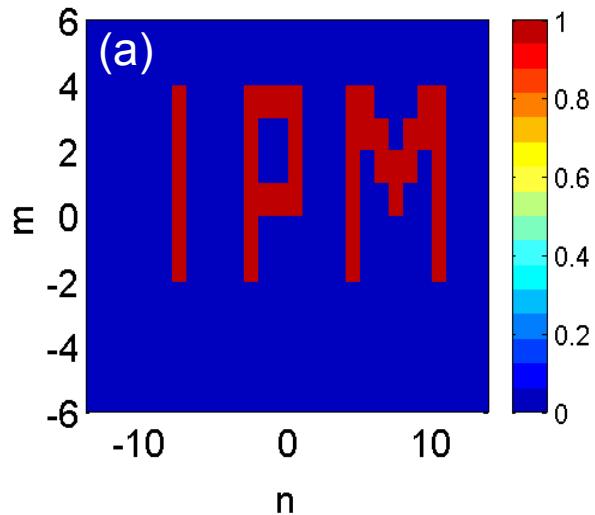
где A_p , $A_{p,q}$ - амплитуды поля в волноводах при $z = 0$

$J_s(2\kappa z)$ - функции Бесселя

$$\kappa \sim \frac{k_0^2}{2k} \cdot \frac{\int \Psi_{\perp 1}(\vec{r}_{\perp 1}) \Psi_{\perp 2}(\vec{r}_{\perp 2}) d\vec{r}_{\perp}}{\int \Psi_{\perp 1}(\vec{r}_{\perp 1}) \Psi_{\perp 1}(\vec{r}_{\perp 1}) d\vec{r}_{\perp}}$$

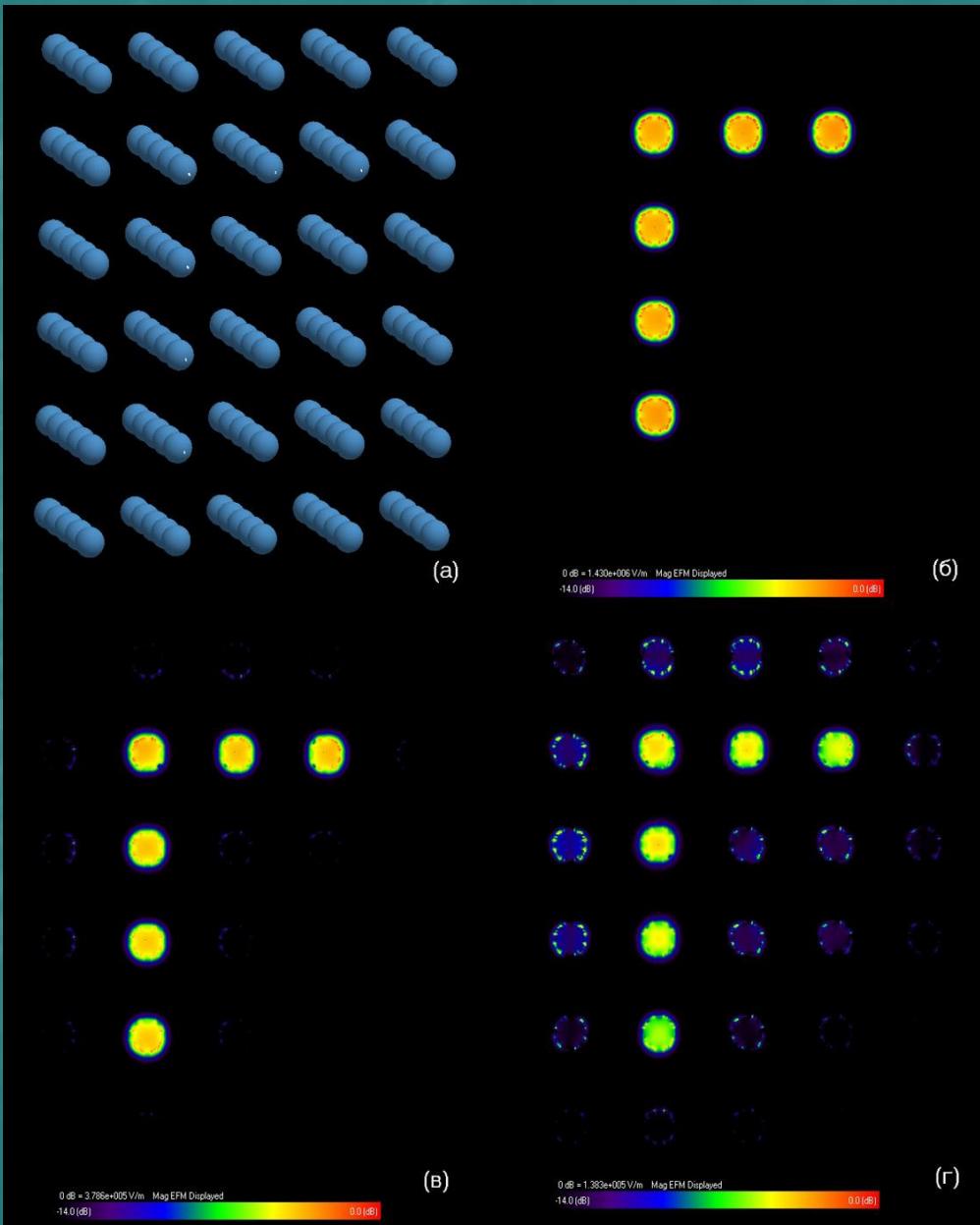
$\Psi_{\perp 1}(\vec{r}_{\perp 1}) \Psi_{\perp 2}(\vec{r}_{\perp 2})$ - поперечные структуры
поля от соседних
волноводов в решётке

Последовательная модификация исходного изображения в квадратной решётке нановолноводов



- (а) - $z = 0$;
(б) - $z = 0,25\kappa^{-1}$;
(в) - $z = 0,5\kappa^{-1}$;
(г) - $z = 0,75\kappa^{-1}$.

Перенос субдлиноволнового изображения буквы «Г» с помощью квадратной решётки нановолноводов



(а) – массив для которого осуществлялось моделирование;
(б), (в) и (г) - последовательная модификация субдлиноволнового изображения буквы «Г» соответственно при $z=0; 60; 120$ нм.

Масштаб разрешения

$$\lambda/(2a) \sim \lambda/17$$

Длина переноса

$$\lambda/3$$

Параметры моделирования:
размер элементарной ячейки – $2 \times 2 \times 2$ нм³
количество итераций – 250000
размер сетки – 89x180x150 ячеек
временной шаг $\sim 3,5$ ас

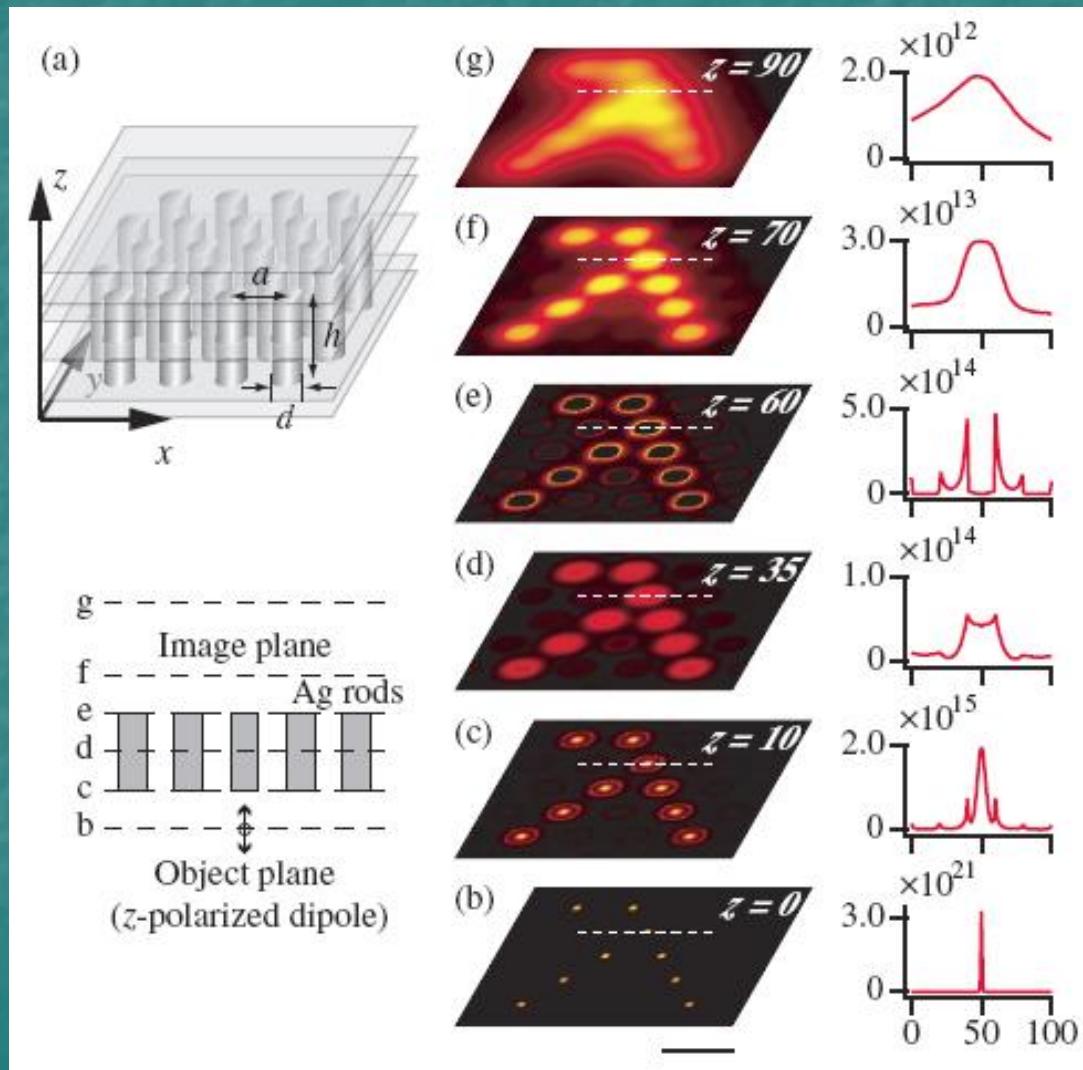
$$a = 10 \text{ нм}$$

$$d = 30 \text{ нм}$$

$$l = 60 \text{ нм}$$

$$\lambda = 342 \text{ нм}$$

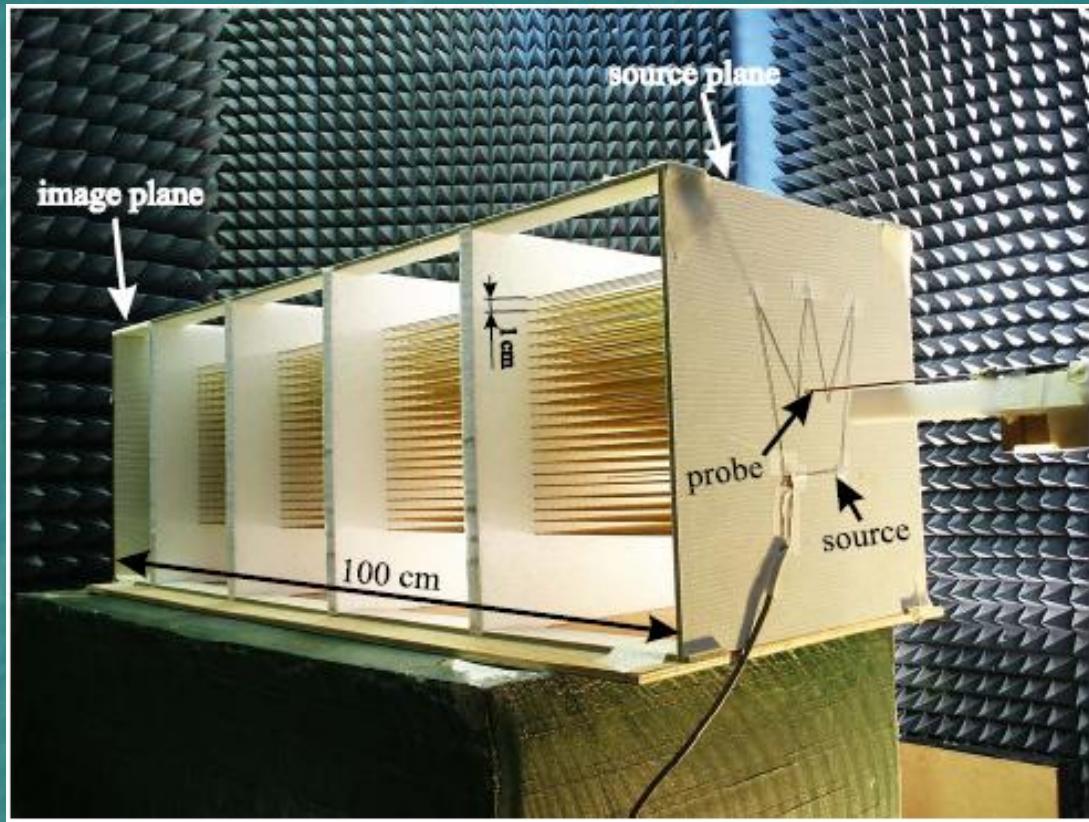
Альтернативные системы для переноса субдлиноволновых изображений



Длина волны - 488нм
Диаметр цилиндров - 20 нм
Высота – 50 нм
Период решётки – 40 нм

Масштаб разрешения
 $\lambda/6$
Длина переноса
 $\lambda/10$

Альтернативные системы для переноса субдлиноволновых изображений



Длина волны – 33 см

Диаметр цилиндров - 1 мм

Длина системы – 1 м

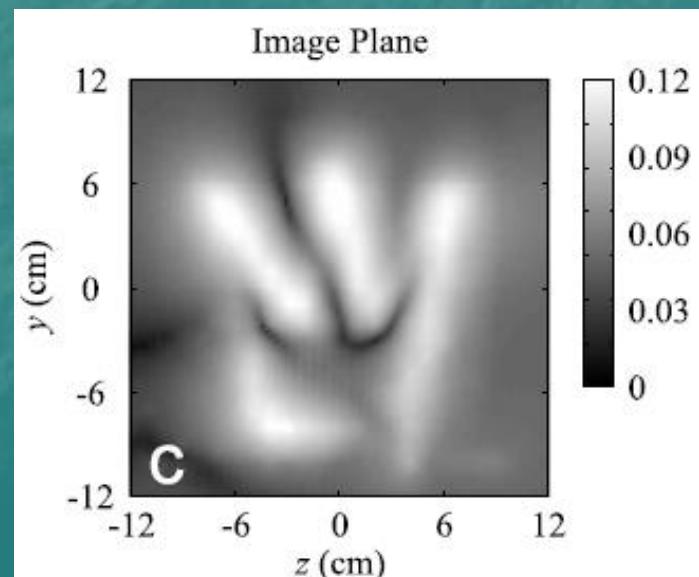
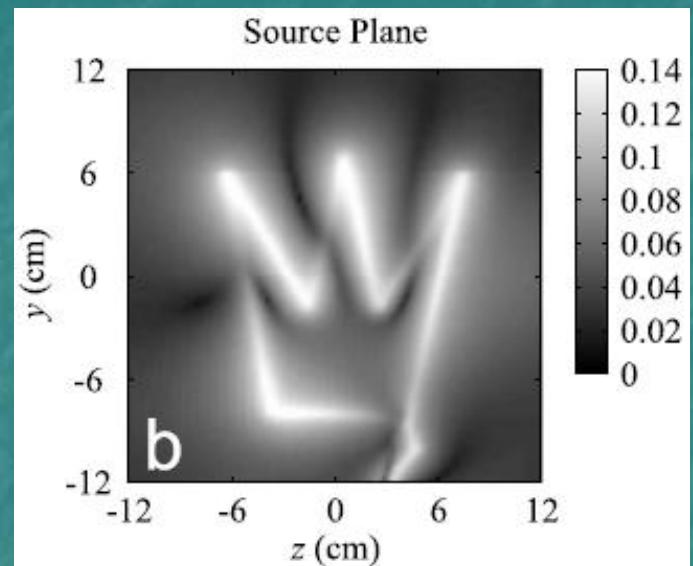
Период решётки – 1 см

Масштаб разрешения

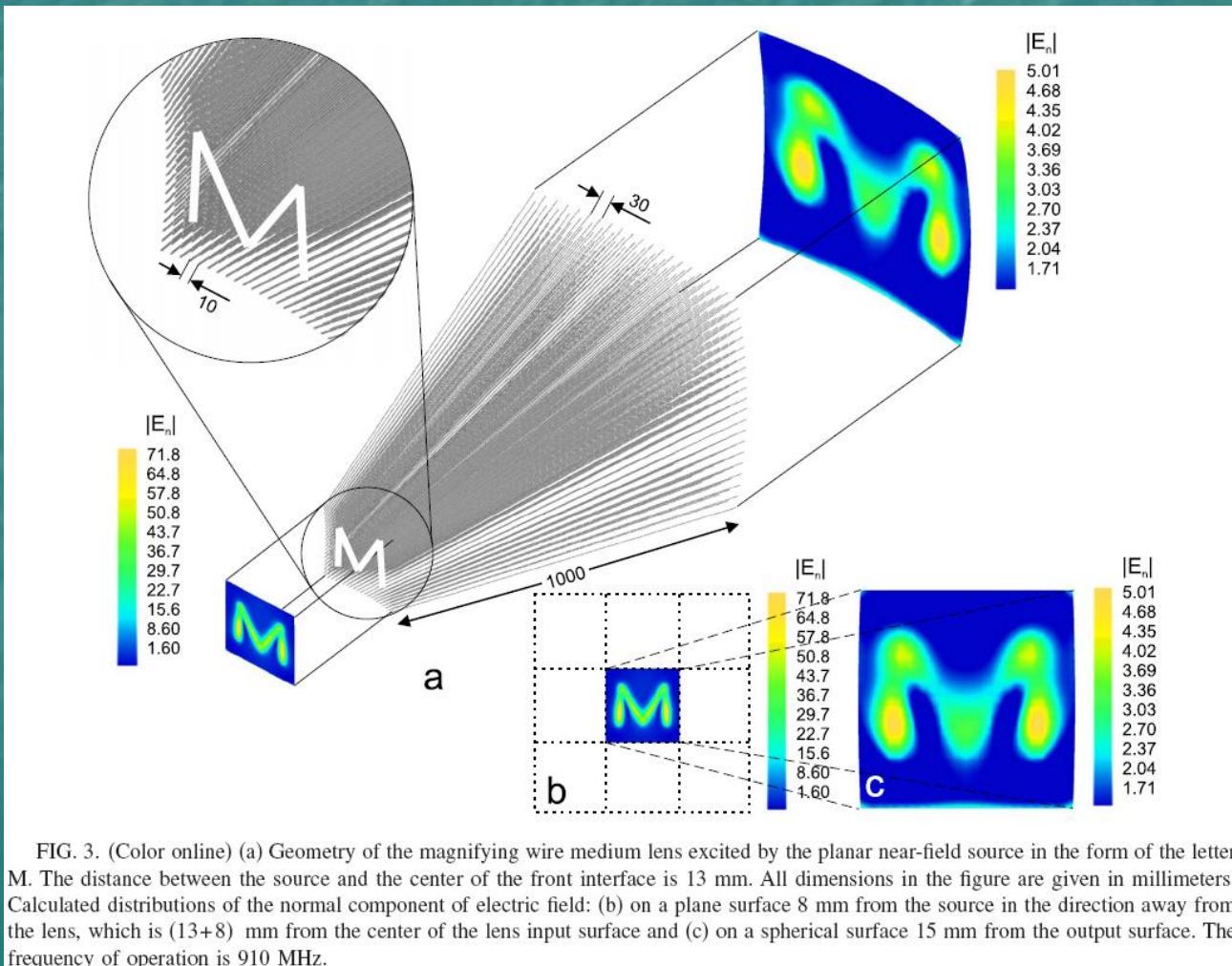
$$\lambda/15$$

Длина переноса

$$3\lambda$$



Проекционная передача изображений

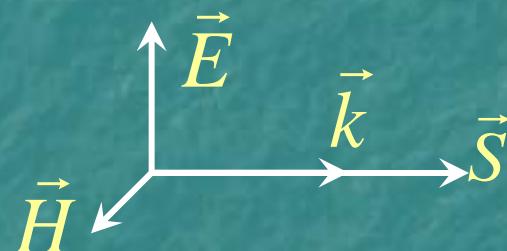


Левые среды

- Поток энергии:

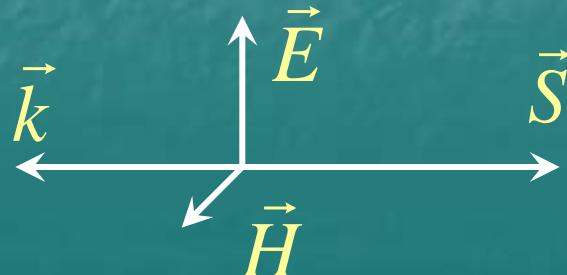
Обычная (правосторонняя) среда

$$\vec{S} = \frac{c}{8\pi} [\vec{E} \times \vec{H}]$$



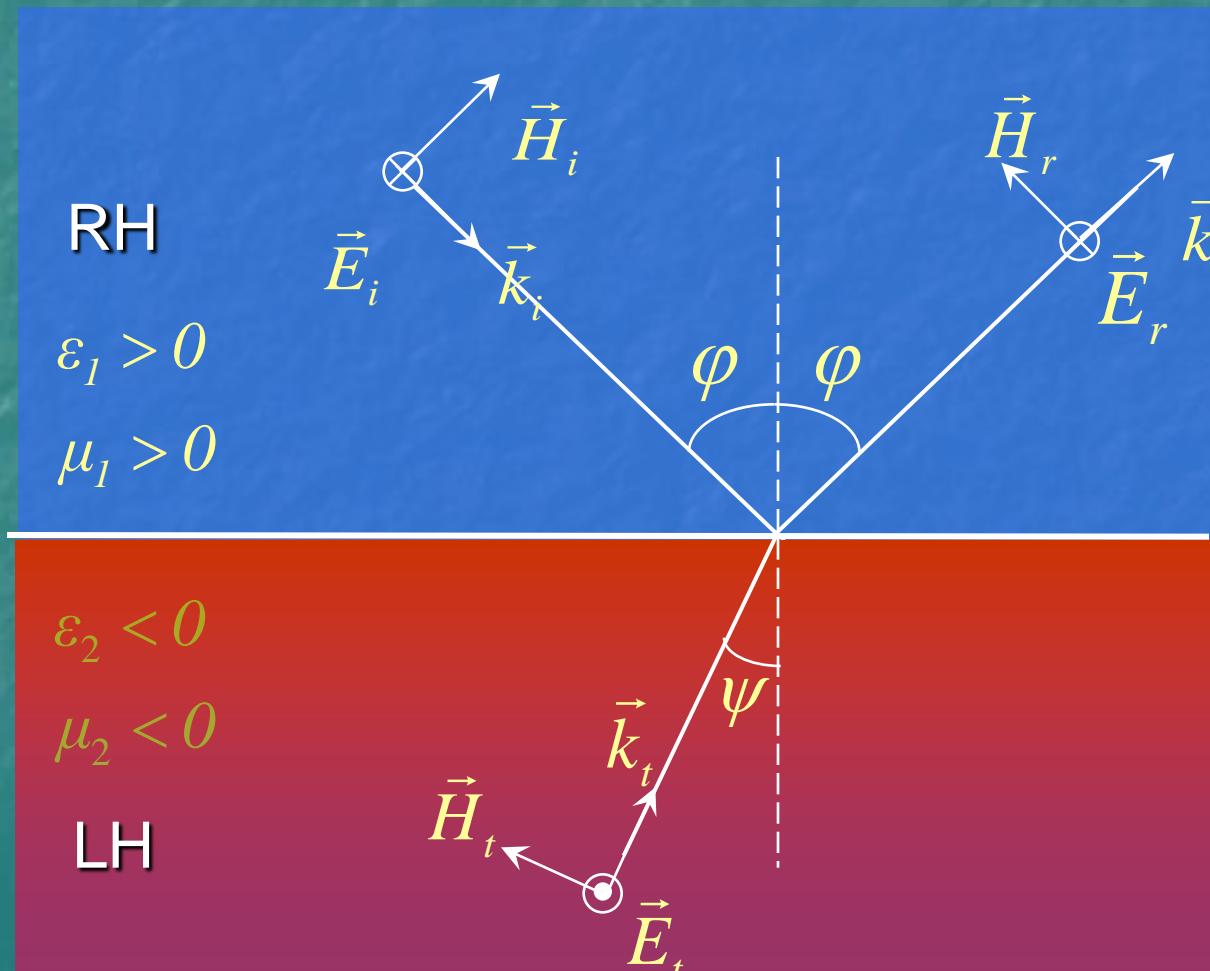
$$\begin{aligned}\vec{S} &\uparrow\uparrow\vec{k} \\ \vec{V}_{gr} &\uparrow\uparrow\vec{V}_{ph}\end{aligned}$$

- **Левосторонняя среда**



$$\begin{aligned}\vec{S} &\uparrow\downarrow\vec{k} \\ \boxed{\vec{V}_{gr} \uparrow\downarrow\vec{V}_{ph}}\end{aligned}$$

Отрицательная рефракция

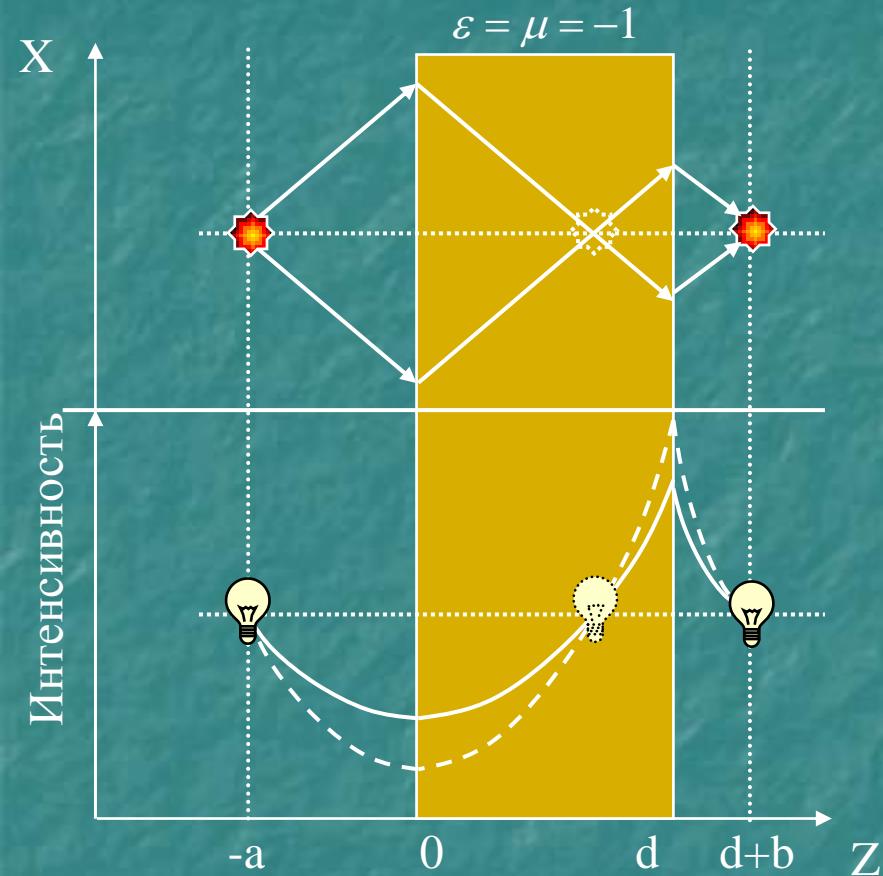


Snell's law:

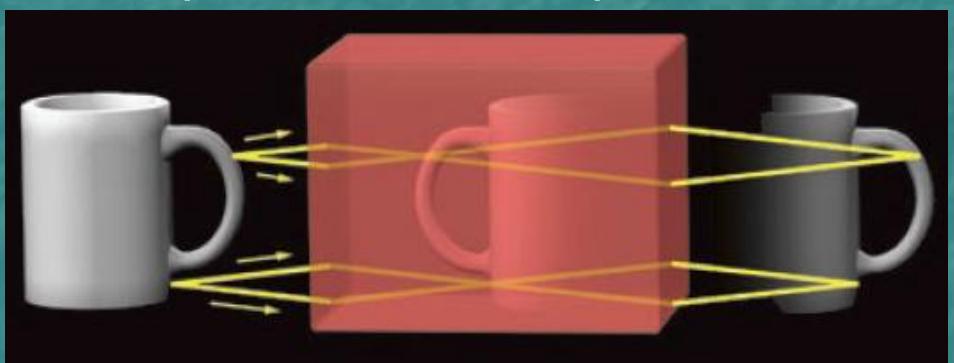
$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}}$$

$$n_2 = -\sqrt{\epsilon_2 \mu_2}$$

«Левосторонняя» идеальная линза

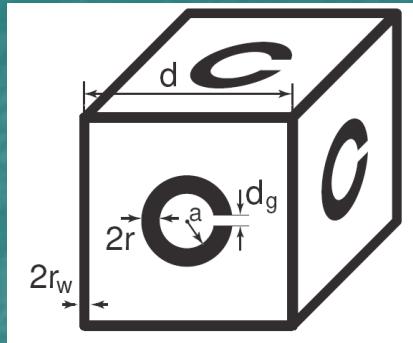


Объёмное изображение
получаемое левосторонней линзой



Формула линзы: $a + b = d$

Экспериментальные образцы «левосторонних» линз

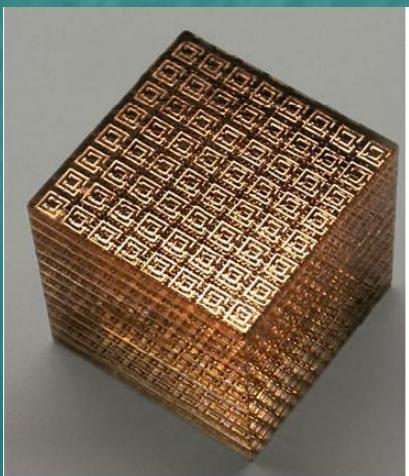


Элементарная ячейка первых
левых сред



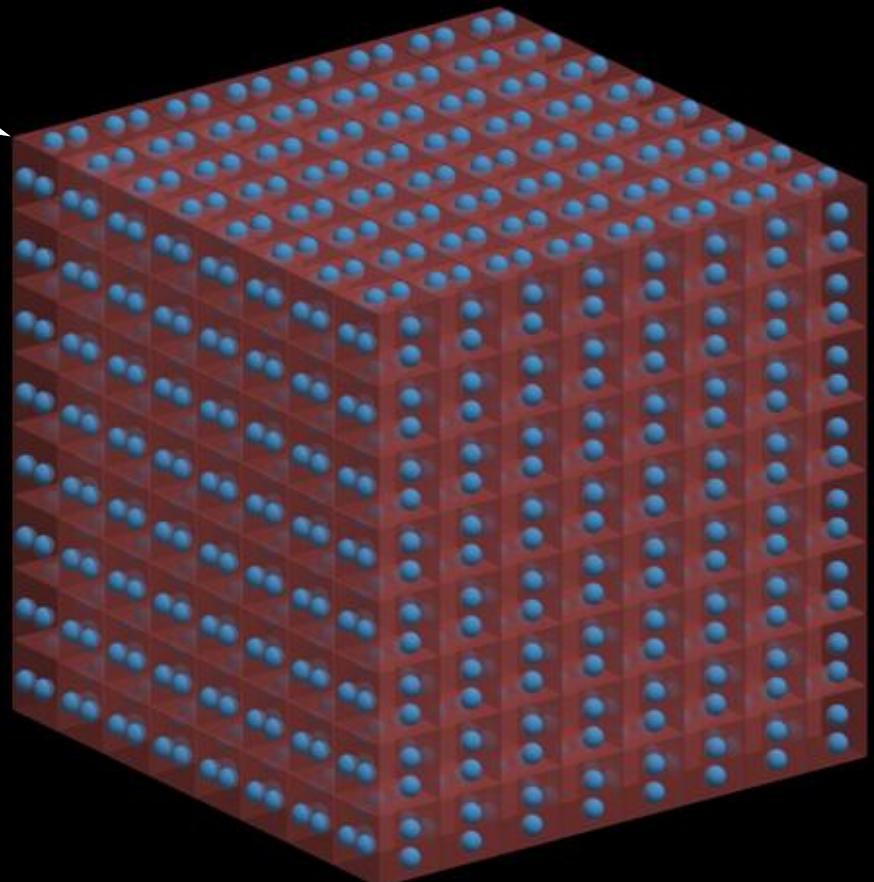
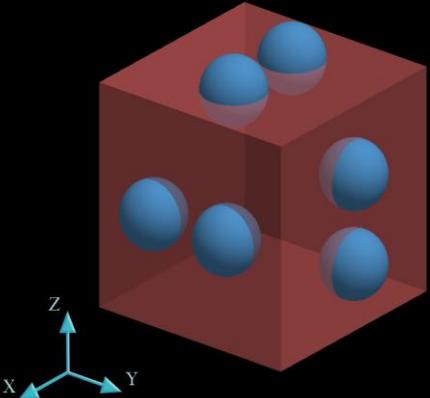
Размер элементарной ячейки 2.62 мм;
Полученное разрешение $\lambda/3$ на длине
волны ~ 6 см.

R.A.Shelby, D.R.Smith, S.C.Nemat-Nasser, and
S.Schultz, Appl. Phys. Lett., **78**, 489 (2001)



Изотропный левосторонний
кристалл изготовленный Phantom
Group (Boeing)

Левая среда на основе пар наночастиц



A.A.Zharov, R.E.Noskov, "Binary-nanoparticle left-handed metamaterial for optical frequencies", Metamaterials II; Edited by Vladimir Kuzmiak, Peter Markos and Tomasz Szoplik, Proc. of SPIE, V. 6581, P. 658106, 4 May, 2007

Описание метаматериала в терминах средних полей

Базовые соотношения:

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \epsilon_{eff} \langle \mathbf{E} \rangle,$$

$$\langle \mathbf{D} \rangle = \langle \mathbf{E} \rangle + 4\pi \mathbf{P},$$

$$\mathbf{P} = n \mathbf{p},$$

$$\mathbf{p} = \alpha_{cell} \mathbf{E}_{loc},$$

где n - концентрация диполей,

α_{cell} - поляризуемость элементарной ячейки

Соотношение Лорентц-Лоренца

$$\mathbf{E}_{loc} = \langle \mathbf{E} \rangle + \frac{4\pi}{3} \mathbf{P}$$

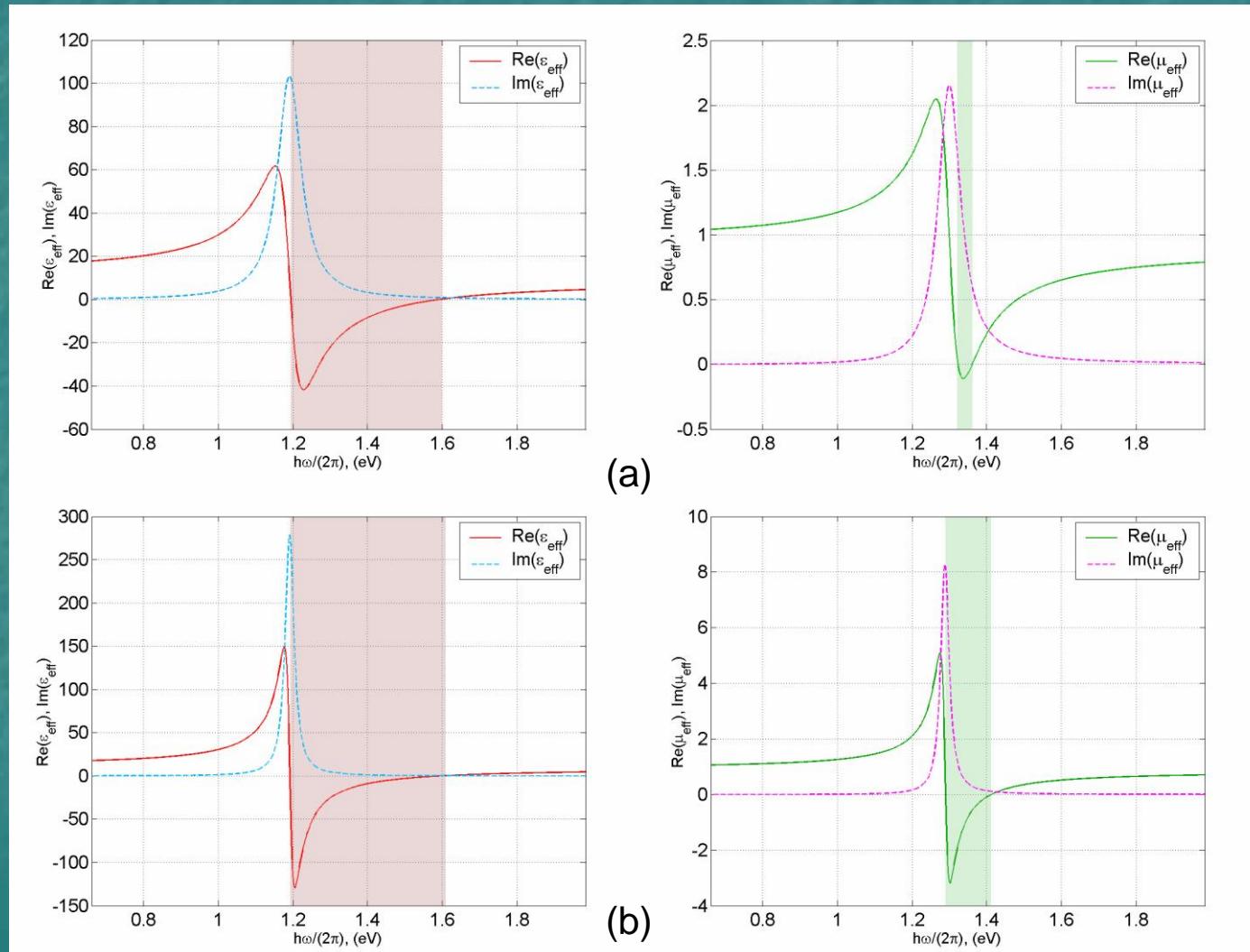


справедливо для кубической
решётки диполей



$$\epsilon_{eff} = 1 + \frac{4\pi n \alpha_{cell}}{1 - \frac{4}{3}\pi n \alpha_{cell}}$$

Частотные зависимости эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей



(a) золото

$$\epsilon_h = 10$$

$$\rho = 0,14$$

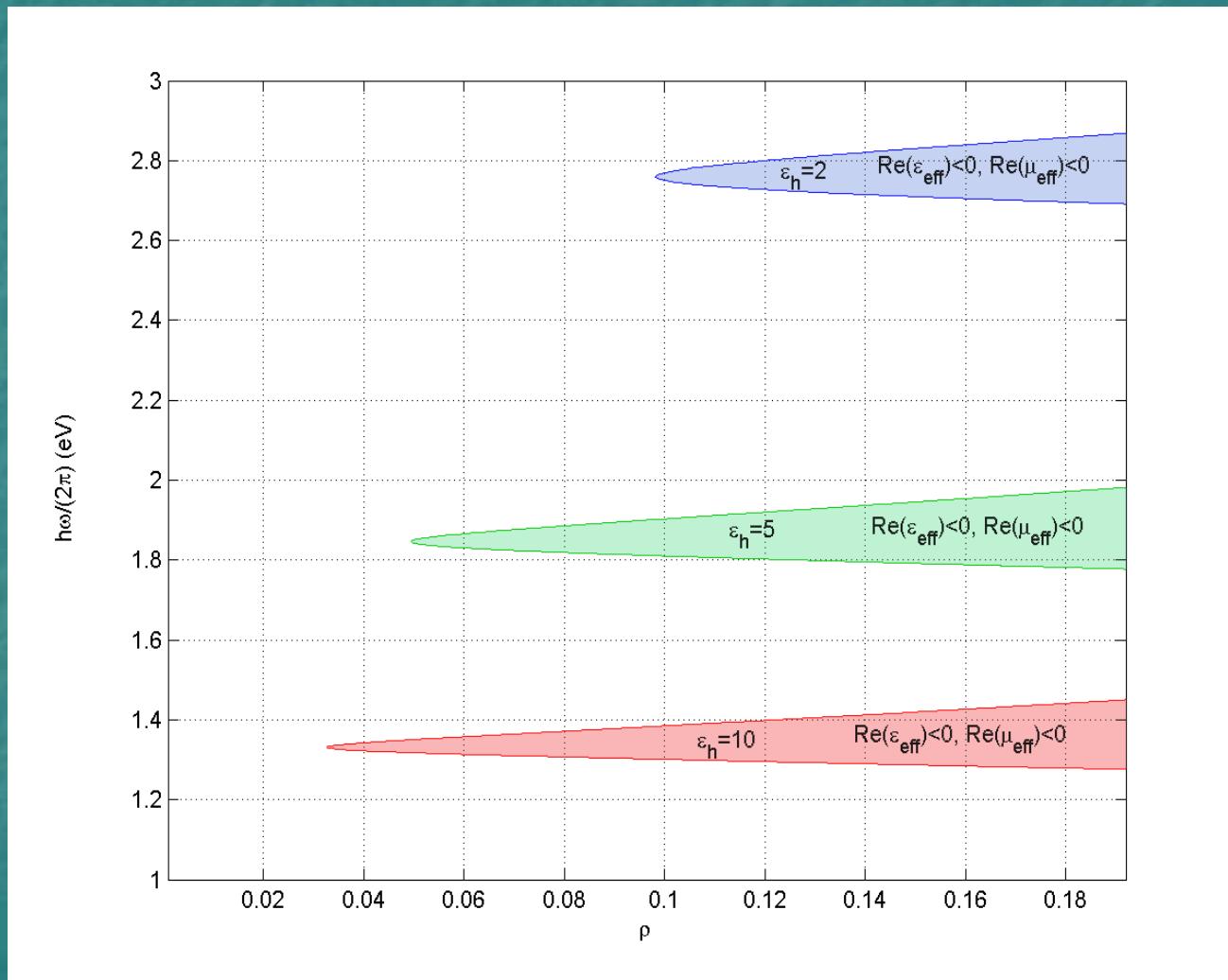
$$a = 25\text{nm}$$

$$d = 75\text{nm}$$

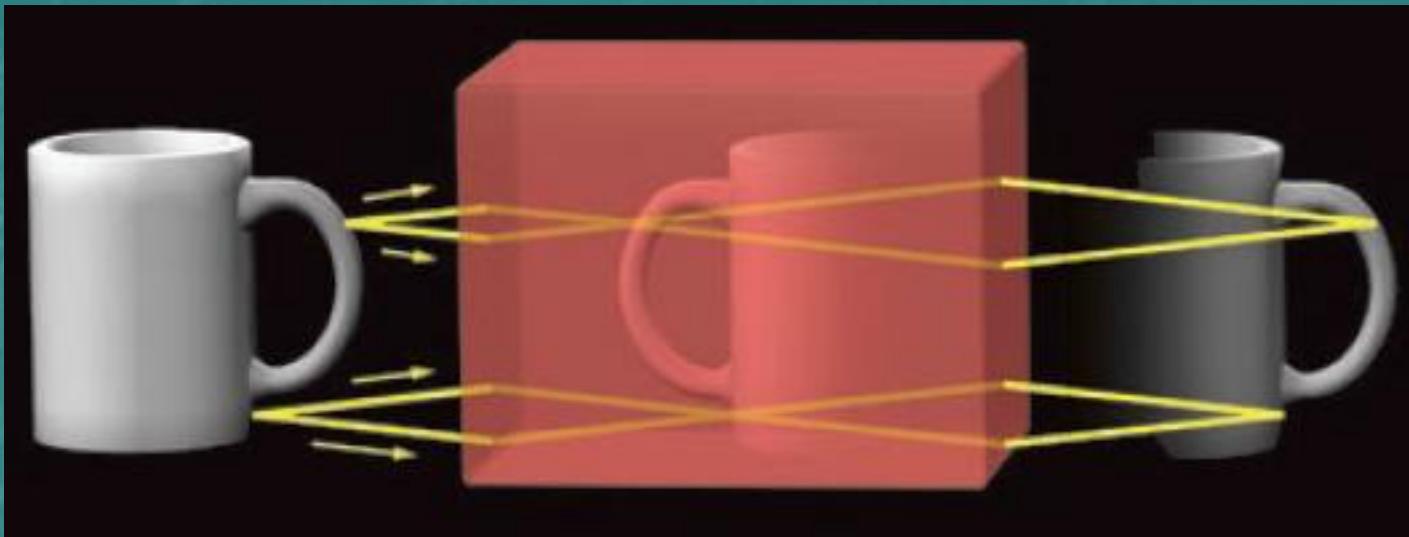
$$l \approx 142\text{nm}$$

(b) серебро

Области левостороннего отклика композита



Предел разрешения



(Рисунок взят из «В мире науки» №11, 2006)

Структура Ag/AlGaAs

$$\hbar\omega_p = 8.63\text{эВ}; \hbar\nu = 0.001\text{эВ}$$

$$\varepsilon_h = 11.15; l = 270\text{нм}$$

$$\lambda = 911\text{нм}; \operatorname{Re} \varepsilon_{eff} = \operatorname{Re} \mu_{eff} = -1$$

Предел разрешения левосторонней линзы

$$\Delta x \sim d / \ln \left(2 / \max \left(\operatorname{Im} \varepsilon_{eff}, \operatorname{Im} \mu_{eff} \right) \right)$$

V.A.Podolsky, E.E.Narimanov, Opt. Lett., V.30, P.75(2005)

$$\Delta x \cong 0.27\lambda$$

Наноожерелья или сдвоенные наночастицы?

A.Alu, et al., Opt. Express, **14**, 1557 (2006)

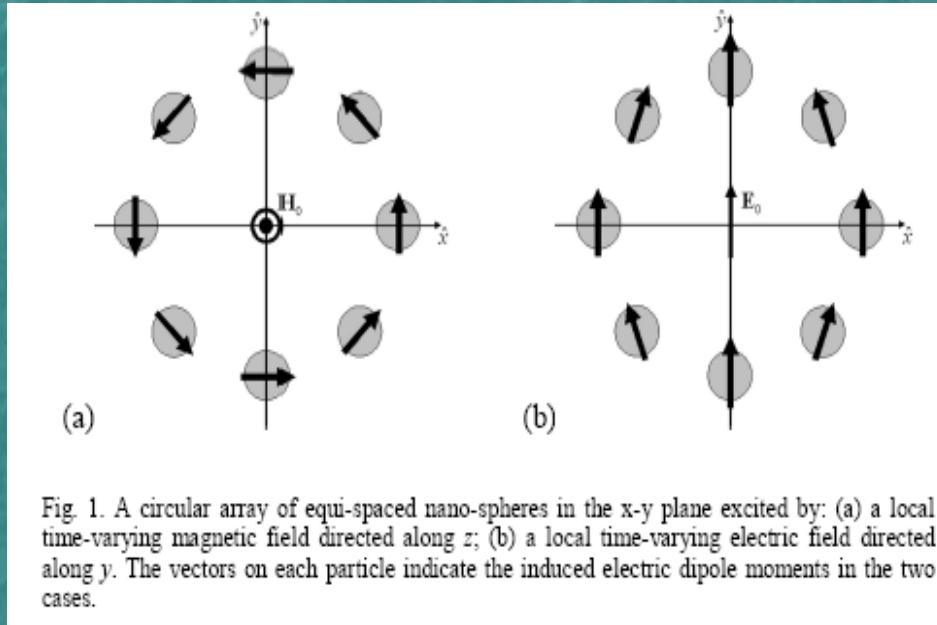


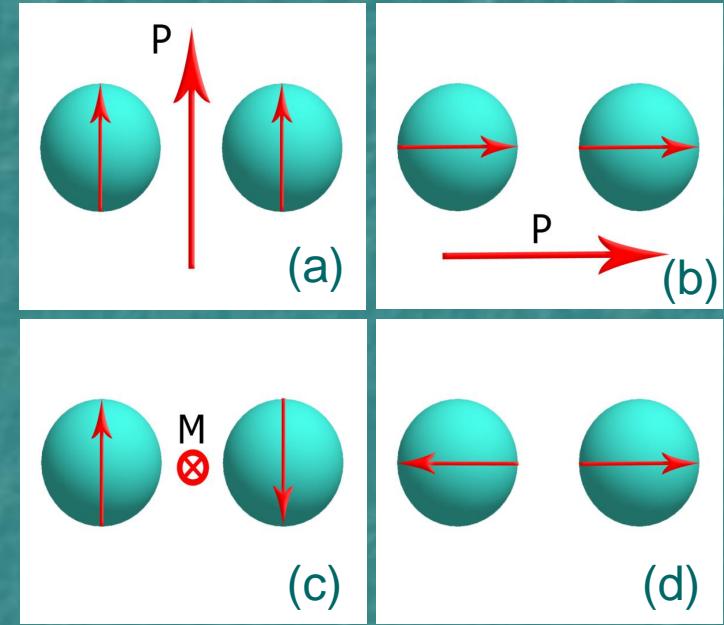
Fig. 1. A circular array of equi-spaced nano-spheres in the x-y plane excited by: (a) a local time-varying magnetic field directed along z ; (b) a local time-varying electric field directed along y . The vectors on each particle indicate the induced electric dipole moments in the two cases.

Условия необходимого магнитного отклика:

- 1) Возбуждение мультипольной моды высокого порядка;
- 2) Обеспечение высокой добротности этой моды.



Противоречие!



Плюсы пары наночастиц:

- 1) Используются самые нижние моды;
- 2) Достаточно высокая добротность.

Очевидно преимущество пары наночастиц перед ожерельем

Заключение

- Проведён краткий обзор эффектов связанных с плазменным резонансом в системах металлических наночастиц
- Обсуждены возможности использования структур из наночастиц в нанофотонных приложениях