

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.



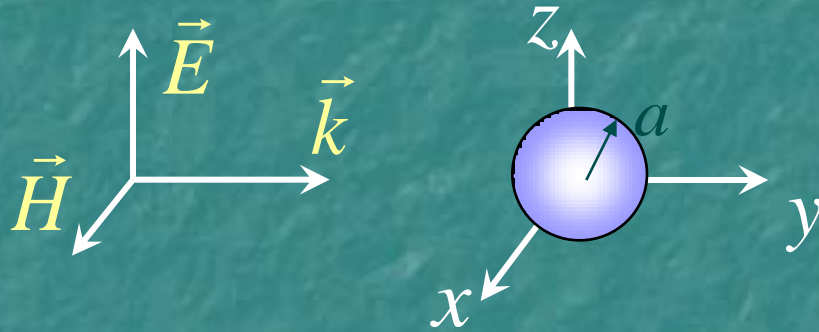
Post-Reformation window in Speyer Cathedral, Germany



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

Задача о металлической наночастице во внешнем электромагнитном поле

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



Уравнение Лапласа и гр. усл.

$$\Delta \varphi = 0$$

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

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

Решение:

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

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

Теория Друде

Уравнение движения электрона:

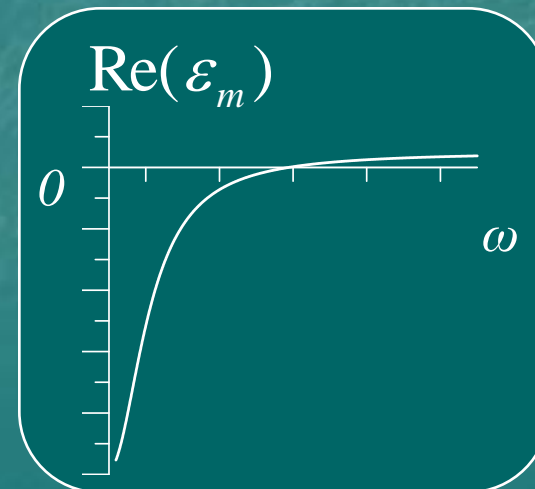
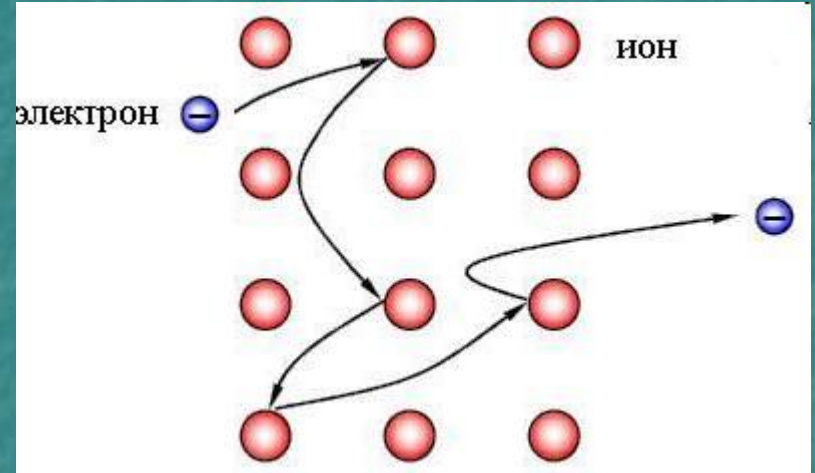
$$m\ddot{\vec{r}} + m\nu\dot{\vec{r}} = e\vec{E}$$

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

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

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

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



Плазменные резонансы в наночастице

$$\alpha = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_h} \varepsilon_h a^3$$
 - поляризуемость сферической частицы

Резонансное условие для дипольного резонанса:

$$\varepsilon_m = -2\varepsilon_h$$

$$\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 2\varepsilon_h}}$$

Теория Ми

Резонансное условие для мультипольного резонанса:

$$\varepsilon_m = -\frac{n+1}{n} \varepsilon_h$$

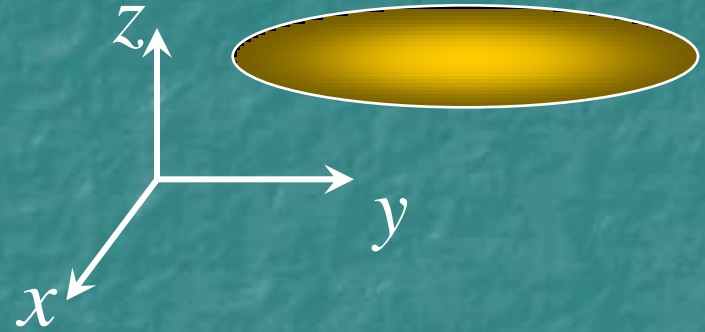
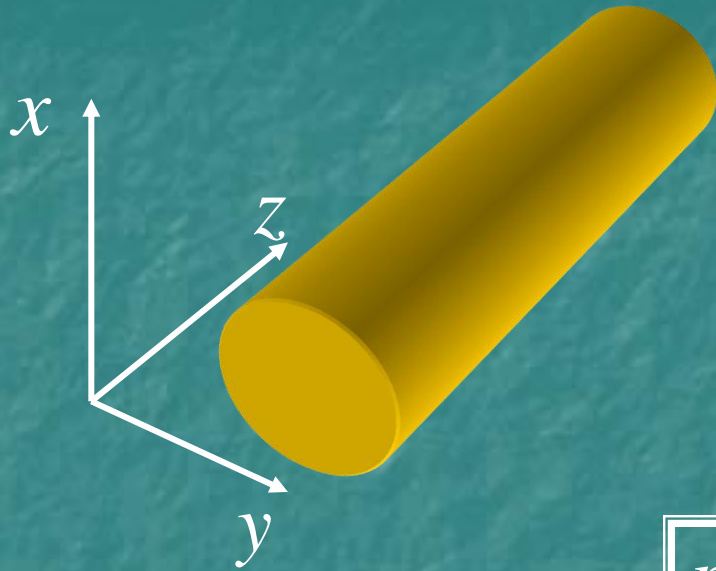
$n = 1$ - дипольный резонанс

$n = 2$ - квадрупольный резонанс

$n = 3$ - октупольный резонанс

.....

Поляризуемость частиц разной формы



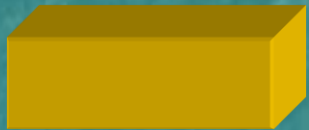

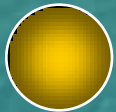

$$p_i = \alpha_{ik} E_k$$

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

$$\alpha_{\perp} = \frac{\varepsilon_m + \varepsilon_h}{\varepsilon_m - \varepsilon_h} \varepsilon_h a^2$$

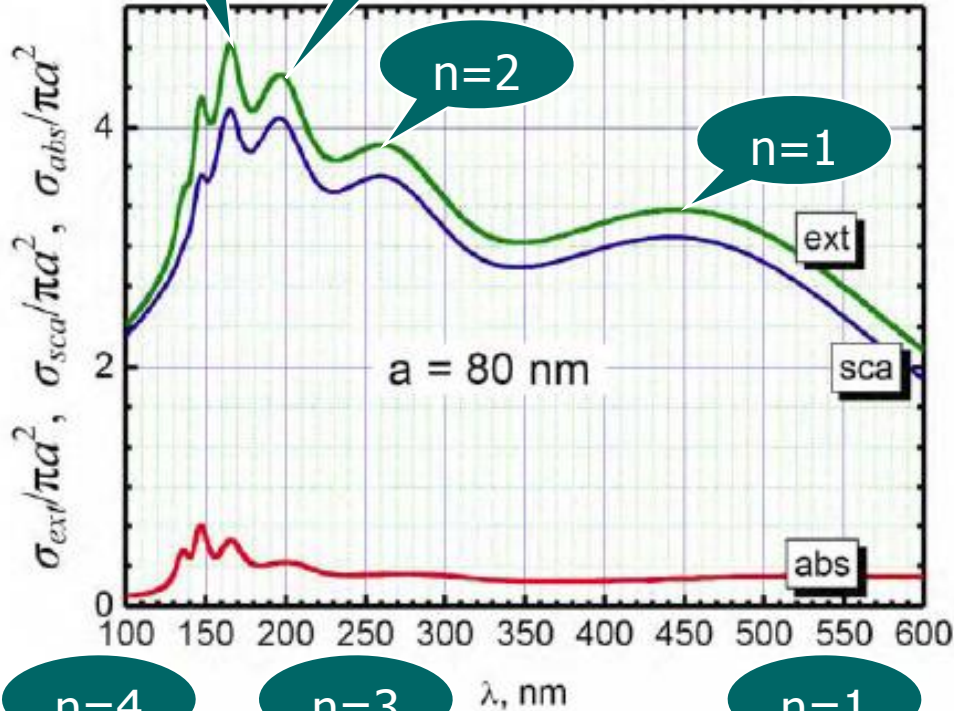
$$\alpha_{ik} = \frac{abc}{3} \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_h}{1 + L^{(k)}(\varepsilon_m - \varepsilon_h)}$$

Резонансы для частиц разной формы

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

Примеры

Алюминиевая наночастица
в вакууме



Сечение рассеяния

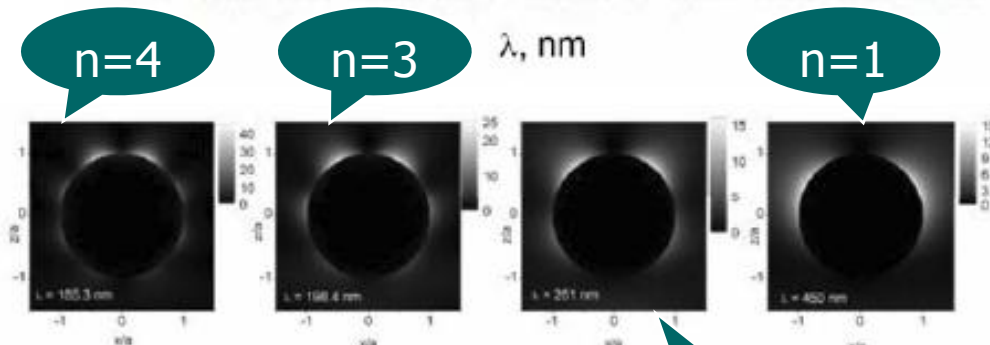
$$\sigma_{scat} = \frac{W_{scat}^{\Sigma}}{|\vec{S}|}$$

Сечение поглощения

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

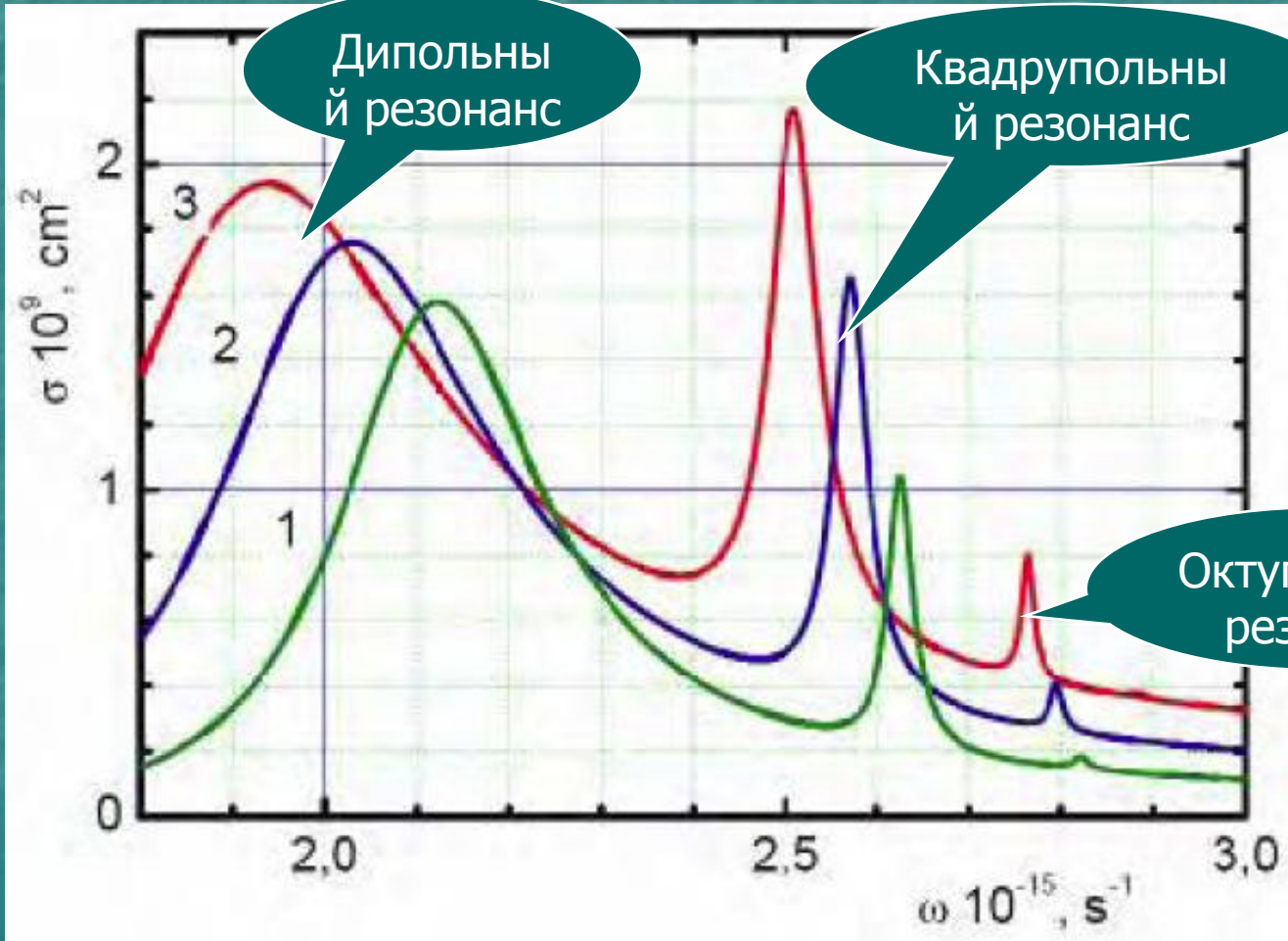
Сечение возбуждения

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



$n=2$

Сечения возбуждения наночастиц калия разного размера

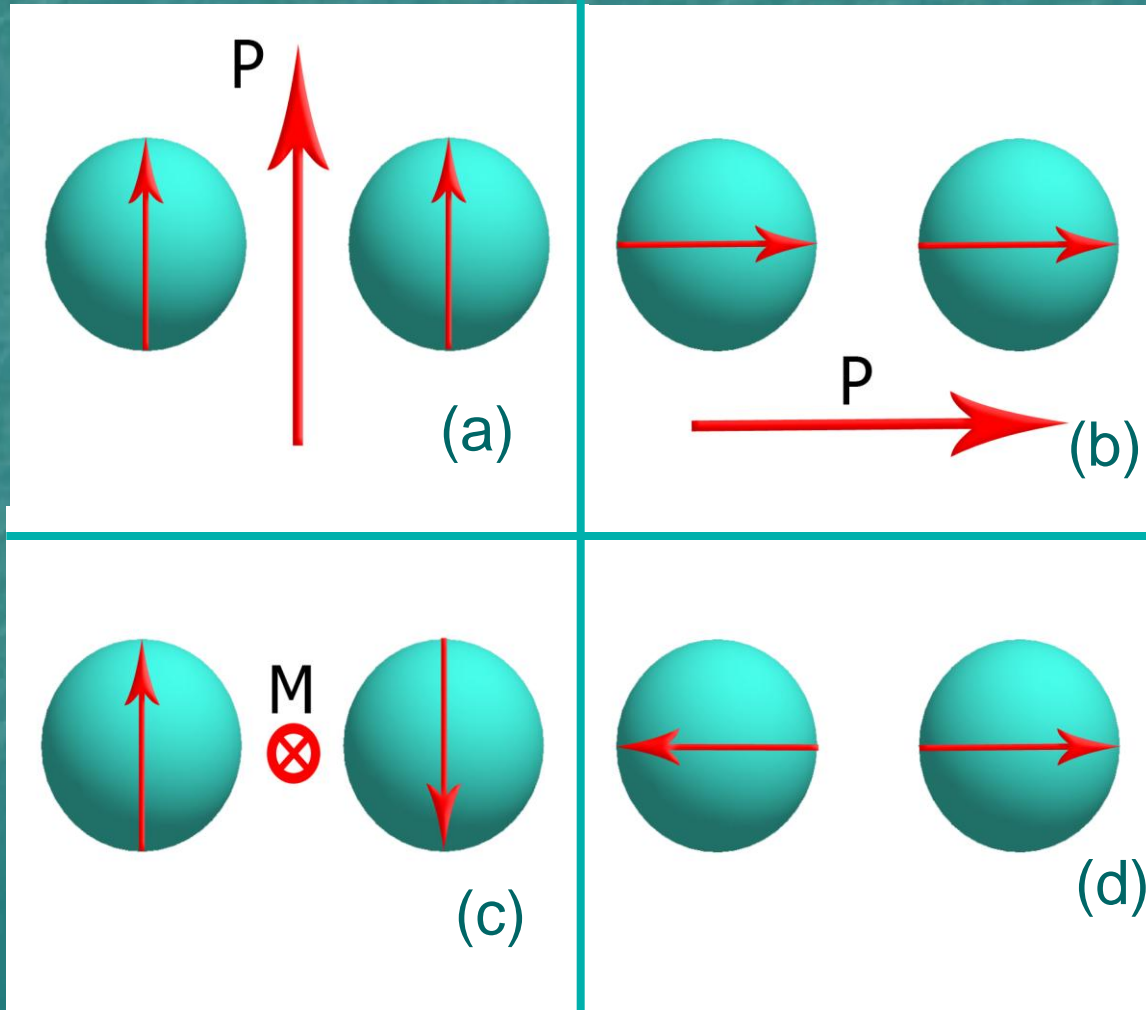


(1) $a = 52 \text{ нм}$

(2) $a = 62 \text{ нм}$

(3) $a = 72 \text{ нм}$

Собственные квазистатические моды пары металлических наночастиц



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

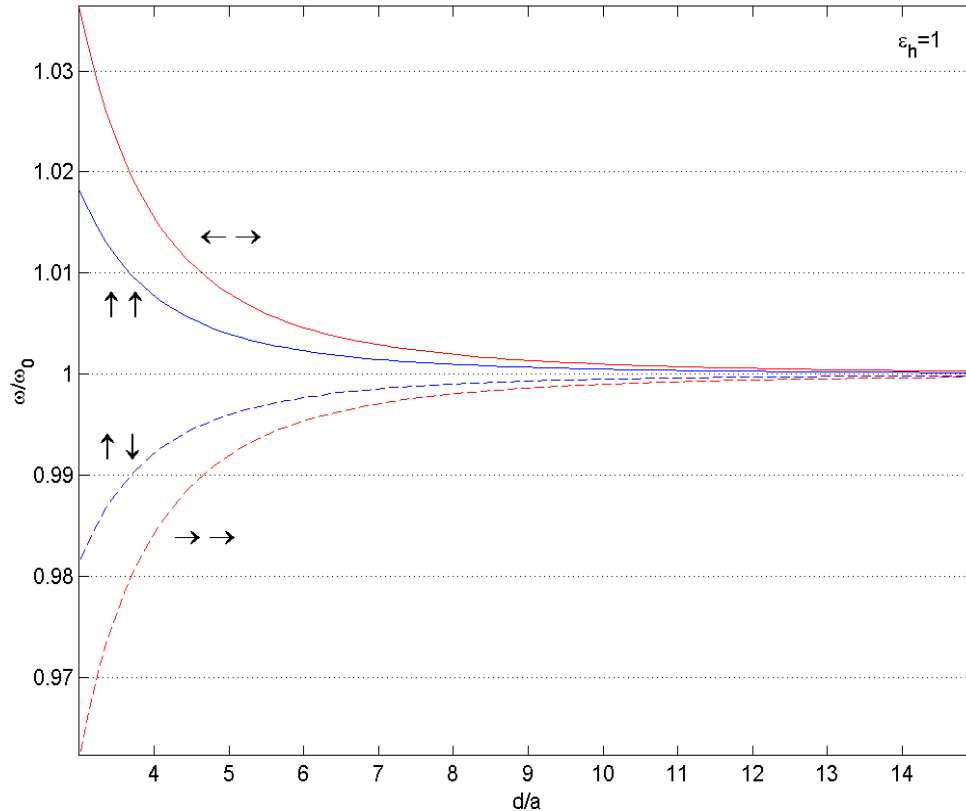
Собственные частоты

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

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

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

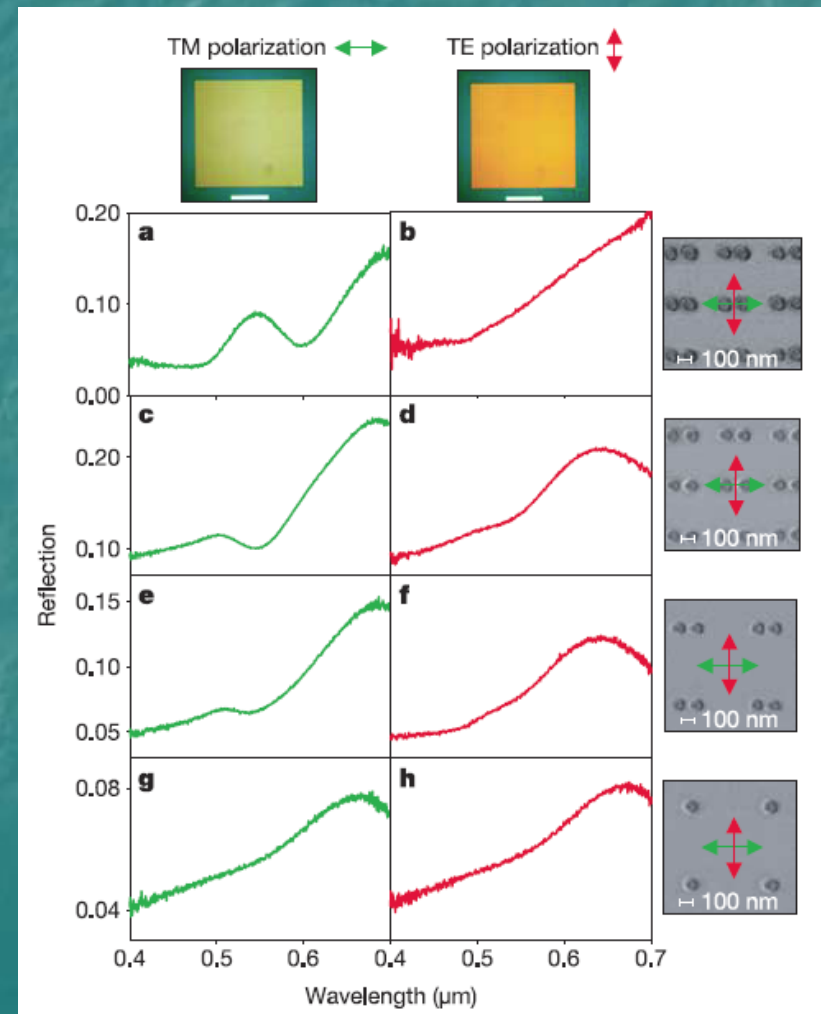
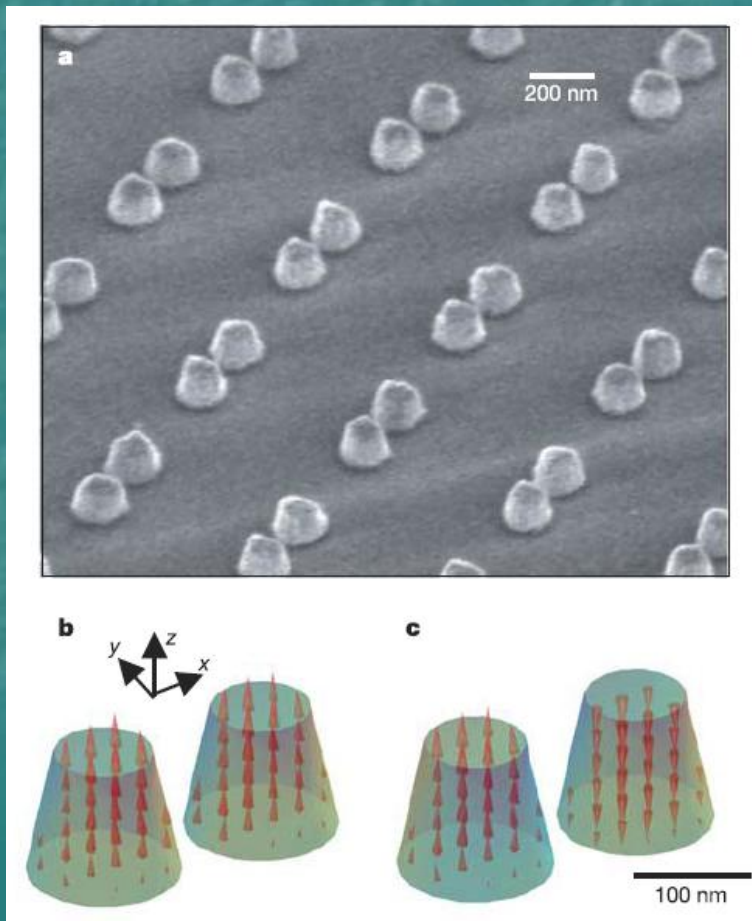
$$\omega_{(\rightarrow\leftarrow)} = \omega_0 \sqrt{\frac{1+2\eta}{1-2\eta\chi}},$$



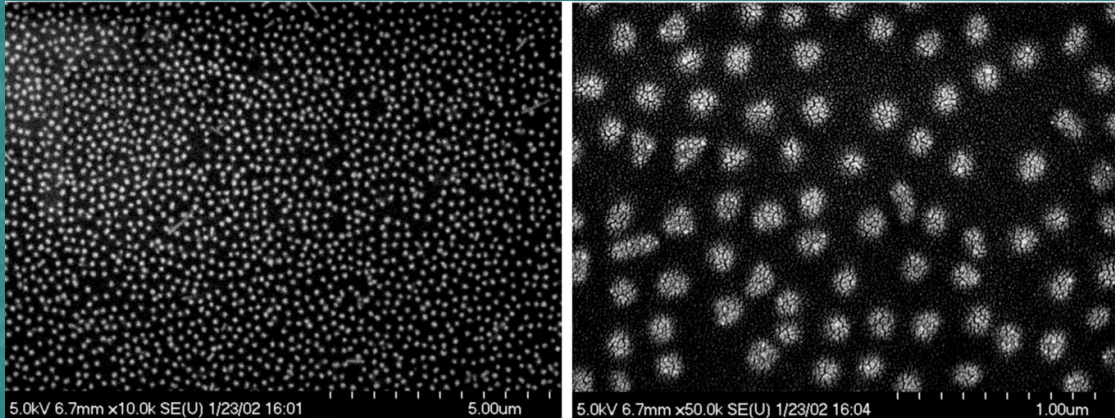
где $\eta = a^3 / \epsilon_h d^3$, $\chi = (\epsilon_h - 1) / (1 + 2\epsilon_h)$, $\omega_0 = \omega_p / \sqrt{1 + 2\epsilon_h}$ - частота дипольной плазменной моды индивидуальной частицы, ω_p плазменная частота в металле, ϵ_h диэлектрическая проницаемость матрицы в которую погружены частицы.

Первый эксперимент по 2D решёткам сдвоенных наночастиц

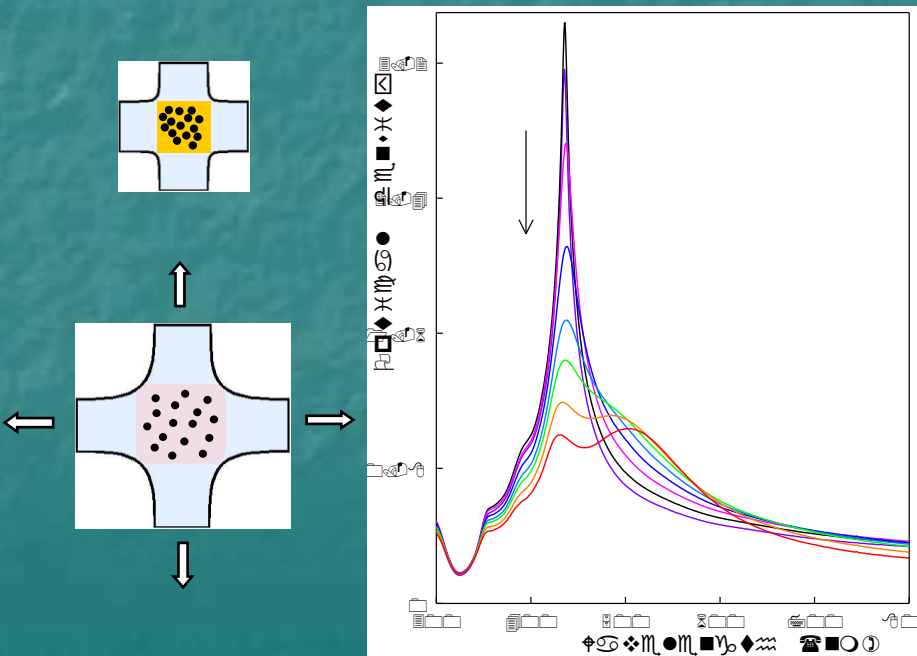
A.N.Grigorenko, A.K.Geim, H.F.Gleeson, et al., "Nanofabricated media with negative permeability at visible frequencies", *Nature*, vol. 438, pp. 335-338, 2005



Квадрупольный резонанс в двумерной решётке



Серебряные наночастицы в резиновой матрице

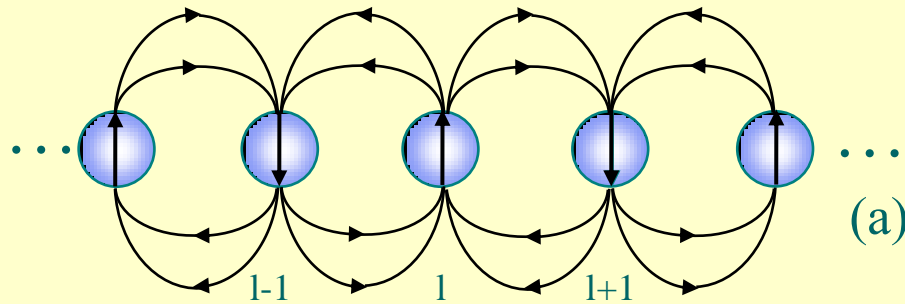


Изменение сечения возбуждения с растяжением резиновой матрицы

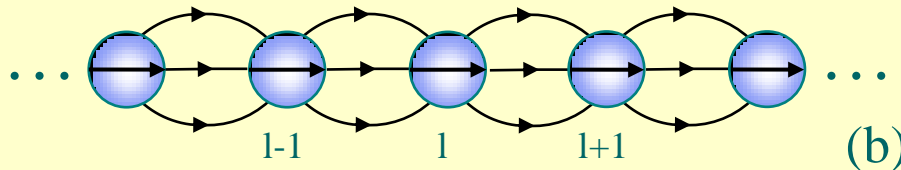
Coherent Coupling of Plasmon Resonances in Elastomeric Arrays of Silver Nanoparticles.

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

Квазиэлектростатические волны в цепочках металлических наночастиц



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

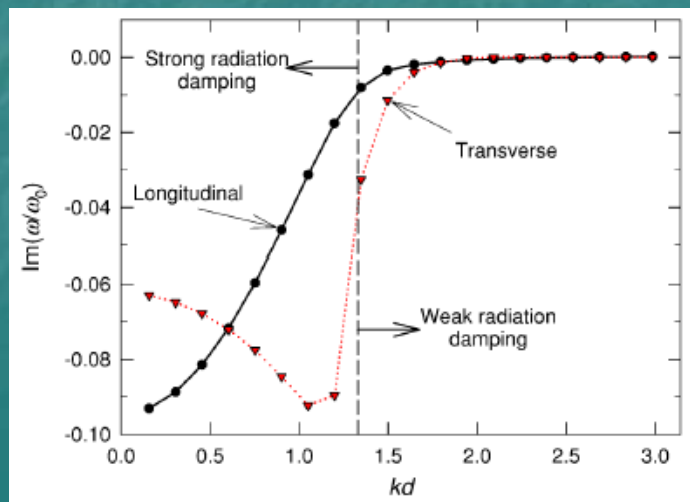
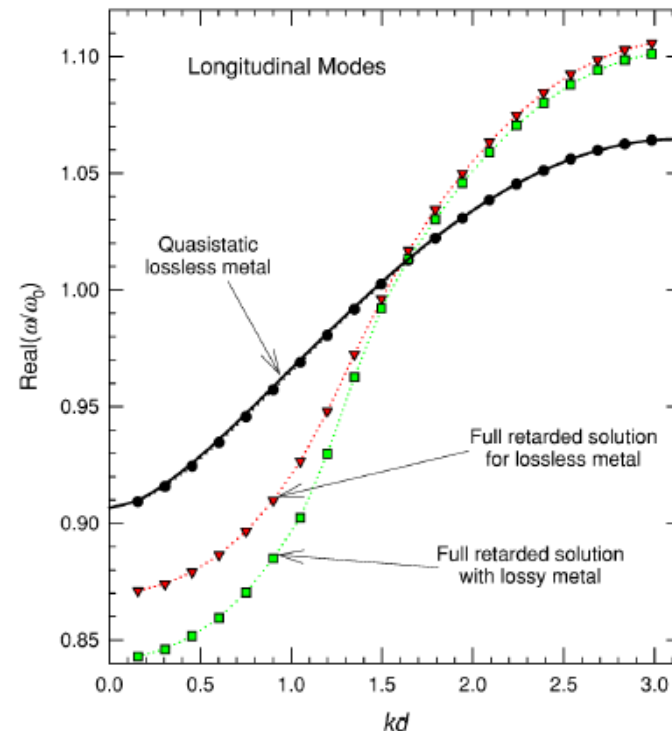
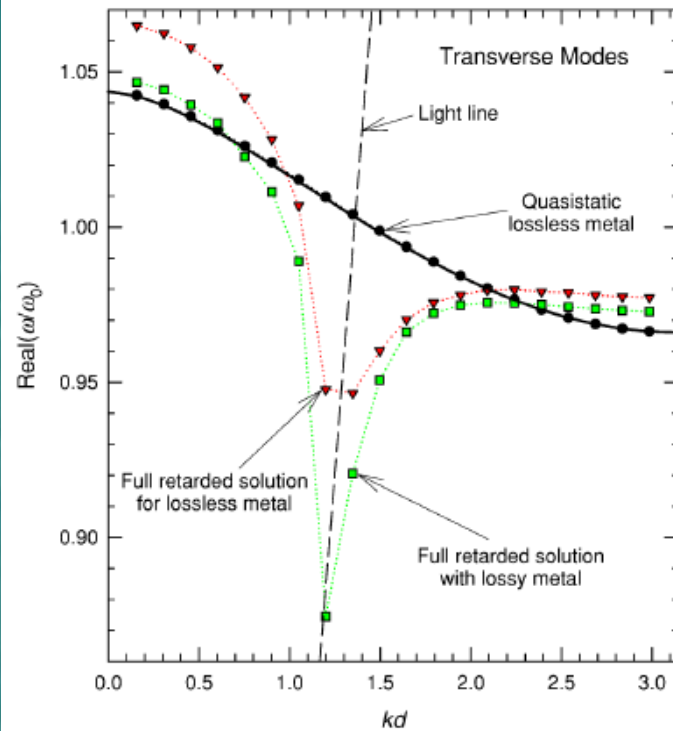


(b) – продольные волны ($\vec{p}_n \parallel \vec{r}$)

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

уравнение описывающее взаимодействие диполей в цепочке

Дисперсионные характеристики



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

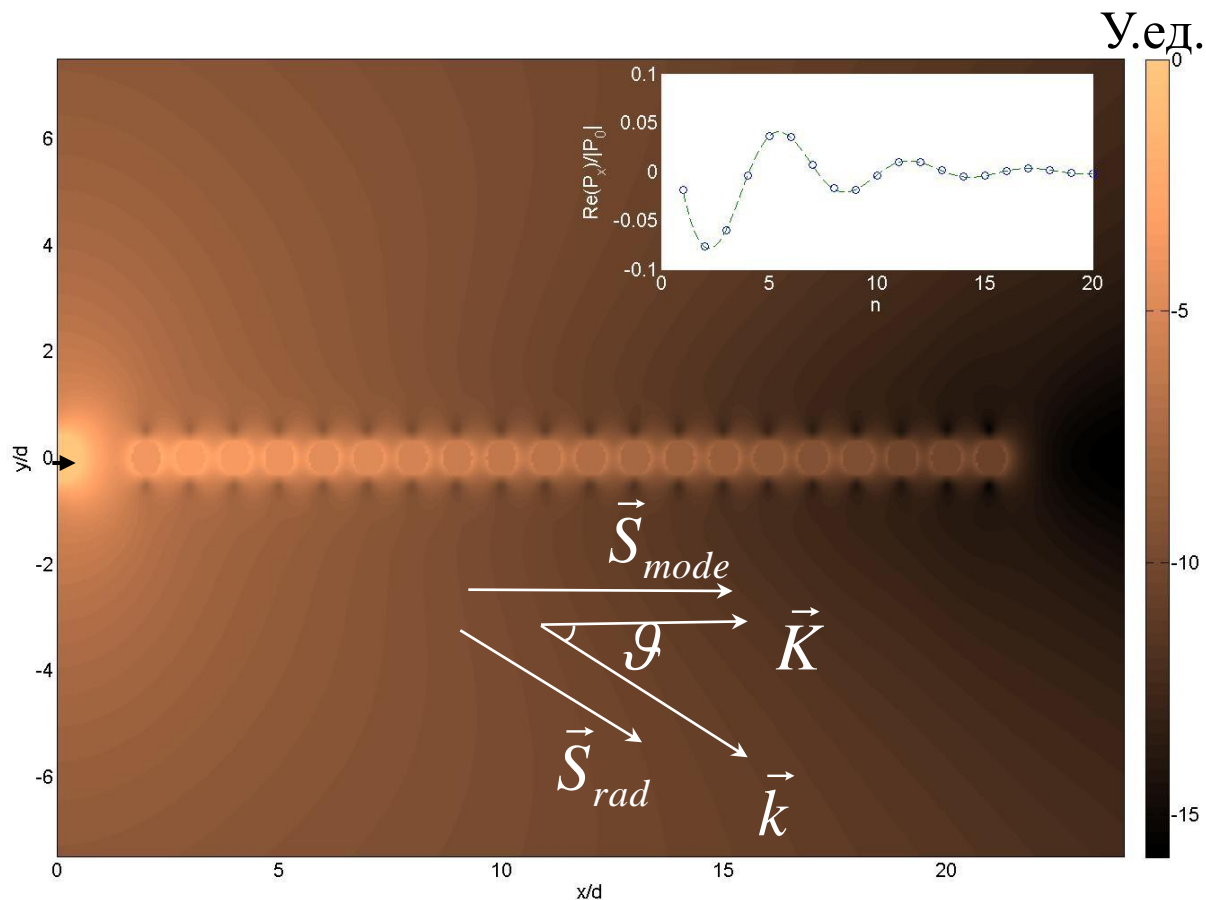
$$d = 75\text{nm}$$

$$\hbar\nu = 0.7\text{eV}$$

$$\hbar\omega_p = 6.18\text{eV}$$

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

Возбуждение быстрой продольной волны в конечной цепочке



$$\hbar \nu = 0$$

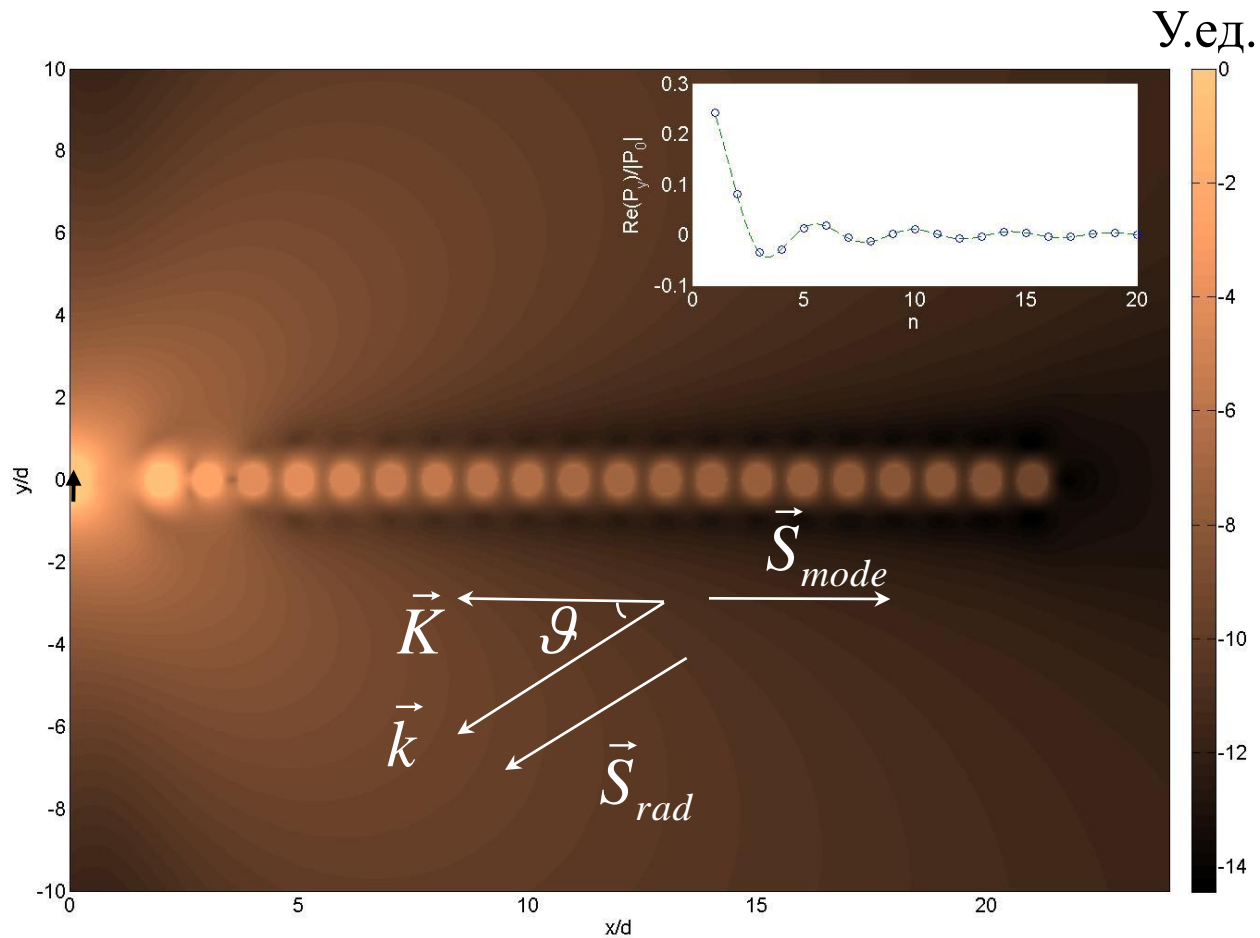
$$\hbar \omega_p = 6.18 \text{ эВ}$$

$$a = 25 \text{ нм}$$

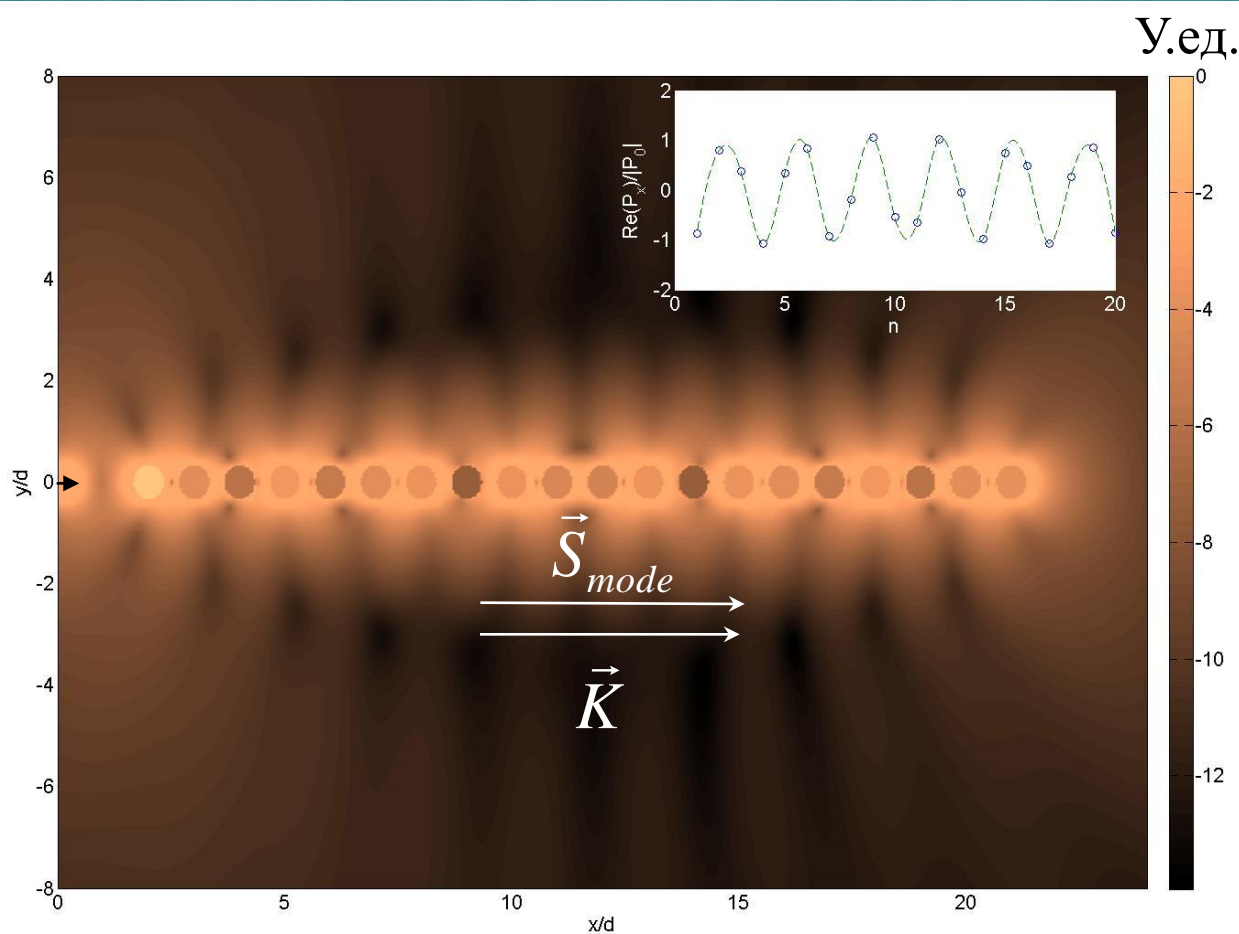
$$d = 75 \text{ нм}$$

$$N = 20$$

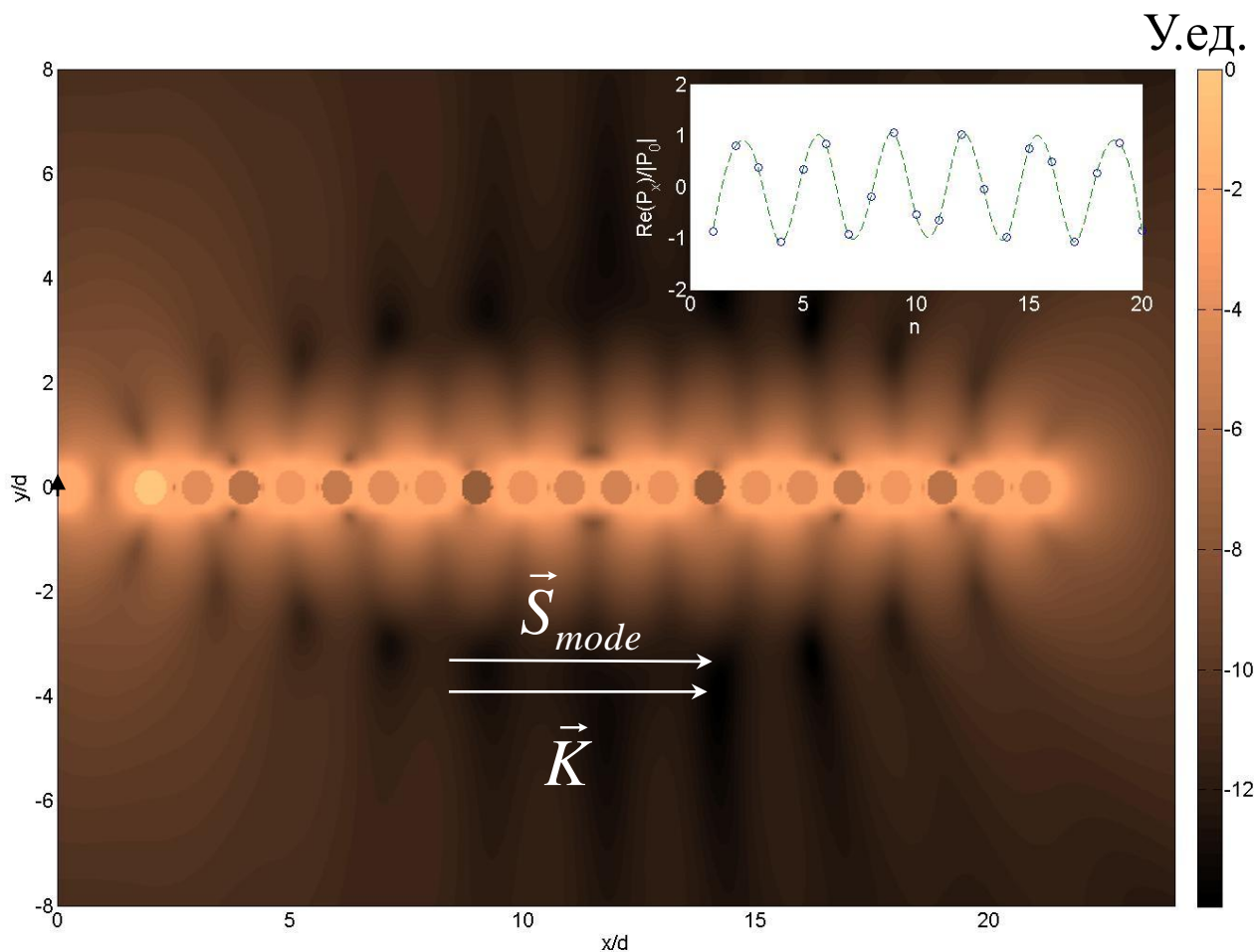
Возбуждение быстрой поперечной волны в конечной цепочке



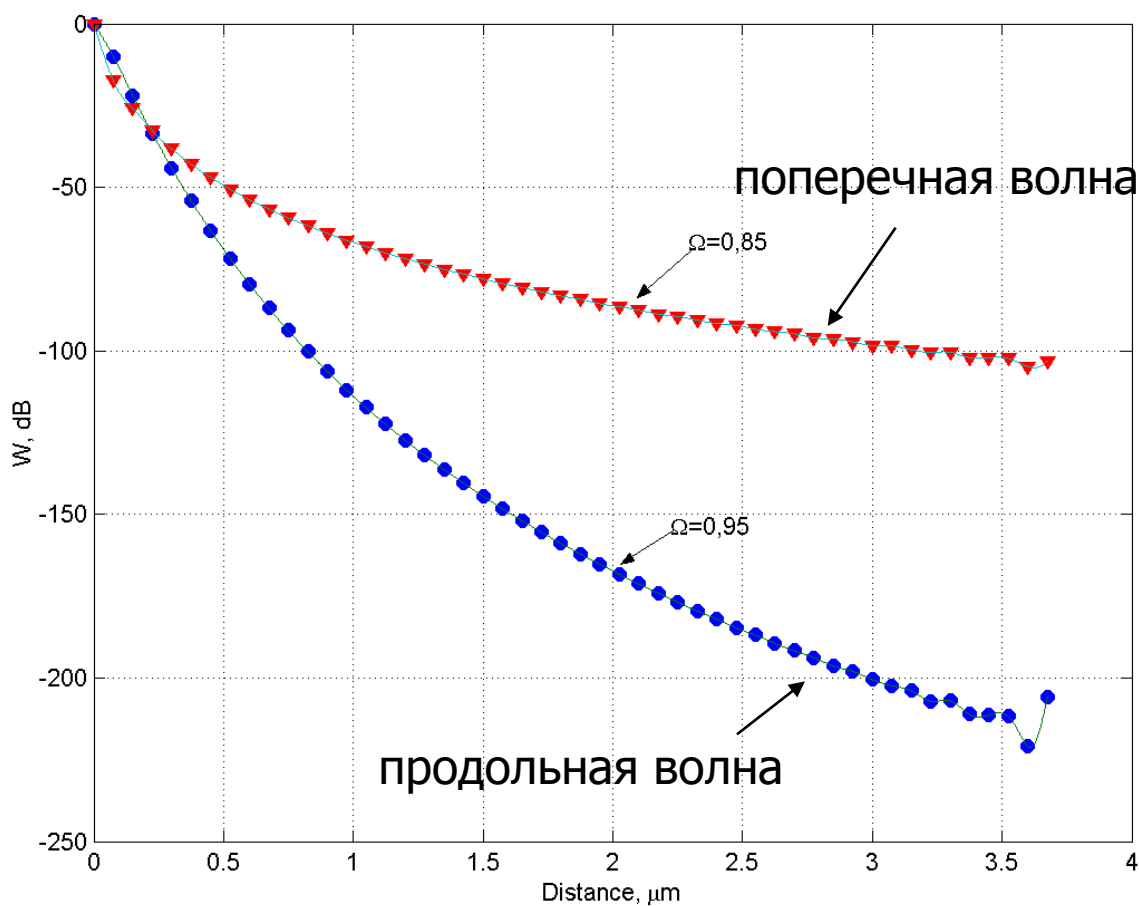
Возбуждение медленной продольной волны в конечной цепочке



Возбуждение медленной поперечной волны в конечной цепочке



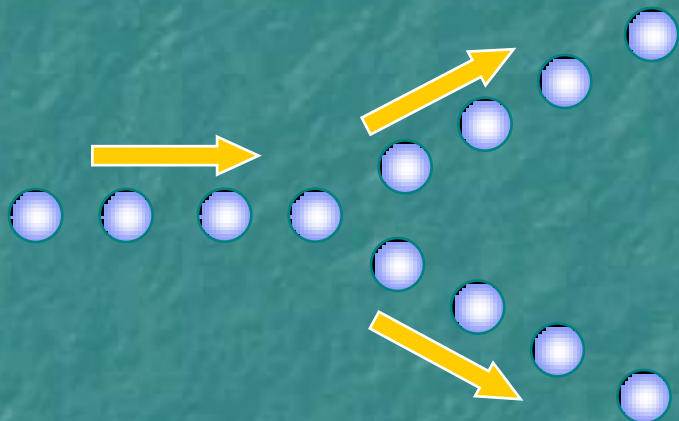
Зависимость коэффициента передачи по мощности от расстояния



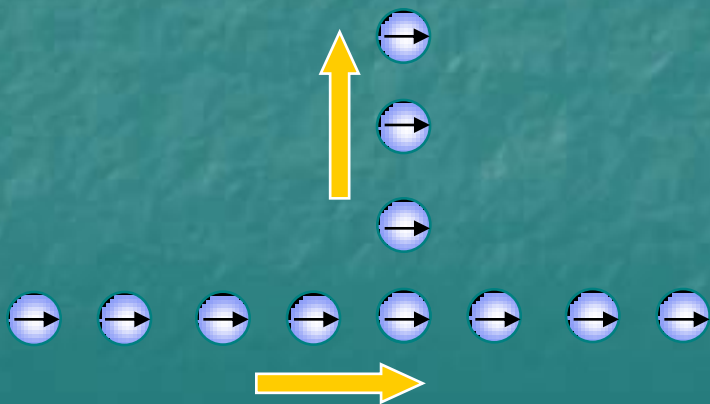
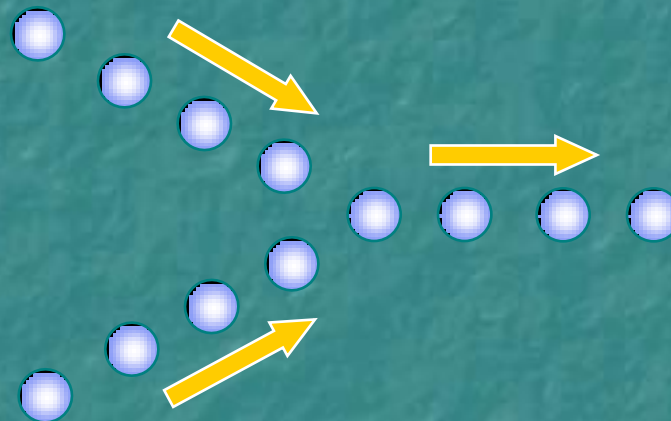
$a = 25\text{nm}$
 $d = 75\text{nm}$
 $\hbar\nu = 0.7\text{eV}$
 $\hbar\omega_p = 6.18\text{eV}$

Элементы нанопотонных схем на основе наночастиц

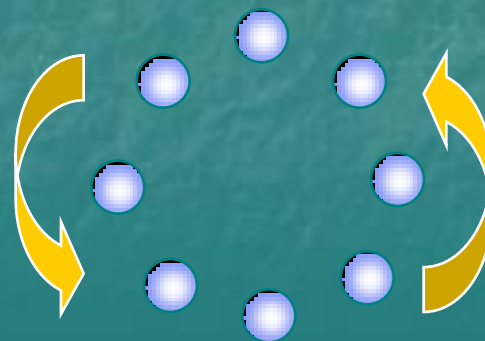
Разветвители



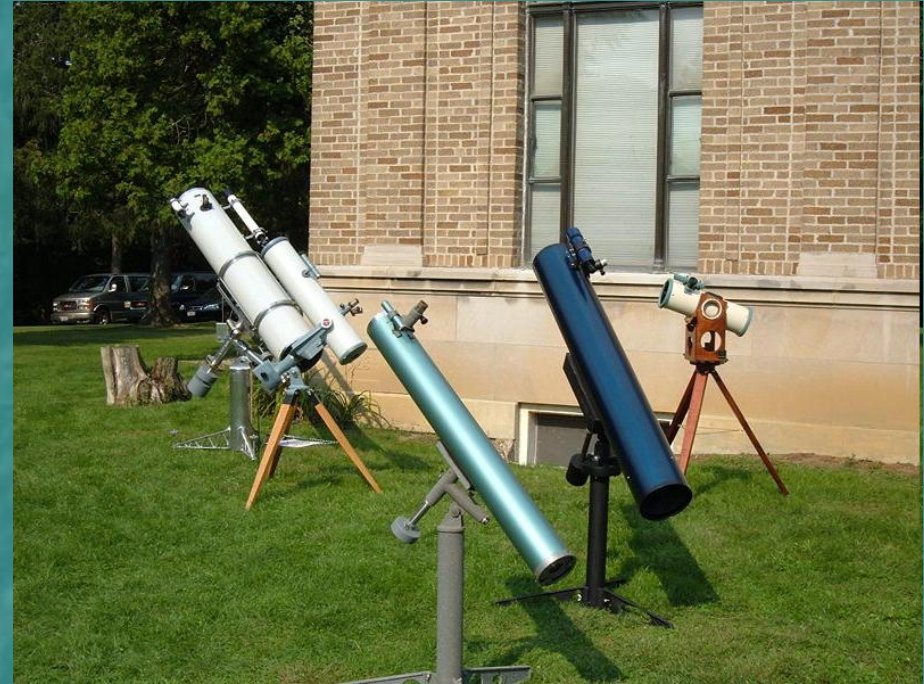
Смеситель



«Наноожерелье»



Классический дифракционный предел



Предел разрешения

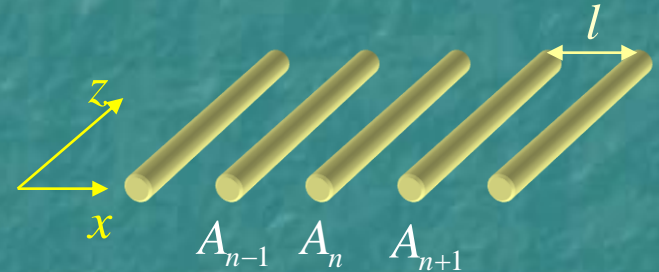
$$l_{res} \sim \lambda$$

Перенос субдлиноволновых изображений с помощью планарных и двумерных решёток из нановолноводов

Укороченные уравнения описывающие дискретную дифракцию:

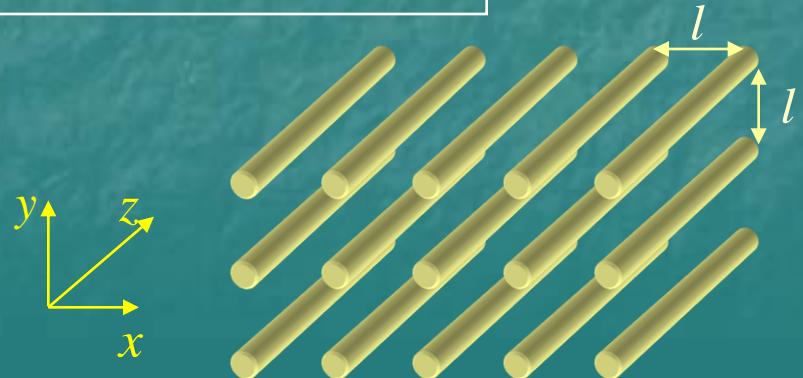
$$i \frac{dA_n}{dz} + \kappa(A_{n+1} + A_{n-1}) + i\delta(k)A_n = 0$$

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

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

для планарной решётки

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

для квадратной решётки

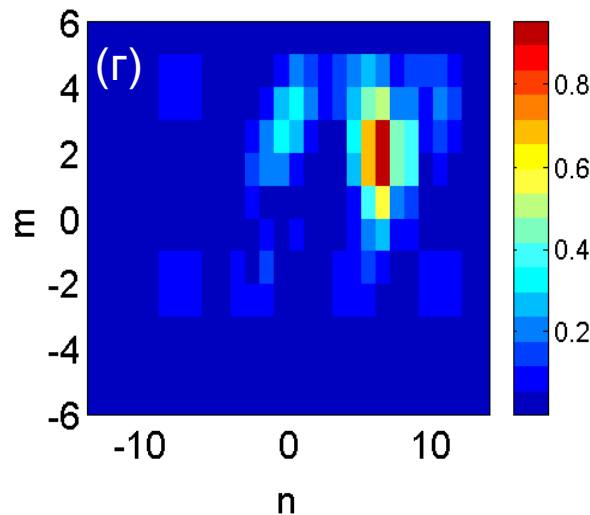
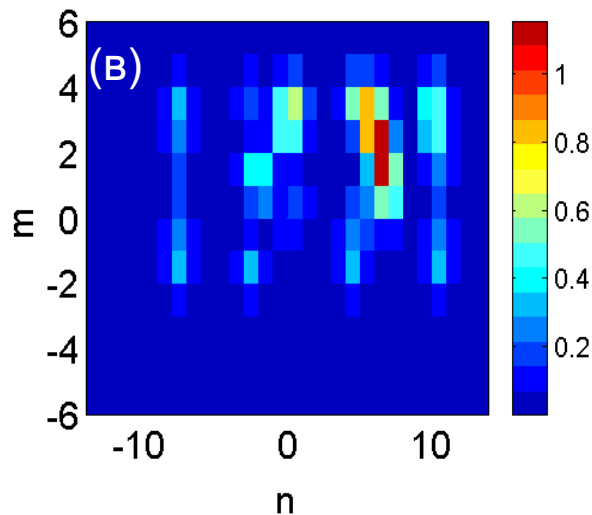
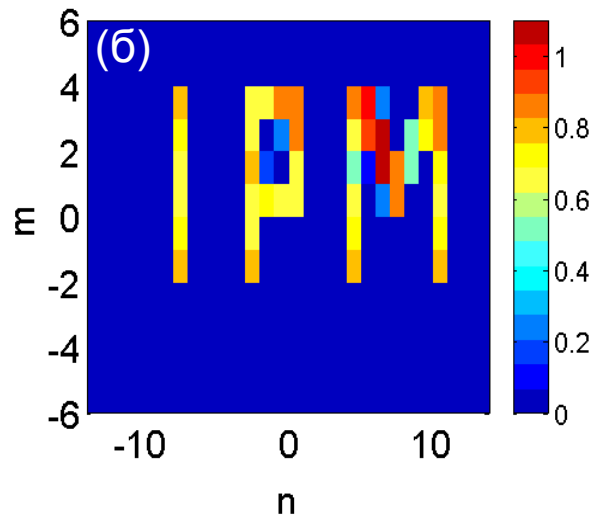
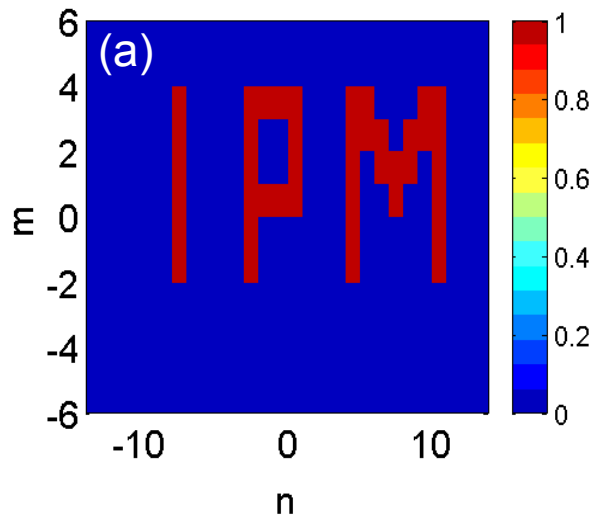
где A_p , $A_{p,q}$ - амплитуды поля в волноводах при $z = 0$

$J_s(2\kappa z)$ - функции Бесселя

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

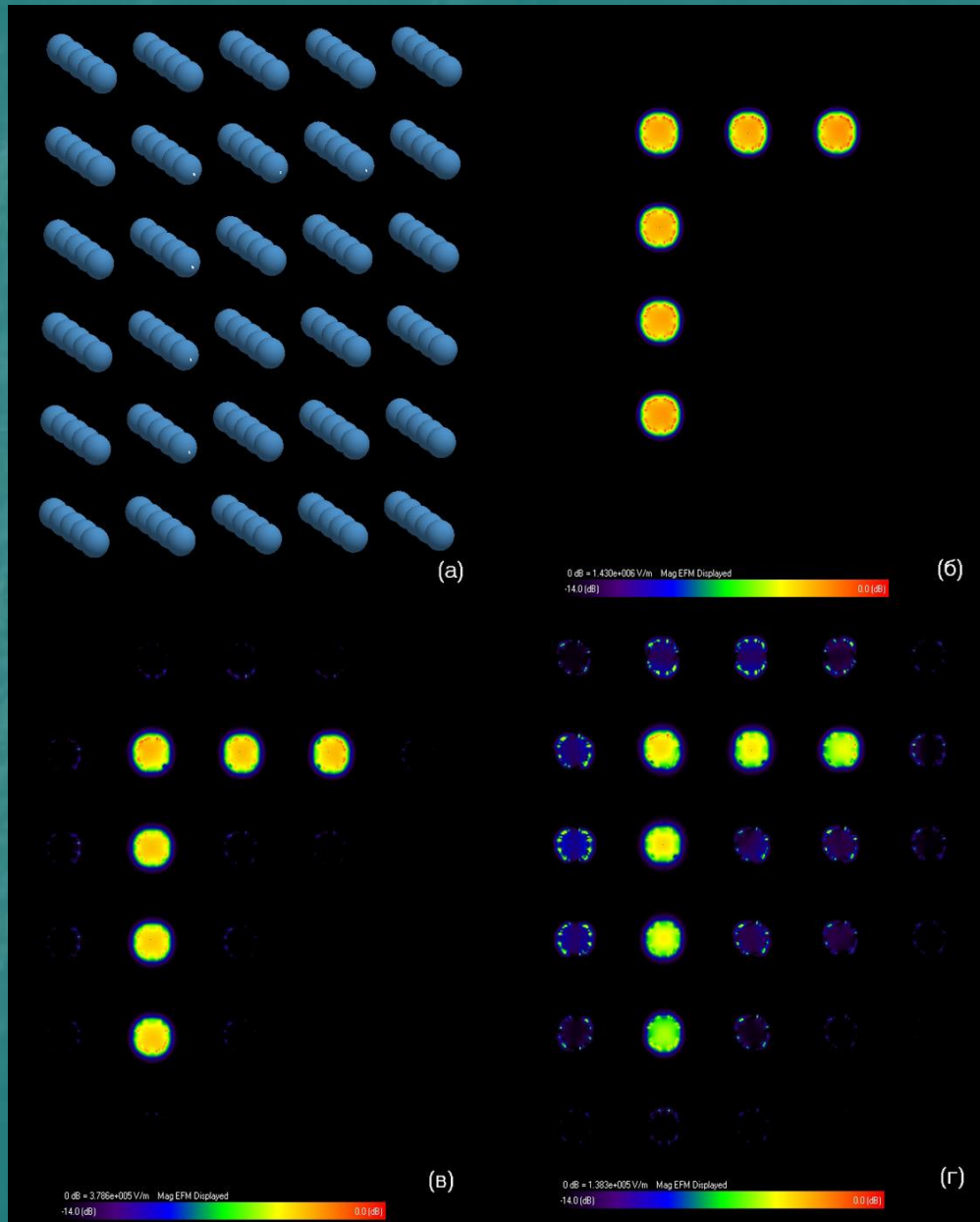
$\Psi_{\perp 1}(\vec{r}_{\perp 1}) \Psi_{\perp 2}(\vec{r}_{\perp 2})$ - поперечные структуры поля от соседних волноводов в решётке

Последовательная модификация исходного изображения в квадратной решётке нановолноводов



(a) - $z = 0$;
(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 – $2 \times 2 \times 2 \text{ нм}^3$
количество итераций – 250000
размер сетки – $89 \times 180 \times 150$ ячеек
временной шаг $\sim 3,5$ ас

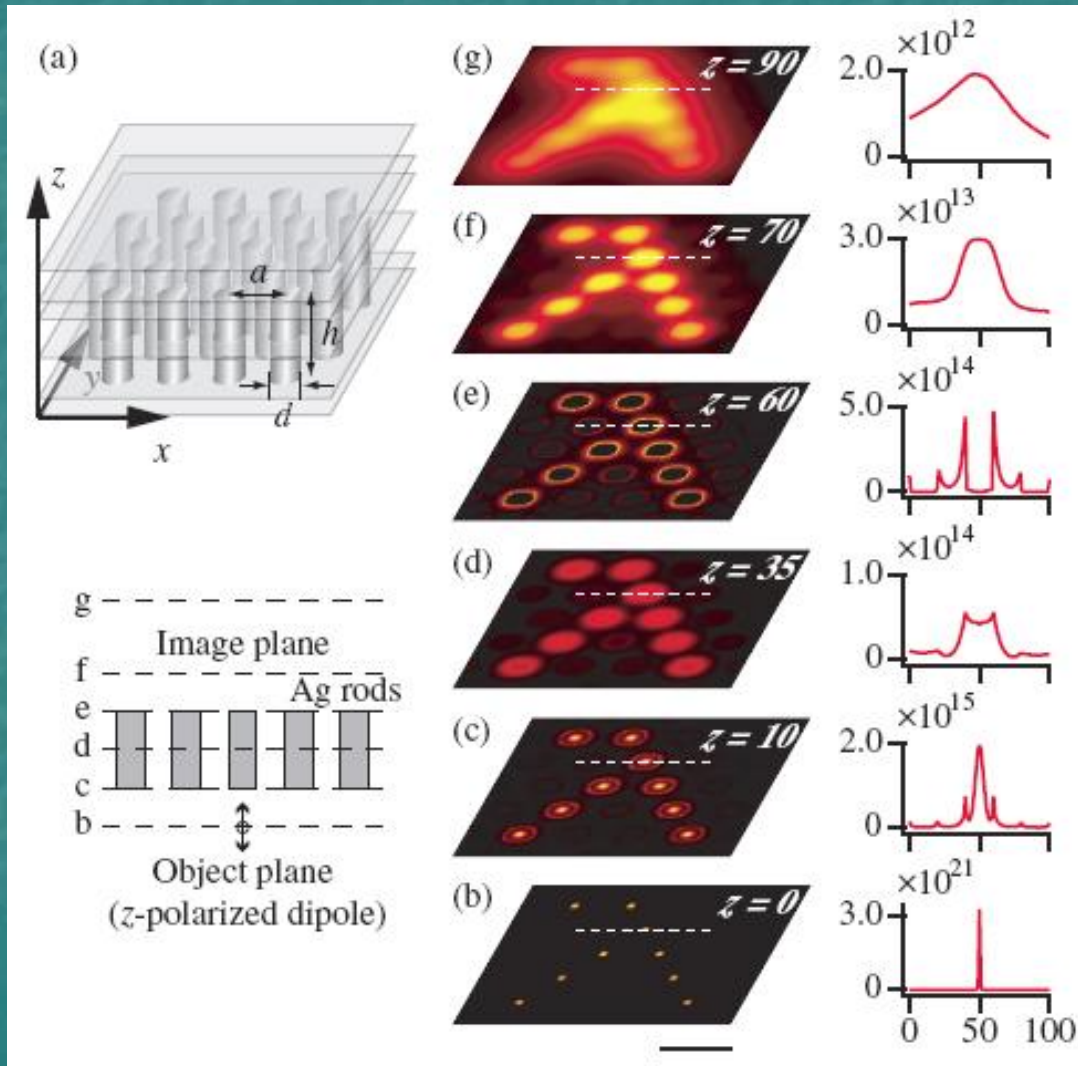
$$a = 10 \text{ нм}$$

$$d = 30 \text{ нм}$$

$$l = 60 \text{ нм}$$

$$\lambda = 342 \text{ нм}$$

Альтернативные системы для переноса субдлинноволновых изображений



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

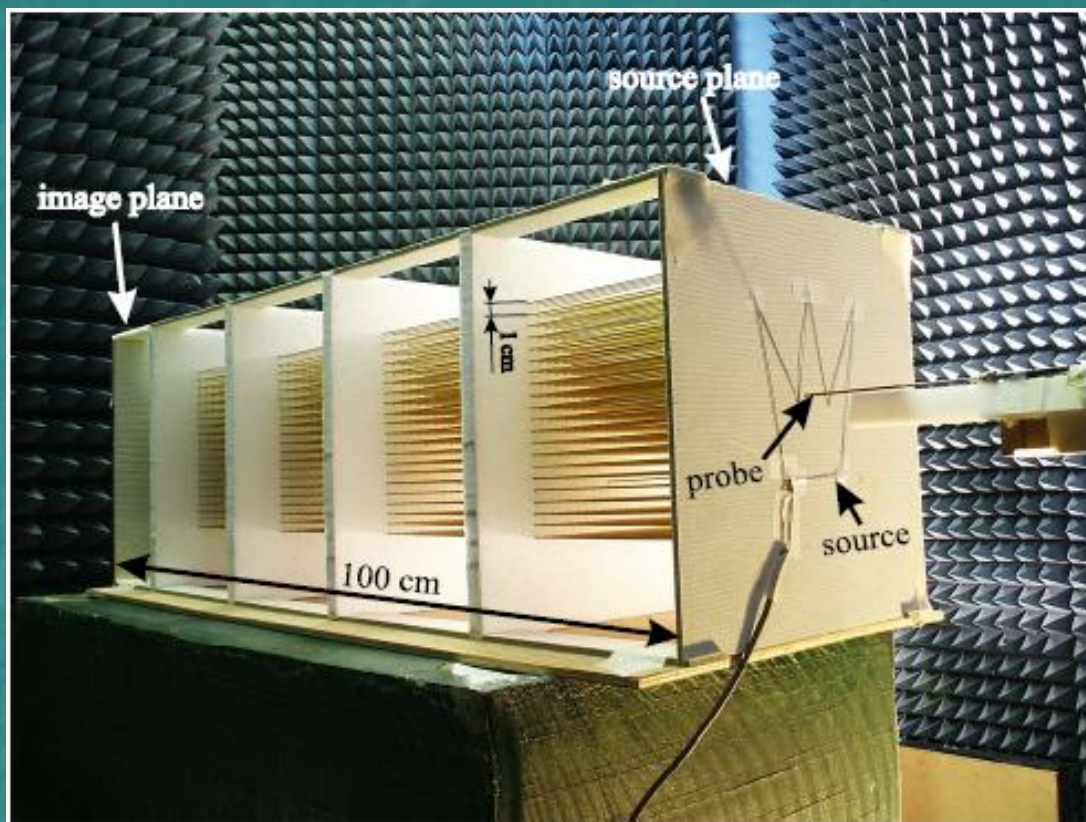
Масштаб разрешения

$$\lambda/6$$

Длина переноса

$$\lambda/10$$

Альтернативные системы для переноса субдлиноволновых изображений



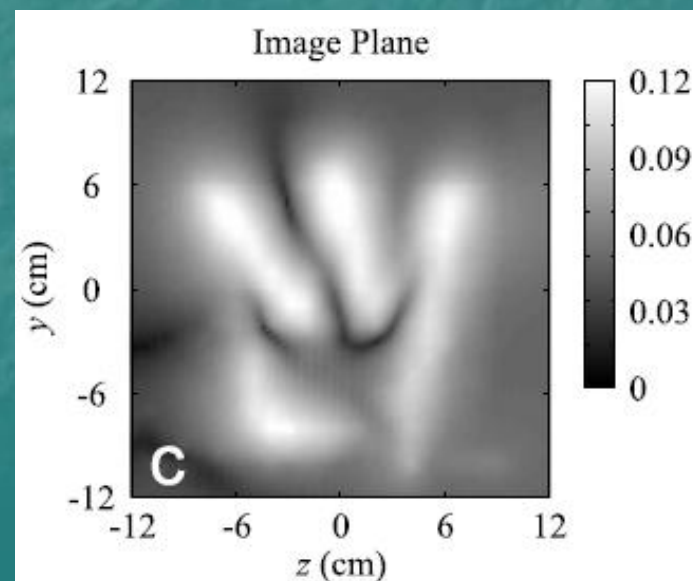
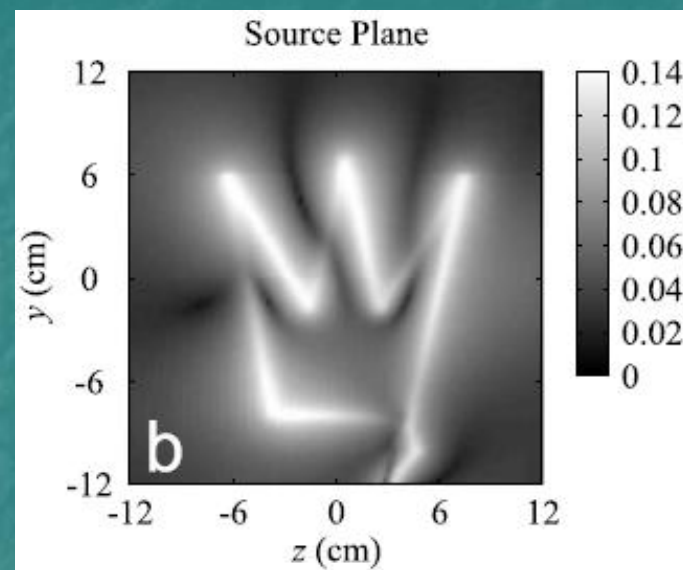
Длина волны – 33 см
Диаметр цилиндров - 1 мм
Длина системы – 1 м
Период решётки – 1 см

Масштаб разрешения

$\lambda/15$

Длина переноса

3λ



P.A.Belov, et al, Phys. Rev. B, **77**, 193108 (2008)

Проекционная передача изображений

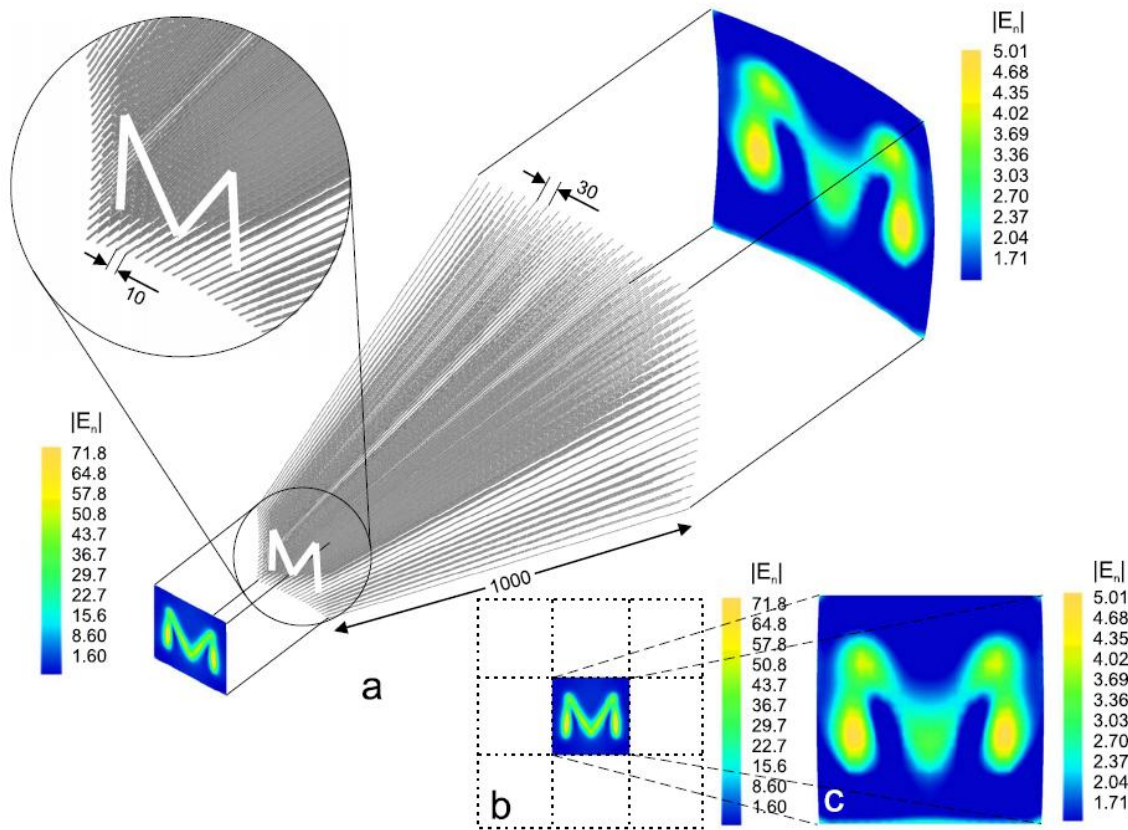


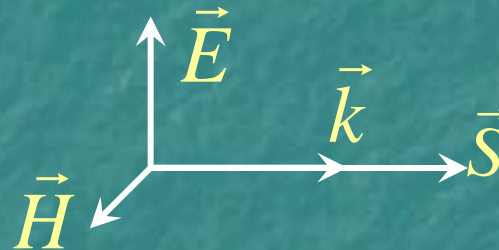
FIG. 3. (Color online) (a) Geometry of the magnifying wire medium lens excited by the planar near-field source in the form of the letter M. The distance between the source and the center of the front interface is 13 mm. All dimensions in the figure are given in millimeters. Calculated distributions of the normal component of electric field: (b) on a plane surface 8 mm from the source in the direction away from the lens, which is (13+8) mm from the center of the lens input surface and (c) on a spherical surface 15 mm from the output surface. The frequency of operation is 910 MHz.

Левые среды

- Поток энергии:

Обычная (правосторонняя) среда

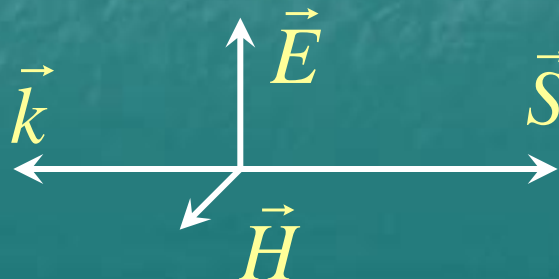
$$\vec{S} = \frac{c}{8\pi} [\vec{E} \times \vec{H}]$$



$$\vec{S} \uparrow \uparrow \vec{k}$$

$$\vec{V}_{gr} \uparrow \uparrow \vec{V}_{ph}$$

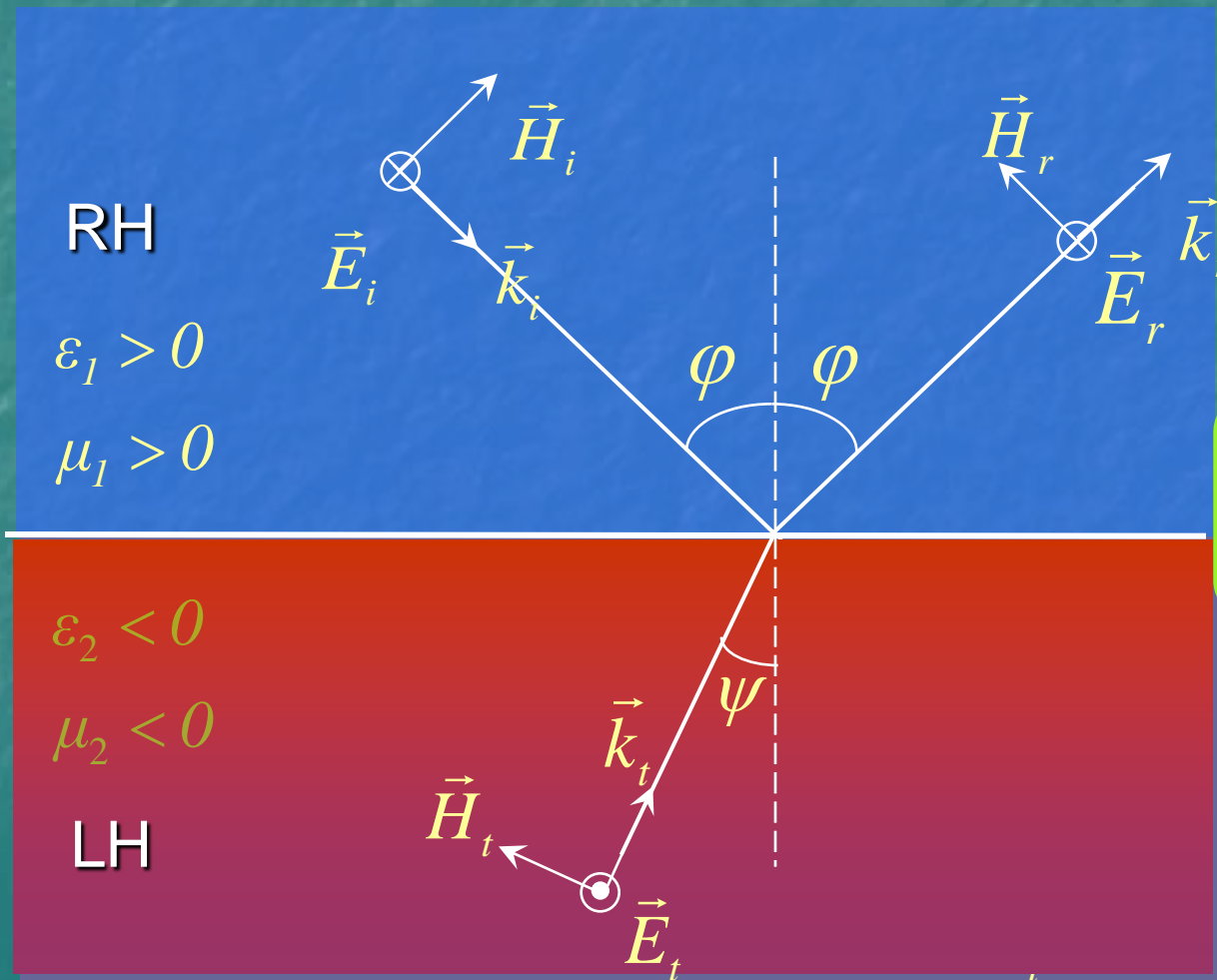
- Левосторонняя среда



$$\vec{S} \uparrow \downarrow \vec{k}$$

$$\vec{V}_{gr} \uparrow \downarrow \vec{V}_{ph}$$

Отрицательная рефракция

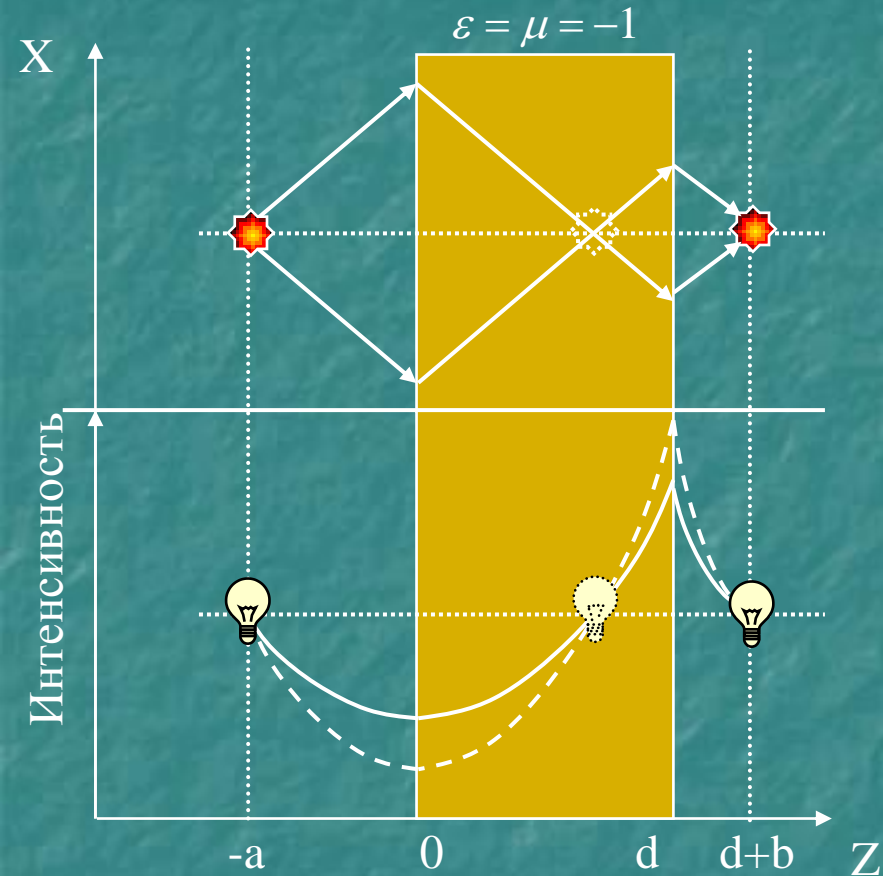


Snell's law:

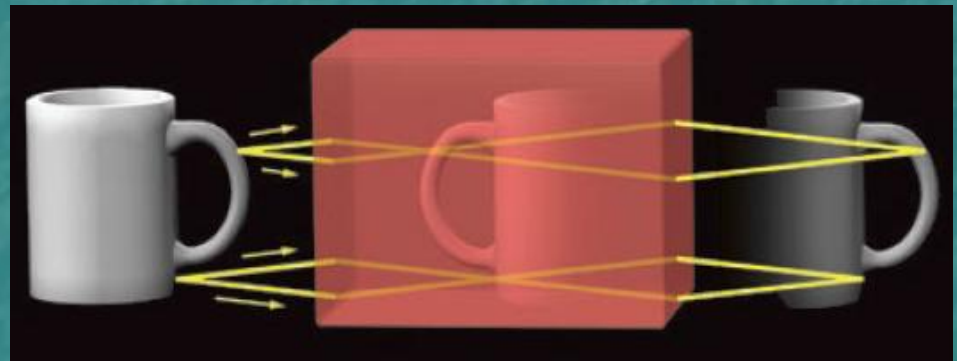
$$\frac{\sin \varphi}{\sin \psi} = \frac{n_2}{n_1} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}}$$

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

«Левосторонняя» идеальная линза

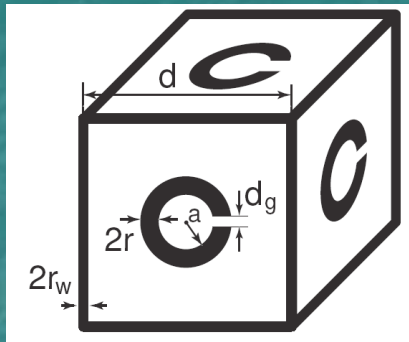


Объёмное изображение
получаемое левосторонней линзой



Формула линзы: $a + b = d$

Экспериментальные образцы «левосторонних» линз

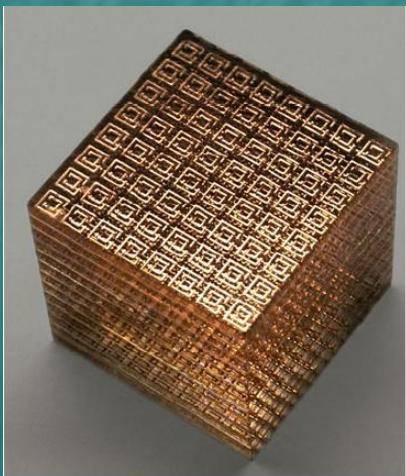


Элементарная ячейка первых левых сред



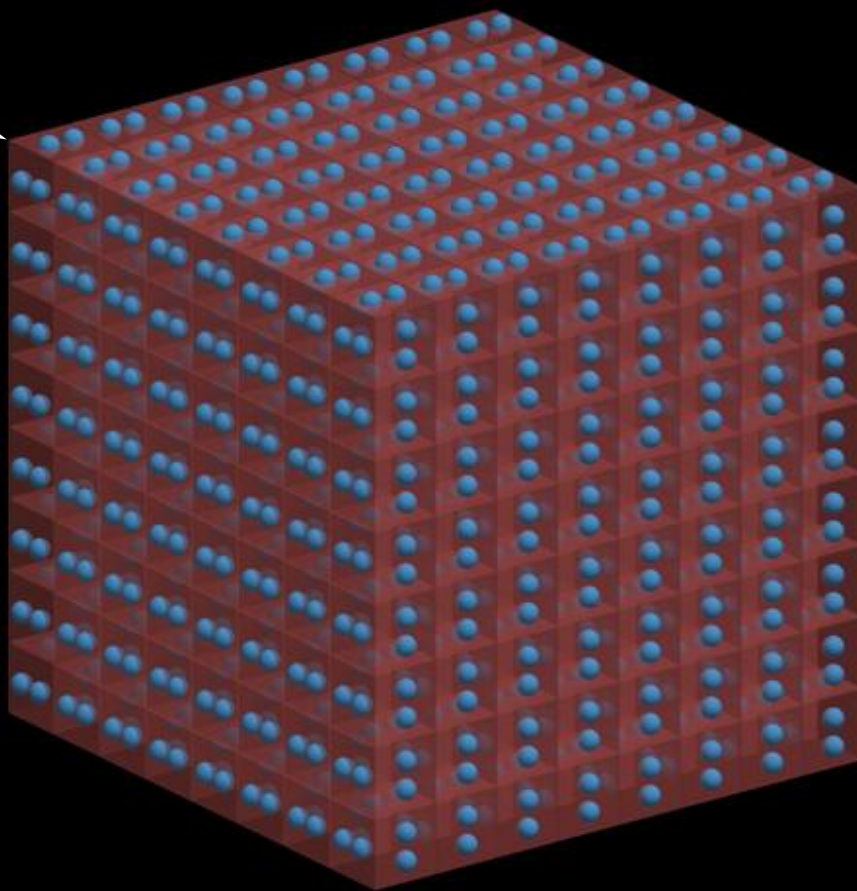
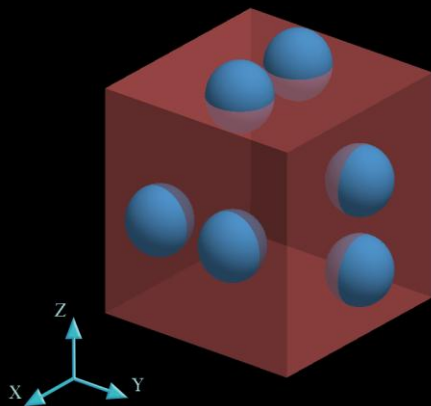
Размер элементарной ячейки 2.62 мм;
Полученное разрешение $\lambda/3$ на длине
волны ~ 6 см.

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:

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

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

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

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

где n - концентрация диполей,

α_{cell} - поляризуемость элементарной ячейки



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

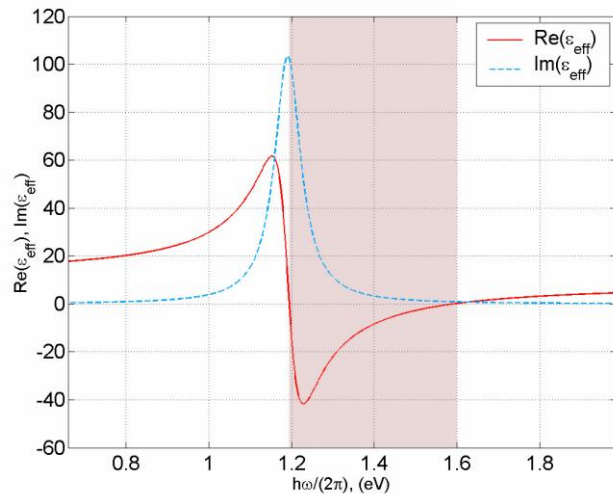
Соотношение Лорентц-Лоренца

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

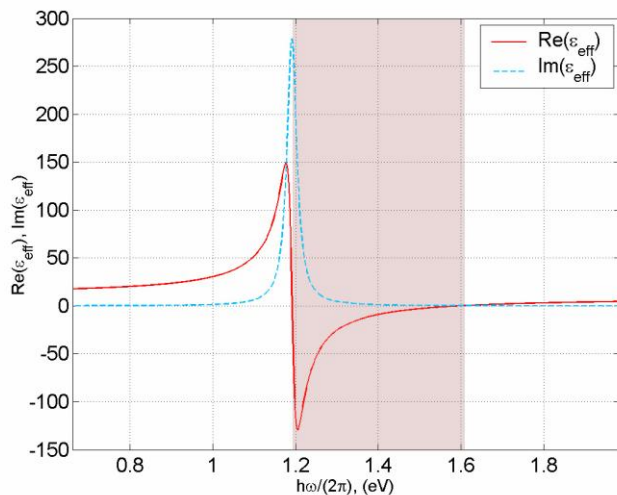
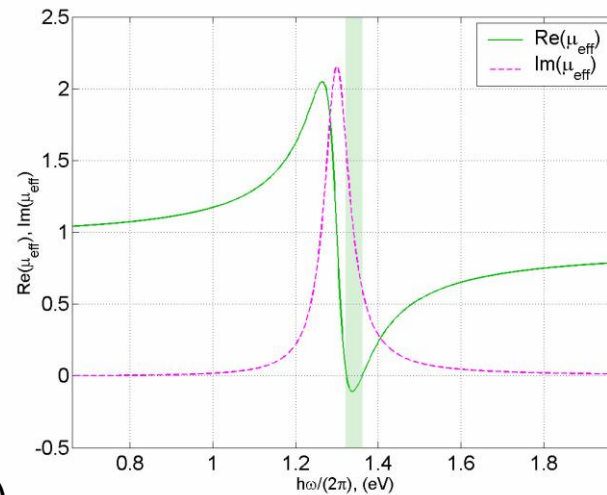


справедливо для кубической
решётки диполей

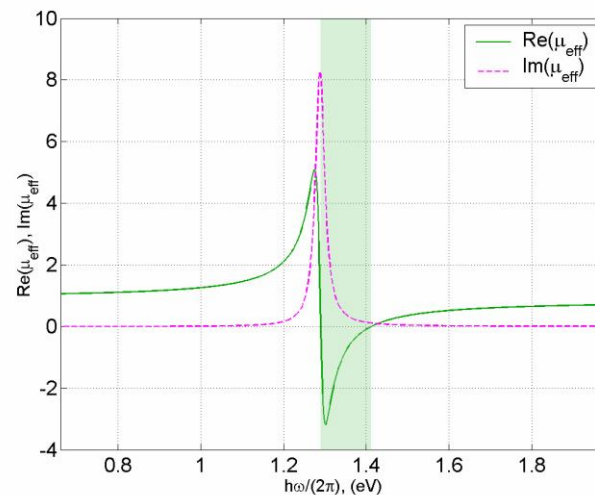
Частотные зависимости эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей



(a)



(b)



(а) золото

$$\varepsilon_h = 10$$

$$\rho = 0,14$$

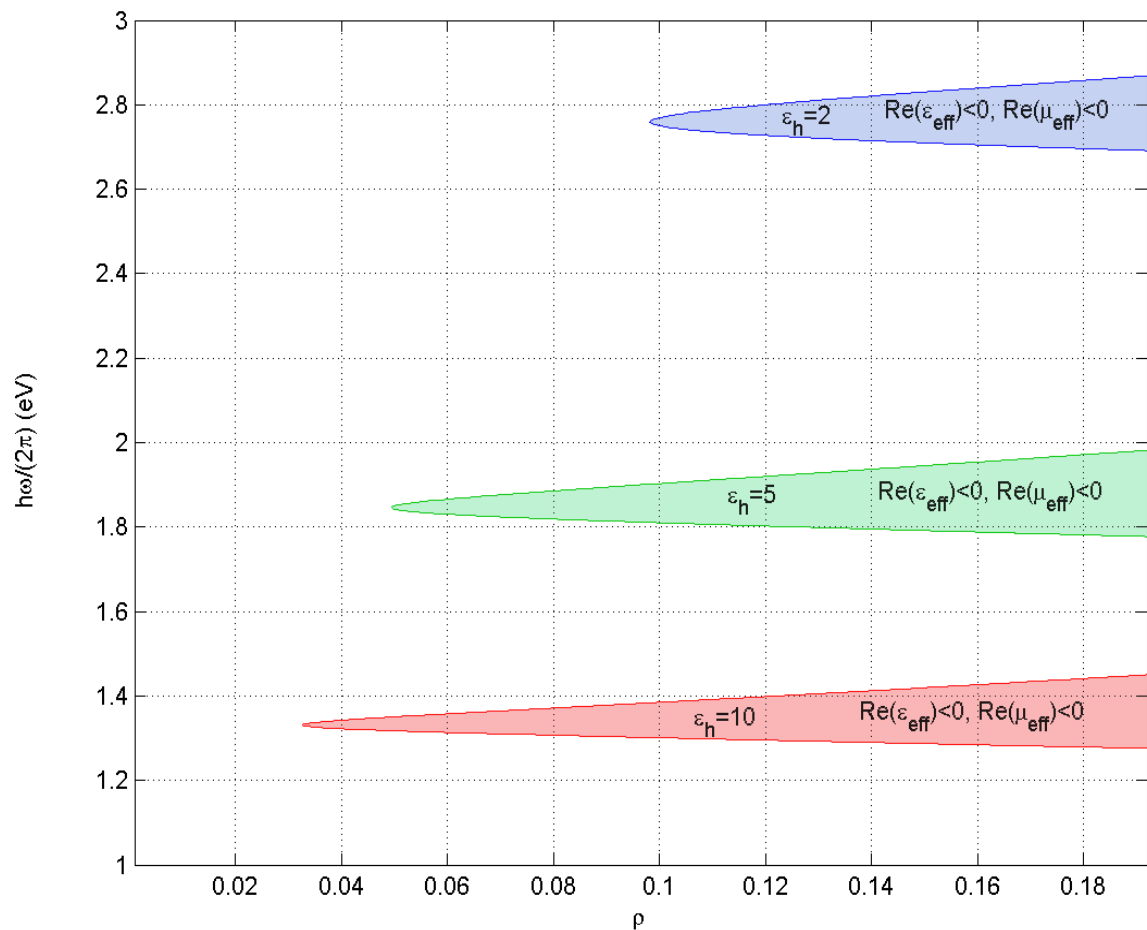
$$a = 25nm$$

$$d = 75nm$$

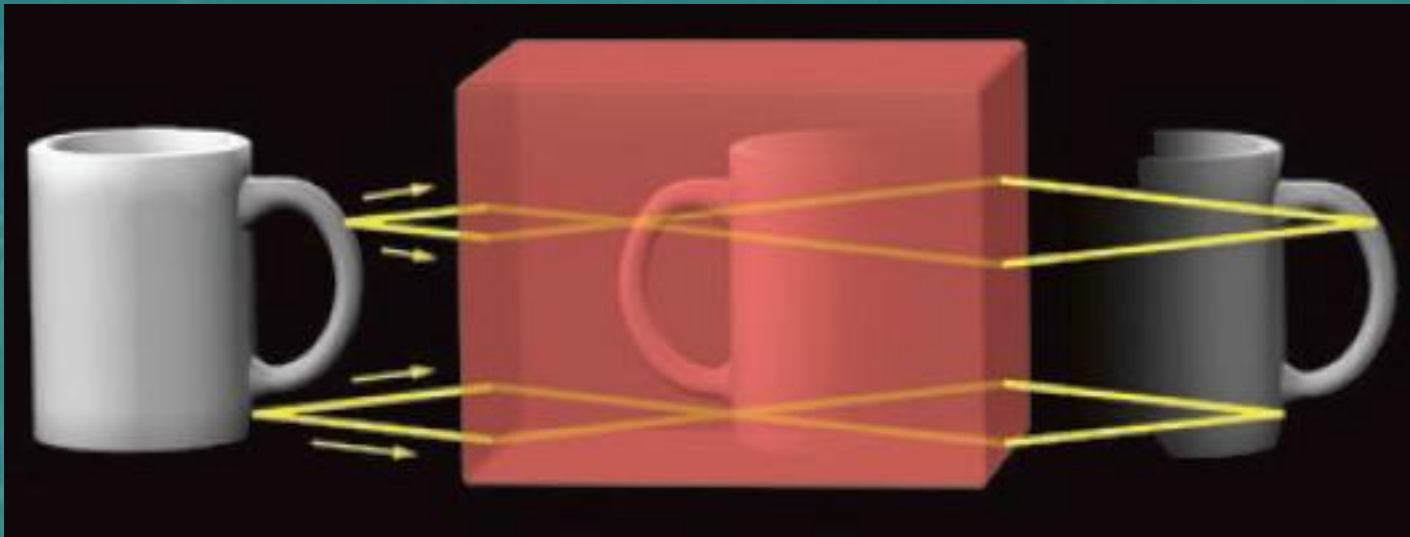
$$l \approx 142nm$$

(b) серебро

Области левостороннего отклика композита



Предел разрешения



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

Структура Ag/AlGaAs

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

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



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



Предел разрешения левосторонней линзы

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

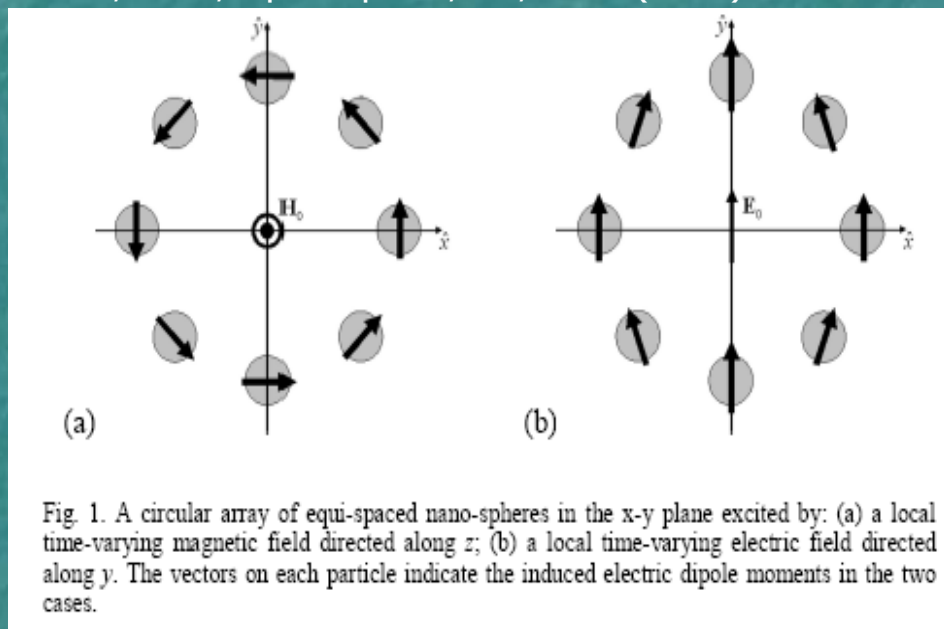
V.A.Podolsky, E.E.Narimanov, Opt. Lett., V.30, P.75(2005)



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

Наноожерелья или сдвоенные наночастицы?

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

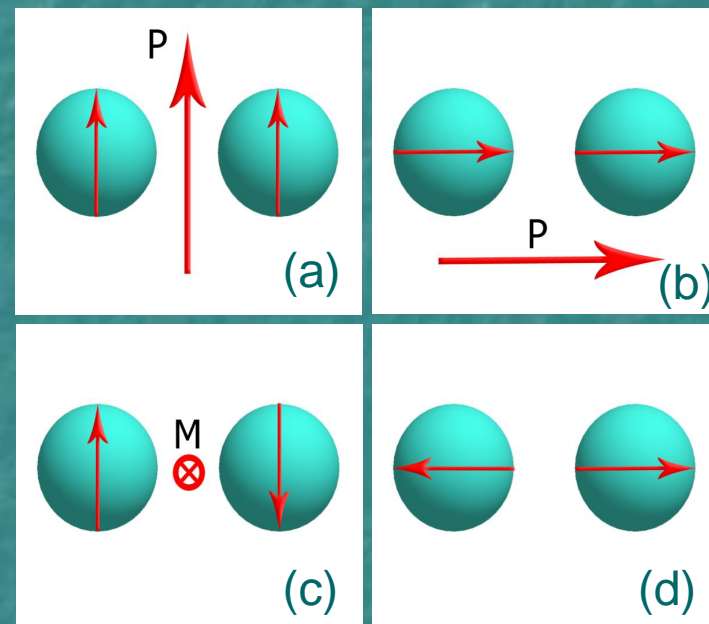


Условия необходимого магнитного отклика:

- 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