

Nano-Optik und Plasmonik

Carsten Henkel und Svetlana Santer
Institut für Physik und Astronomie, Universität Potsdam

vorläufiges Skriptum

Sommersemester 2014

Einführung und Historie

Motivation

‘nano’ = $\nu\acute{\alpha}\nu\omicron\varsigma$ griech. ‘Zwerg’ = 10^{-9} . Gemeint ist 1 nm = kleiner als die Wellenlänge
Wellenlänge von sichtbarem Licht: $\lambda = 400$ nm (blau bis ultraviolett = UV)
... 800 nm (rot bis infrarot = IR) oder Photonenenergie $hc/\lambda \sim 2$ eV (blau) bis 1eV (rot).

Wellenzahl $\sigma = 1/\lambda = 20\,000$ cm $^{-1}$ bei 500 nm, häufig in der Spektroskopie verwendete Einheit.

Herausforderung der Nano-Optik: Lichtfelder auf Skalen unterhalb der Wellenlänge beschreiben. Ist nötig, wenn Materie auf dieser Skala strukturiert ist: also für ‘kleine’ Objekte oder Strukturen. Beispiele in Abb.0.2 (auch 1.2 nummeriert)

‘Plasmonik’: kollektive Schwingung von Elektronen in einem Plasma. ‘Leichte’ negative Ladungen verschieben sich relativ zu ‘schweren’ positiven Ladungen. Plasmafrequenz $\omega_p = 2\pi\nu_p$

$$\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m \epsilon_0} \quad (-1.1)$$

mit Elektronendichte $n_e \sim 1 \text{ \AA}^{-3} = 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ im Metall, Elektronenladung e , -masse m . Typischer Wert $\hbar\omega_p \sim 10$ eV im nahen UV. *Übung*: diese Formel für die Plasmafrequenz aus der Verschiebung von Ladungen und dem entstehenden elektrischen Feld = Rückstellkraft herleiten.

Rein klassische Formel für ω_p , ergibt viel niedrigere Frequenzen bei kleineren Dichten. Beispiel: Plasmaschwingung im Radioband in den höheren Schichten der Atmosphäre (‘Ionosphäre’).

Warum Plasmonik?

Spektroskopie von elektronischen Anregungen im Festkörper: gebundene Elektronen im Atomrumpf (Valenzband, obere Kante bei E_V) durch optische Anregung ins Leitungsband (untere Kante bei E_C) heben. Energie-Übertrag nach Bohr: $E_V \mapsto$

$E_v + \hbar\omega$. Als Funktion der Frequenz ν beobachtet man ein charakteristisches Einsetzen der Absorption ('Schwelle'), wenn $E_v + \hbar\omega \geq E_c$.

Wichtiger konzeptueller Unterschied: dies ist ein 'ein-Elektron-Prozess' (im einfachsten Fall). Die Energie des einen angeregten Elektrons wird im Leitungsband auf andere Elektronen verteilt ('heiße Elektronen'), auf die Atomrümpfe übertragen ('Phononen') oder wieder als Licht abgegeben ('Fluoreszenz'). Dagegen ist die Plasmaschwingung ein 'kollektiver' Effekt, bei dem viele Elektronen beteiligt sind.

Kleine Wellenlängen von plasmonischen Anregungen, deswegen kleine Bauelemente (optoelektronische Schaltkreise). Typisch für sogenannte 'Oberflächen-Plasmonen', die sich an der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem anderen Medium (typischerweise Luft, Glas oder Flüssigkeit) ausbreiten. Die Wellenlänge λ gibt die räumliche Periode des Plasmons an, oder durch den Wellenvektor k ausgedrückt $\lambda = 2\pi/k$. Relation zur Frequenz ω wird lockerer durch die Anwesenheit von Materie. Dispersionsrelation (-diagramm)



Abbildung 0.1: Dispersionsrelationen von Licht im freien Raum und in Materie. Grün: plasmonische Anregung an der Grenzfläche eines dielektrischen Mediums (Index $n > 1$) und eines Plasmas (Plasmafrequenz ω_p).

Lichtkegel = Dispersionsrelation im Vakuum ('freier Raum'), $\omega = ck$. In einem Medium mit Brechungsindex $n > 1$: unterhalb des Lichtkegels, $\omega = ck/n(\omega)$. Im Allgemeinen ist so ein Medium dispersiv, d.h., der Index $n(\omega)$ hängt von der Frequenz ab (Brechung an einem Prisma, Regenbogen), deswegen kann dieser 'Glas-Kegel' nicht strikt eine Gerade sein. Ein typisches Oberflächen-Plasmon an der Grenzfläche Glas-Metall hat eine Dispersion, die für kleine k (d.h., große Wellenlängen) in die des Glases übergeht, sich für große k (kleine Wellenlängen) aber vom Lichtkegel entfernt. In diesem Plateau (Frequenz von der Ordnung der Plasmafrequenz ω_p) sind k -Vektor (sprich: Wellenlänge) und Frequenz (sprich: Periode) entkoppelt, und die plasmonische Anregung hat eine viel kleinere räumliche Periode als im freien Raum.

Marketing von 'plasmonischen Schaltkreisen': kleiner, kompakter. Problem mit Absorption im Metall auf der Skala von etwa $10 \mu\text{m}$. Solange die Schaltkreise kleiner

als diese Skala sind, wird man Absorption vernachlässigen können, und die Plasmonen breiten sich aus wie Photonen, nur in 2D (stets an die Grenzfläche gebunden).

Sensorik. Die plasmonische Anregung reagiert empfindlich auf Änderungen des Brechungsindex in der Nähe der Oberfläche. Dadurch kann man etwa biologische Objekte (Zellen, Moleküle) durch Phasenverschiebung oder Streuung vermessen.

Elemente der Vorlesung

Dazu ein Schema aus dem Buch von Novotny & Hecht (2006), das einige Aspekte des Themas ‘Nano-Optik’ illustriert. Vermutlich können alle Pfeile in beide Richtungen gelesen werden.

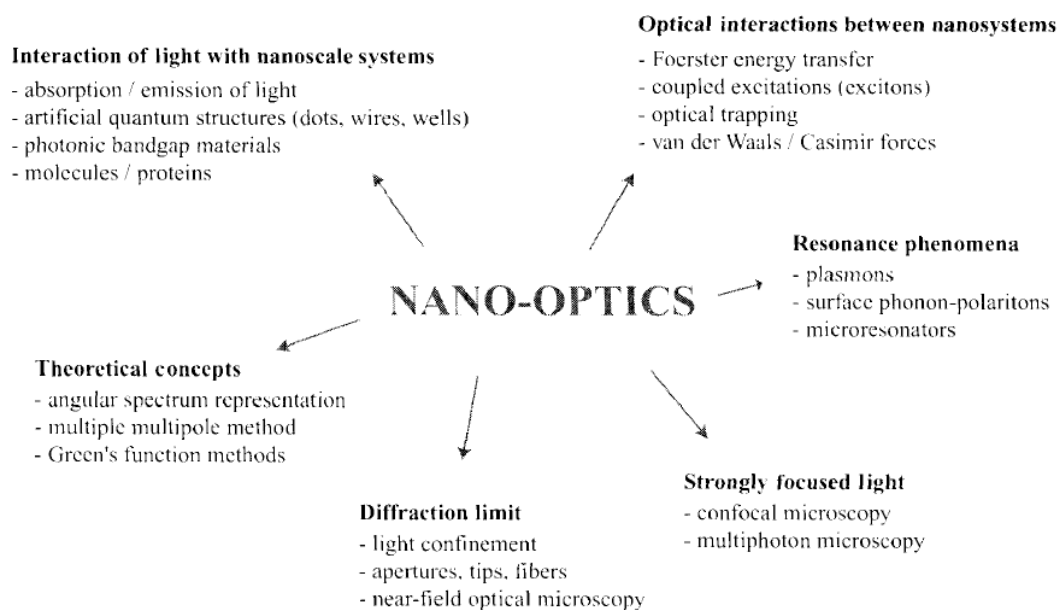


Figure 1.2 Constituents of the field of nano-optics.

Abbildung 0.2: Netz aus Stichworten zum Thema.

... Kopplung von Licht an Nano-Systeme. Viele Objekte, die Licht absorbieren und emittieren, sind kleiner als die Wellenlänge: etwa einzelne Moleküle oder Quantenpunkte (*quantum dot*, Kiste, in der Elektronen eingesperrt werden). Aus solchen Objekten können periodische Strukturen zusammgebaut werden: etwa regelmäßig

angeordnete Kügelchen, die neue Eigenschaften für das Licht erzeugen, etwa eine 'photonische Bandlücke'.

... Wechselwirkung zwischen Nano-Systemen. Die Quasi-Teilchen, die auf zwei Körpern lokalisiert sind, können über optische Felder miteinander koppeln und bilden neue, 'hybridisierte' resonante Moden aus: man spricht von 'optischen Molekülen'. In anderen Fällen gibt es sogenannten Förster-Energietransfer von einem Teilchen auf ein anderes, sowie van der Waals- und Casimir-Kräfte zwischen den Teilchen. In der Biologie ist der Förster-Transfer ein wichtiges Werkzeug, um Abstände zwischen Punkten auf einem Makro-Molekül zu vermessen.

... resonante Anregungen. Viele Anregungen in Materie, 'Plasmonen', 'Polaritonen', 'Exzitonen', entstehen erst durch die Kopplung an Licht. Umgekehrt können Anregungen, die auf kleinen Objekten lokalisiert sind, an benachbarte Objekte koppeln und neue, 'hybridisierte' Resonanzen ausbilden. Dies kann man aus der Form des Absorptions-Spektrums ablesen.

... starkes Fokussieren, Beugungslimit. In modernen Mikroskopen werden Lichtstrahlen unter großen Winkeln (relativ zur 'optischen Achse') im Brennpunkt gesammelt, um die Beugungs-Grenze zu klein wie möglich zu machen. Dabei spielt die Polarisation eine wichtige Rolle. Vom Standpunkt der Nano-Optik hat man es hier mit Lichtfeldern auf der typischen Skala 100 nm zu tun.

... Streuung. Treten noch kleinere Objekte in so ein stark fokussiertes Lichtfeld ein, wird das Licht gestreut und breitet sich über einen weiten Winkelbereich ins Fernfeld aus. Ähnliches geschieht an kleinen Aperturen (Lochblenden). Dieser Streu-Prozess ist ein wichtiges Werkzeug für die Nahfeld-Mikroskopie: wenn nämlich der Streuer kontrolliert durch das Nahfeld einer Probe gefahren werden kann. SNOM = *scanning near-field optical microscope* (oder NSOM oder PSTM = *photon scanning tunneling microscope*).

Historie

1608 – Hans Lippersky (Holland): Patent für Teleskope

1609 – Galileo Galilei (Italien) baut ein Teleskop und macht erste astronomische Beobachtungen

1610 – Zacharias Janssen (Holland): Mikroskop

1621 – Willebrord van Roijen Snell (genannt Snellius, Holland): Brechungsgesetz

19. Jh – Wellenbild des Lichts, Polarisation, Beugung, Dispersion

1873 – Ernst Abbe: Auflösung

1928 – Edward Syngge: Vorschlag, mit einer kleinen Apertur sub- λ -Skalen aufzulösen (Skizze)

1957 – Marvin Minsky: konfokale Mikroskopie (Skizze)

1980er – Verbesserung durch Laser und Piezo-Scanner

1984 – Pohl, Denk und Lanz (IBM Rüschnikon): Raster-Sonden-Mikroskope (STM, AFM, und nach Synges Vorschlag SNOM)

... – moderne Mikroskopie: konfokale Aufbauten weiter entwickeln, nichtlineare Techniken, zwei-Photon-Absorption, kohärente Anti-Stokes-Raman-Streuung (CARS), Sättigung (STED)

Nanotechnologie

Zur Motivation eine bereits veraltete 'Karte' aus der Halbleiter-Nanotechnologie:

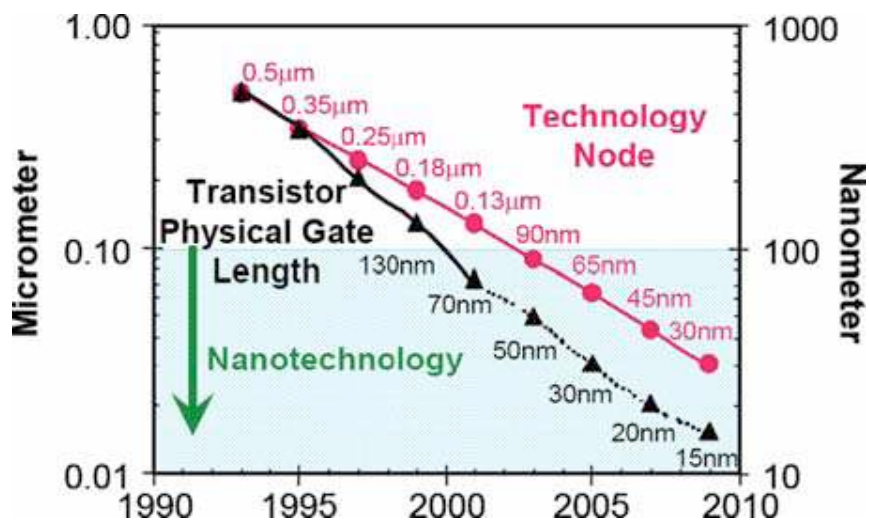


Fig. 6.1 from Goodnick (2008): Scaling of semiconductor device dimensions as a function of time. The upper curve is the so-called technology node, while the lower curve (triangles) represents the present and projected physical gate length of the corresponding transistor technology. Reprinted with permission from R. Chau, presented at the 2005 IEEE VLSI-TSA International Symposium on VLSI Technology, Hsinchu, Taiwan, April, 2005

Dies ist das sogenannte *Moore'sche Gesetz*: im Lauf der Zeit schrumpfen die Strukturen exponentiell (Halbwertszeit etwa fünf Jahre), die in der Halbleiterchip-Technologie geschrieben werden können. Die Karte ist bereits veraltet und auf die nächsten fünf Jahre extrapoliert, sind Skalen unterhalb von 10 nm zu erwarten. Schon jetzt nutzt die Industrie ausgefeilte optische Techniken (kurze Wellenlängen, starkes Fokussieren), um Strukturen um die 30nm zu kontrollieren. Man darf damit rechnen, dass um die Skala 1–10 nm herum fundamental andere Zugänge entwickelt werden müssen.

Literatur

Bücher und Übersichtsartikel. Relativ viele Bücher in den letzten fünf Jahren: das Thema entwickelt sich sehr dynamisch.

Novotny & Hecht (2006) Pohl & Courjon (1993) Courjon (2003) Prasad (2004) Agio & Alù (2013) Brongersma & Kik (2007) Maier (2007) Keller (2011) Zhang & al. (2012) Bozhevolnyi (2009) Stockman (2011) Brongersma & Shalaev (2010) Coccoletzi & Mochán (2005) Dressel & Grüner (2002)

Willkürliche Auswahl an aktueller Forschung

Curto & al. (2010) Kosako & al. (2010) Di Bartolo & Collins (2013) Sentenac & al. (2013) Garcia-Ortiz & al. (2013) Jakubczyk & al. (2012) Grigorchuk (2012) Acuna & al. (2012) Blum & al. (2012) Scholl & al. (2012)

Übersicht

Kommentierendes VV:

Einführung in theoretische Grundlagen, experimentelle Methoden, praktische Übungen (im Labor und am Computer). Makroskopische Maxwell-Gleichungen. Antwort von Materie auf Felder: Leitfähigkeit, dielektrische Funktion, Dispersion. Photonen in Materie, Polaritonen, Plasmonen, Exzitonen, Absorption. Oberflächen-Plasmonen, Feldüberhöhung. Streuung an kleinen Partikeln und Objekten: Nano-Kugeln, Gitter. Numerische Methoden: FDTD, finite Elemente, Multipole. Nahfeld-optik: Detektion mit Rastersonden. Antwort von metallischen Nanoteilchen, von Polymer-Filmen. Aktuelle Fragestellungen.

Grundbegriffe:

optische Abbildungen (Auflösung), optische Felder. 'Bottom-up' und 'top-down' Zugänge zur nm-Skala, experimentell und theoretisch.

Herstellung von Nanostrukturen:

typische Verfahren, nicht-optische Charakterisierung mit Kraft- und Elektronen-Mikroskopie.

Optik mit Nano-Objekten:

einfache Modelle für die Antwort der Materie. Einfache Geometrie: Kugel, Ebene, Faser, Spitze. Resonante Moden: lokalisierte Plasmonen, Oberflächen-Plasmonen, Wellenleiter. Stark fokussiertes Licht, Einfluss der Polarisation.

'Interessante Phänomene':

Nahfeldoptik und SNOM. Resonante Strukturen: ‘hot spots’ zwischen Kugeln, optische Moleküle, überhöhte Raman-Streuung (SERS), resonante Transmission von Gittern. Plasmonische Sonden. Theorie effektiver Medien: maßgeschneiderte Eigenschaften, photonische Kristalle, Meta-Materialien mit negativem Index oder hyperbolischer Dispersion. ‘Quanten-Plasmonik’ und Grenzen der lokalen Beschreibung.

Praktische Übungen:

Experimentieren mit dem AFM, dem SNOM. Ausprobieren einer FDTD-Simulation.

Aktuelle Anwendungen:

Anknüpfungspunkte an Forschungsprojekte, an denen im Augenblick in den Gruppen in Potsdam (M. Bargheer, C. Henkel, S. Santer) gearbeitet wird: Wärmetransport über das Nahfeld. Optische Schalter. Optisch aktivierte Nanoteilchen.

Literaturverzeichnis

- G. P. Acuna, F. M. Möller, P. Holzmeister, S. Beater, B. Lalkens & P. Tinnefeld (2012). Fluorescence Enhancement at Docking Sites of DNA-Directed Self-Assembled Nanoantennas, *Science* **338** (6106), 506–10.
- M. Agio & A. Alù, editors (2013). *Optical Antennas*. Cambridge University Press, Cambridge.
- C. Blum, N. Zijlstra, A. Lagendijk, M. Wubs, A. P. Mosk, V. Subramaniam & W. L. Vos (2012). Nanophotonic Control of the Förster Resonance Energy Transfer Efficiency, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 203601.
- S. I. Bozhevolnyi, editor (2009). *Plasmonic nanoguides and circuits*. Pan Stanford Publishing, Singapore.
- M. L. Brongersma & P. G. Kik, editors (2007). *Surface Plasmon Nanophotonics*. Springer Series in Optical Sciences. Springer, Berlin Heidelberg New York.
- M. L. Brongersma & V. M. Shalaev (2010). The Case for Plasmonics, *Science* **328** (5977), 440–41.
- G. H. Coccoletzi & W. L. Mochán (2005). Excitons: from excitations at surfaces to confinement in nanostructures, *Surf. Sci. Rep.* **57** (1-2), 1–58.
- D. Courjon (2003). *Near-Field Microscopy and Near-Field Optics*. Imperial College Press, London.

- A. G. Curto, G. Volpe, T. H. Taminiau, M. P. Kreuzer, R. Quidant & N. F. van Hulst (2010). Unidirectional Emission of a Quantum Dot Coupled to a Nanoantenna, *Science* **329** (5994), 930–33.
- B. Di Bartolo & J. Collins, editors (2013). *Nano-Optics for Enhancing Light-Matter Interactions on a Molecular Scale – Plasmonics, Photonic Materials and Sub-Wavelength Resolution*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Heidelberg New York.
- M. Dressel & G. Grüner (2002). *Electrodynamics of Solids – Optical Properties of Electrons in Matter*. Cambridge University Press, Cambridge.
- C. E. Garcia-Ortiz, V. Coello, Z. Han & S. I. Bozhevolnyi (2013). Generation of diffraction-free plasmonic beams with one-dimensional Bessel profiles, *Opt. Lett.* **38** (6), 905–07.
- S. M. Goodnick (2008). Transport in Nanostructures, in A. Korkin & F. Rosei, editors, *Nanoelectronics and Photonics*, chapter 6, pages 115–69. Springer, New York.
- N. I. Grigorichuk (2012). Plasmon resonant light scattering on spheroidal metallic nanoparticle embedded in a dielectric matrix, *Europhys. Lett.* **97** (4), 45001.
- T. Jakubczyk, W. Pacuski, T. Smoleński, A. Golnik, M. Florian, F. Jahnke, C. Kruse, D. Hommel & P. Kossacki (2012). Pronounced Purcell enhancement of spontaneous emission in CdTe/ZnTe quantum dots embedded in micropillar cavities, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 132105.
- O. Keller (2011). *Quantum Theory of Near-Field Electrodynamics*, volume 2 of *Nano-Optics and Nanophotonics*. Springer, Berlin Heidelberg.
- T. Kosako, Y. Kadoya & H. F. Hofmann (2010). Directional control of light by a nano-optical Yagi-Uda antenna, *Nature Photonics* **4**, 312–15.
- S. A. Maier (2007). *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, Berlin Heidelberg New York, 1st edition.
- L. Novotny & B. Hecht (2006). *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1st edition.
- D. W. Pohl & D. Courjon, editors (1993). *Near field optics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.
- P. N. Prasad (2004). *Nanophotonics*. John Wiley & Sons, Inc.

- J. A. Scholl, A. L. Koh & J. A. Dionne (2012). Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles, *Nature* **483** (7390), 421–27.
- A. Sentenac, P. C. Chaumet & G. Leuchs (2013). Total absorption of light by a nanoparticle: an electromagnetic sink in the optical regime, *Opt. Lett.* **38** (6), 818–20.
- M. I. Stockman (2011). Nanoplasmonics: past, present, and glimpse into future, *Opt. Express* **19** (22), 22029–106.
- J. Zhang, L. Zhang & W. Xu (2012). Surface plasmon polaritons: physics and applications, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45**, 113001.