

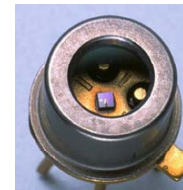


## Νανο-Φωτονικά Υλικά: Φωτονικοί Κρύσταλλοι και Πλασμονικές Διατάξεις

Ελευθέριος Λοιδωρικής  
Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων  
Μεταβατικό κτήριο Π1, Τηλ: 7146,  
email: elidorik@cc.uoi.gr  
web: <http://cmsl.materials.uoi.gr/lidorikis>

## Τεχνολογίες φωτός

- Οι τεχνολογίες φως έχουν εισχωρήσει προ πολλού στη ζωή μας



## Συστατικά τεχνολογίας φωτός

Υλικό → Διαμόρφωση → Εφαρμογή

## Συστατικά τεχνολογίας φωτός

Υλικό → Διαμόρφωση → Εφαρμογή

- **Διηλεκτρικά**
  - Μονωτές (π.χ. οξειδία, ή ημιαγωγοί για  $\hbar\omega < E_g$ )
  - Ασθενής αλληλεπίδραση με **δέσμια** ηλεκτρόνια, μηδενική απορρόφηση
  - **Επεξεργασία φωτός**
- **Ημιαγωγοί**
  - Ανόργανοι ή οργανικοί
  - Ισχυρή αλληλεπίδραση με **δέσμια** ηλεκτρόνια, απορρόφηση και εκπομπή
  - **Δημιουργία και ανίχνευση φωτός**
- **Μέταλλα**
  - Ισχυρή αλληλεπίδραση με **ελεύθερα** ηλεκτρόνια, μέση απορρόφηση
  - **Επεξεργασία φωτός**

# Συστατικά τεχνολογίας φωτός

Υλικό → Διαμόρφωση → Εφαρμογή

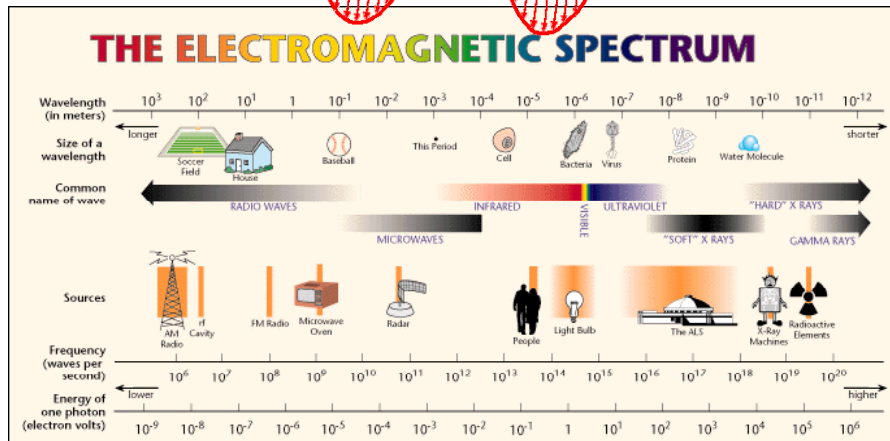
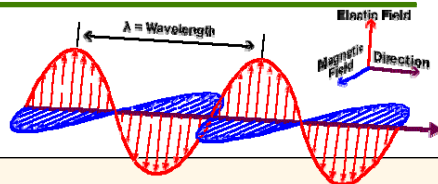
- **Περιορισμός**
  - Ενίσχυση ιδιοκαταστάσεων
  - Κβαντικά πηγάδια, κοιλότητες, κυματοδηγοί
  - **Διηλεκτρικά, ημιαγωγοί, μέταλλα**
- **Περιοδικότητα**
  - Μετατροπή διασποράς
  - Διηλεκτρικοί καθρέπτες, φωτονικοί ημιαγωγοί
  - **Διηλεκτρικά, ημιαγωγοί, μέταλλα**

# Συστατικά τεχνολογίας φωτός

Υλικό → Διαμόρφωση → Εφαρμογή

- **Δημιουργία φωτός**
  - LED, Laser, φθορισμός
  - **Ημιαγωγοί**
- **Επεξεργασία φωτός**
  - Οπτικές ίνες, θόνες, κοιλότητες laser, LED, οπτικοί διακόπτες, αισθητήρες, ολοκληρωμένα οπτικά κυκλώματα
  - **Μονωτές, μέταλλα, ή ημιαγωγοί για  $\hbar\omega < E_g$**
- **Ανίχνευση φωτός**
  - Φωτοκύτταρα, φωτοβολταϊκά, αισθητήρες
  - **Ημιαγωγοί**

## Ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία



## E/M κύματα στην ύλη

- Οι μακροσκοπικές εξισώσεις Maxwell

$$\left. \begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{E} &= \rho / \epsilon_0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \mathbf{J} \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \mathbf{E}: \text{ηλεκτρικό πεδίο} \\ \mathbf{B}: \text{μαγνητική επαγωγή} \\ \rho: \text{πυκνότητα φορτίου} \\ \mathbf{J}: \text{πυκνότητα ρεύματος} \end{array} \left. \begin{array}{l} \text{μακροσκοπικά} \\ \text{E/M κύματα} \\ \text{απόκριση υλικού} \\ \cdot \text{φορτίο πόλωσης} \\ \cdot \text{ρεύμα πόλωσης} \end{array} \right\}$$

**Ορίζουμε την πόλωση P:**  
μακροσκοπική πόλωση υλικού

- φορτίο πόλωσης  $\rho = -\nabla \cdot \mathbf{P}$
- ρεύμα πόλωσης  $\mathbf{J} = \partial \mathbf{P} / \partial t$

εξισώσεις Maxwell

$$\begin{aligned} \epsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \mathbf{P} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \end{aligned}$$

## Ε/Μ κύματα στην ύλη

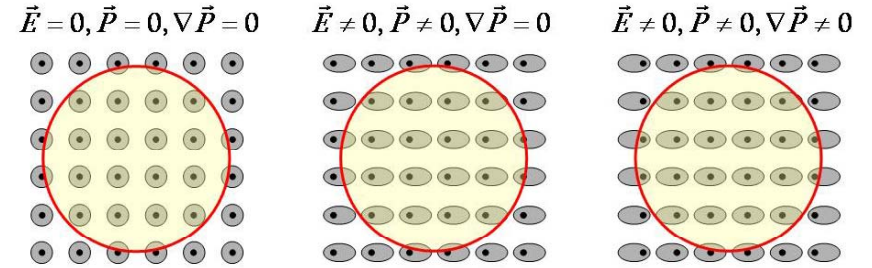
- Οι μακροσκοπικές εξισώσεις Maxwell

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon_0 \nabla \cdot \mathbf{E} + \nabla \cdot \mathbf{P} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{B} &= \mu_0 \frac{\varepsilon_0 \partial \mathbf{E}}{\partial t} + \mu_0 \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= 0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \end{aligned}$$

ηλεκτρική μετατόπιση  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$

μαγνητικό πεδίο  $\mathbf{H} = \mathbf{B} / \mu_0$

## Ηλεκτρική πόλωση και διηλεκτρική συνάρτηση



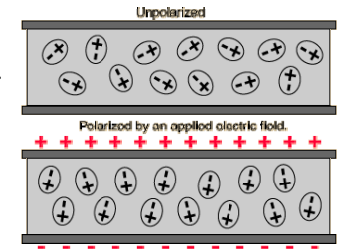
- Η πόλωση προκύπτει από την δράση του ηλεκτρικού πεδίου

$$\varepsilon_0^{-1} P_i = \sum_j \chi_{ij} E_j + \sum_{j,k} \gamma_{ijk} E_j E_k + \sum_{j,k,l} \alpha_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots$$

- Σε χαμηλές εντάσεις και ιστροπικά υλικά

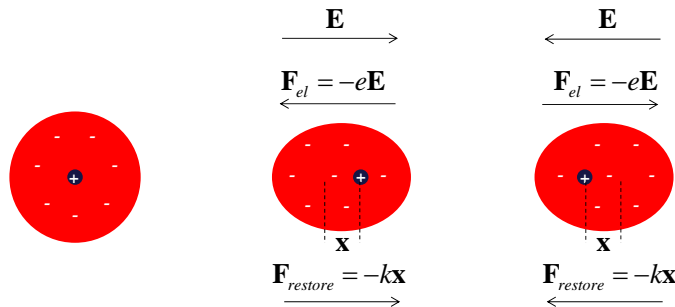
$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad \mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E}$$

- Διηλεκτρική συνάρτηση  $\varepsilon_r \equiv \varepsilon_r(\mathbf{r}, \omega)$

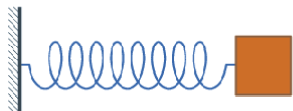


## Μοντέλο Lorentz

- Η πόλωση με το μοντέλο αρμονικού ταλαντωτή Lorentz



ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης:  $\omega_0 = \sqrt{k/m}$   
 ενεργειακές απώλειες «τριβή»:  $\mathbf{F}_{loss} = -m\gamma \mathbf{v}$



εξίσωση κίνησης:

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{F}_{el} + \mathbf{F}_{restore} + \mathbf{F}_{loss}$$

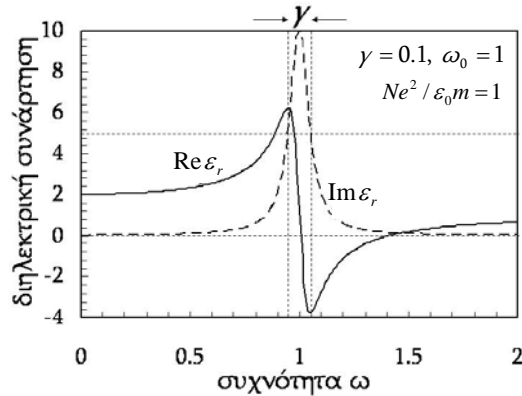
$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}$$

## Διηλεκτρική συνάρτηση

- Εξίσωση κίνησης  $m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} + m\gamma \frac{d\mathbf{r}}{dt} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}$
- Χρονική εξάρτηση  $\mathbf{E} \equiv \mathbf{E} e^{-i\omega t} \quad \mathbf{r} \equiv \mathbf{r} e^{-i\omega t}$
- Χρονοανεξάρτητη εξίσωση  $-\omega^2 m \mathbf{r} - i\omega m \gamma \mathbf{r} + m\omega_0^2 \mathbf{r} = -e\mathbf{E}$
- Λύση  $\mathbf{r} = -\frac{e}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E}$
- Μακροσκοπική πόλωση υλικού  $\mathbf{P} = -N e \mathbf{r} = \frac{Ne^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \mathbf{E}$
- Ηλεκτρική επιδεκτικότητα  $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \Rightarrow \chi = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$
- Διηλεκτρική συνάρτηση  $\varepsilon_r = 1 + \chi \Rightarrow \varepsilon_r = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega}$

## Διηλεκτρική συνάρτηση

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \left\{ \begin{array}{l} \text{Re}\{\varepsilon_r\} = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \\ \text{Im}\{\varepsilon_r\} = \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \end{array} \right.$$



## Διασκεδασμός και απορρόφηση

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad \tilde{n} = \sqrt{\tilde{\varepsilon}_r} \quad \tilde{k} = \tilde{n} \frac{\omega}{c}$$

**Διηλεκτρική συνάρτηση:**  $\tilde{\varepsilon}_r$   
 Πολωσιμότητα του υλικού και απορρόφηση  
 Προκύπτει από την ηλεκτρονική διαμόρφωση

**Δείκτης διάθλασης:**  $\tilde{n}$   
 Διασκεδασμός και απορρόφηση  
 Καθορίζει τις ιδιότητες διάδοσης

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}x - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i((n+ik)\omega x/c - \omega t)} = \vec{E}_0 e^{i(n\omega x/c - \omega t)} e^{-\kappa\omega x/c}$$

• Δύο όροι:

- αρμονική κυματική διάδοση με  $n\omega/c$
- Εκθετική απόσβεση με  $\kappa\omega/c$

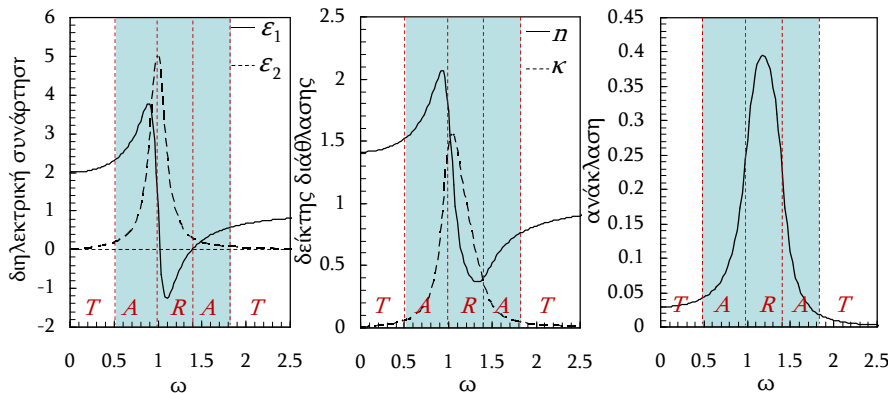
• Η ροή ενέργειας δίνεται από το διάνυσμα Poynting  $\vec{S} = \text{Re}\left\{\frac{c}{8\pi}(\vec{E} \times \vec{H}^*)\right\} = \frac{cn}{8\pi}|E|^2$

$$I = I_0 e^{-2\kappa\omega x/c} = I_0 e^{-\alpha x}$$

**συντελεστής απόσβεσης**  $\alpha = \frac{2\kappa\omega}{c} = 2\kappa \frac{2\pi}{\lambda_0} = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}$

## Διάθλαση, ανάκλαση και απορρόφηση

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad R = \left| \frac{\tilde{n}-1}{\tilde{n}+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \quad \alpha = \frac{4\pi\kappa}{\lambda_0}$$



## Πραγματικά υλικά

• Συνεισφέρουν στην πολωσιμότητα:

- ηλεκτρονικά τροχιακά
- ιόντα, μόρια, κτλ

$$\varepsilon_r = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{N_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}$$

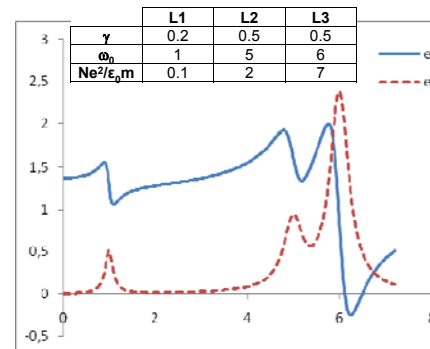
σε μηδέν συχνότητα

$$\varepsilon_r(0) = 1 + \frac{e^2}{\varepsilon_0 m} \sum_j \frac{N_j}{\omega_{0j}^2} = 1 + \frac{0.1}{1} + \frac{2}{25} + \frac{7}{36} = 1.3745$$

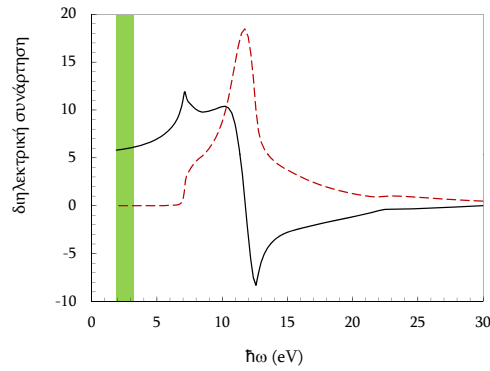
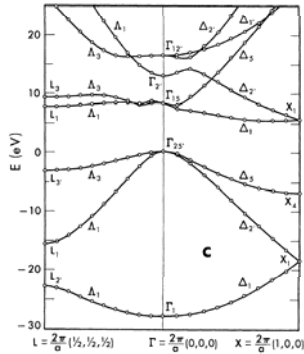
γενικός κανόνας όταν έχουμε μόνο ηλεκτρονικές συνεισφορές

$$\varepsilon_r(0) = n^2 = 1 + C \cdot \rho$$

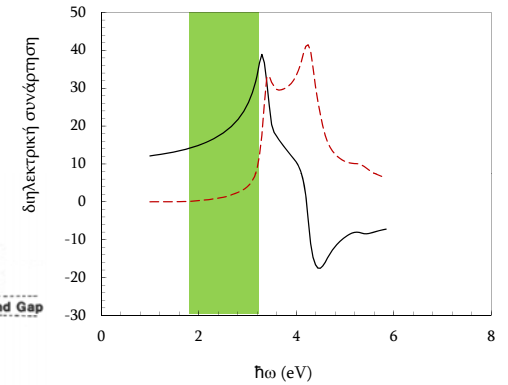
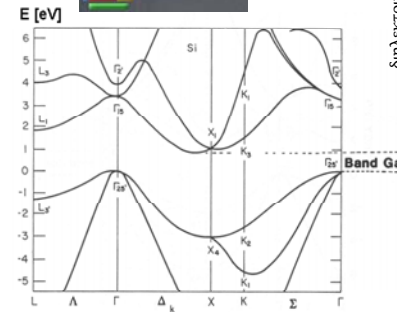
όπου  $\rho$  η πυκνότητα μάζας



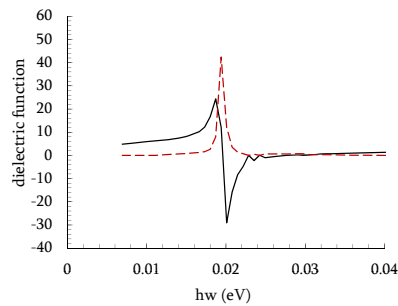
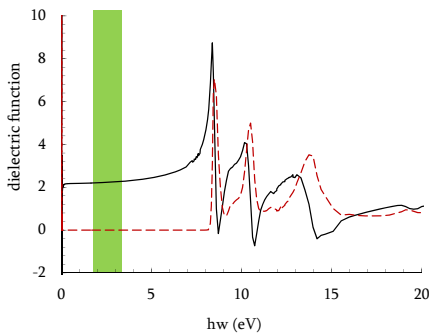
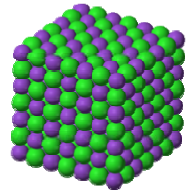
## Διηλεκτρικά και ημιαγωγοί: διαμάντι



## Διηλεκτρικά και ημιαγωγοί: πυρίτιο

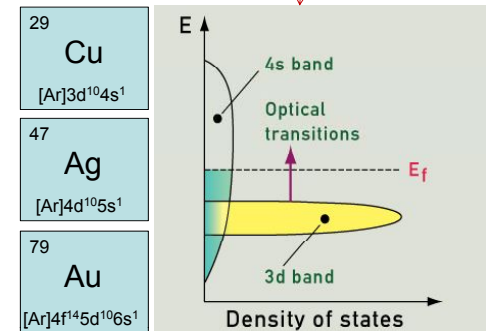
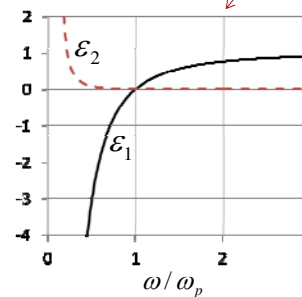


## Διηλεκτρικά και ημιαγωγοί: KCl

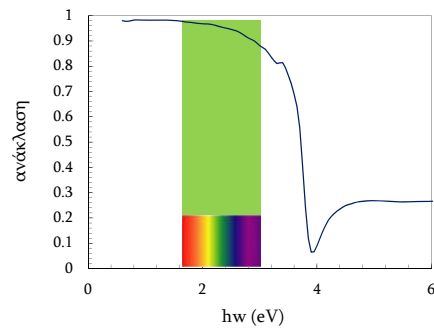
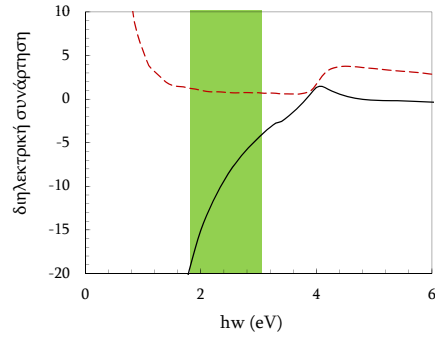


## Μοντέλο Drude-Lorentz για μέταλλα

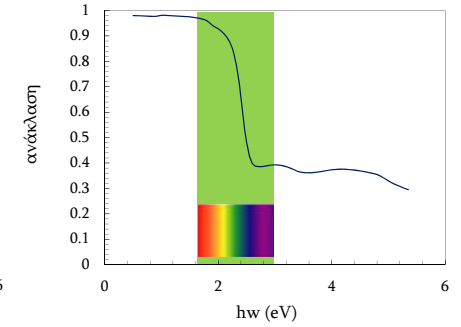
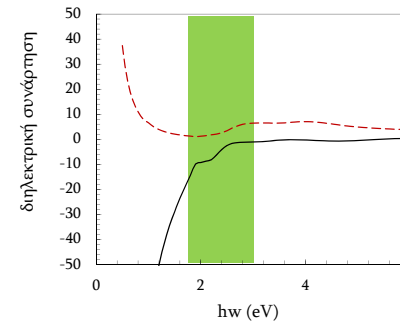
$$\epsilon = \epsilon_{\infty} - \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \frac{N_{free}}{\omega^2 + i\gamma_{free}\omega} + \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j>1} \frac{N_j}{\omega_{0j}^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega}$$



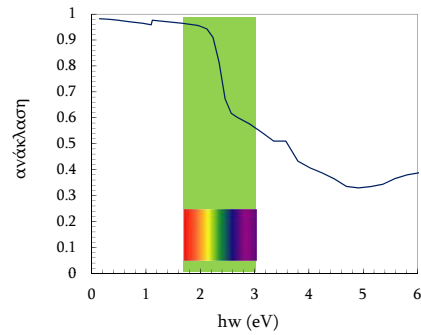
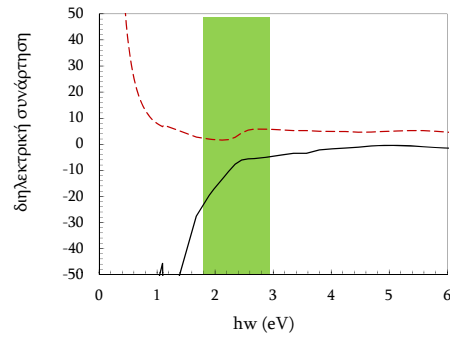
## Μέταλλα: Ag



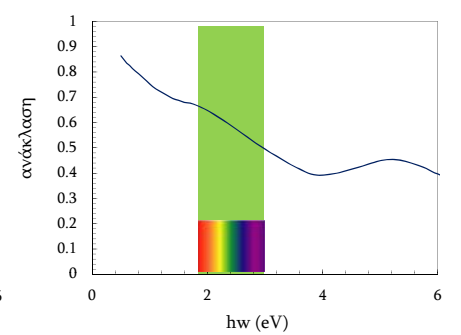
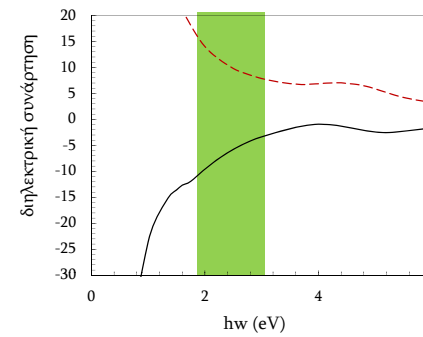
## Μέταλλα: Au



## Μέταλλα: Cu



## Μέταλλα: Ni

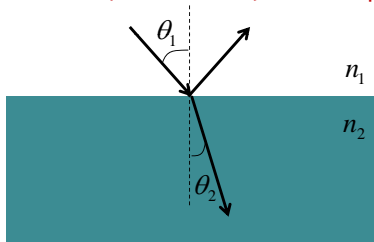




## Διαμόρφωση διηλεκτρικών/μονωτών

- Συνοριακές συνθήκες σε διεπιφάνεια δύο υλικών
  - συνέχεια των  $E_{\parallel}, H_{\parallel}, \epsilon E_{\perp}$
  - προκύπτουν οι νόμοι ανάκλασης, διάθλασης, Snell, κτλ.

- Ανάκλαση και διάθλαση απο διεπιφάνεια



κύμα  $e^{ikx}$   
 κυματοδιάνυσμα  $k = n \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda}$   
 μήκος κύματος  $\lambda = \lambda_0 / n$   
 Νόμος Snell  $n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2$

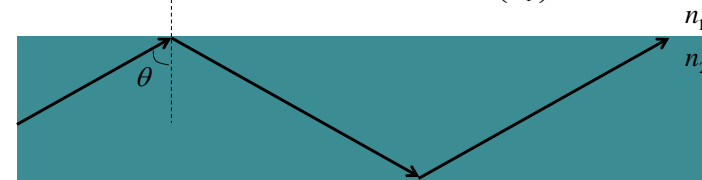
- για κάθετη πρόσπτωση  $\theta_1 = \theta_2 = 0$

$$r_{12} = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad t_{12} = \frac{2n_1}{n_1 + n_2}$$

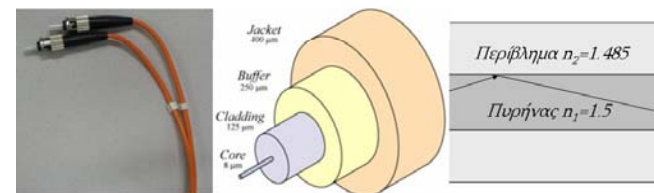
## Κυματοδηγοί, οπτικές ίνες

- Κρίσιμη γωνία πρόσπτωσης για ολική ανάκλαση

$$n_2 \sin \theta_c = n_1 \sin \frac{\pi}{2} \Rightarrow \theta_c = \sin^{-1} \left( \frac{n_2}{n_1} \right)$$

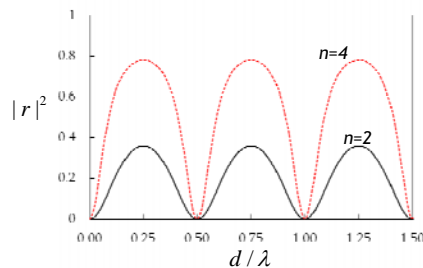
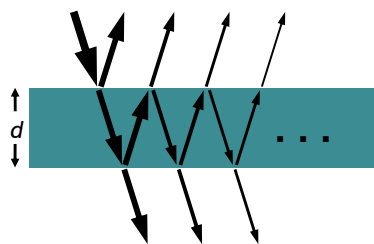


- Οπτικές ίνες



## Διαμόρφωση διηλεκτρικών/μονωτών

- Ανάκλαση απο λεπτό υμένιο



$$r = r_{12} + t_{12} e^{ikd} r_{21} e^{ikd} t_{21} + t_{12} e^{ikd} r_{21} e^{ikd} r_{21} e^{ikd} t_{21} + \dots$$

$$r = r_{12} + t_{12} e^{ikd} r_{21} e^{ikd} t_{21} (1 + r_{21}^2 e^{i2kd} + r_{21}^4 e^{i4kd} + \dots)$$

$$r = r_{12} + \frac{t_{12} t_{21} r_{21} e^{i2kd}}{1 - r_{21}^2 e^{i2kd}}$$

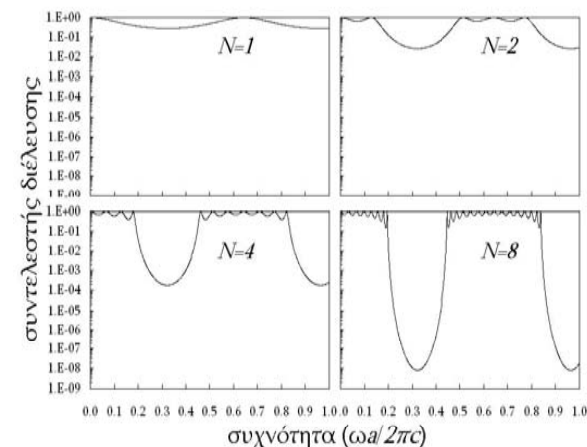
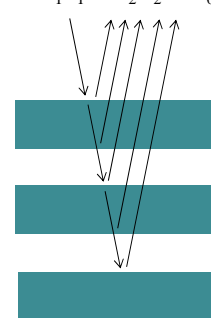
μέγιστη ανάκλαση

$$kd = \frac{\pi}{2} \quad \text{ή} \quad d = \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda_0}{4n}$$

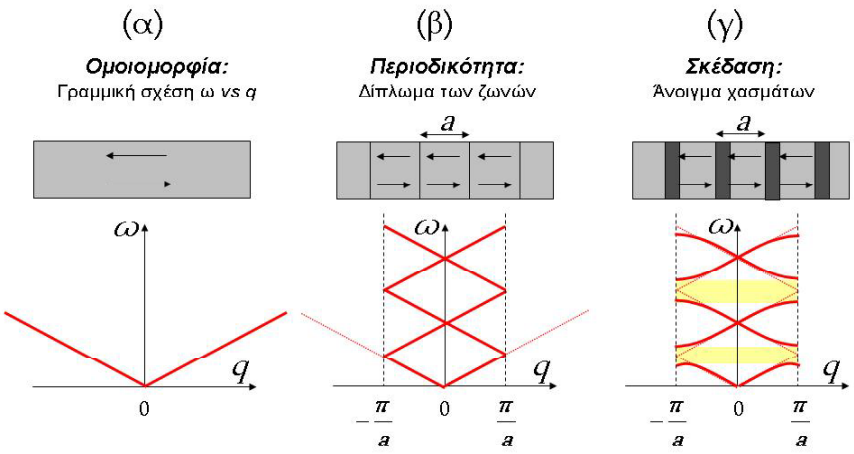
## Πολυστρωματικά υμένια

- Διηλεκτρικοί καθρέπτες, καθρέπτες Bragg, 1D φωτονικοί κρύσταλλοι,...
- Όλα τα πάχη είναι  $\lambda/4$

$$n_1 d_1 = n_2 d_2 = \lambda_0 / 4$$

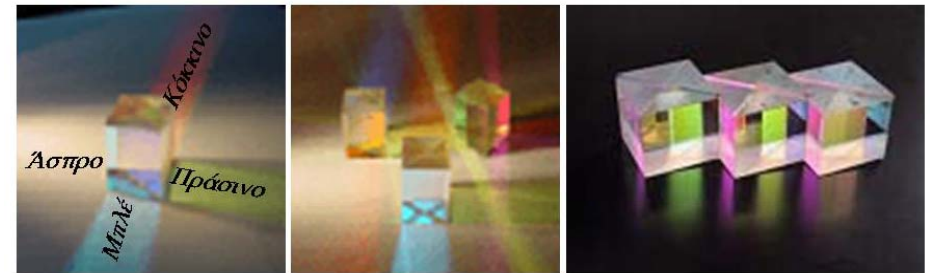


# Μονοδιάστατοι φωτονικοί κρύσταλλοι



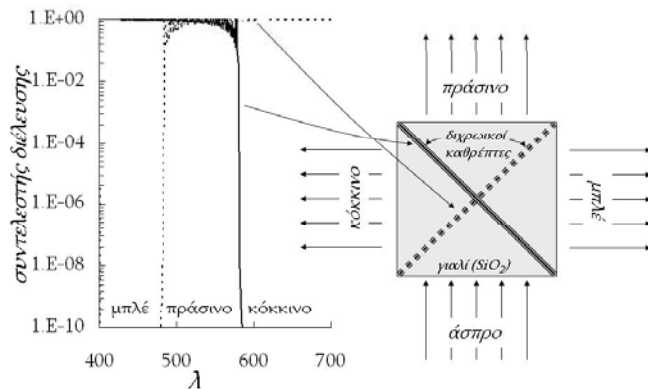
# Εφαρμογή 1: X-cube

- Χρησιμοποιείται σε προβολείς για την δημιουργία RGB εικόνας
  - Ένας κρύσταλλος που σπάει το άσπρο φως σε τρεις κάθετες δέσμες: μπλέ, πράσινο και κόκκινο



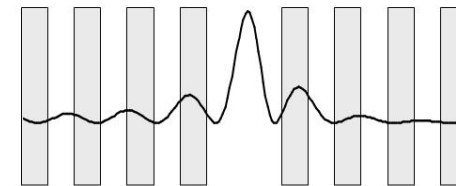
# Εφαρμογή 1: X-cube

- Χρησιμοποιούμε γυαλί ( $n_1=1.47$ )
- και ZnO ή ZrO<sub>2</sub> ή SnO<sub>2</sub> ή HfO<sub>2</sub> ή Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ή DLC (όλα έχουν  $n_2=2$ )
- Για τον **Μπλέ** καθρέπτη χρησιμοποιούμε  $d_1=74\text{nm}$ ,  $d_2=55\text{nm}$
- Για τον **Κόκκινο** καθρέπτη χρησιμοποιούμε  $d_1=108\text{nm}$ ,  $d_2=80\text{nm}$



# Ατέλειες περιοδικότητας

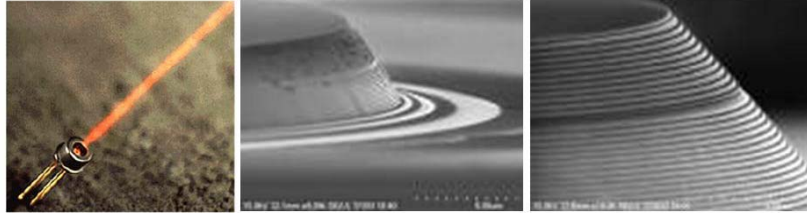
- Όταν υπάρχει ατέλεια, και η συχνότητα είναι μέσα στο χάσμα, τότε το φως μπορεί να παγιδευτεί μέσα στην ατέλεια



- Οι δέσμιες καταστάσεις είναι κβαντισμένες
- Εμφανίζονται σε συγκεκριμένη συχνότητα του χάσματος, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος της ατέλειας: περίπου  $\lambda/2$  μέγεθος για να εμφανιστεί η δέσμη κατάσταση στο κέντρο του χάσματος
  - σκεφτείτε ηλεκτρόνιο σε κβαντικό πηγάδι, ή τεντωμένη χορδή σε δύο άκρα.



## Εφαρμογή 2: VCSEL



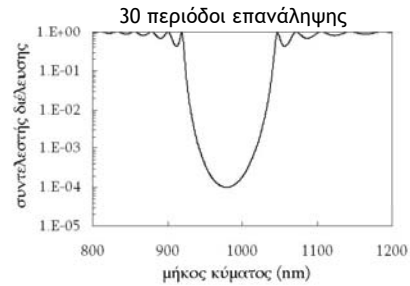
- Για VCSEL με εκπομπή σε  $\lambda_0=980\text{nm}$ , χρησιμοποιούνται κβαντικά πηγάδια GaAs ( $n_2=3.52$ ) και AlGaAs. Για τον καθρέπτη χρησιμοποιούμε GaAs και AlAs ( $n_1=2.95$ ).

- Για τον καθρέπτη Bragg

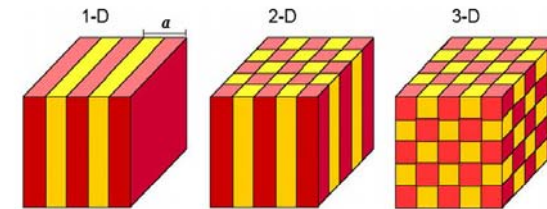
$$d_1 n_1 = d_2 n_2 = \lambda_0 / 4$$

$$d_{\text{GaAs}} = 69.5\text{nm}$$

$$d_{\text{AlAs}} = 83\text{nm}$$

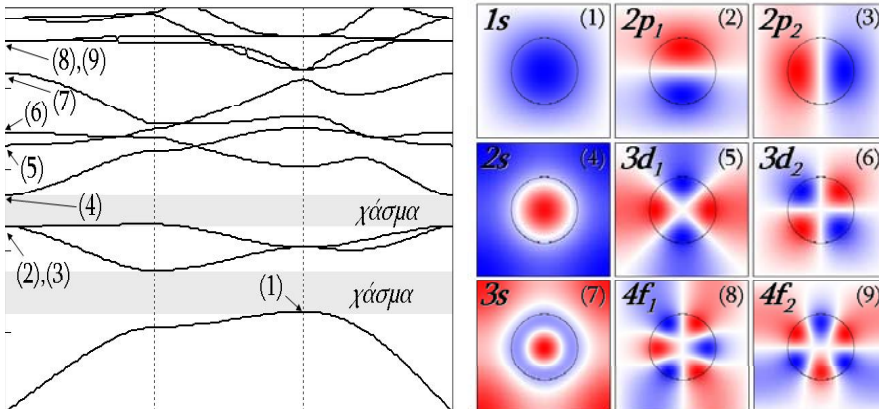


## Φωτονικοί κρύσταλλοι 2D και 3D



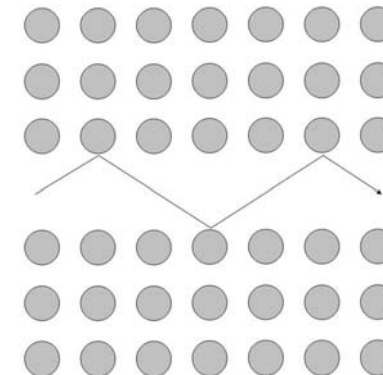
## Φωτονικές καταστάσεις 2D κρυστάλλων

- **Μοιάζουν πολύ με τα γνωστά ατομικά τροχιακά**
  - Και γιατί όχι; Φώς και ηλεκτρόνια είναι και τα δύο κύματα που υπόκεινται σε συνοριακές συνθήκες



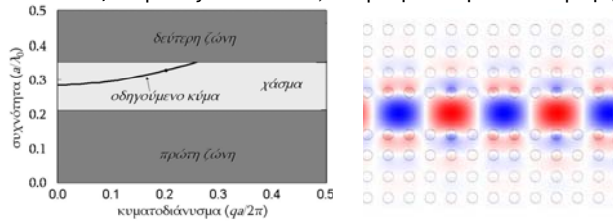
## Ατέλειες

- **Γραμμικές ατέλειες - κυματοδηγοί**
  - Περιοδικότητα μόνο στην μία διάσταση
  - $q$  διατηρείται στην διεύθυνση διάδοσης

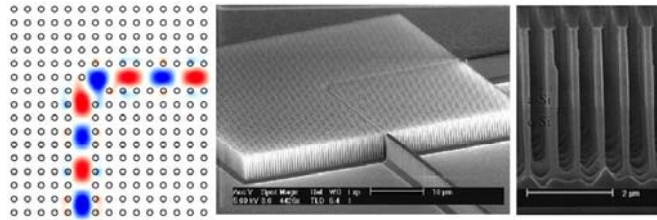


# Κυματοδηγοί φωτονικού κρυστάλλου

- Η οδηγούμενη κατάσταση εμφανίζεται μέσα στο χάσμα
  - Αν δεν ήταν στο χάσμα δεν θα ήταν οδηγούμενη
  - Η ταχύτητα ομάδας είναι  $d\omega/dk$ , και μπορεί να γίνει πολύ μικρή

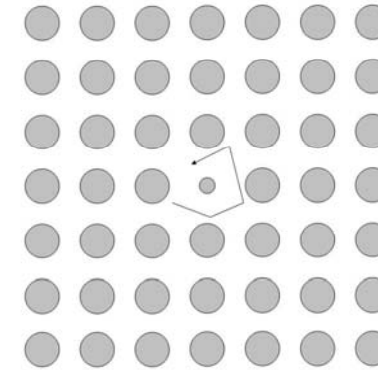


- Μπορούμε να σχεδιάσουμε ολοκληρωμένα οπτικά κυκλώματα



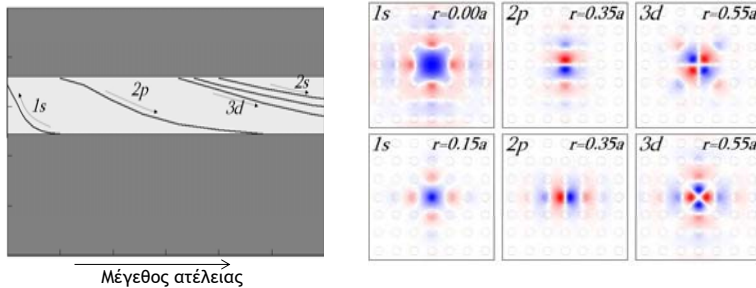
# Ατέλειες

- Σημειακές ατέλειες - κοιλιότητες
  - Δεν υπάρχει πιά περιοδικότητα
    - Δεν υπάρχει  $q$ , ζώνη Brillouin

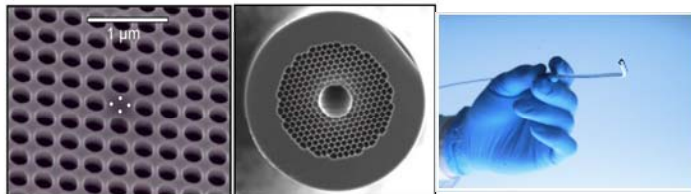


# Παγιδευμένο φως

- Οι καταστάσεις κοιλιότητας είναι εντοπισμένες στην ατέλεια

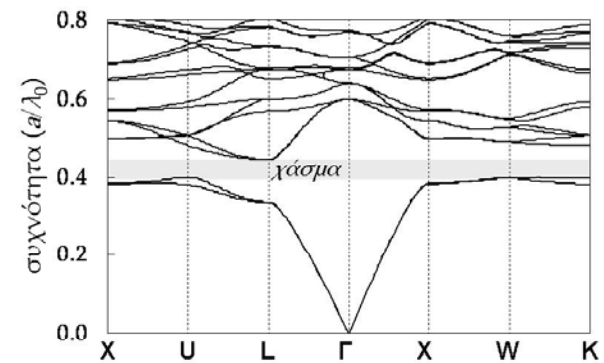


- Εφαρμογές: Laser κβαντικών τελειών, ίνες φωτονικού κρυστάλλου



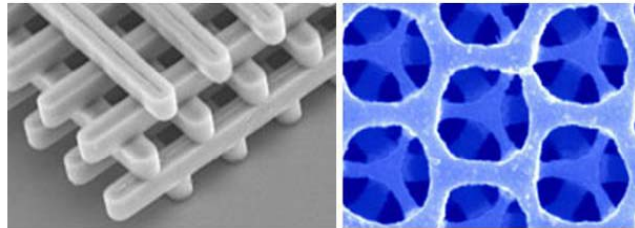
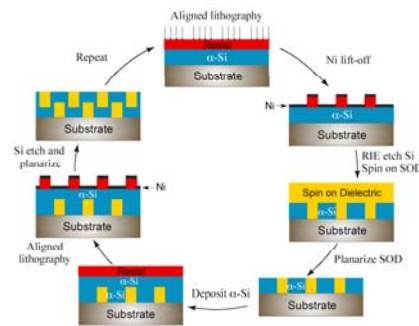
# 3D Φωτονικοί κρύσταλλοι

- Πιο δύσκολο να καταφέρεις χάσμα
  - Δομή παρόμοια με του διαμαντιού
  - Μεγάλη διαφορά στους δείκτες
- Παράδειγμα: σφαίρες πυριτίου στον αέρα σε δομή διαμαντιού



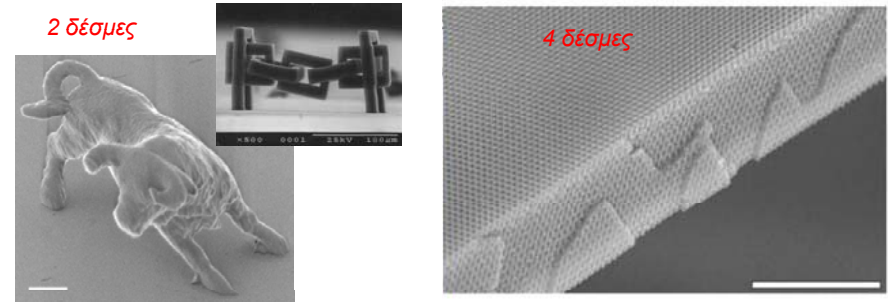
## Λιθογραφικές μέθοδοι κατασκευής

- Εναπόθεση φωτο-ευαίσθητου ή ηλεκτρο-ευαίσθητου φιλμ
- Σχεδιάζεται ένα επίπεδο του φωτονικού κρυστάλλου
  - Με δέσμη ηλεκτρονίων (e-beam) ή UV φως
- Με χημική μέθοδο φεύγει το προσβλημένο κομμάτι, το υπόλοιπο μένει ως μάσκα προστασίας
- Με άλλη χημική μέθοδο φεύγει το ακάλυπτο κομμάτι ημιαγωγού
- Προσθέτουμε ένα νέο στρώμα ημιαγωγού
- Πάμε πάλι από την αρχή...



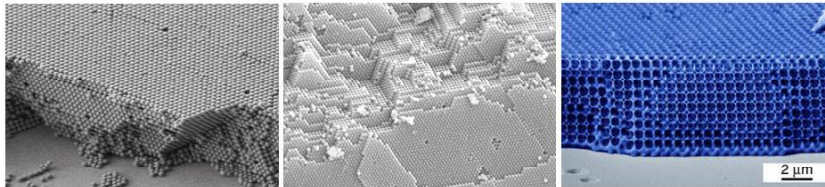
## Ολογραφικές μέθοδοι κατασκευής

- Με 2-3 ή και 4 δέσμες φωτός σε υλικό με απορρόφηση
- Οι δέσμες εστιάζονται σε ένα σημείο, το οποίο και τροποποιούν
- Μπορεί να γίνει σημείο-σημείο (2 δέσμες), ή μια και έξω ως συμβολή δεσμών (4 δέσμες για περιοδικότητα στις 3 διαστάσεις)

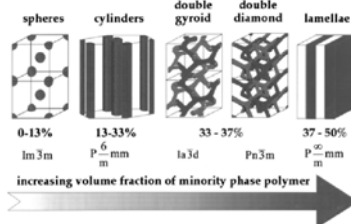


## Μέθοδοι αυτο-οργάνωσης

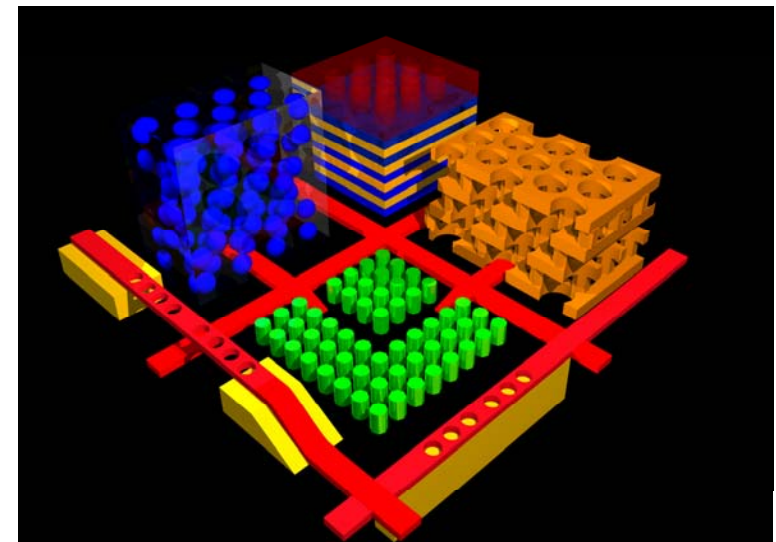
- **Κολλοειδή διαλύματα**
  - Νανοδομές σίλικας ή πολυσθενίου, ιζηματοποίηση από βαρύτητα
  - Για μεγάλες διαφορές στον δείκτη, ένθεση με άλλα υλικά (inverted opal)



- **Συμπολυμερή με διαφορετικούς τύπους συστάδων**
  - Π.χ. μια υδρόφοβη και μια υδρόφιλη (π.χ. πολυστυρένιο-b-πολυισοπρένιο)
  - διαχωρισμός μικροφάσεων, ανάλογα με το κλάσμα όγκου της κάθε συστάδας



## Το όνειρο: «η πόλη του φωτός»





# Plasmonics: photonics with free charges

- A "sea" of free electrons in a background of rigid positive ions

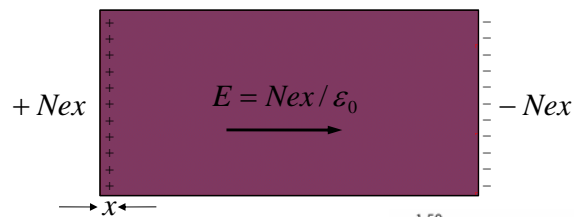
Periodic Table of the Elements

Best conductors: noble metals Cu, Ag and Au

- Best conductors: noble metals Cu, Ag and Au
  - large electron charge density (about 1 free electron per atom)

$$N = \frac{\rho N_A}{A} \approx 10^{23} \text{ el/cm}^3$$

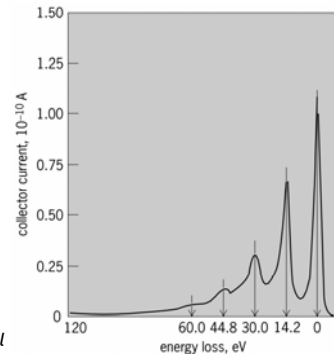
## Bulk plasmon



$$\left. \begin{aligned} m\ddot{x} &= -eE \Rightarrow \\ \ddot{x} + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} x &= 0 \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{self-sustained} \\ \text{longitudinal charge} \\ \text{oscillations with} \\ \text{frequency } \omega_p \end{array}$$

absorption peaks at  $E = \hbar\omega_p$

Number of detected electrons in a beam versus their energy loss during transit through a thin aluminum foil



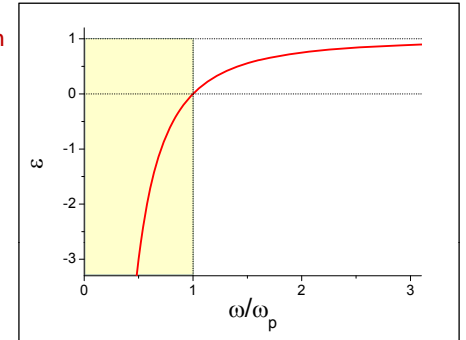
# Metal dielectric function

- Simple metal dielectric function

$$\epsilon_r = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{-\omega^2 - i\gamma\omega}$$

- For simplicity set  $\gamma = 0$

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$



- for  $\omega < \omega_p$ : reflection
- for  $\omega > \omega_p$ : transmission
- for  $\omega = \omega_p$ : bulk plasmons

$\epsilon < 0$	$n = \text{imag} = n_2$	$R = \left  \frac{in_2 - 1}{in_2 + 1} \right ^2 = 1$
$\epsilon > 0$	$n = \text{real} = n_1$	$R = \left  \frac{n_1 - 1}{n_1 + 1} \right ^2 < 1$
$\epsilon = 0$	$n = 0$	longitudinal waves: $\epsilon \nabla \cdot \mathbf{E} = 0 \Rightarrow \nabla \cdot \mathbf{E} \neq 0$

## Surface plasmon polaritons

- A propagating wave bound on a metal-dielectric interface
  - e.g. metal-air interface

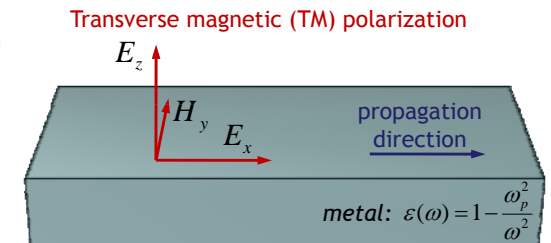
- Exponential decay away from the surface

- General form of all fields (i.e.  $F = E_x, E_y, E_z, H_x, H_y, H_z$ )
  - above the interface (diel.)

$$F \propto e^{i(kx - \omega t)} e^{-\kappa z}$$

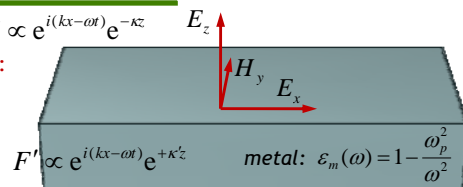
- below the interface (metal)

$$F' \propto e^{i(kx - \omega t)} e^{+\kappa' z}$$



# Surface plasmon polaritons

- Only the TM has plasmon solution  $F \propto e^{i(kx-\omega t)} e^{-\kappa z}$
- SPP solution is obtained from combining:
  - boundary conditions
  - Maxwell's equation
  - wave equation



### boundary conditions at z=0

- continuity of the parallel E  
 $E_x = E'_x$
- continuity of the parallel H  
 $H_y = H'_y$
- continuity of the perpendicular D  
 $E_z = \epsilon'_m E'_z$

### Maxwell's equation

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\partial H_y}{\partial z} = -\frac{\epsilon}{c} \frac{\partial E_x}{\partial t} \\ \frac{\partial H_y}{\partial x} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial E_z}{\partial t} \end{cases}$$

$$\begin{cases} c\kappa H_y = -i\omega E_x \\ c\kappa H'_y = i\epsilon'_m \omega E'_x \end{cases}$$

$$\Rightarrow \kappa = -\kappa' / \epsilon'_m$$

### wave equation

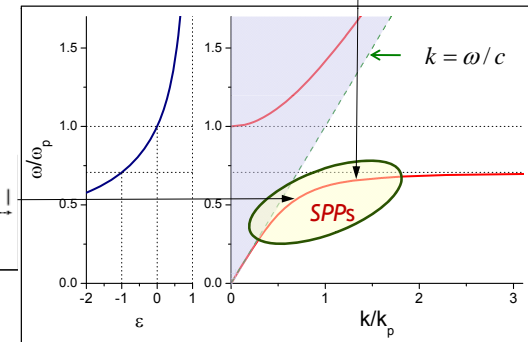
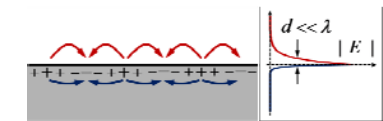
$$\nabla^2 \mathbf{E} + \frac{\omega^2 \epsilon(\omega)}{c^2} \mathbf{E} = 0 \Rightarrow \begin{cases} -k^2 + \kappa^2 + \omega^2/c^2 = 0 \\ -k^2 + \kappa'^2 + \omega^2 \epsilon'_m/c^2 = 0 \end{cases}$$

$$\Rightarrow \text{SPP dispersion } k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_m}{1 + \epsilon'_m}}$$

# Surface plasmon polaritons

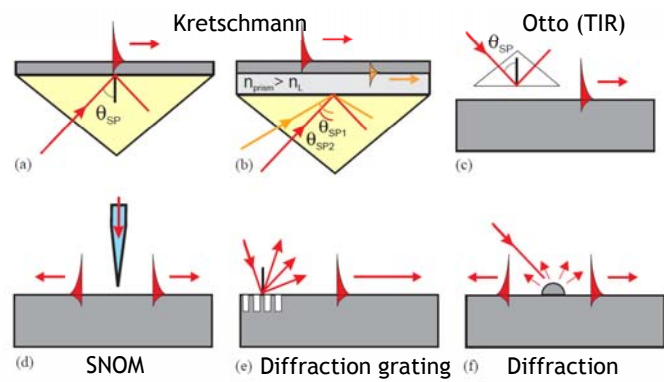
- Surface plasmon polariton (SPP)

$$\left. \begin{aligned} \kappa &= -\kappa' / \epsilon'_m \\ k &= \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'_m}{1 + \epsilon'_m}} \end{aligned} \right\} \text{SPP condition } \epsilon'_m(\omega) < -1$$



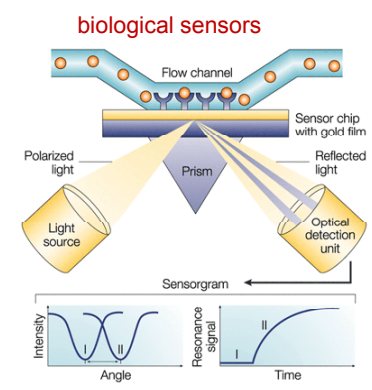
# Excitation of SPPs

- Surface plasmon polaritons exist below the light-cone
  - special care is needed to excite them

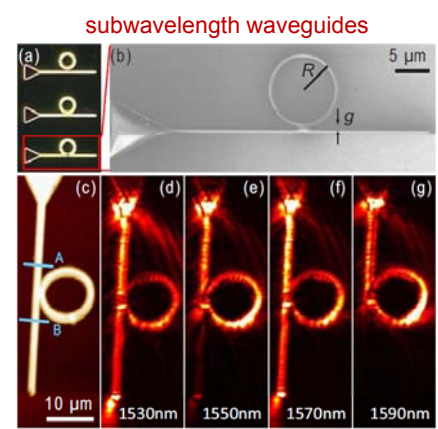


Zayats, Smolyaninov and Maradudin, *Phys. Rep.* 408, 131 (2005)

# SPP applications



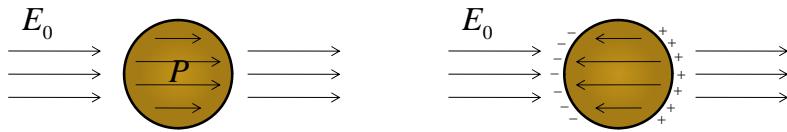
Nature Reviews | Drug Discovery  
M.A. Cooper, *NRDD* 1, 515 (2002)



T. Holmgaard et al., *APL* 94, 051111 (2009)

# Metallic nanoparticles

- A metallic nanoparticle inside a electromagnetic field
  - $a \ll \lambda \Rightarrow$  electrostatic limit



$$\Phi_{in} = - \underbrace{\left( \frac{3}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right) E_0 r \cos \theta}_{\text{uniform}}$$

$$\Phi_{out} = - \underbrace{E_0 r \cos \theta}_{\text{uniform}} + \underbrace{\left( \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right) E_0 \frac{a^3}{r^2} \cos \theta}_{\text{dipole}}$$

Inside an electric field a nanoparticle gets polarized

$$p(t) \cong 4\pi a^3 \left( \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d} \right) E(t)$$

- strong scattering
- strong local fields

SPR condition

$$\epsilon_m(\omega) = -2\epsilon_d$$

# Localized surface plasmon resonance

- Assume the metal dielectric

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega/\tau}$$

- We calculate the effective medium produced by the NPs

Maxwell-Garnett formula

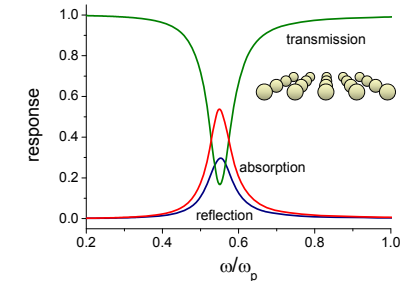
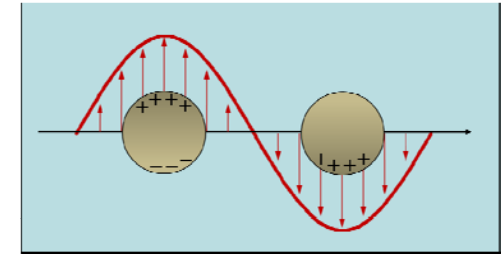
$$\frac{\tilde{\epsilon} - \epsilon_d}{\tilde{\epsilon} + 2\epsilon_d} = f \frac{\epsilon_m - \epsilon_d}{\epsilon_m + 2\epsilon_d}$$

for  $\epsilon_d = 1$ :

$$\tilde{\epsilon} = 1 + \frac{f\omega_p^2}{(1-f)\omega_{LSPR}^2 - \omega^2 - i\omega/\tau}$$

- This is a Lorentzian!

- The free electrons oscillate as a driven oscillator
- NPs are like polarizable atoms



# The first nanotechnologists

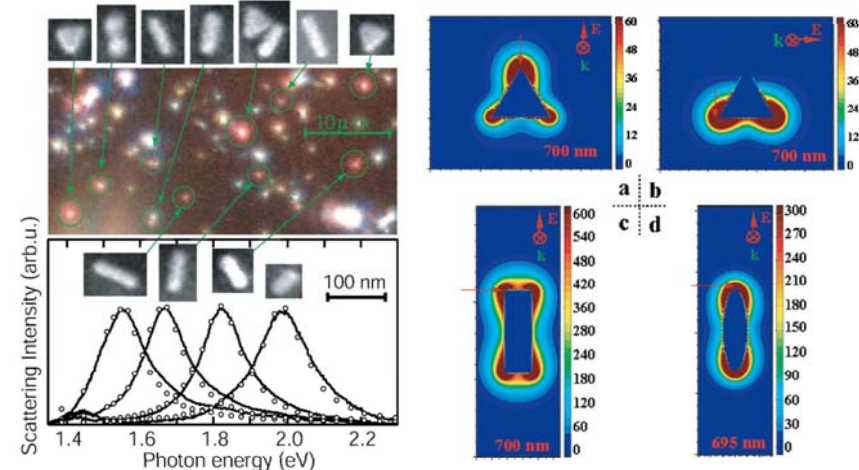
- Selective absorption makes stained glass

	Gold particles in glass		Silver particles in glass	
Size*: 25 nm Shape: sphere Color reflected:			Size*: 100 nm Shape: sphere Color reflected:	
Size*: 50 nm Shape: sphere Color reflected:			Size*: 40 nm Shape: sphere Color reflected:	
Size*: 100 nm Shape: sphere Color reflected:			Size*: 100 nm Shape: prism Color reflected:	

Had medieval artists been able to control the size and shape of the nanoparticles, they would have been able to use the two metals to produce other colors. Examples:

Source: Dr. Chad A. Mirkin, Institute of Nanotechnology, Northwestern University \*Approximate

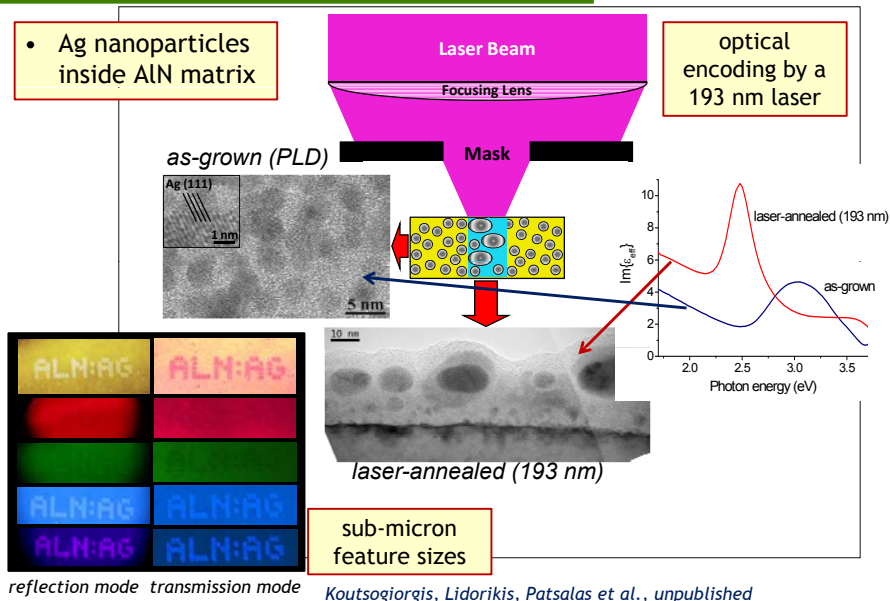
# Au and Ag nanoprisms



Maier et al., JAP 98, 011101 (2005)

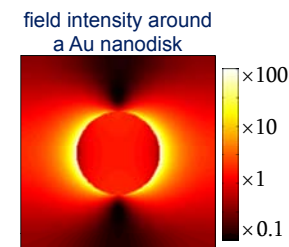


## Optical encoding with LSPRs

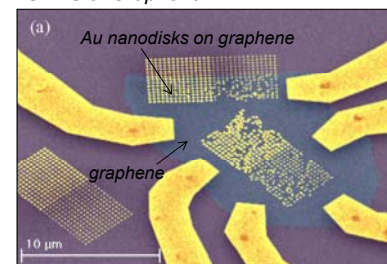


## Surface-Enhanced Raman Scattering

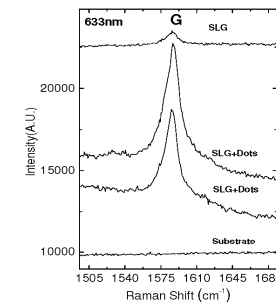
- due to LSPR-enhanced near-fields around nanoparticles
  - enhanced absorption
  - enhanced re-emission



### SERS of Graphene

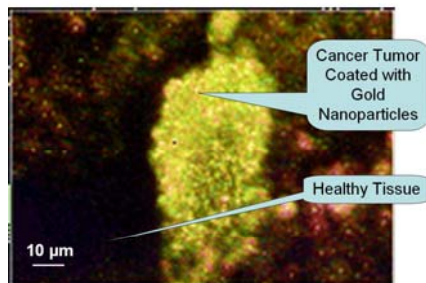


*Schedin et al., ACS Nano 4, 5617 (2010)*

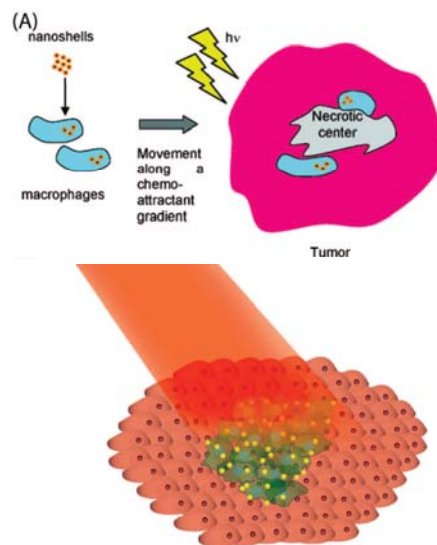


## Imaging and treating cancer

- Functionalized nanoparticles target cancerous cells
  - imaging
  - thermal treatment



*El-Sayed, Huang and El-Sayed, Nano Lett. 5, 829 (2005)*

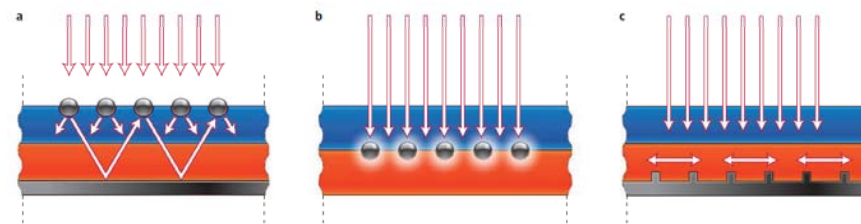


*Lal, Clare and Halas, Accounts of Chemical research 41, 1842 (2008)*

## Enhanced solar absorption

- Metallic nanoparticles and/or nanostructures can be used:
  - on the surface
  - inside the semiconductor
  - on the back contact
- Enhancement due to:
  - Scattering from the nanoparticles: increased optical path
  - LSPR near-fields: increased fields driving the absorption

Particularly important for organic and thin film solar cells



*Atwater and Polman, Nature Mater. 9, 205 (2010)*