纳米光子学及其应用：6-金属光学与体积等离激元

7-表面等离激元 有回顾总结

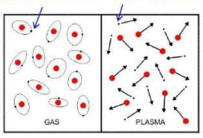
等离子体的特征 P3
等离子体和普通气体的异同 P4
等离子体的共振3种形式 P5
金属光学性质-Drude模型 P8
等离子体频率 P10
(重点)频率讨论 P12-P18
wp处k=0发生能带跃迁进而修正Drude模型 P21
实际的金属介电函数谱(两部分组成) P22
(重点：在wp处发生了什么)体积等离子体共振 P25-P26
体积等离子体共振的特征 P27-29
(重点)光频波段不能激发体积等离子体激元 P30+P12

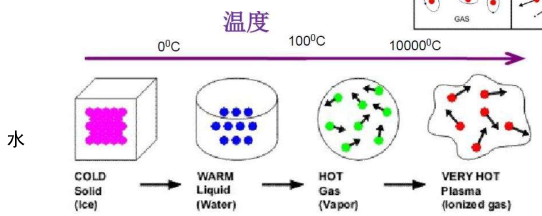
本讲内容

1. 什么是等离子体？
-宇宙中的等离子体
-金属中的等离子体
2. 金属光学性质
-Drude模型
-等离子体频率对应的介电常数ε
3. 等离子体激元
-体积等离子体激元的物理本质
-体积等离子体激元的性质
-体积等离子体激元的应用 P33

等离子体的特征

物质的四种状态：
固体、液体、气体
等离子体——**具有自由电荷的热电离气体**





•如果对气体持续加热，使分子分解为原子并发生电离，就形成了由离子、电子和中性粒子组成的气体，这种状态称为**等离子体**。
•除了加热之外，还可以利用如加上强电磁场等方法使其解离。

等离子体和普通气体性质不同

普通气体：

由分子构成，分子之间相互作用力是短程力，仅当分子碰撞时，分子之间的相互作用力才有明显效果。

等离子体：
1. 带电粒子之间的库仑力是长程力，库仑力的作用效果远远超过带电粒子可能发生的局部碰撞效果；
2. 等离子体中的带电粒子运动时，能引起正电荷或负电荷局部集中，产生电场；电荷定向运动引起电流，产生磁场；
3. 电场和磁场会影响其他带电粒子的运动，并伴随着极强的热辐射和热传导；
4. 等离子体在运动过程中一般都表现出明显的集体行为。

等离子的这些特性使它区别于普通气体被称为物质的第四态

金属中的等离子体

固体、液体、气体通常温度过低，密度过大，导致没有等离子体存在

在室温下能得到等离子体吗？

金属：自由电子+正离子
↓
等离子体
↓
三种等离子体共振形式：
- 体积等离子体激元
- 表面等离子体激元
- 局域表面等离子体激元

- 电解质溶液：正、负离子——液态等离子体
- 半导体：电子和空穴——固态等离子体

都由自由运动的带电粒子组成，且整体呈电中性

- 带负电的可以自由运动的电子+带正电的不动的正离子
- 一种等离子体

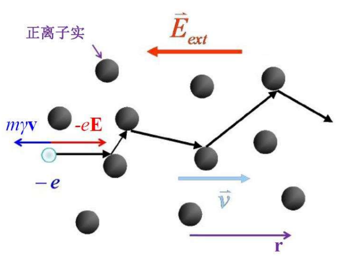
金属光学性质——Drude模型

- 金属的光响应是由自由电子的行为决定的
- 在外场 E 作用下，自由电子可以被看做没有回复力的谐振子

外电场 $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$, 自由电子的运动方程:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} + \cancel{K\mathbf{r}} = -e\mathbf{E}$$

考虑恢复力K，则为Lorentz模型



作用在电子上的力
- 电场力：$-eE$
- 阻尼力：$m\gamma v$

(γ 阻尼频率或阻尼系数，表征电子与离子实的碰撞频率)

$\gamma = 100$ THz

金属光学性质——电子位移产生极化

自由电子的运动方程:

$$m\ddot{\mathbf{r}} + m\gamma\dot{\mathbf{r}} + \cancel{K\mathbf{r}} = -e\mathbf{E}$$

m – 电子质量
γ – 阻尼频率 (~100 THz)

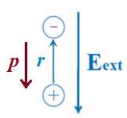
也可以像 Lorentz 模型一样求解

电子不受束缚，没有固有频率ω_0

对时间谐振 $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$, 有时间谐振解 $r(t) = r_0 \exp(-i\omega t)$

代入上式，解为:

$$r = \frac{e/m}{\omega^2 + i\omega\gamma} E$$



则可以得到宏观极化矢量:

$$P = Np = -Ner = -\frac{Ne^2/m}{\omega^2 + i\omega\gamma} E$$

N – 电子密度

金属光学性质——等离子体频率

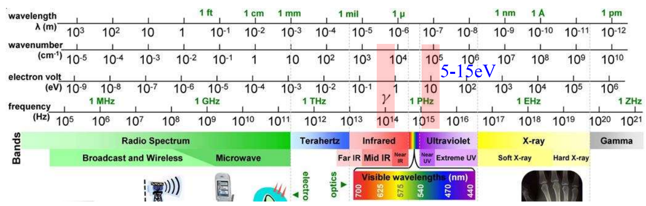
可以导出介电常数:

电位移=真空电位移+极化矢量

$$P = -Ner = -\frac{Ne^2/m}{\omega^2 + i\omega\gamma} E \Rightarrow \mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}$$

$$\Rightarrow \boxed{\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}} \qquad \omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m}} \text{ (等离子体频率)}$$

$N = 10^{22}$ cm^{-3}

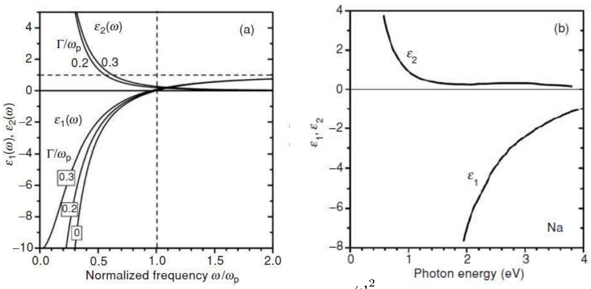


$\omega_p > \gamma$

金属光学性质——介电函数谱

$$\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\Gamma\omega}=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\Gamma^2}+i\frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2+\Gamma^2)}\equiv\varepsilon_1(\omega)+i\varepsilon_2(\omega).$$

$\gamma=\Gamma$



$\omega\to0,\ \varepsilon_2\to\infty$ 奇点; $\omega\to0,\ \varepsilon_1=1-\frac{\omega_p^2}{\Gamma^2}$, 最小值;

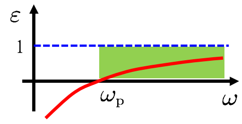
$\omega\to0,\ \Gamma\to0,\ \varepsilon_1\to-\infty$

11

讨论——高频

通常情况: $\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\gamma\omega}$　　高频 ($\omega>>\gamma$): $\varepsilon(\omega)\approx1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$

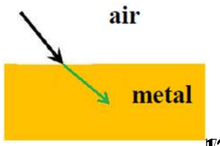
① 对于高频 $\omega>\omega_p$:



→ $\varepsilon>0$ and $\varepsilon<1$

→ 折射率 $n=\sqrt{\varepsilon}=n'+in''$ 为实数 $(n'>0,\ n''=0)$

金属中的电场: $E=E_0\exp(in'k_0\cdot r)$



→ 金属是透明的 (像电介质)

n < 1　　$v_p=\frac{c}{n}>c$

12

自由电子色散曲线

横电磁波满足

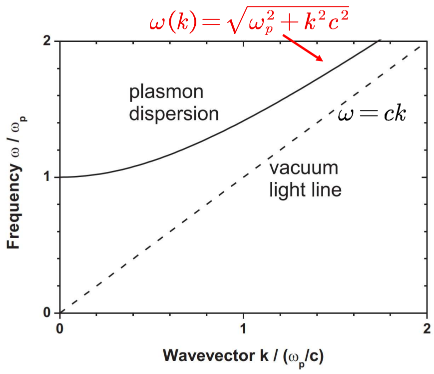
$$k=\sqrt{\varepsilon}\frac{\omega}{c}\ \Rightarrow\ \varepsilon=k^2\frac{c^2}{\omega^2}$$

代入 $\varepsilon=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$

$$\Rightarrow k^2\frac{c^2}{\omega^2}=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\omega(k)=\sqrt{\omega_p^2+k^2c^2}}$$

$\omega(k)=\sqrt{\omega_p^2+k^2c^2}$



等离子体色散关系

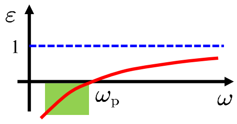
$\omega>\omega_p$

13

通常情况: $\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\gamma\omega}$　　高频 ($\omega>>\gamma$): $\varepsilon(\omega)\approx1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$

讨论——光频

② 对光频 $\gamma<<\omega<\omega_p$:



→ $\varepsilon<0$

→ 折射率 $n=\sqrt{\varepsilon}=n'+in''$ 是复数

$$n'^2-n''^2+2in'n''\approx1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\qquad(\gamma=0)$$

$$\Rightarrow\begin{cases}n'^2-n''^2=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}<0\\ n'n''=0\end{cases}$$

$$\Rightarrow\begin{cases}n''=\sqrt{\frac{\omega_p^2}{\omega^2}-1}\\ n'=0\end{cases}$$

对于 $\gamma\neq0$, $n'\approx0$, $n''>0$

14

讨论——光频

金属中的电场:

$$\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r})=\boldsymbol{E}_0\exp(in\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r})=\boldsymbol{E}_0\exp(-n''\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r})$$

趋肤深度 δ: 当振幅下降为1/e时，波传播的距离　　衰减因子

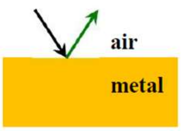
$$n''k_0\delta=1\ \text{即:}\ n''\frac{\omega}{c}\delta=1\ \Rightarrow\ \delta=\frac{cn''}{\omega}$$

→ 金属中的场指数衰减

光垂直入射的反射率: $R=\frac{(n'-1)^2+n''^2}{(n'+1)^2+n''^2}$

非理想金属: $\gamma\neq0,\ R\approx1$

理想金属: $\gamma=0,\ R=1$



→ 金属表面高反射　　镜子

15

讨论——低频

通常情况: $\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\gamma\omega}$　　高频 ($\omega>>\gamma$): $\cancel{\varepsilon(\omega)\approx1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}}$

③ 对低频 $\omega<<\gamma$:　　$\varepsilon(\omega)=\varepsilon'(\omega)+i\varepsilon''(\omega)$

$$\varepsilon=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma^2}+i\frac{\omega_p^2\gamma}{\omega(\omega^2+\gamma^2)}$$

$$\approx1-\frac{\omega_p^2}{\gamma^2}+i\frac{\omega_p^2}{\omega\gamma}$$

假定: $\gamma\approx\omega_p$　$\Rightarrow\ \varepsilon\approx i\frac{\omega_p}{\omega}$　即: $\varepsilon'=0,\ \varepsilon''=\frac{\omega_p}{\omega}$

由 $n^2=\varepsilon\ \Rightarrow\ n'=n''=\sqrt{\frac{\varepsilon''}{2}}=\sqrt{\frac{\omega_p}{2\omega}}$　　衰减场

金属中的电场: $\boldsymbol{E}=\boldsymbol{E}_0\exp(in\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r})=\boldsymbol{E}_0\exp(in'\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r})\exp(-n''\boldsymbol{k}_0\cdot\boldsymbol{r})$

16

讨论——低频

趋肤深度 $\delta=c/n''\omega$

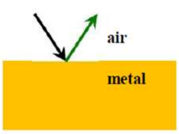
→金属中的场迅速衰减

光垂直入射的反射率: $R=\frac{(n'-1)^2+n''^2}{(n'+1)^2+n''^2}$

$$n'=n''=\sqrt{\frac{\omega_p}{2\omega}}\gg1$$

因此: $R\approx\frac{n'^2+n''^2}{n'^2+n''^2}=1$

→金属表面高反射率



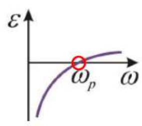
→ 当 ω 很低时 → 理想导体

金属谐振腔、微波波导

17

特殊点

通常情况: $\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\gamma\omega}$　　高频 ($\omega>>\gamma$): $\varepsilon(\omega)\approx1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}$



④ 在等离子体频率 $\omega\approx\omega_p$:

→ $\varepsilon\approx0$

→ 折射率 $\boxed{n=\sqrt{\varepsilon\mu}\approx0}$

→ 波数 $k=nk_0\approx0$　$k=\frac{2\pi}{\lambda}=0\ \Rightarrow\ \lambda\to\infty$

这意味着什么? 没有传导波吗?

18

理想金属介电谱

$$\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\gamma\omega}$$

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

$$\varepsilon_1=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma^2}$$

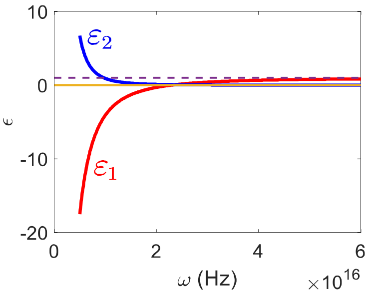
$$\varepsilon_2=\frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2+\gamma^2)}$$

可见光频率：
$4.2\times10^{14}-7.8\times10^{14}$ Hz
对应**角频率**：
$2.6\times10^{15}-4.9\times10^{15}$ Hz

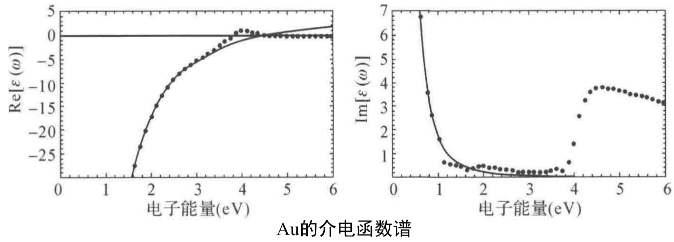
金属Sb的参数：

$\omega_p=2.29\times10^{16}$ Hz

$\gamma=1.82\times10^{15}$ Hz



实际金属介电函数谱



Au的介电函数谱

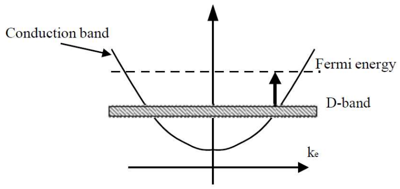
- 等离子体频率与理论值不一致
- 介电函数实部有峰值
- 在高频部分介电常数虚部很大

为什么？

实际金属介电函数谱——自由电子+束缚电子

原因是：发生了能带跃迁

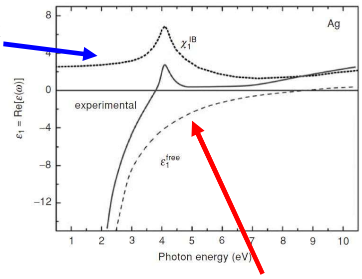
- 金属内壳层的电子被高能光子激发
- 常见于贵金属、过渡金属，如Au, Ag, Cu等
- 需要对Drude模型做修正
- 发生跃迁，对于固有频率，即对应Lorentz模型的振荡补充项



$$\varepsilon(\omega)=1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+i\omega\gamma}+\sum_j\frac{\omega_{jp}^2}{\omega_{j0}^2-\omega^2-i\omega\gamma_j}$$

实际金属介电函数谱——自由电子+束缚电子

带间跃迁贡献



自由电子Drude模型

实验曲线 = Drude模型 + 带间跃迁Lorentz模型

体积等离子体共振

重点部分

在等离子体频率ω_p处会发生什么？

- 在等离子体频率$\omega=\omega_p$，有 $\varepsilon(\omega_p)\approx0$
- 看看波动方程： $k(k\cdot E)-k^2E=-\varepsilon\frac{\omega^2}{c^2}E$
  - 如果是横波，$\mathbf{k}\cdot\mathbf{E}=0\rightarrow\ k=\sqrt{\varepsilon}\frac{\omega}{c}\equiv nk_0,\ \varepsilon\neq0$
  - 如果是纵波，$\mathbf{k}/\!/\mathbf{E}\rightarrow\mathbf{k}(\mathbf{k}\cdot\mathbf{E})=k^2\mathbf{E}\rightarrow\varepsilon=0$

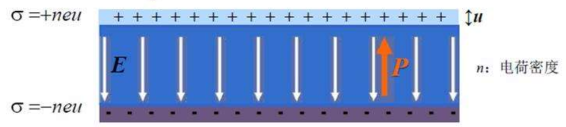
所以在 ω_p，只有自由电子的集体纵向振荡存在！

–被称为体积等离子体共振！

电荷共振的量子化称为等离激元 Plasmon
振荡方向与电场方向平行

体积等离子体共振

我们考虑一下在ω_p处的大块金属薄板：



- 电子整体相对于正电荷背景发生了位移 u
- 在金属板两侧产生异号的表面电荷
- 两侧的电荷在金属板中形成均匀的电场 $E=neu/\varepsilon_0$
- 电场E为电子提供了回复力 $F=-neE$

电子的运动方程：

$$nm\frac{d^2u}{dt^2}=-neE$$

$$nm\frac{d^2u}{dt^2}=-\frac{n^2e^2u}{\varepsilon_0}$$

$$\Rightarrow\frac{d^2u}{dt^2}+\omega_p^2u=0$$

$$\boxed{\omega_p=\sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m}}}$$

ω_p 是体积等离子体激元的固有频率！

ω_p is on the order of 5 – 15 eV,

体积等离子体共振——特征

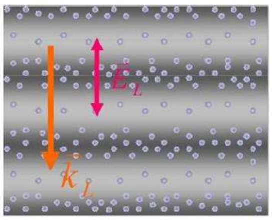
(1) 纵波
$\mathbf{k}/\!/\mathbf{E}$

重点部分

满足波动方程

$$k(k\cdot E)-k^2E=-\varepsilon\frac{\omega^2}{c^2}E$$

E要有非零解，只能$\varepsilon=0$



(2) 没有 E和H之间相互作用 → 没有电磁场

$$\nabla\times\boldsymbol{E}=-\frac{\partial\boldsymbol{B}}{\partial t}\Rightarrow\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}=\omega\mu\boldsymbol{H}$$

$$\because\boldsymbol{k}\parallel\boldsymbol{E},\ \therefore\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{E}=0\ \Rightarrow\ \boldsymbol{H}$$

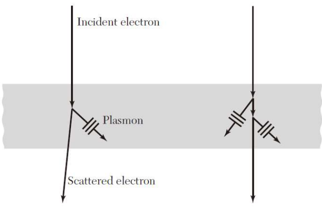
(3)发生的振荡衰减只能通过能量传递给单个电子，被称为朗道阻尼

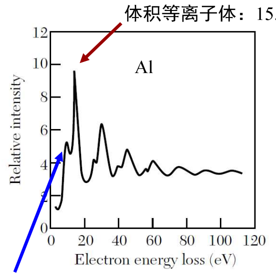
不与横向电磁波耦合作用！

体积等离子体共振——特征

- 激发体积等离子体的方法：电子轰击金属

体积等离子体：15.3 eV



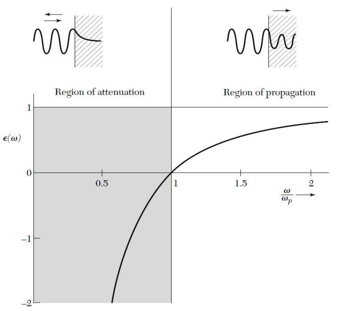


表面等离子体：10.3 eV

电子能量损失谱（EELS），用于等离子体，能量损失值1-50 eV。

体积等离子体共振——模式

- 当 $\omega > \omega_p$, 横模 (EM wave) 光透过金属—电子不能做出迅速响应来屏蔽入射光
- 当 $\omega = \omega_p$, 纵模 (volume plasmons, non-EM wave)
- 当 $\omega < \omega_p$, 没有扩散波(场快速衰减, 趋肤深度δ)

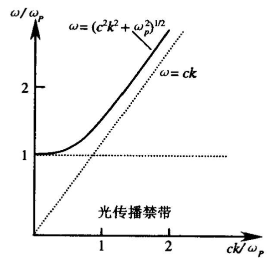


光被金属反射—电子屏蔽入射光电场
反射率接近于1

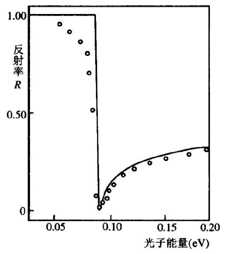
体积等离子体共振——光在等离子中的色散曲线

$$\left.\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{c^2}{\omega^2}k^2\\ \varepsilon &= 1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2}\end{aligned}\right\} \Rightarrow \omega = \sqrt{c^2k^2+\omega_p^2} \qquad v_g = \frac{d\omega}{dk} = \frac{c^2k}{\sqrt{c^2k^2+\omega_p^2}} = \begin{cases}0, & k=0\\ c, & k=\infty\end{cases}$$

$k = 0$ 对应 $\omega = \omega_p$, 群速度为零，不传播能量

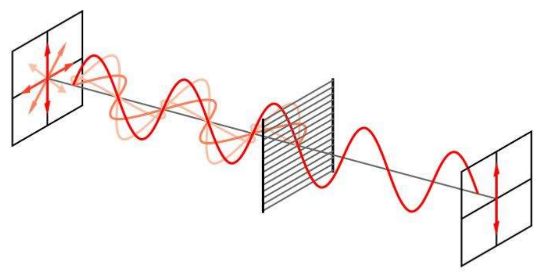


等离子体中光的色散曲线



垂直入射下 n 型 InSb 光学反射谱

正常光栅

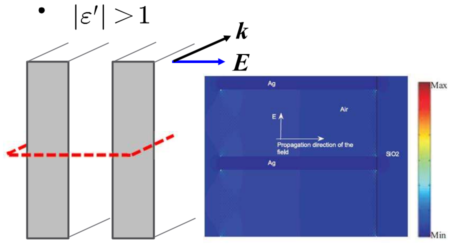


垂直于光栅方向电场透过，平行于光栅方向电场反射——金属线偏振片

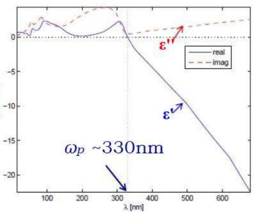
原理是什么？

正常光栅

- 原理：边界条件决定的
- 正常光栅工作的光频率低于等离子体频率 $\omega < \omega_p$
- 介电常数 $\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$
- $|\varepsilon'| > 1$



Ag 的介电常数

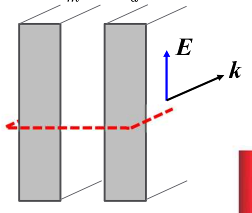


$$D_m = D_a \Rightarrow \varepsilon' E_m = E_a \Rightarrow |E_a| \gg |E_m|$$

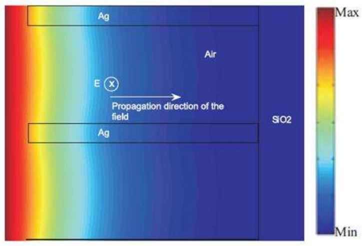
光从间隙穿过，具有很大的透过率

正常光栅

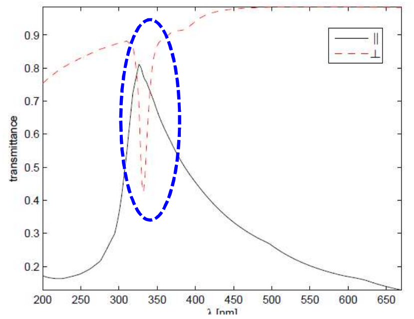
$E_m = E_a$



- 空气和金属中电场相同、
- 性质由金属控制
- 整个光栅类似一块金属板
- 强反射

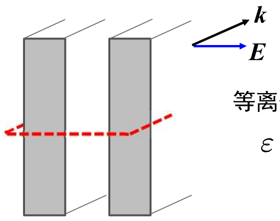


反常现象



Reference:
A. Lehmuskero, B. Bai, P. Vahimaa, and M. Kuittinen , "Wire-grid polarizers in the volume plasmon region," Opt. Express **17**, 5481-5489 (2009).

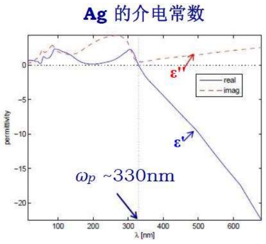
反常现象



等离子体频率附近

$\varepsilon \to 0$

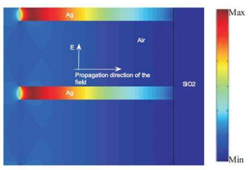
Ag 的介电常数



$D_m = D_a$

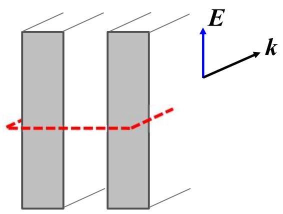
$$\Rightarrow \varepsilon E_m = E_a \Rightarrow |E_m| \gg |E_a|$$

- 光在金属中传输存在一定损耗
- 光透过光栅后能量极大的减小了
- 透过率比较低



反常现象

$E_m = E_a$



- 金属和空气中电场大小相同
- 整体还是表现为金属板
- 等离子体频率附近，ε"较小
- 金属类似介质
- 光通过金属后衰减相对较小
- 光具有较大的透过率