

## Лекція №14

### Плазмові хвилі в твердих тілах. Плазмони.

На попередніх лекціях розглядалися елементарні збудження в твердих тілах, пов'язані з колективним рухом нейтральних атомів, молекул чи важких іонів. Квантами цих елементарних збуджень є фонони або поляритони. Розглянемо тепер збудження, пов'язані з колективним рухом електронів відносно важких іонів у твердих тілах, як правило, в металах. Ці елементарні збудження зумовлені кулонівською взаємодією між електронами й позитивними іонами. Їм відповідають поздовжні хвилі, які отримали назву плазмових хвиль. Кванти плазмових хвиль називають **плазмонами**.

Плазмові коливання не дуже високих частот виникають в металах та напівпровідниках, тобто, в твердих тілах, які мають електрони, слабо пов'язані з іонами. В основному стані електрони повністю компенсують позитивний заряд іонів і кожна елементарна комірка кристалу нейтральна. Нехай  $N_0$  - середнє число електронів в одиниці об'єму кристалу, відповідне такому нейтральному стану. Відхилення числа електронів  $N$  від середнього значення  $N_0$  приводить до порушення нейтральності й появи електричних сил, що намагаються відновити рівновагу. Так виникають коливання густини електронів відносно її середнього значення  $N_0$ .

У найпростішій теорії плазмових коливань, розробленій Бомом і Пайнсом, і в низці наступних робіт інших авторів, позитивно заряджені іони твердого тіла замінюються однорідно розподіленим позитивним зарядом із густиною, рівною середній густині заряду електронів. Така модель твердого тіла називається **моделлю желе**. Валентні електрони й електрони провідності розглядаються як електронний газ, розріджування й стискування якого відносно середнього значення приводять до поздовжніх коливань. Густина електронів у твердому тілі порядку  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$  на відміну від малої густини електронів ( $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ ) у звичайній газовій плазмі. За високої густини

електронів кінетична енергія їх «нульового руху» значно перевищує енергію їх теплового руху, тому останній можна до уваги не брати.

Розглянемо довгохвильові плазмові коливання в ізотропному кристалі. Для таких довгохвильових коливань електронів середовище можна розглядати як неперервне. Зміну густини електронів відносно середнього значення  $\nu_0$  можна записати у вигляді:

$$\nu(\mathbf{r}, t) - \nu_0 = \nu_0 \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

де  $\mathbf{R}(\mathbf{r}, t)$  вектор малого зміщення

$$\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}(\mathbf{r})$$

електронного газу зі свого нормального положення.

Справді, об'єм елементарної комірки  $V$  за такого зміщення визначається наступним чином:

$$V \rightarrow V' = V \times I^{-1},$$

де  $I$  - якобіан переходу  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$

$$I = \left| \frac{\partial r'_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} \right| = \left| \delta_{ij} + \frac{\partial R_i(\mathbf{r})}{\partial r_j} \right| \approx 1 + \frac{\partial R_i(\mathbf{r})}{\partial r_i} = 1 + \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}),$$

отже

$$I^{-1} \approx 1 - \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}), \quad V' \approx V(1 - \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r})),$$

і, насамкінець,

$$\nu(\mathbf{r}, t) = \frac{n}{V'(\mathbf{r}, t)} \approx \frac{n}{V(1 - \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t))} \approx \nu_0(1 + \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t)).$$

Якщо  $e$  - одиничний позитивний заряд, то зміна густини електричного заряду дається виразом:

$$\delta\rho = \rho(\mathbf{r}, t) - \rho_0 = -ev_0 \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t). \quad (2)$$

Зміна густини електронів порушує нейтральність елементарної комірки. З'являється електростатичний потенціал  $\varphi(\mathbf{r}, t)$ , що задовольняє рівняння Пуассона:

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}, t) = -4\pi\delta\rho(\mathbf{r}, t) = 4\pi ev_0 \operatorname{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t). \quad (3)$$

Потенціальна енергія, що виникає при зміщенні електронів, буде складатися зі зміни пружної й електростатичної енергій

$$U = \frac{1}{2} \int d\tau \left\{ \gamma (\operatorname{div} \mathbf{R})^2 + \varphi \delta\rho \right\}, \quad (4)$$

де  $\gamma$  - модуль пружності (саме такий, як він визначається в теорії пружності, наприклад, у курсі Ландау) без урахування зарядів. Ми будемо розглядати тільки поздовжні зміщення, тобто, покласти  $\operatorname{rot} \mathbf{R} = 0$ . Якщо  $m$  - маса електрона, то кінетична енергія їх зміщення дається виразом

$$K = \frac{mV_0}{2} \int d\tau \dot{\mathbf{R}}^2. \quad (5)$$

Припустимо, що кристал має форму куба зі стороною  $L$  та об'ємом  $V = L^3$ .

Для зручності введемо циклічні граничні умови. Тоді хвильові функції

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (6)$$

де компоненти  $k_x$  мають значення

$$\frac{2\pi l_x}{L}, \quad (l_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots), \quad \frac{2\pi l_y}{L}, \quad (l_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

$$\frac{2\pi l_z}{L}, \quad (l_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$$

та утворюють повну ортонормовану систему функцій. Розкладемо зміщення  $\mathbf{R}(\mathbf{r}, t)$  за цією системою ортонормованих функцій

$$\mathbf{R}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}(t) \mathbf{e}(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (7)$$

де  $\mathbf{e}(\mathbf{k})$  - одиничний вектор поздовжньої поляризації, що задовольняє наступним умовам

$$\mathbf{e}(\mathbf{k}) = \mathbf{e}(-\mathbf{k}), \quad \mathbf{e}^2(\mathbf{k}) = 1, \quad \mathbf{k} \parallel \mathbf{e}(\mathbf{k}).$$

Із умови дійсності зміщень випливає рівність

$$A_{\mathbf{k}} = A_{-\mathbf{k}}^*.$$

Із (7) витікає, що

$$\text{div} \mathbf{R}(\mathbf{r}, t) = \frac{i}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}}(t) (\mathbf{k} \mathbf{e}(\mathbf{k})) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (8)$$

Розкладемо потенціал  $\varphi(\mathbf{r}, t)$  за тією ж ортонормованою системою функцій (див. (6))

$$\varphi(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}}(t) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}). \quad (9)$$

Із рівняння Пуассона (3) при з урахуванням (8) здобудемо

$$\varphi_0 = 0, \quad \varphi_{\mathbf{k}} = -\frac{i4\pi e v_0}{\mathbf{k}^2} (\mathbf{k} \mathbf{e}(\mathbf{k})) A_{\mathbf{k}}, \quad k \neq 0. \quad (10)$$

З урахуванням (7) - (10) потенціальна енергія (4) зводиться до вигляду:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \{ \mathbf{k}^2 \gamma + 4\pi e^2 v_0^2 \} A_{\mathbf{k}} A_{-\mathbf{k}}. \quad (11)$$

Кінетична ж енергія набуває вигляду

$$K = \frac{mV_0}{2} \sum_{\mathbf{k}} \dot{A}_{\mathbf{k}} \dot{A}_{-\mathbf{k}}. \quad (12)$$

Нагадаємо, що лагранжіан системи  $L$  будується за рецептом:

$$L = K - U.$$

Тоді із (11) та (12) з урахуванням того, що рівняння Лагранжа можна формальним чином отримати із лагранжіану

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{A}_{\mathbf{k}}} = \frac{\partial L}{\partial A_{\mathbf{k}}},$$

прийдемо до наступних рівнянь руху:

$$mV_0 \ddot{A}_{\mathbf{k}} + \{ \mathbf{k}^2 \gamma + 4\pi e^2 V_0^2 \} A_{\mathbf{k}} = 0.$$

Покладаючи далі

$$\ddot{A}_{\mathbf{k}} = -\omega^2(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}},$$

отримуємо закон дисперсії плазмових коливань в області малих значень  $\mathbf{k}$

$$\omega^2(\mathbf{k}) = \omega_p^2 + \frac{\gamma}{mV_0} \mathbf{k}^2, \quad (13)$$

де

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 V_0^2}{m}$$

- квадрат плазмової частоти.

Зазначимо, що при  $e \rightarrow 0$  електростатичні ефекти пропадають і

$$\omega(\mathbf{k}) \approx k \sqrt{\frac{\gamma}{m\nu_0}} = \omega_{ac}(\mathbf{k}).$$

Така залежність співпадає із законом дисперсії частоти для звукових хвиль, що розповсюджуються в газі зі швидкістю  $\sqrt{\gamma/m\nu_0}$ . Значення  $\sqrt{\gamma/m\nu_0} \sim 5 \cdot 10^5 \text{ cm/sec}$ ,  $k_{l\max} \sim 10^8 \text{ cm}^{-1}$ . Тому  $\omega_{ac} \sim 5 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ . Для оцінки величини плазмової частоти приймемо до уваги, що  $\nu_0 \approx 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ ,  $m = 9 \cdot 10^{-28} \text{ г}$  і  $e = 5 \cdot 10^{-10} \text{ СГСЭ}$ . Тоді  $\omega_p \approx 2 \cdot 10^{16} \text{ сек}^{-1}$ ,  $\hbar\omega_p \approx 12 \text{ эв}$ . Отже,  $\omega_p \gg \omega_{ac}$ , і виходить, що дисперсія плазмових хвиль дуже мала. Відносна зміна  $\omega(\mathbf{k})$  в межах першої зони Бріллюена менша за  $10^{-3}$ .

Узагальнений імпульс, спряжений до комплексної змінної  $A_{\mathbf{k}}$ , знаходиться у відповідності до загального правила:

$$P_{\mathbf{k}} = \frac{\partial(K-U)}{\partial \dot{A}_{\mathbf{k}}} = m\nu_0 \dot{A}_{-\mathbf{k}}.$$

Тому класична функція Гамільтона для плазмових коливань, виражена через узагальнені координати й імпульси, визначається виразом:

$$H(P, A) = \frac{1}{m\nu_0} \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} P_{-\mathbf{k}} + m\nu_0 \sum_{\mathbf{k}} \omega^2(\mathbf{k}) A_{\mathbf{k}} A_{-\mathbf{k}}. \quad (14)$$

Перехід до оператора Гамільтона в представленні чисел заповнення плазмонів здійснюється в (14) перетвореннями:

$$A_{\mathbf{k}} \rightarrow \hat{A}_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\nu_0\omega(\mathbf{k})}} (\hat{a}_{\mathbf{k}} + \hat{a}_{-\mathbf{k}}^+), \quad (15)$$

$$P_{\mathbf{k}} \rightarrow \hat{P}_{\mathbf{k}} = i\sqrt{\frac{1}{2}\hbar\omega(\mathbf{k})m\nu_0} (\hat{a}_{\mathbf{k}}^+ - \hat{a}_{-\mathbf{k}}),$$

де  $\hat{a}_{\mathbf{k}}^+$  и  $\hat{a}_{\mathbf{k}}$  - бозівські оператори народження й знищення плазмонів із хвильовим вектором  $\mathbf{k}$ . Таким чином, здобудемо:

$$\hat{H} = \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega(\mathbf{k}) \left( \hat{a}_{\mathbf{k}}^+ \hat{a}_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right). \quad (16)$$

Стаціонарні стани кристалу є функціями чисел заповнення плазмонів  $n_{\mathbf{k}}$ . Вакуумний стан характеризується вектором  $|0\rangle$ . У цьому стані нульова енергія плазмонів легко вираховується:

$$\langle 0 | \hat{H} | 0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar\omega(\mathbf{k}).$$

Квадрат амплітуди нульових коливань визначається виразом

$$\langle 0 | \hat{A}_{\mathbf{k}} \hat{A}_{-\mathbf{k}} | 0 \rangle = \frac{\hbar}{2m\nu_0\omega(\mathbf{k})} \equiv x_{0\mathbf{k}}^2.$$

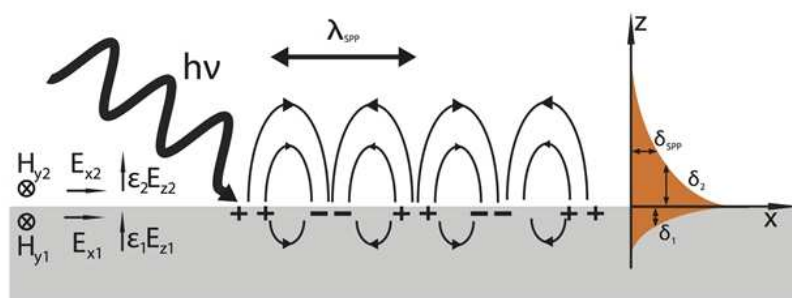
### **Поверхневі плазмони. Плазмонний резонанс. Плазмоніка.**

Ефект поверхневого плазмонного резонансу (ППР) привертає увагу дослідників протягом останніх 2-3 десятиліть. Значний інтерес до цього явища зумовлений можливістю досить простими засобами підвищити на кілька порядків амплітуду електромагнітної хвилі на межі розділу двох середовищ, що робить ППР надзвичайно чутливим до властивостей поверхні, таких, як шорсткість, наявність абсорбованої речовини й оптичних властивостей середовища біля границі розділу. Фізичні та математичні основи цього ефекту були з'ясовані досить давно, але вагомі практичні

застосування даного явища почали з'являтися лише протягом останніх десяти - п'ятнадцяти років. Зокрема, явище поверхнево-плазмонного резонансу останнім часом активно використовується для створення сенсорів хімічних і біологічних речовин, потреба в яких неухильно зростає з розвитком індустрії і мікробіології. Це обумовлено якісним переходом біологічної науки від дослідження біологічних структур до вивчення безпосередньої взаємодії біомолекул. Поверхнево-плазмонний резонанс виникає за умови рівності імпульсів поверхневих плазмонів і компоненти вектора імпульсу фотона, паралельній площині плівки. Імпульс плазмона залежить від процесів, що протікають на поверхні плівки, наприклад адсорбції на ньому різних біомолекул. Імпульс фотона у свою чергу залежить від кута падіння та його енергії, тобто довжини хвилі. Поверхневі плаزمони – це хвилі змінної густини електричного заряду, які можуть виникати і поширюватися в електронній плазмі металу уздовж його поверхні або уздовж тонкої металевої плівки. Поверхневі плаزمони можуть порушуватися під впливом поляризованого світла, якщо проекція хвильового вектора фотонів на площину металевої плівки дорівнює хвильовому вектору поверхневого плазмона. При цьому значна частина енергії світла перетворюється на енергію плазмонів, через що інтенсивність відбитого світла різко падає. Це явище називають поверхнево - плазмонним резонансом. Якщо металева плівка досить тонка, то значна частина затухаючої в металі електромагнітної хвилі досягає протилежної поверхні металу. І тоді ППР стає чутливим до властивостей того середовища, яке контактує з металом з протилежного боку плівки. Від електричної поляризації цього середовища, зокрема від її діелектричної сталої залежить положення мінімуму кривої ППР. Вимірюючи положення або зрушення мінімуму, можна з великою точністю визначати зміни цієї діелектричної постійної або показника заломлення середовища. Властивості локалізованих плазмонів критично залежать від форми наночастинок, що дозволяє налаштовувати систему їх резонансів на ефективну взаємодію зі світлом або елементарними квантовими системами. У даний час

явище поверхневого плазмонного резонансу широко застосовується при створенні хімічних і біологічних сенсорів (біосенсорів). При контакті з біооб'єктами (ДНК, віруси, антитіла) плазмонів ефекти дозволяють більш ніж на порядок збільшити інтенсивність сигналів флуоресценції, тобто значно розширюють можливості виявлення, ідентифікації та діагностики біологічних об'єктів.

Поверхнєве плазмонне колективне збудження в приповерхневих шарах металів, узгоджене розповсюдження хвилі електронної густини й електромагнітного поля.



Електромагнітні хвилі, що викликаються поляризованим світлом в тонкій плівці золота або іншого благородного металу і розповсюджуються паралельно до її поверхні. Їх властивості залежать від наявності на плівці адсорбованої речовини, зокрема від показника заломлення цієї речовини.

Поверхневі плазмони існують лише в певній області частот. Для плоскої границі розділу між металом гранична частота поверхневого плазмона визначається формулою

$$\epsilon_m(\omega) + 1 = 0,$$

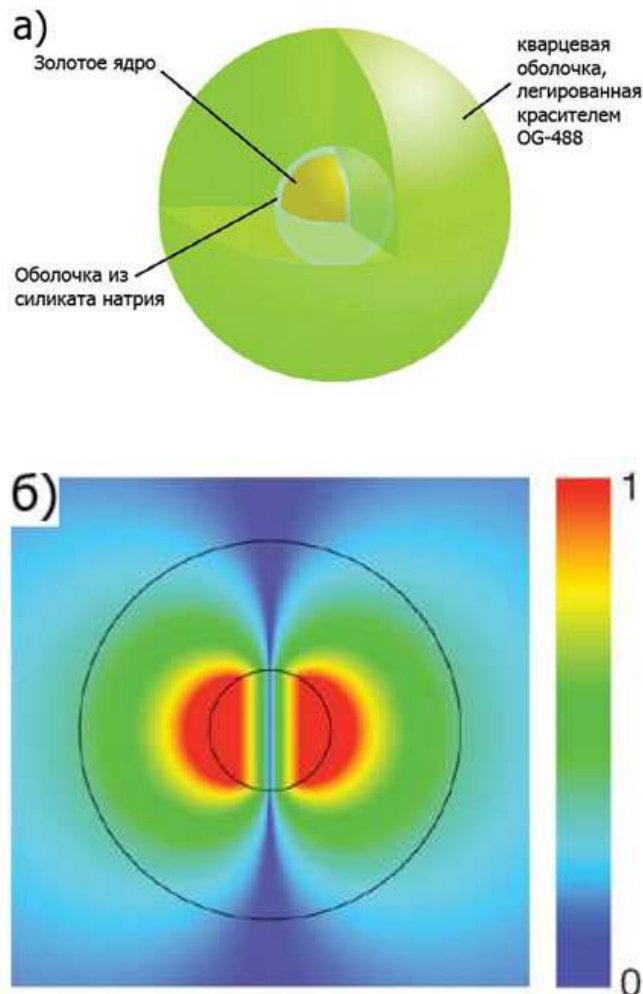
де  $\epsilon_m(\omega)$  - діелектрична проникність металу. У моделі Друде ця умова дає:

$$\omega_{sp} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}},$$

де  $\omega_{sp}$  - частота поверхневого плазмону,  $\omega_p$  - плазмова частота.

Поверхневі плазмони можуть збуджуватися світлом лише в умовах порушеного повного внутрішнього відбиття.

### Спазер — лазер на плазмонах



Плазмоніка - область фотоніки, що швидко розвивається, використовує електромагнітні збурення, що поширюються вздовж поверхні металів. Ефекти плазмонного резонансу можна використовувати для створення джерел випромінювання, біосенсорів, фотоелементів та інтегральних схем фотоніки [1]. Однак для широкого поширення такого типу пристроїв не вистачало одного дуже важливого елемента, а саме джерела когерентного випромінювання, свого роду плазмонного лазера або спазера (від англійської

аббревіатури SPASER - Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation). Можливість створення спазера була передбачена теоретиками у роботі [2], де власне і було запроваджено цей термін. Пропонувалося навіть використовувати систему таких нанолазерів для створення "ліворуких" метаматеріалів [3] (**так називають метаматеріал, що має негативний коефіцієнт заломлення електромагнітних хвиль у певних діапазонах частот. Метаматеріал - будь-який матеріал, спроектований і реалізований таким чином, щоб мати властивості, яких не мають природні матеріали).** Від'ємний коефіцієнт заломлення: Рівняння Максвелла мають фізичні розв'язки для середовищ із негативним коефіцієнтом заломлення, коли діелектрична та магнітна проникності мають одночасно негативні значення. У даному випадку закон Снелліуса також справедливий, але кут заломлення стає негативним. Матеріали, які демонструють негативну рефракцію, можна створити штучно за допомогою звичайних матеріалів з позитивним коефіцієнтом заломлення, але певним чином зміненою геометрією поверхні або об'єму середовища, наприклад, у періодичних фотонних кристалах. **Фотонний кристал** - це матеріал, структура якого характеризується періодичною зміною показника заломлення у просторових напрямках

Проте лише відносно недавно групі дослідників із кількох університетів США вдалося створити реально працюючий спазер [4].

Пристрій спазера виглядає нехитро: золота частинка в оболонці з кварцу, що містить зелений органічний барвник, який служить активним середовищем. Розміри золотого ядра 14 нм, а товщина органічної оболонки – 15 нм, у ній містяться близько трьох тисяч люмінесцентних молекул барвника. Коли такі частинки, зважені у воді, підсвічуються лазером 488 нм, на поверхні золотої частинки збуджуються плазмони. Сильне згасання, властиве плазмонам, компенсується посиленням в активному середовищі. Мода електромагнітних

коливань, що у спазері (рис. 1 б), відповідає довжині хвилі світла 520 нм. У цьому виявляється одна з чудових особливостей плазмонного резонансу: коливання на оптичній частоті можуть "вміщатися" в резонаторі розміром лише кілька десятків нанометрів (внаслідок того, що швидкість плазмонних хвиль на порядок менша за швидкість світла). Це дозволяє створювати нанолазери з розміром набагато менше довжини хвилі світла, що випромінюється ними, що дає підстави для надій на швидке втілення ідей інтегральної фотоніки.

1. ПерсТ 15, вып. 23, с. 6 (2008).
2. D.J.Bergman, M.I.Stockman, Phys. Rev. Lett. 90, 027402 (2003).
3. A.K.Sarychev, G.Tartakovsky, Phys. Rev. B 75, 085436 (2007).
4. M.A.Noginov et al., Nature 460, 1110 (2009).