

Plasmonkettingen: nanoschaal antennes

Wat zijn de kleinste lengteschalen waarop licht gemanipuleerd kan worden? Sinds Ernst Abbe weten we dat wegens diffractie de fundamentele limiet ruwweg een halve golflengte is. Geïnspireerd door traditionele radiogolfconcepten laten we zien dat deze fundamentele limiet omzeild kan worden door optische nano-antennes van metalen plasmondeeltjes.

Femius Koenderink, René de Waele, Albert Polman



Albert Polman studeerde experimentele natuurkunde in Utrecht (1985), waar hij in 1989 ook promoveerde op materiaalfysisch onderzoek bij AMOLF. Na twee jaar bij AT&T Bell Laboratories, werd hij bij AMOLF groepsleider (1991), afdelingshoofd (1999) en directeur (2006). Polmans groep werkt aan nanofotonica: optische interacties in nanoschaal materialen.



Femius Koenderink studeerde natuur- en wis-kunde (UU, 1998/99) en promoveerde in 2003 aan de UvA op experimenten aan fotonische kristallen. Hij verrichtte 2 jaar postdoctoraal onderzoek aan ETH Zürich aan nanoschaal nabijveld microscopie. Sinds 2005 werkt hij bij het FOM Instituut AMOLF, in het Center for Nanophotonics. Dit onderzoek is onderdeel van een VENI Vernieuwingsimpuls project.



René de Waele studeerde scheikunde aan de Universiteit Utrecht (2005). In zijn afstudeerproject bij AMOLF en de UU onderzocht hij colloïdale fabricage van plasmon-nanokettingen. Zijn promotiewerk bij AMOLF richt zich op lithografie, optica en electronbundel-geïnduceerde luminescentie van plasmon-structuren. Momenteel verricht hij één jaar van zijn promotiewerk bij het California Institute of Technology (CALTECH).

Licht in een zo klein mogelijk volume persen: dit is een uitdaging die een grote groep 'nanofonici' wereldwijd bezig houdt. Waarom? Het op nanoschaal focuseren en opsluiten van licht belooft innovaties op een heleboel gebieden: het ontwikkelen van ultragevoelige sensoren die de aanwezigheid van individuele (bio)moleculen kunnen verraden via een optisch signaal, het maken van kleine lasers (zoals de 3-atoomlaser recent in NTVN [1]), het onderzoeken van individuele moleculen met niet-lineaire optische eigenschappen, of het maken van supercompacte optische schakelingen. Het is echter intrinsiek veel moeilijker om licht op heel kleine schaal te manipuleren dan we nu met elektronen in elektronische circuits kunnen, wegens de 'enorme' golflengte van zichtbaar licht van 400 tot 750 nanometer.

Een onneembare barrière voor het focuseren of opsluiten van een golf is namelijk de diffractielimiet (ongeveer een halve golflengte). Zo bewees Ernst Abbe al rond 1870 [2] dat een lens nooit een brandpunt kan maken dat kleiner is dan de diffractielimiet. In de context van optische schakelingen geldt dat een lichtgeleider van een traditioneel diëlektrisch optisch materiaal (glasvezel, halfgeleider) alleen licht kan geleiden

indien hij breder is dan een halve golflengte. De diffractielimiet voorspelt dus dat nano-optica niet kleiner dan ongeveer 250 nm gemaakt kan worden. Om de diffractielimiet te doorbreken is het nodig af te stappen van normale optische materialen, en bouwstenen te zoeken die heel sterk wisselwerken met licht, ondanks dat ze heel klein zijn. Dit zijn bouwstenen met een optische resonantie, zoals atomen of kwantumdots met een sterke optische overgang, of bijvoorbeeld metalen nanodeeltjes met een zogenaamde 'plasmonresonantie' (zie kader). Nabij de resonantiefrequentie verpakken deze bouwblokken zoveel mogelijk polariseerbaarheid in een zo klein mogelijk volume: licht koppelt er zeer sterk mee, ook al zijn de deeltjes veel kleiner dan de golflengte. In de nanofotonica staan de plasmonresonanties van metalen momenteel sterk in de belangstelling omdat interessante nanostructuren met moderne lithografietechnieken te fabriceren zijn.

Hoe vang je nu efficiënt licht in met behulp van metalen nanodeeltjes, en hoe manipuleer je waar het licht zich concentreert? Tot nu toe heeft men met name gekeken naar geïsoleerde nanodeeltjes, waarbij de vorm van het deeltje gebruikt werd om de toename van het elektri-

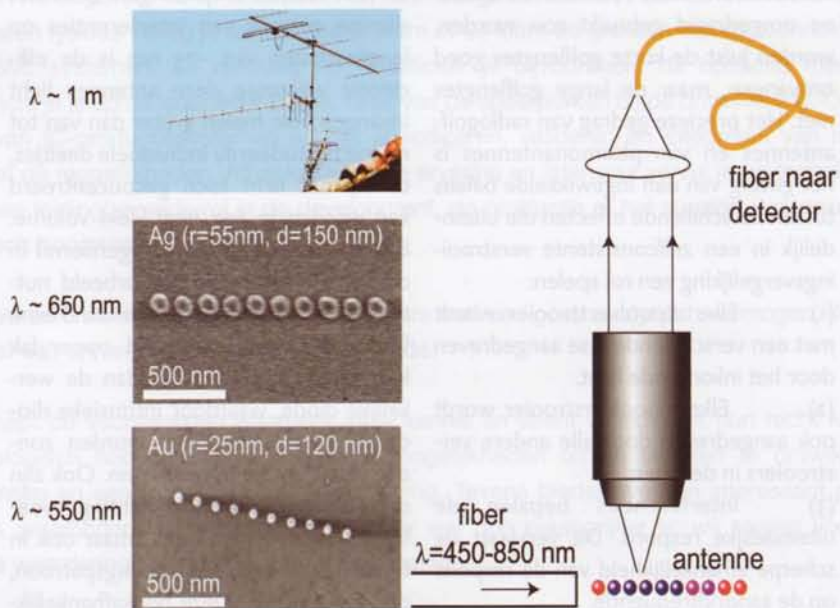
sche veld van het licht in de buurt van het deeltje te beïnvloeden. Ook heeft men scherpe randen of kleine holtes tussen metalen deeltjes onderzocht, omdat zich daar, naar analogie van het elektrostatistische 'bliksemalleider'-effect, hoge elektrische velden kunnen bevinden. Voor een nieuwe constructieve aanpak [3] hebben wij inspiratie gehaald uit een ander vakgebied, namelijk dat van radiogolven (MHz- tot GHz-frequenties). Bij het ontwerpen van een radioantenne is het doel om uit een gegeven signaal zo veel mogelijk intensiteit te bundelen op het ontvangende onderdeel dat daadwerkelijk elektrisch verbonden is met de verwerkings-elektronica. Een ouderwetse radio/tv-antenne, bijvoorbeeld, bestaat typisch uit een rij opstaande metalen draden die op regelmatige afstanden op een draagbalk bevestigd zijn. Elke draad is zo klein dat hij werkt als een dipool (Rayleigh)-verstrooier, en heeft een verstrooiingsresonantie rond de ontvangstfrequentie van de antenne. De achterste of op een-na-achterste draad is het enige element dat daadwerkelijk elektrisch verbonden is met de radio of televisie. De andere elementen verstrooien de radiogolf zodanig dat de intensiteit hier maximaal is door constructieve interferentie.

Naar analogie van zulke FM-antennes hebben we optische antennes gemaakt van tien zilver-nanodeeltjes op een rij (met periodiciteiten van $d=75$ tot 150 nm, en met een deeltjesstraal van ongeveer $d/3$) met behulp van elektronbundellithografie in het Amsterdam Nanocenter op AMOLF (figuur 1). Om de optische respons van zo'n antenne te bestuderen, hebben we de antenne langs de as belicht met ongefocuste lichtbundels van variabele golflengte. Met behulp van een microscoop kunnen we individuele antennes afbeelden om vast te stellen waar licht zich concentreert op de antenne. Opvallende constatering in het experiment [3] zijn: (1) licht concentreert zich op één of misschien twee deeltjes, ook al worden in principe alle deeltjes belicht, en (2) afhankelijk van de golflengte van het inkomende licht concentreert het licht zich op een verschillende plek langs de deeltjesketting. De lichtconcentratie verplaatst van de voor- naar de achterkant van de rij als de golflengte kleiner wordt dan een kritische waarde van ~ 650 nm. In een klein gebied rond deze golflengte kunnen ook andere deeltjes dan alleen de voorste of achterste individueel aangesproken worden en oplichten. De antenne slaat dus twee vliegen in één klap: licht kan ingevangen worden in een klein volume, en bovendien kan deze concentratie van licht naar believen verplaatst worden door de inkomende golflengte, invalshoek en polarisatie te variëren. Overigens is het niet direct uit de getoonde meting (figuur 2) duidelijk dat licht zich op precies één deeltje concentreert, omdat de meetmethode zelf – microscopie – niet voldoende resolutie heeft om individuele deeltjes te onderscheiden. Onze conclusie wordt verder ondersteund door een gedetailleerde vergelijking van de experimentele gegevens met berekeningen die zowel de antenne als het complexe afbeeldingsmechanisme meenemen.

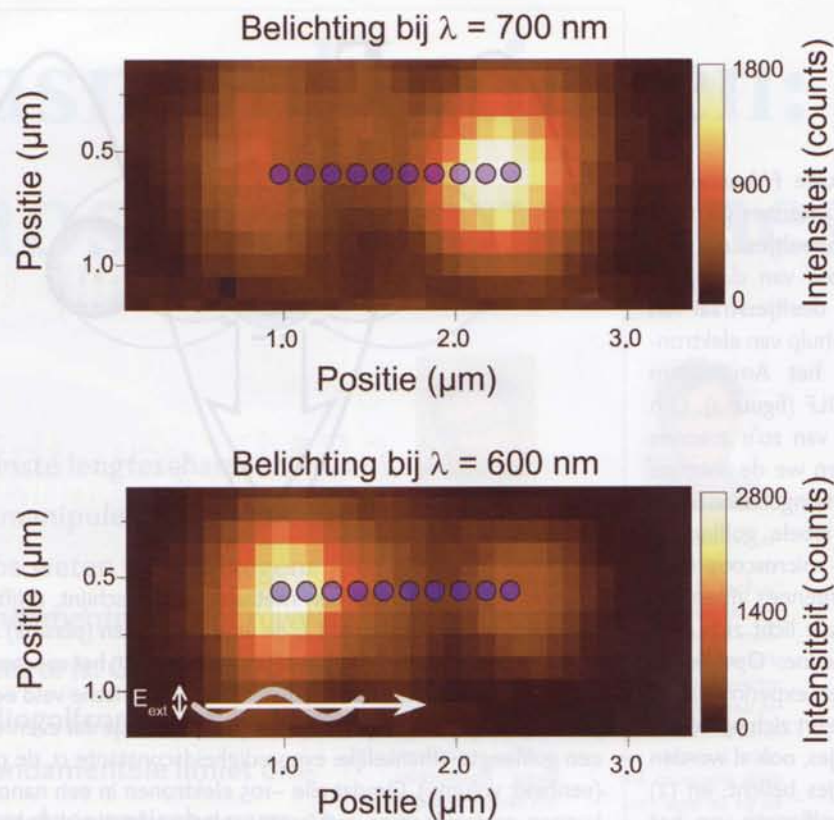
Dat licht zich op één plaats op de antenne concentreert is precies hoe een klassieke antenne ontworpen is: de antenne heeft een sterk richtinggevoelige ontvangst karakteristiek en creëert maximale intensiteit op het elektrisch verbonden element. De speciale golflengte $\lambda=650$ nm waar de respons omslaat is de cut-off golflengte van de plasmonantenne: voor kortere golflengtes dan de cut-off



Wanneer een lichtbundel een metaaldeeltje beschijnt, drijft het bijbehorende oscillerende elektrische veld E de vrije elektronen (plasma) in het metaal aan, zodat de elektronen verschuiven ten opzichte van het rooster van positief geladen metaal-ionen. Derhalve induceert het elektrische veld een dipoolmoment $p=\alpha E$ (rode pijl, tegen het E -veld in) in het deeltje dat evenredig is met E , met een golflengte-afhankelijke evenredigheidsconstante α , de polariseerbaarheid (eenheid: volume). Omdat alle $\sim 10^5$ elektronen in een nanodeeltje bijdragen, kunnen metaaldeeltjes een grote polariseerbaarheid hebben, ondanks hun kleine fysieke volume. Het veld van de achterblijvende positieve lading is een teruggrijvende kracht voor de elektronen. We hebben hier dus een periodiek aangedreven systeem met een teruggrijvende kracht, hetgeen aanleiding geeft tot een resonante respons α . De resonantiefrequentie wordt bepaald door de dichtheid, lading en effectieve massa van de elektronen, en ligt voor zilver- en gouddeeltjes in het UV/zichtbare golflengtegebied. De resonantie is gedempt, omdat de elektronen botsen tegen het rooster (Ohmse weerstand), en omdat het deeltje verstrooit: het oscillerende dipoolmoment p straalt zelf licht uit. Het veld van de ene oscillerende dipool (blauwe veldlijnen) kan weer andere deeltjes polariseren.



Figuur 1 Linksboven: groep FM-antennes op een woonhuis. Duidelijk te zien is dat bij elke antenne slechts één element elektrisch verbonden is. Linksonder: elektronenmicroscopieplaatjes van plasmonantennes voor rood en voor groen licht. Rechts: in de opstelling belichten we de antennes van de zijkant en bepalen de intensiteitsverdeling op de antenne met een microscoop. Hierbij worden de belichting en het sample samen onder het objectief gescand. Antennes kunnen gemaakt worden met periodiciteiten d vanaf 75 nm (werkzaam bij 450 nm voor Ag-deeltjes).



Figuur 2 Respons van een antenne met periodiciteit 150 nm, en deeltjesstraal 55 nm (figuur 1, links-midden). Voor belichting vanaf links licht de kant van de antenne die het verste is van de inkomende richting op, althans zolang de golflengte langer is dan de grensgolflengte van 650 nm. Bij belichting met licht van een kortere golflengte licht juist de voorkant van de antenne op. In een golflengtegebied van 20 nm rondom de cut-off golflengte kunnen ook deeltjes tussen de uiteinden aangesproken worden. In blauw zijn de deeltjesposities aangegeven.

golflengte is een antenne ongeschikt om signaal te ontvangen. Althans, op het achterste element. Wanneer de antenne omgedraaid gebruikt zou worden, worden juist de korte golflengtes goed ontvangen, maar de lange golflengtes niet. Het precieze gedrag van radiogolf-antennes en van plasmonantennes is het gevolg van een ingewikkelde balans tussen verschillende effecten die uiteindelijk in een zelfconsistente verstrooiingsvergelijking een rol spelen:

(1) Elke dipoolverstrooier wordt met een verschillende fase aangedreven door het inkomende licht.

(2) Elke dipoolverstrooier wordt ook aangedreven door alle andere verstrooiers in de keten.

(3) Interferenties bepalen de uiteindelijke respons. Dit verklaart de scherpe afhankelijkheid van de respons op de aandrijffrequentie.

Het wezenlijke verschil met radio-antennes (behalve het enorme verschil in lengteschaal) in ons experiment is het feit dat de resonantie van elke bouwsteen niet puur geometrisch is, maar voortvloeit uit de intrinsiek resonante respons van het vrije-elektronenplasma

in metalen bij optische frequenties. Dit onderzoek geeft verschillende ideeën voor nieuwe toepassingen. Door het slimme gebruik van interferenties op lengteschalen van ~ 75 nm is de efficiëntie waarmee deze antennes licht invangen vele malen groter dan van tot nu toe bestudeerde individuele deeltjes, terwijl het licht toch geconcentreerd kan worden in een heel klein volume. Behalve voor toepassingen genoemd in de inleiding, kan dit bijvoorbeeld nuttig zijn voor het maken van ultrakleine fotodiodes: het invangend oppervlak kan dan veel groter zijn dan de werkelijke diode, waardoor intrinsieke dioderuis gereduceerd kan worden zonder gevoeligheid in te leveren. Ook zijn deze antennes bijzonder richtinggevoelig, zowel als 'ontvangers', maar ook in termen van hun verstrooiingspatroon, dus als 'zenders'. Deze hoekafhankelijkheid kan helpen bij het ontwikkelen van nieuwe sensoren die gevoelig zijn voor hele lokale brekingsindexveranderingen, bijvoorbeeld ten gevolge van enkele moleculen. Gekoppeld aan fluorescente atomen, moleculen of kwantumdots, zouden deze antennes de lichtbron, die

normaal in een dipoolpatroon uitstraalt, bijvoorbeeld kunnen dwingen al zijn fluorescentie in een nauwe bundel af te geven. Tot slot laten recente berekeningen zien dat ook in twee-dimensionale clusters het 'programmeerbare' karakter overeind blijft: door golflengte, polarisatie en invalshoek van de belichting slim te kiezen kun je een veelheid aan tweedimensionale patronen van licht en donker programmeren op 50 nm lengteschaal. Dit zou aanleiding kunnen geven tot een nieuwe vorm van optische lithografie waarbij één masker voor een heleboel verschillende patronen geprogrammeerd kan worden [4].

REFERENTIES

1. T. Savels, *De kleinste laser*, NTvN **73-8**, p. 272 (2007).
2. H. Volkmann, Ernst Abbe and his work, *Appl. Opt.* **5** (1966) 1720.
3. R. de Waele, A. F. Koenderink en A. Polman, *Tunable energy localization in plasmon particle arrays*, *Nano Letters* **7** (2007), 2004.
4. A. F. Koenderink, J. V. Hernández, F. Robicheaux, L. D. Noordam en A. Polman, *Programmable nanolithography with plasmon nanoparticles*, *Nano Letters* **7** (2007), 745. Zie ook http://www.fom.nl/live/nieuws/artikel_pag?objectnumber=57964.