

**Numerical Study
of
Plasmon Resonant Nanowires**

Dissertation submitted to the
SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY
ZURICH

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by
Jörg Philipp Kottmann
Dipl.-Physiker, Freie Universität Berlin
born March 25th, 1972
citizen of Germany

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. R. Vahldieck, examiner
Prof. Dr. O. J. F. Martin, co-examiner
PD Dr. J. Popp, co-examiner

2001

Abstract

A finite element method is developed and applied to the investigation of plasmon resonant 2D silver particles (nanowires).

First, a finite element scattering technique based on the volume integral equation associated with Maxwell's equations is developed and implemented. A new regularization scheme is introduced to handle accurately the strong singularity of the Green's tensor. This regularization scheme is extended to neighboring elements, which improves the accuracy of our approach. In particular, our technique is capable to accurately compute plasmon resonances of silver particles, as explicitly assessed for the 2D implementation of our scheme.

Second, our model is applied to the study of non-regular plasmon resonant silver nanowires with cross sections in the 20 – 100 nm range. For individual nanowires we give a detailed picture of the relationship between the shape and size of the cross-section and its resonance spectrum. We observe complex spectra, with many different resonances, for non-regularly shaped particles. These spectra are much more complex and cover a broader wavelength range than those associated with regular shape nanowires, like cylinders or ellipses. Each resonance is associated with a specific field distribution that can be related to the corresponding polarization charge distribution induced in the particle. For specific particle shapes we observe a dramatic near-field enhancement, with the electric field amplitude reaching several hundred times that of the illumination. We show how the particle background affects the plasmon resonances and evidence that for non-symmetric shapes the illumination direction determines which resonances can be excited.

We then investigate interacting nanowires and show that additional, large resonances are excited when the separation distance is smaller than 5 nm. We also observe very large and homogeneous field enhancements in the gap between the wires. For intersecting wires the spectrum becomes quite complex, with several resonances that can be related to different polarization charge topologies.

Finally, we emphasize the importance of our results for different experimental configurations currently under investigation in surface enhanced Raman scattering (SERS) and near-field optics. We show quantitatively the SERS enhancements for non-regular individual and coupled nanowires on the entire optical range. Our results are in good agreement with recent experiment in SERS and shall provide further guidance for designing extremely efficient SERS substrates. We further discuss how non-regularly shaped plasmon-resonant silver nanoparticles may help increase the resolution and sensitivity of scanning near-field optical microscopes, and how they could be implemented in new integrated optical devices, thereby allowing a further miniaturization step.

Zusammenfassung

Es wird eine Finite-Elemente Methode entwickelt und angewandt, um Plasmon-Resonanzen von zwei-dimensionalen Silberteilchen (Silber-Nanowires) zu untersuchen.

Basierend auf der Volumen-Integral-Gleichung, die mit den Maxwell-Gleichungen verknüpft ist, wird zunächst eine Finite-Elemente Technik entwickelt und implementiert. Um die starke Singularität des Greenschen Tensors korrekt zu behandeln wird ein neues Regularisierungsverfahren eingeführt. Dieses Verfahren wird auf benachbarte Elemente erweitert, wodurch die Genauigkeit unseres numerischen Modells verbessert wird. Unsere Methode ist dadurch insbesondere in der Lage, die Plasmon-Resonanzen von Silberteilchen zu berechnen, wie explizit für die zwei-dimensionale Implementierung unserer Technik gezeigt wird.

Dann wird unser Modell angewandt, um die Plasmon-Resonanzen unregelmässiger Silber-Nanowires zu untersuchen, deren Querschnitte im 20 – 100 nm Bereich liegen. Für einzelne Nanowires beschreiben wir umfassend die Beziehung zwischen Form und Grösse des Querschnittes und des Resonanz-Spektrums. Für unregelmässige Querschnitte erhalten wir komplexe Spektren mit vielen verschiedenen Resonanzen. Diese Spektren sind um einiges vielfältiger und decken einen grösseren Wellenlängenbereich ab als die Spektren von Nanowires mit regelmässigem Querschnitt, wie etwa Zylinder oder Ellipsen. Jede Resonanz ist mit einer ihr eigenen Feldverteilung verknüpft, welche mit der Topologie der induzierten Polarisierungsladung in Beziehung gesetzt wird. Für bestimmte Teilchenformen erhalten wir extrem hohe Nahfeld-Verstärkungen, mit elektrischen Feldamplituden, die einige Hundert mal so gross sind wie die Beleuchtungsamplitude. Wir zeigen, wie die Plasmon-Resonanzen von der Umgebung der Teilchen beeinflusst werden, und demonstrieren, dass bei unsymmetrischen Formen die Beleuchtungsrichtung darüber entscheidet, welche Resonanzen im Teilchen angeregt werden. Für einander schneidende Nanowires erhalten wir sehr komplexe Spektren mit mehreren Resonanzen, die wiederum mit den verschiedenen Topologien der Polarisierungsladung verknüpft werden können.

Schliesslich betonen wir die Bedeutung unserer Ergebnisse für verschiedene experimentelle Anordnungen, die gegenwärtig im Bereich surface enhanced Raman scattering (SERS) sowie in der Nahfeldoptik untersucht werden. Für unregelmässige, sowohl einzelne als auch gekoppelte Nanowires zeigen wir quantitativ die SERS-Verstärkung über den ganzen optischen Bereich. Unsere Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit jüngsten SERS-Experimenten und sollen eine weitere Anleitung liefern, um sehr effiziente SERS-Substrate zu entwickeln. Wir diskutieren ferner, wie unregelmässig geformte Nanoteilchen die Auflösung und Empfindlichkeit in der Nahfeld-Mikroskopie steigern können, und wie sie in integrierte optische Devices eingebaut werden können, um eine weitere Miniaturisierung zu ermöglichen.