

光声方法研究表面等离子激元衰减

施金明 王炳奎

(华东化工学院物理系, 上海 200237)

提 要

本文用衰减全反射(ATR)和光声(PA)方法研究表面等离子激元(surface plasmons)的衰减, 分别对Ag-空气界面和CaF₂-Ag-空气界面进行衰减全反射谱和光声光谱测定. 测量结果确定两种衰减方式, 辐射和无辐射定量结果, 并且发现表面粗糙度对衰减方式有影响.

关键词 衰减全反射, 光声光谱, 表面等离子激元.

衰减全反射方法是近年来作为表面和界面研究的简易而灵敏的方法. 然而衰减的能量究竟以怎样的方式释放, 同时释放方式与表面或界面的粗糙度又是什么关系, 则只用衰减全反射方法是无法回答的. 光声光谱方法却是检测无辐射能量灵敏而有效的方法. 本文采用衰减全反射和光声组合成功地对金属表面等离子激元衰减进行了研究.

1 原 理

一束TM波光线通过棱镜耦合在金属表面, 激发表面等离子体波(surface plasma wave)沿着表面传播, 其相速度远小于真空中的光速, 不能以光子形式衰减, 光滑表面的等离子体激元衰减是以无辐射形成衰减的. 无辐射衰减又可以引起光电效应和焦耳热效应, 若实验采用的光束是He-Ne(632.8 nm)激光, 光子能量为1.96 eV, 小于银的功函数 $4.5 \pm 0.2 \text{ eV}^{[1]}$, 因此不可能产生光子, 等离子体激元只能通过电子-电子或电子-晶格碰撞转化为焦耳热. 微弱的焦耳热存在于金属表面, 采用斩光器调制入射光束, 使无辐射衰减的热量也同时受到调制, 在银膜周围气体中产生同样频率的声波, 声波被紧密接触的驻极体电容传声器检测到, 用这样的方法可以定量确定无辐射能量.

当表面存在粗糙度时将会产生处于激发态等离子体激元的散射光, 可采用不透明的光声池吸收散射光子, 相对于透明光声池产生一个附加光声信号. 附加光声信号正是等离子体激元衰减中的辐射部分. 因此, 实验可采用两种不同的结构激发表面等离子体波.

1.1 Kretschmann 结构^[2]

如图1所示. 当TM波光线以 θ 角(大于全反射角)入射, 根据麦克斯韦方程和边界条件获得反射率 R 的关系式^[3]

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(i2K_{1z}d)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(i2K_{1z}d)} \right|^2, \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} r_{ij} &= \frac{\varepsilon_j K_{iz} - \varepsilon_i K_{iz}}{\varepsilon_j K_{iz} + \varepsilon_i K_{iz}}, \\ K_{iz} &= \frac{2\pi}{\lambda} (\varepsilon_i - n^2 \sin^2 \theta)^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 $i, j=0, 1, 2$, 分别为棱镜, 银膜和空气, 棱镜折射率 $n=1.516$, 空气介电常数 $\varepsilon_2=1$, 银膜介电常数 $\varepsilon_1=\varepsilon_r+i\varepsilon_m$. 改变入射角度测得 $R(\theta)$, $R(\theta)$ 应是未知量银膜厚度 d , ε_r , ε_m 的函数即 $R(\theta, d, \varepsilon_r, \varepsilon_m)$. 根据实验曲线用最小二乘法拟合, 数据处理由计算机迭代法进行, 初值选取可以通过实验曲线的反射率最小处的角度 θ_{ATR} , 最小反射率 R_{\min} , 和反射曲线宽度 W_0 进行, 这些物理量与 $\varepsilon_i, \varepsilon_r, d$ 的关系式由文献[4]给出.

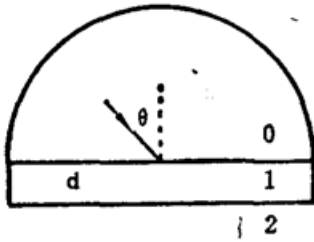


Fig. 1 Kretschmann arrangement for exciting surface plasma wave (SPW)

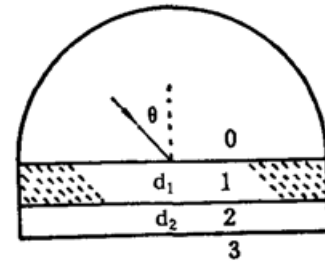


Fig. 2 Otto arrangement for exciting SPW

1.2 Otto 结构^[5]

如图 2 所示. 根据麦克斯韦方程和边界条件得到反射率 R 的关系式^[6]

$$R = \left| \frac{r_{01} + r_{123} \exp(i2K_{1z}d_1)}{1 + r_{01}r_{123} \exp(i2K_{1z}d_1)} \right|, \quad (3)$$

$$r_{123} = \left| \frac{r_{12} + r_{23} \exp(i2K_{2z}d_2)}{1 + r_{12}r_{23} \exp(i2K_{2z}d_2)} \right|, \quad (4)$$

$$\left. \begin{aligned} r_{ij} &= \frac{\varepsilon_j K_{iz} - \varepsilon_i K_{iz}}{\varepsilon_j K_{iz} + \varepsilon_i K_{iz}}, \\ K_{iz} &= \frac{2\pi}{\lambda} (\varepsilon_i - n^2 \sin^2 \theta)^{1/2}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

式中 $i, j=0, 1, 2, 3$ 分别为棱镜, CaF_2 膜、Ag 膜和空气. 与第一种方法一样处理, 可以获得 CaF_2 膜和 Ag 膜厚度 (分别为 d_1 和 d_2). 以及它们的介电常数实部和虚部. 比较透明光声池和不透明光声池的光声信号, 可以定量确定表面等离子激元衰减的辐射和无辐射部分.

2 实验装置

实验装置如图 3 所示. 棱镜与光声池固定在转台中心 (转台精度为 $5'$), 功率 6mW 的 He-Ne 激光 (632.8nm) 经过斩光器调制 (118Hz), 通过尼科尔棱镜形成 TM 光波, 经过光阑、半圆柱透镜补偿圆柱棱镜引起的光束发散, 以大于全反射角的 θ 角入射到圆柱棱镜中心, 棱镜底面的衰减全反射光通过固定在圆台上的反射镜射出, 由透镜聚焦射入光电倍增管 (EMI 9804B). 实验时, 调节入射光与棱镜位置, 使入射点在棱镜底面位置不变^[7]. 将平面反射镜固定在转台上与棱镜同时转动, 这样当转台转动时入射光线与出射光线之间的夹角不变, 出射光线只会平移, 适当调整反射镜与棱镜的夹角使平移为最小, 用长焦距透镜把出射光束会聚到光电倍增管的受光面. 实验表明, 当光束直径为 1mm , 转台旋转 15° , 测量

点移动小于 1 mm, 而且有意识移动约 1 mm 出射光束通过透镜聚焦到倍增管受光面, 获得的光电信号与不移动光电信号基本上一致的, 所以认为微小平移误差是可忽略. $R(\theta)$ 的光电信号用锁相放大器测量.

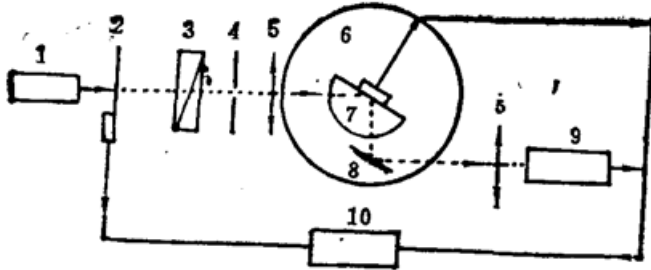


Fig. 3 Diagram of the experimental apparatus for photoacoustic and reflection measurements.

1—He-Ne Laser 2—Chopper 3—Polarizer 4—Diaphragm
5—Semicylindrical lens 6—Turnable 7—Prism coupler
8—Mirror 9—P. M. T 10—Lock in Amp.

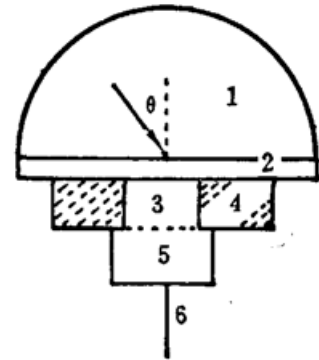


Fig. 4 Schematic cross-sectional view of the ATR photoacoustic cell.

1—Prism 2—Solid film 3—Tight air
4—Plexiglass 5—Microphone
6—wire.

光声池结构如图 4 所示, 厚 1 mm, 中心小孔为 $\phi 9.8$ mm 的有机玻璃片紧贴样品薄膜, 有机玻璃片另一面紧靠微音器 (OZN-15 E 型), 各接触部分用真空脂密封, 防止外界对光声信号的干扰. 不透明光声池内壁粘有炭黑纸. 所有样品膜是在小于 3.0×10^{-3} Pa 的真空条件下制备, 热蒸发速率为 $5 \sim 10$ nm/s.

3 实验结果与讨论

3.1 棱镜-Ag-空气系统

图 5(a) $R(\theta)$ 曲线是由实验点拟合计算获得的. + 号表示实验点, 根据计算得到的. 银膜介电常数 $\epsilon = -15.99 + 0.52i$, 厚度 $d = 45.5$ nm. 入射光全反射角 $\theta_0 = 41.5^\circ$, 在 $\theta_{ATR} = 43.1^\circ$ 处出现衰减全反射的共振吸收, 入射光中有 85% 的能量被耦合到表面等离子激元中. 图 5(b) 是用透明光声池测得的光声光谱 $I_{PA}(\theta)$, 实线是由反射曲线计算所得 $A(\theta) = 1 - R(\theta)$, + 号表示实验点. 因为 $I_{PA}(\theta)$ 和 $A(\theta)$ 是用不同方法测得的吸收曲线, 为了便于比较光声信号 $I_{PA}(\theta)$ 也要归一化, 在远离 θ_{ATR} 处选取实验点 θ_0 , 对应的 $A(\theta_0)$ 与 $I_{PA}(\theta)$ 代表的吸收能量是一致的, 于是可以获得一个校正系数 α , 其余各点的 $I_{PA}(\theta)$ 按照比例可以绘制^[8]. 在 $\theta < \theta_{ic}$ 区域, 透明光声池检测不到透射光的辐射能量, 光声信号表示的吸收小于反射率曲线算得的 $A(\theta)$. 在 $\theta > \theta_{ic}$ 时, 两种方法测得的吸收曲线一致. 图 5(c) 是该系统用不透明光声池测得的光声曲线. 可见在 $\theta < \theta_{ic}$ 处, $I_{PA}(\theta)$ 与 $A(\theta)$ 吸收曲线一致. 这正说明炭黑纸已把透射光的辐射能量全转化为光声信号. 由此可以银膜中表面等离子激元衰减全部转化为无辐射的热能, 也就说明该银膜是光滑的.

3.2 棱镜-CaF₂-Ag-空气系统

为进一步研究表面等离子激元的衰减过程, 采用改进型的 Otto 镀膜方式如图 2 所示. 在棱镜底面先蒸镀一层 CaF₂ 薄膜, 使银膜表面存在一定的粗糙度. 图 6(a) 是该系统的衰

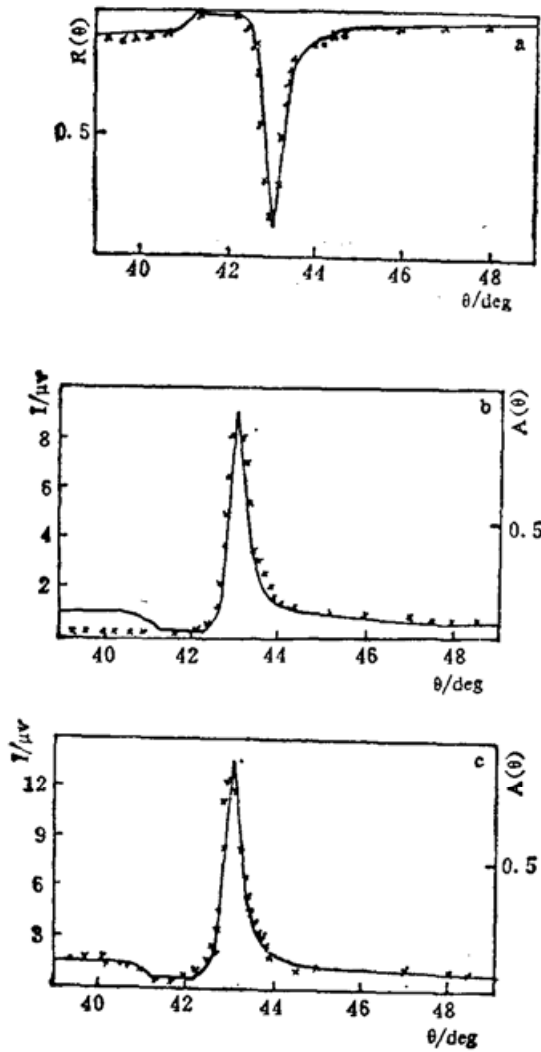


Fig. 5

(a) Reflectance vs. angle of incidence for the prism-Ag-air system.

(b) Corresponding PA intensity vs. angle of incidence obtained with a transparent PA cell.

(c) Photoacoustic intensity vs. angle of incidence with a blackened PA cell

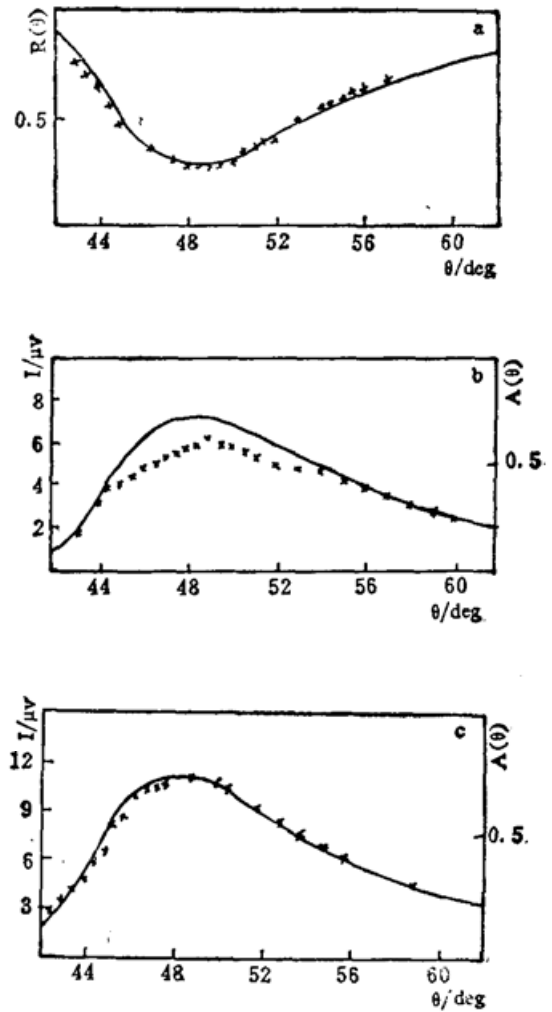


Fig. 6 Reflectance vs. angle of incidence with CaF_2 film underlayer as depicted in Fig. 2 (b) Corresponding PA intensity vs. angle of incidence obtained with a transparent PA cell. (c) Corresponding PA intensity obtained with a blackened PA cell.

减全反射谱. 衰减全反射角 $\theta_{ATR} = 48.0^\circ$ 大于单一银膜的 θ_{ATR} 角, 而且衰减全反射峰的半宽度也明显增大. 由(4)式依据实验点拟合得出 CaF_2 膜的介电常数 $\epsilon = 1.45 + 0.003i$, 厚度 $d_1 = 56.2 \text{ nm}$, Ag 膜的介电常数 $\epsilon = -15.51 + 5.31i$, 厚度 $d_2 = 18.1 \text{ nm}$. 银膜介电常数虚部 5.31 明显大于单一银膜介电常数虚部 0.52, 必定与该银膜的粗糙度有关. 图 6(b) 是用透明光声池测得的光声谱. 发现在 θ_{ATR} 附近, 光声信号表示的吸收曲线小于理论吸收曲线 $A(\theta)$, 说明粗糙表面的等离子激元衰减中有辐射部分而透明光声池检测不到. 图 6(c) 是用不透明光声池测得的光声谱, 两种方法表示的吸收曲线符合很好. 这进一步说明表面等离子激元衰减中的辐射部分由炭黑纸吸收产生光声信号. 粗糙表面等离子激元衰减分为辐射和无辐射两部分.

在衰减全反射处, 反射率极小值由图 6(a) 确定 $R = 28\%$, 从图 6(b) 表示的两种吸收曲线之差即为辐射部分的相关几率 $\eta_1 = 10\%$, 产生焦耳热的相关几率从透明光声信号所表示的吸收曲线确定 $\eta_2 = 62\%$. 有 $R + \eta_1 + \eta_2 = 1$, 该式正是入射光能量守恒的反映

3.3 粗糙度 f 对衰减全反射谱的影响

粗糙表面等离子体波的色散关系为^[9]

$$K^2 = \frac{\omega^2 [\varepsilon - \varepsilon^2 (1-f)^2]}{e [1 - \varepsilon^2 (1+f)^2]}, \quad (6)$$

式中 ε 为银膜介电常数, f 为粗糙度因子且 $0 \leq f \leq 1$. 当 $f=0$ 时, 上式为光滑银膜的色散关系. 对 f 求导 $(\partial K / \partial f) > 0$, 说明随粗糙度 f 增加, 波矢 K 增加. 衰减全反射峰的共振角 θ_{ATR} 和半宽度 $\Delta\theta_{1/2}$ 为^[10]

$$\theta_{ATR} = \sin^{-1} [(c/n\omega) \operatorname{Re}(K)], \quad (7)$$

$$\Delta\theta_{1/2} = (c/n\omega \cos \theta_{ATR}) \operatorname{Im}(K). \quad (8)$$

说明粗糙表面波矢 K 增加的结果是衰减全反射峰右移和半宽度的增加.

参 考 文 献

- [1] A. W. Dweydari *et al.*, *Phys. Status Solid (A)*, 1975, **27**(2): 323
- [2] e. kretschmann, *Z. Physik*, 1971, **241**: 313
- [3] W. M. Robersyon, *J. O. S. A. (B)*, 1989, **6**(8): 1548
- [4] W. P. Chen, J. M. Chen, *J. O. S. A.*, 1981, **71**(2): 189
- [5] A. Otto, *Z. Physik*, 1968, **216**(4): 398
- [6] T. M. Hsu, C. C. Cheng *et al.*, *Surf. Sci.*, 1984, **147**(2/3): 466
- [7] R. Ulrich, R. Jorge, *Appl. Opt.*, 1973, **12**(12): 2901
- [8] T. Inagaki, K. Kagami, *Phys. Rev. (B)*, 1981, **24**(6): 3644
- [9] Thomas C. Paulick, *Appl. Phys.*, 1988, **64**(3): 1384
- [10] W. P. Chen, J. M. Chen, *Surf. Sci.*, 1980, **91**(2/3): 601

Investigation of surface plasmons decay using photoacoustic method

SHI JINGMING WANG BINGKUI

(East China University of Chemical Technology, Department of Physics, Shanghai 200237)

(Received 9 January 1991; revised 21 October 1991)

Abstract

Photoacoustic (PA) observation of the decay channels of surface plasmons was made on the plasmons excited by the attenuated total reflection (ATR). Both in the interfaces of Ag-air and CaF₂-Ag-air, ATR and PA spectrum were measured at the same time. The results show that it is possible to determine the radiative and non-radiative decay quantitatively by comparing measurements taken with transparent and blackened cavities.

Key words attenuated total reflection, photoacoustic spectrum, surface plasmons.