

# 表面等离子体共振控制镜面反射率

彭 杨 侯 静\* 黄值河 陆启生

(国防科学技术大学光电科学与工程学院, 湖南 长沙 410073)

**摘要** 对金属介电常数随温度变化的计算进行了修正,提出了利用表面等离子体共振(SPR)实现温度控制镜面反射率的方法。在 Kretschmann 结构中的金属膜上涂覆热光系数较大的聚合物材料,考虑该结构中各种材料介电常数以及金属膜厚度随温度的变化,利用特征矩阵法进行了数值模拟,得到 SPR 反射率曲线随温度的变化。模拟结果显示,当波长为 532 nm 的 p 偏振光分别以 70°和 75°入射时,在 10 °C~90 °C 范围内调节温度,可实现反射率在 52.8%~41.5%和 31.1%~18.8%范围内的调节。

**关键词** 表面光学;表面等离子体共振;反射率;衰减全反射

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS201232.0124001

## Using Surface Plasmon Resonance to Control the Reflection Index of Mirror

Peng Yang Hou Jing Huang Zhihe Lu Qisheng

(College of Optoelectronic Science and Engineering, National University of Defense Technology, Changsha, Hunan 410073, China)

**Abstract** The calculation of the temperature-dependent dielectric function of metal is modified. A method to control the reflection index of mirror by using the surface plasmon resonance (SPR) is proposed. A polymer film with high thermo-optic coefficient is coated on the metal film in the Kretschmann configuration. The variations of metal film thickness and dielectric constants for all layers with temperature are calculated, and the proposed device is numerically simulated by using the characteristic matrix method. The results show that when the incident wavelength is 532 nm, the temperature is controlled between 10 °C and 90 °C, the reflection index can be controlled from 52.8% to 41.5% for 70° incident angle and 31.1% to 18.8% for 75° incident angle, respectively.

**Key words** optics at surfaces; surface plasmon resonance; reflection index; attenuated total reflection

**OCIS codes** 240.6680; 240.6690; 120.5700; 310.3915

## 1 引 言

1902年,Wood<sup>[1]</sup>观测到金属光栅的反常衍射,首次描述了光激发表面等离子体共振(SPR)现象;之后,Otto<sup>[2]</sup>和 Kretschmann<sup>[3]</sup>系统地发展了光激发 SPR 的衰减全反射(ATR)技术。通过 ATR 技术,入射光场能量强烈地耦合到金属界面处自由电子的集体振荡中,使得反射率曲线在能激发 SPR 的特定角度处出现凹陷<sup>[4]</sup>。由于产生 SPR 对周围环境条件非常敏感,同时贵金属的 ATR 曲线在可见

到红外波段凹陷非常显著,因此 SPR 现象在过去三十多年里被广泛地应用于光学传感领域<sup>[5~8]</sup>。

由于产生 SPR 依赖于金属表面的自由电子振荡,所以金属的介电常数、界面处几何形态等物理因素将影响 SPR 的激发。在这些物理因素中,金属温度变化对 SPR 激发的影响是十分显著的<sup>[9,10]</sup>。事实上,人们已经利用这个效应研制了 SPR 温度传感器<sup>[11,12]</sup>。这种现象可以定性地理解为温度变化将影响金属表面光子-电子和电子-电子的散射几率,

收稿日期: 2011-05-08; 收到修改稿日期: 2011-08-05

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”(NCET-08-0142)资助课题。

作者简介: 彭 杨(1983—),男,博士研究生,主要从事表面等离子体共振方面的研究。E-mail: pynudt@yahoo.com.cn

导师简介: 陆启生(1942—),男,教授,博士生导师,主要从事激光物质相互作用和非线性光学等方面的研究。

E-mail: Luqsheng@2118.cn

\* 通信联系人。E-mail: houjing25@sina.com

从而影响 SPR 的激发。除了影响金属性质,温度的变化还会使激发 SPR 的结构中电介质的光学性质产生明显变化,这对激发 SPR 也会产生影响。

反射率的控制光学领域有着很重要的应用,如果能以较低的成本实现反射率的主动控制,其应用潜力将是巨大的。利用温度变化对 SPR 激发的影响,本文提出通过控制温度来控制 ATR 曲线的变化,从而在特定的角度范围内实现镜面反射率的控制。Chiang 等<sup>[13,14]</sup>在前人的基础上研究了贵金属介电常数随温度的变化,从经典的 Drude 模型出发,考虑温度变化对电子-电子以及电子-声子散射率的影响,从而得到金属介电常数随温度的变化。结合金属介电常数的实际测量结果,本文对现有电子-声子散射率的计算进行了修正。结合含氟聚合物、熔融石英以及金属介电常数和金属膜厚度随温度的变化,用特征矩阵法<sup>[15]</sup>对不同温度下的 ATR 进行了模拟计算,得到了反射率随温度变化的曲线。

## 2 装置设计及基本原理

如图 1 所示,当光线从光密介质向光疏介质传播时,若入射角大于临界角,在两种物质的界面处将发生内全反射。但是光波的电场强度在界面处并不立即减小为零,而是部分地进入到光疏介质中,在此光疏介质中电场强度随入射深度呈指数衰减,形成倏逝波,倏逝波的穿透深度一般约为波长量级。在玻璃棱镜上镀一层厚度为数十纳米的金属膜,小于倏逝波的穿透深度,当入射光线反射时,倏逝波可穿透很薄的金属膜到达金属下方,倏逝波的波矢大小为

$$k_z = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_p} \sin \theta,$$

式中  $\omega$  和  $c$  分别为光波的频率和速度,  $\epsilon_p$  为棱镜材

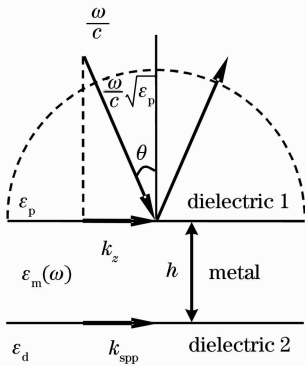


图 1 Kretschmann 结构激发 SPR 示意图

Fig. 1 Schematic of Kretschmann configuration for exciting SPR

料的介电常数,  $\theta$  为入射角。金属和电介质 2 界面上表面等离子体激元(SPP)的波矢为

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}},$$

式中  $\epsilon_d$  和  $\epsilon_m$  分别为电介质 2 和金属层的介电常数。当满足  $k_{spp} = k_z$  条件时,将产生 SPR,此时,入射光能量部分地转移给 SPP,使反射光强度下降,出现 ATR 现象。

当出现 ATR 时,反射率随入射角变化,曲线上出现凹陷的位置、深度和宽度等特征,取决于入射光波长以及各层电介质和金属膜的介电常数、厚度等因素。固定入射光线波长和入射角,改变电介质或金属膜的介电常数、厚度等参数,就会影响共振吸收的强弱,从而引起反射光强度的变化。反射光强的变化可用介质膜特征矩阵来计算<sup>[15]</sup>。

### 2.1 装置设计

所设计的装置如图 2 所示,在半圆柱形棱镜底部蒸镀一层数十纳米厚的金属膜,在金属膜下方再涂覆几十微米厚的热光敏感材料,如含氟聚合物,由温控装置控制聚合物膜的温度,金属膜和棱镜的温度也会随之改变。在实际实验中也可选用三角棱镜。

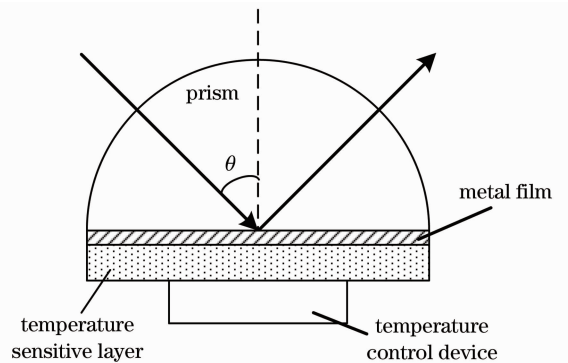


图 2 温度控制反射率装置示意图

Fig. 2 Device configuration for temperature controlled reflection index

### 2.2 金属介电常数随温度的变化

通过改变折射率来控制反射率,折射率的改变是通过温度变化来控制的,当图 2 中热光敏感层温度变化时,金属膜和棱镜的温度都将随之改变,这时就需要考虑热光敏感层、金属膜和棱镜的折射率以及金属膜的厚度随温度的变化。从 Drude 模型出发,金属的介电函数表示为<sup>[9,12]</sup>

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega_c\omega}, \quad (1)$$

式中  $\omega_p^2 = \frac{n_e e^2}{m_e^* \epsilon_0}$  为金属的等离子体频率,  $n_e$  为自由电子数密度,  $m_e^*$  为自由电子的有效质量,  $e$  为电子电量,  $\omega_c = \frac{1}{\tau}$  为电子的散射(或碰撞)频率,  $\tau$  为金属电子的平均自由时间。当在高频段,  $\omega/\omega_c \gg 1$  时, 需要对(1)式进行修正<sup>[16]</sup>,  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1 + \delta\epsilon_1 + i\epsilon_2$ , 这里  $\delta\epsilon_1$  为一实数, 只对介电常数的实部进行修正。

在温度远高于 Debye 温度时, 金属的热膨胀系数趋于常数, 金和银的 Debye 温度分别为 170 K 和 215 K<sup>[12]</sup>, 其室温(25 °C, 298 K)下的体热膨胀系数为常数  $\alpha_V(T_0)$ , 其中  $T_0 = 298$  K。当温度升高时, 认为总的自由电子数不变, 只考虑由于热膨胀使金属体积增大, 导致金属电子密度  $n_e$  变小, 所以在远高于 Debye 温度时, 金属等离子体频率随温度的变化可以表示为

$$\omega_p(T) = \omega_p(T_0) \exp\left[-\frac{T - T_0}{2} \times \alpha_V(T_0)\right]. \quad (2)$$

另外, 电子的散射(或碰撞)包含电子之间散射和电子-声子散射两种, 故  $\omega_c$  可表示为

$$\omega_c = \omega_{ee} + \omega_{ep}, \quad (3)$$

其中  $\omega_{ee}$  是电子-电子散射率,  $\omega_{ep}$  是电子-声子散射率。电子-电子散射率  $\omega_{ee}$  可以用劳伦斯模型表示<sup>[17]</sup>:

$$\omega_{ee}(T, \omega) = \frac{1}{6} \pi^4 \frac{\Gamma \Delta}{h E_F} \left[ (k_B T)^2 + \left( \frac{h\omega}{4\pi^2} \right)^2 \right], \quad (4)$$

表 1 不同模型计算得到的金和银介电常数与文献中测量数据的比较

Table 1 Calculated dielectric constants using different models for gold and silver compared with measured data

	Gold	Silver
Model of Chiang <sup>[13,14]</sup>	-14.20+0.35i	-14.60+0.31i
Measured data in Ref. [20]	-4.71+2.32i	-11.78+0.38i
Modified model	-4.85+2.32i	-12.60+0.38i

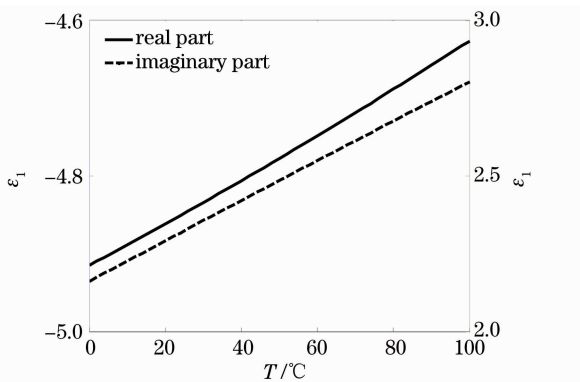


图 3 波长为 532 nm 时, 金的介电常数随温度的变化  
Fig. 3 Dielectric constants of gold versus temperature at 532 nm

其中  $\Gamma, \Delta$  是与金属材料有关的常数, 对于银分别为 0.55, 0.73, 对于金分别为 0.55, 0.77。  $h$  是普朗克常数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $E_F$  是金属的费米能级, 对于金和银分别为 5.51, 5.48 eV。金属的电子-声子散射率  $\omega_{ep}(T)$  可以用 Holstein 模型表示<sup>[18,19]</sup>:

$$\omega_{ep}(T) = \omega_0 \left[ \frac{2}{5} + \left( \frac{T}{T_D} \right)^5 \int_0^{T_D/T} \frac{z^4}{e^z - 1} dz \right], \quad (5)$$

其中  $T_D$  表示金属的 Debye 温度,  $\omega_0$  是与金属直流电导率相关的常数。但是将由直流电导率计算得到的  $\omega_0$  用于计算金属介电常数时, 与实际测量的数据相比, 误差较大。

采用近似处理的方法, 从文献[20]中查找室温下频率为  $\omega$  时金属的折射率  $n$  和吸收系数  $k$ <sup>[20]</sup>, 由  $\tilde{N} = n + ik = (\epsilon_1 + i\epsilon_2)^{1/2}$  结合(1)式可得  $2nk = \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_c^2} \frac{\omega_c}{\omega}$ , 反推得到总的散射率, 减去室温下电子-电子散射率, 得到室温下的电子-声子散射率, 再由(5)式代入室温值, 求得  $\omega_0$ 。由上述公式, 以金和银为例, 计算室温(25 °C)下波长为 532 nm 时金属介电常数的实部和虚部, 如表 1 所示, 其中 Modified model 对应的数据为本文计算结果。由上述模型计算得到金的介电常数随温度的变化, 如图 3 所示, 实线表示介电常数的实部  $\epsilon_1$ , 虚线表示介电常数的虚部  $\epsilon_2$ 。

### 3 模拟结果及讨论

采用含氟聚合物作为热光敏感层的材料, 根据光学手册<sup>[21]</sup>中的数据, 假定当波长为 532 nm、温度为 25 °C 时, 其折射率为 1.31, 热光系数  $\frac{dn}{dT}$  为  $-1 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ,  $n(T) = n(25 \text{ °C}) + (T - 25 \text{ °C}) \times \frac{dn}{dT}$ 。模拟时假设棱镜材料为熔融石英( $\text{SiO}_2$ ), 温度为 20 °C 时, 波长为 0.21 ~ 3.71  $\mu\text{m}$ , 其色散公式见文献[22], 波长为 0.21 ~ 1.7  $\mu\text{m}$  时熔融石英热光系数随波长的变化关系见文献[23]。金属薄膜厚度随温度变化的计算, 需要考虑金属材料的线热膨胀系数和泊松比, 可以采用和文献[11]相同的处理办法。

假设图 2 所示装置中金属膜材料为金,室温下膜厚度为 30 nm,聚合物材料热光敏感层的厚度远大于表面等离子体波在其中的穿透深度,入射光为波长 532 nm 的 p 偏振(TM)光。当温度变化时,聚合物层、金属膜以及棱镜的折射率都会随温度改变,通过特征矩阵法数值模拟得到不同温度下的反射率随入射角度变化的曲线,如图 4 所示。在模拟中考虑了空气和半圆柱棱镜之间的反射。

由于入射光束都有一定的发散角,反射率会因入射角度的微小变化而发生改变,从而引起反射光相比入射光的强度分布发生改变。假设入射光束发散角为 1 mrad,如果控制入射角度变化 1°,反射率变化不超过 5%,则由于光束发散导致的反射率变化不超过 0.287%。可以通过选取合适的材料、金属膜厚度和光束入射角度,在一定范围内控制反射率的调节范围。图 5 为入射角分别为 70°和 75°时,光

强反射率随温度的变化,从图中可以看出,反射率随温度近似线性变化,在 10 °C~90 °C 范围内调节温度,可分别实现反射率在 52.8%~41.5%和 31.1%~18.8%范围内的调节,反射率的控制范围超过 10%。

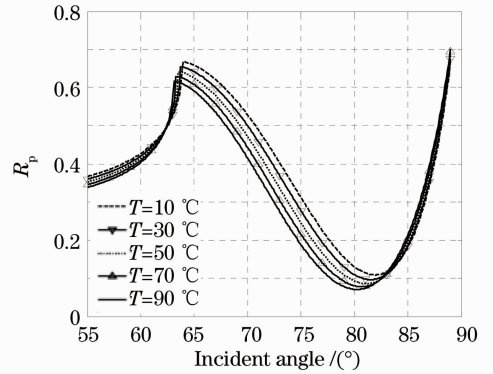


图 4 不同温度下 SPR 的反射率曲线  
Fig. 4 SPR reflection curves at different temperatures

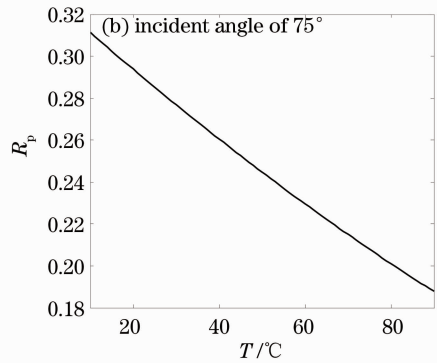
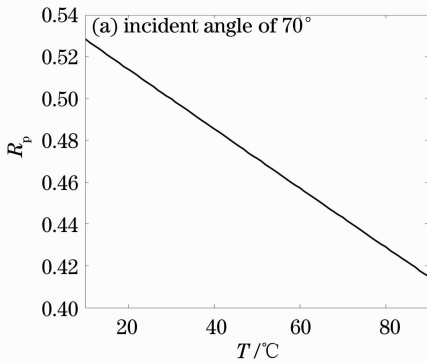


图 5 入射角分别为(a)70°和(b)75°时,p 偏振光反射率随温度变化

Fig. 5 Reflection index versus temperature for p-polarized light with incident angle of (a) 70° and (b) 75°

如果只考虑聚合物材料折射率随温度的变化,金属膜和棱镜折射率以及金属膜厚度始终保持在温度为 25 °C 时的数值,入射光为波长 532 nm 的 p 偏振光,模拟得到不同温度下的反射率随角度变化的曲线,如图 6 所示。在 10 °C~90 °C 范围内调节温度,入射角为 70°处,反射率从 51.4%变化到 47.4%;入射角为 75°处,反射率从 29.7%变化到 23.4%,同样出现了反射率的变化。但是只考虑聚合物折射率变化而不考虑其他因素时,与之前的模拟结果相差比较大。上述模拟同时表明,如果不改变温度,而是通过其他方法改变金属膜下方材料的折射率,比如利用材料的电光效应,或是下方为折射率随浓度变化的某种溶液,同样能实现反射率的控制。

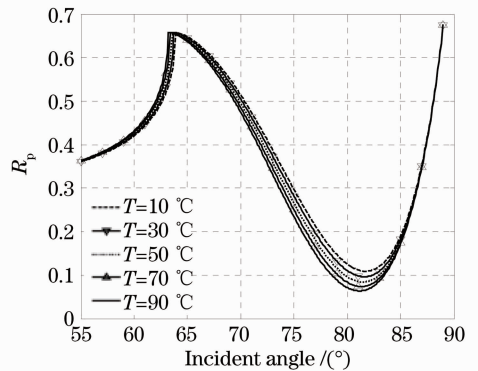


图 6 只考虑聚合物材料折射率随温度变化时,不同温度下的 SPR 反射率曲线

Fig. 6 SPR reflection curves at different temperatures when only the variation of polymer refractive index with temperature is considered

## 4 结 论

设计了一种利用 SPR 实现温度控制镜面反射率的装置。模拟结果表明, 波长为 532 nm 的 p 偏振光分别以  $70^\circ$  和  $75^\circ$  入射时, 在  $10^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$  范围内调节温度, 可分别实现反射率在  $52.8\% \sim 41.5\%$  和  $31.1\% \sim 18.8\%$  范围内的调节, 反射率的控制范围超过  $10\%$ , 而且随温度近似线性变化。光线入射角度还可以在更宽的范围内选择, 入射角不同时反射率的大小和控制范围也不一样。除了热光性质外, 还可以利用材料的电光效应或是溶液折射率随浓度的变化来实现反射率的控制。

## 参 考 文 献

- 1 R. W. Wood. On a remarkable case of uneven distribution of light in a diffraction grating spectrum[J]. *Phil. Mag.*, 1902, **18**(1): 269~275
- 2 A. Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection[J]. *Z. Physik*, 1968, **216**(4): 398~410
- 3 E. Kretschmann. The determination of the optical constants of metals by excitation of surface plasmons[J]. *Z. Physik*, 1971, **241**(4): 313~324
- 4 Heinz Raether. Surface Plasmons on Smooth and Rough Surface and on Gratings[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1988. 8~13
- 5 J. Hormola, S. S. Yee, G. Gauglitz. Surface plasmon resonance sensors; review[J]. *Sensors and Actuators B*, 1999, **54**(1-2): 3~15
- 6 Stefan A. Maier. Plasmonics: Fundamentals and Applications [M]. Berlin: Springer, 2007. 177~188
- 7 Gu Zhengtian, Feng Shimeng, Liang Peihui *et al.*. Sol-gel film sensor based on surface plasmon resonance [J]. *Acta Optica Sinica*, 2001, **21**(1): 83~87  
顾铮先, 冯仕猛, 梁培辉 等. 表面等离子体激元共振溶胶-凝胶薄膜传感器[J]. *光学学报*, 2001, **21**(1): 83~87
- 8 Wan Yan, Liang Dakai, Zeng Jie *et al.*. Prism surface plasmon wave sensor system based on polarizing beam splitter[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(5): 1354~1357  
万 艳, 梁大开, 曾 捷 等. 基于偏振分光棱镜的表面等离子体波传感系统[J]. *光学学报*, 2010, **30**(5): 1354~1357
- 9 K. Lin, L. Wei, D. Zhang *et al.*. Temperature effects on prism-based surface plasmon resonance sensor[J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2007, **24**(11): 3081~3084
- 10 Kaigun Lin, Yonghua Lu, Zhaofeng Luo *et al.*. Numerical and experimental investigation of temperature effects on the surface plasmon resonance sensor[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2009, **7**(5): 428~431
- 11 S. Herminghaus, P. Leiderer. Surface plasmon enhanced transient thermoreflectance[J]. *Appl. Phys. A*, 1990, **51**(4): 350~353
- 12 A. K. Sharma, B. D. Gupta. Theoretical model of a fiber optic remote sensor based on surface plasmon resonance for temperature detection [J]. *Optical Fiber Technology*, 2006, **12**(1): 87~100
- 13 H.-P. Chiang, Y.-C. Wang, P. T. Leung. Effect of temperature on the incident angle-dependence of sensitivity for surface plasmon resonance spectroscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2003, **425**(1-2): 135~138
- 14 H.-P. Chiang, P. T. Leung, W. S. Tse. Optical properties of composite materials at high temperatures [J]. *Solid State Commun.*, 1997, **101**(1): 45~50
- 15 Ji Jiarong. Advanced Optics Course: Electromagnetic Theory of Optics[M]. Beijing: Science Press, 2007. 132~142  
季家镛. 高等光学教程: 光学的基本电磁理论[M]. 北京: 科学出版社, 2007. 132~142
- 16 R. T. Beach, R. W. Christy. Electron-electron scattering in the intraband optical conductivity of Cu, Ag, and Au [J]. *Phys. Rev. B*, 1977, **16**(12): 5277~5284
- 17 W. E. Lawrence. Electron-electron scattering in the low-temperature resistivity of the noble metals [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(12): 5316~5319
- 18 T. Holstein. Optical and infrared volume absorptivity of metals [J]. *Phys. Rev.*, 1954, **96**(2): 535~536
- 19 Jack A. McKay, John A. Rayne. Temperature dependence of the infrared absorptivity of the noble metals [J]. *Phys. Rev. B*, 1976, **13**(2): 673~685
- 20 P. B. Johnson, R. W. Christy. Optical constants of the noble metals [J]. *Phys. Rev. B*, 1972, **6**(12): 4370~4379
- 21 Marvin J. Weber. Handbook of Optical Materials [M]. Boca Raton: CRC Press, 2003
- 22 I. H. Malitson. Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica [J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1965, **55**(10): 1205~1209
- 23 G. Ghosh. Temperature dispersion of refractive indexes in some silicate fiber glasses [J]. *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 1994, **6**(3): 431~433

栏目编辑: 宋梅梅