

# 基于表面等离子体激元共振的飞秒抽运探测技术研究

龙拥兵<sup>1)†</sup> 张 剑<sup>2)</sup> 汪国平<sup>2)</sup>

1) 五邑大学数学物理系, 薄膜与纳米材料研究所, 江门 529020)

2) 武汉大学物理科学与技术学院, 教育部声光材料与器件重点实验室, 武汉 430072)

(2009 年 1 月 12 日收到, 2009 年 2 月 13 日收到修改稿)

对基于表面等离子体激元共振 (SPR) 的飞秒抽运探测技术进行了系统地数字分析. 计算结果表明, 利用 SPR 技术可将飞秒抽运探测信号强度  $\Delta R/R$  提高 2—3 个数量级, 其提高的比例依赖于金属膜的厚度和探测光的入射角, 其中  $R$  和  $\Delta R$  分别为探测光反射率的总量和变化量. 特别地, 对于金属-吸收介质体系, 金属膜的介电常数变化对  $\Delta R$  的影响仅为吸收介质影响的 2%, 所以  $\Delta R/R$  主要反应吸收介质中的动力学过程, 因此该技术对研究表面和界面的超快动力学过程具有重要的意义.

关键词: 超快光学, 表面等离子体共振, 飞秒抽运探测技术, 信号强度

PACC: 4280W, 7320M

## 1. 引 言

近年来, 飞秒抽运探测技术被广泛应用于研究金属<sup>[1-3]</sup>、纳米材料<sup>[4-6]</sup>以及生物化学材料<sup>[7-9]</sup>中的激发态电子和分子的动力学性质. 其技术核心是: 利用飞秒激光脉冲序列激发样品中的电子和分子, 这些处于激发态的电子和分子的重新分布使样品的介电常数发生变化, 进而改变探测光的强度. 因此通过检测探测光强度的变化就可以得知激发态电子和分子的动力学性质. 在实验中, 由于介电常数的变化率  $\Delta\epsilon/\epsilon_0 \ll 1$ , 因而抽运探测信号强度往往在  $10^{-5}$  量级甚至更小, 所以检测微弱的介电常数的变化量  $\Delta\epsilon$  成为飞秒抽运探测装置中的关键技术之一<sup>[10]</sup>. 表面等离子体激元共振技术 (SPR) 为解决这一问题提供了一种可行的方案<sup>[11-14]</sup>, 因为 SPR 传感技术对折射率具有很高的分辨率, 能够检测到高达  $10^{-5}$  RIU 甚至更小的折射率变化<sup>[15, 16]</sup>. 表面等离子体激元 (SPP) 是传播在金属和介质界面的一种电磁波, 对界面两侧的金属和介质的介电常数非常敏感, 因此发展基于 SPR 技术的飞秒抽运探测技术, 对于研究表面和界面的超快动力学过程具有重要的意义<sup>[12]</sup>. 国际

上, 已经有对这一技术进行初步探讨的报道<sup>[11-14]</sup>, 但是由于 SPR 技术本身比较复杂, 对金属膜的厚度以及探测光的入射角都具有很大的依赖关系, 所以发展基于 SPR 的飞秒抽运探测技术还需要更多理论和实验的研究工作.

本文的目的是分析基于 SPR 的飞秒抽运探测技术中信号强度  $\Delta R/R$  的特点, 为发展该技术提供理论支持. 计算结果表明, 该技术的信号强度  $\Delta R/R$  比标准抽运探测信号强度要提高 2—3 个数量级, 并且与金属膜的厚度以及探测光的入射角密切相关, 本文系统地分析了它们之间的依赖关系. 另外, 在金属-吸收介质体系中, 金属膜介电常数的变化对  $\Delta R$  的影响仅为有吸收介质影响的 2%, 所以  $\Delta R/R$  主要反应吸收介质中的动力学过程.

## 2. 理论模型

SPP 是传播在金属和介质界面的一种电磁波, 其波矢可以表示为<sup>[17]</sup>

$$k_x^0 = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_1 \epsilon_2 (\epsilon_1 + \epsilon_2)}, \quad (1)$$

其中,  $\omega$  为光子的频率,  $c$  为光速,  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  分别为金

† 通讯联系人. E-mail: yongbinglong@gmail.com

属和介质的复介电常数. 由于 SPP 的波矢大于电介质的波矢, 因此 SPP 只有通过特殊的装置才能激发. Kretschmann 全反装置是激发 SPP 的典型装置(见图 1). 探测光经过棱镜以入射角  $\theta$  照射到金属薄膜表面, 当入射角  $\theta$  等于某一特定的角度  $\theta_R$  (大于临界角) 则可以激发金属薄膜与介质界面的 SPR, 其中

$$\theta_R \text{ 由 } \frac{\sqrt{\epsilon_0} \omega}{c} \sin(\theta_R) = k_x^0 \text{ 决定.}$$

根据菲涅尔公式, 探测光的反射率可以写为<sup>[17]</sup>

$$R(\theta, d, \epsilon_1, \epsilon_2) = \left| \frac{r_{01} + r_{12} \exp(2ik_{z1}d)}{1 + r_{01}r_{12} \exp(2ik_{z1}d)} \right|^2 \quad (2)$$

其中

$$r_{ik} = \frac{k_{zi}\epsilon_k - k_{zk}\epsilon_i}{k_{zi}\epsilon_k + k_{zk}\epsilon_i},$$

$$k_{zi} = \sqrt{\epsilon_i(\omega/c)^2 - k_x(\theta)^2},$$

$$i = 0, 1, 2, k_x(\theta) = (\omega/c) \sqrt{\epsilon_0} \sin(\theta).$$

当探测光以共振角  $\theta_R$  入射时, 其反射率达到最小值  $R_{\min}$ . 探测光被耦合到 SPP, 即产生表面等离子体激元共振. 由于  $\theta_R$  和  $R_{\min}$  对金属和介质的介电常数非常敏感, 所以 SPR 技术被应用到抽运探测实验中, 来检测微弱的介电常数变化<sup>[11-14]</sup>.

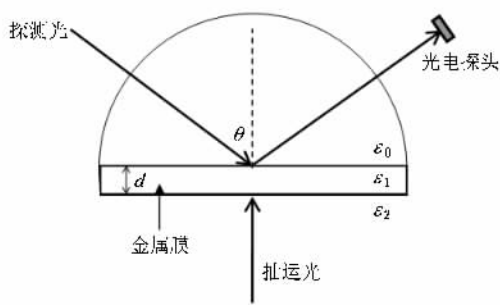


图 1 实验装置简图

在基于 SPR 的飞秒抽运探测实验中, 抽运光改变金属薄膜和介质中电子的分布, 进而改变其介电常数. 假如被抽运光激发后, 金属和介质的介电常数分别表示为  $\epsilon'_1$  和  $\epsilon'_2$ , 则抽运探测信号强度可以写为

$$\Delta R/R = \Delta R(\theta, d) R(\theta, d, \epsilon_1, \epsilon_2), \quad (3)$$

其中  $\Delta R(\theta, d) = R(\theta, d, \epsilon'_1, \epsilon'_2) - R(\theta, d, \epsilon_1, \epsilon_2)$ , 代表探测光反射率的变化.

### 3. 金属-空气体系

对于金属-空气体系, 介质 2 为空气, 介电常数

$\epsilon_2 = 1, \Delta\epsilon_2 = 0$ . 由 (3) 式可以看出,  $\Delta R/R$  与探测光入射角  $\theta$  和金属膜厚度  $d$  的函数关系. 因此,  $\Delta R/R$  反应金属膜中非平衡态电子的弛豫过程, 检测  $\Delta R/R$  就可以得知金属薄膜中非平衡态电子的动力学性质. 图 2(a) 为抽运探测信号强度  $\Delta R/R$  与探测光入射角  $\theta$  的关系曲线, 计算中我们假设金属膜为银膜, 厚度为 50 nm, 探测光波长为 490 nm, 银膜的介电常数为  $-7.94 + 0.733i$ <sup>[11, 18]</sup>, 抽运光导致的银膜的介电常数的变化量为  $0.018 + 0.007i$ <sup>[11]</sup>, 棱镜的折射率为 1.51. 从图 2(a) 可以看出  $\Delta R$  最大可以达到  $R$  的 55%, 并且随着入射角的增大,  $(\Delta R/R)_R$  在  $\theta_R$  附近由正值变成负值, 这与以前的实验结果一致<sup>[11, 14]</sup>.

为了与标准飞秒抽运探测技术进行比较, 我们计算了  $(\Delta R/R)_R$  和  $(\Delta R/R)_S$ , 其中  $(\Delta R/R)_R$  和  $(\Delta R/R)_S$  分别表示基于 SPR 的抽运探测信号强度和标准抽运探测信号强度, 并将计算结果绘成图 2(b). 在计算  $(\Delta R/R)_S$  过程中, 假定银膜的介电常数的变化量也为  $0.018 + 0.007i$ , 采用菲涅尔公式可以求出  $(\Delta R/R)_S = 7.3 \times 10^{-4}$ . 从图 2(b) 中可以看出, 与标准的抽运探测光技术相比, 基于 SPR 的飞秒抽运探测技术的信号强度可以提高将近 3 个数量级. 这主要是因为, 在基于 SPR 的飞秒抽运探测实验中, 当探测光的入射角在共振角附近时, 反射率的变化量  $\Delta R$  提高 1—2 个数量级, 见图 2(c), 同时探测光反射率  $R$  却降低 1 个数量级.

下面我们进一步探讨金属膜厚度  $d$  对抽运探测信号强度  $\Delta R/R$  的影响. 图 3 为  $(\Delta R/R)_{\max}$  和  $(\Delta R/R)_{\min}$  与金属膜厚度  $d$  的关系曲线,  $(\Delta R/R)_{\max}$  和  $(\Delta R/R)_{\min}$  分别表示  $\Delta R/R$  随角度变化时正的最大值和负的最大值. 从图 3 可以看出, 当金属膜厚度为 47 nm 时  $(\Delta R/R)_{\max}$  最大, 与标准的抽运探测信号相比, 可以提高 3 个数量级, 此时, 反射率变化量  $\Delta R$  提高一个数量级 ( $(\Delta R)_R$  和  $(\Delta R)_S = 11.4$ ), 反射率  $R$  降低 2 个数量级. 另外, 当金属膜厚度在 45 nm 到 60 nm 之间时  $(\Delta R/R)_R$  与  $(\Delta R/R)_S$  相比均可以提高 2—3 的数量级.

我们对其他波长也进行了同样的计算, 结果表明, 对于所有的波长, 当金属膜的厚度在 45—60 nm 之间时,  $(\Delta R/R)_R$  比  $(\Delta R/R)_S$  都能提高 2—3 个数量级, 而且在共振角  $\theta_R$  附近都会发生符号转变.

综上所述, 采用基于 SPR 的飞秒抽运探测技

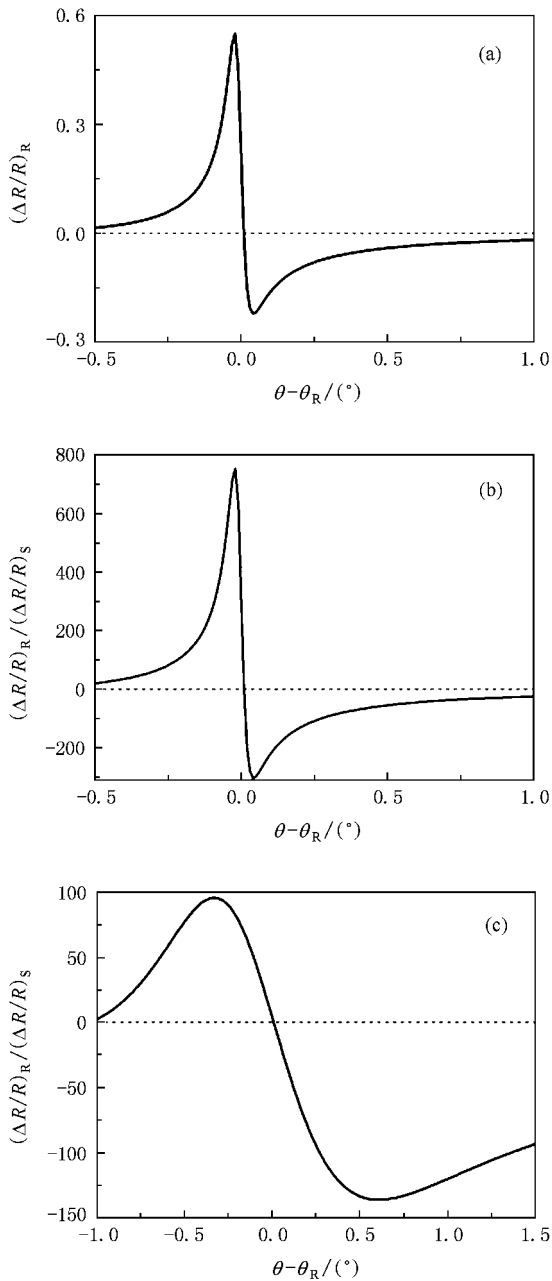


图2 金属-空气体系中探测光入射角对抽运探测信号强度的影响 (a) 抽运探测信号强度  $(\Delta R/R)_R$  随探测光入射角变化的曲线 (b)  $(\Delta R/R)_R / (\Delta R/R)_S$  随探测光入射角变化的曲线 (c)  $(\Delta R/R)_R / (\Delta R/R)_S$  随探测光入射角变化的曲线

术,当银膜的厚度控制在 45—60 nm 时,其抽运探测信号强度比标准的抽运探测信号强度提高 2—3 个数量级,其主要原因是:在基于 SPR 的飞秒抽运探测技术中,对于同等大小的介电常数变化,其反射率的变化  $(\Delta R)_R$  比  $(\Delta R)_S$  提高 1—2 个数量级,而相应的反射率本底信号  $R$  则可以降低 1 个数量级.因此,在基于 SPR 的抽运探测的实验中,我们可以通

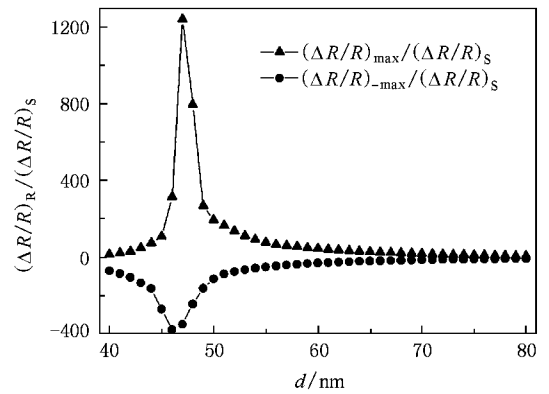


图3 金属-空气体系中金属膜厚度对基于 SPR 的抽运探测信号强度的影响  $(\Delta R/R)_{\max}$  和  $(\Delta R/R)_{-\max}$  分别为基于 SPR 的抽运探测信号强度  $(\Delta R/R)_R$  随角度变化时的最大值和负的最大值

过降低抽运光功率而降低非平衡态电子的温度,从而可以获得电子-电子相互作用和电子-声子相互作用的本征信息<sup>[13,14]</sup>.

#### 4. 金属-吸收介质体系

对于金属-吸收介质体系,介质 2 为吸收介质(例如,有机分子薄膜),此时金属薄膜和吸收介质同时被抽运光激发,  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  都发生变化,共同改变  $\Delta R$ .我们假定金属膜为银膜,介电常数为  $\epsilon_1$ ,介质 2 的介电常数为  $\epsilon_2$ .在飞秒脉冲的激发下,  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_2$  同时发生改变,其变化量分别为  $\Delta\epsilon_1$  和  $\Delta\epsilon_2$ ,导致的反射率的变化分别为  $\Delta R_1$  和  $\Delta R_2$ .

我们首先对比  $\Delta\epsilon_1$  和  $\Delta\epsilon_2$  对探测光反射率的变化  $\Delta R$  的影响,见图 4,曲线 1 为  $\Delta R_1$ ,对应  $\Delta\epsilon_1$  对探测光反射率  $\Delta R$  的影响,相应的  $\Delta\epsilon_1 = 0.018 + 0.007i$ ,  $\Delta\epsilon_2 = 0$ ;曲线 3 为  $\Delta R_2$ ,对应  $\Delta\epsilon_2$  对探测光反射率  $\Delta R$  的影响,相应的  $\Delta\epsilon_1 = 0$ ,  $\Delta\epsilon_2 = 0.018 + 0.007i$ ,计算过程中,采取的探测光波长为 594 nm,棱镜的介电常数为  $1.784^2$ ,吸收介质的介电常数为  $2.25 + 0.01i$ <sup>[19]</sup>.从图 4 中可以明显看出,当介电常数发生同样大小的改变时,  $\Delta R_1 \ll \Delta R_2$  ( $\Delta R_1 / \Delta R_2 \approx 0.02$ ),这表明 SPP 对依附在金属表面的介质更加敏感,因此探测到的信号  $\Delta R/R$  主要反应吸收介质中的动力学过程.

图 5 为  $(\Delta R/R)_R$  与  $(\Delta R/R)_S$  对比的情况,计算过程中,我们假定吸收介质薄膜的厚度为 1  $\mu\text{m}$ ,银膜的厚度为 50 nm.从图 5 中可以看出  $(\Delta R/R)_R$

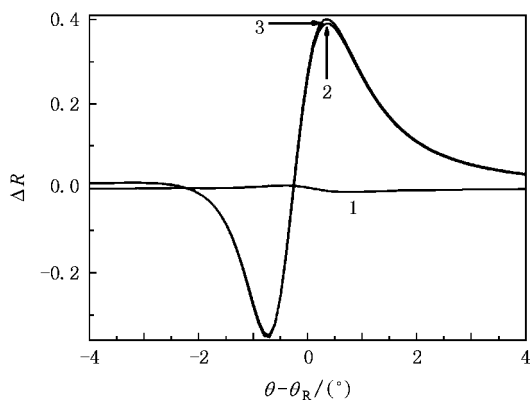


图4 金属-吸收介质体系中  $\Delta\epsilon_1$  和  $\Delta\epsilon_2$  对  $\Delta R$  影响程度的对比 (曲线 1:  $\Delta\epsilon_1 = 0.018 + 0.007i$ ,  $\Delta\epsilon_2 = 0$ ; 曲线 2:  $\Delta\epsilon_1 = 0.018 + 0.007i$ ,  $\Delta\epsilon_2 = 0.018 + 0.007i$ ; 曲线 3:  $\Delta\epsilon_1 = 0$ ,  $\Delta\epsilon_2 = 0.018 + 0.007i$ )

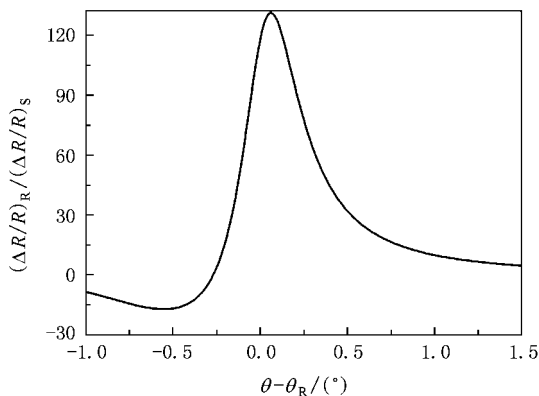


图5 金属-吸收介质体系中  $(\Delta R/R)_R$  与  $(\Delta R/R)_S$  的比较

比  $(\Delta R/R)_S$  可以提高 2 个数量级, 此时, 反射率变

化量  $\Delta R$  提高 7 倍 ( $(\Delta R)_R / (\Delta R)_S = 7.3$ ). 假如吸收介质样品薄膜为  $0.1 \mu\text{m}$  ( $(\Delta R/R)_R$  比  $(\Delta R/R)_S$  可以提高 3 个数量级, 相应地, 反射率变化量  $\Delta R$  提高 60 倍 ( $(\Delta R)_R / (\Delta R)_S = 60$ ). 因为 SPP 只对离界面 200 nm 内的样品的介电常数敏感<sup>[15,16]</sup>, 所以当吸收介质薄膜的厚度越小时, 特别对单分子层薄膜样品, 越能体现基于 SPR 抽运探测技术的优势. 因此, 基于 SPR 的飞秒抽运探测技术在探测表面和界面超快动力学性质有巨大的应用前景.

## 5. 结 论

总之, 本文对基于 SPR 的飞秒抽运探测技术做了全面的分析. 在金属-空气体系中, 与标准飞秒抽运探测技术相比, 该技术的抽运探测信号强度  $\Delta R/R$  可以提高 2—3 个数量级, 其提高的比例与金属膜的厚度以及探测光的入射角有关. 要得到高的抽运探测信号强度, 金属膜的厚度应该控制在 45—60 nm 之间, 而且当入射角从小于共振角到大于共振角变化时,  $\Delta R/R$  存在符号的转变. 在金属-吸收介质体系中, SPR 技术可将抽运探测信号强度  $\Delta R/R$  提高 2—3 个数量级, 而且金属薄膜对  $\Delta R$  的影响仅为吸收介质薄膜影响的 2%.  $\Delta R/R$  主要反应吸收介质中的动力学过程, 因此发展基于 SPR 技术的抽运探测技术, 对于研究表面和界面中的超快动力学过程具有重要的意义. 本文的研究工作为发展基于 SPR 的飞秒抽运探测技术提供了理论支持, 同时对研究表面等离子体激元的全光控制也有重要的参考价值.

[1] Hohlfeld J, Wellershoff S S, Gudde J, Conrad U, Jahnke V, Matthias E 2000 *Chem. Phys.* **251** 237

[2] Fatti N D, Bouffanais R, Vallée R, Flytzanis C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **81** 922

[3] Elsayed-Ali H E, Juhasz T, Smith G O, Bron W E 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4488

[4] Voisin C, Christofilos D, Fatti N D, Vallée F 2001 *Eur. Phys. J. D* **16** 139

[5] Li Z, Zhang J S, Yang J, Gong Q H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 3630 (in Chinese) [李智, 张家森, 杨景, 龚旗煌 2007 物理学报 **56** 3630]

[6] Fatti N D, Arbouet A, Vallée F 2006 *Applied Physics B* **84** 175

[7] Cavanagh M C, Young R M, Schwartz B J 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 134503

[8] Chen X Y, Bradforth S E 2008 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **59** 203

[9] Li N, Jia K, Wang S F, Xia A D 2007 *J. Phys. Chem. A* **111** 9393

[10] Cao N, Fu P M, Zhang Z G 2001 *Physics* **36** 395 (in Chinese) [曹宁, 傅盘铭, 张治国 物理 **36** 395]

[11] Devizis A, Gulbinas V 2008 *Appl. Opt.* **47** 1632

[12] Devizis A, Vaicikauskas V, Gulbinas V 2006 *Appl. Opt.* **45** 2535

[13] Groeneveld R H M, Sprik R, Lagendijk A 1995 *Phys. Rev. B* **51** 11433

[14] Groeneveld R H M, Sprik R, Lagendijk A 1990 *Phys. Rev. Lett.* **64** 784

[15] Anal S G 2004 *Bioanal. Chem.* **379** 328

[16] Wang S S, Boussaad S, Tao N J 2001 *Rev. Sci. Instrum.* **72** 3055

- [ 17 ] Raether H 1988 *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings* ( Springer-Verlag )
- [ 18 ] Johnson P B , Christy R W 1972 *Phys. Rev. B* **6** 4370
- [ 19 ] Noginov M A , Podolskiy V A , Zhu G , Mayy M , Bahoura M , Adegoke J A , Ritzo B A , Reynolds K 2008 *Opt. Exp.* **16** 1385

## Femtosecond pump-probe technique assisted by surface plasmon resonance

Long Yong-Bing<sup>1</sup>† Zhang Jian<sup>2</sup>) Wang Guo-Ping<sup>2</sup>)

1) *Department of Mathematics and Physics , Institute of Thin Film and Nanomaterial , Wuyi University , Jiangmen 529020 , China )*

2) *( Key Laboratory of Acoustic and Photonic Materials and Devices , Ministry of Education and Department of Physics , Wuhan University , Wuhan 430072 , China )*

( Received 12 January 2009 ; revised manuscript received 13 February 2009 )

### Abstract

Femtosecond pump-probe technique assisted by surface plasmon resonance ( SPR ) is investigated numerically in this paper. Our calculations show that the signal ratio  $\Delta R/R$  is increased by 2—3 orders of magnitude higher than the standard pump-probe technique , where  $\Delta R$  and  $R$  are the intensity change and total intensity of the probe beam , respectively. It should also be pointed out that  $\Delta R/R$  is sensitive to the incident angle of the pump beam and the thickness of the metal film. In particular for the metal-absorbing material system ,  $\Delta R$  induced by the hot electrons in the metal is only 2 percent of that induced by excited absorbing material , so  $\Delta R/R$  is mainly related to the dynamics of the absorbing material. This technique will be interesting in investigating the ultrafast surface dynamics of thin films .

**Keywords** : ultrafast optics , surface plasmon resonance , femtosecond pump-probe technique , signal intensity

**PACC** : 4280W , 7320M

† Corresponding author , E-mail : yongbinglong@gmail.com