Optical excitation of surface plasmons Die optische Anregung von Oberflächenplasmonen

Übersetzung: Dipl.- Ing. Björnstjerne Zindler, M.Sc.

www.Zenithpoint.de

Erstellt: 1. Oktober 2009 - Letzte Revision: 29. August 2021

Inhaltsverzeichnis

1	Übeı	rsetzung	3
	1.1	Einführung	3
	1.2	Einfache Theorie	4
	1.3	Detaillierte Theorie	6
	1.4	Kopplung an die Oberfläche	9
	1.5	Experimentelle Studien	12
	1.6	Anwendungen	15
2	Orig	inaltext	17

Literatur

[J.] J. R Sambles et. al. Optical excitation of surface plasmons: an introduction.

Die optische Anregung von Oberflächenplasmonen

Eine Einführung

Beginnend bei einfachen Modellen für das grundlegende Verständnis der optischen Anregung von [J.]ff. Oberflächenplasmonen wird die Prismenkopplung mittels der Total-Reflexions-Technik ebenso diskutiert, wie die weniger bekannte Gitter-Kopplungs-Technik. Eine kurze Diskussion über einige der jüngsten Entwicklungen wie Twisted-Gitter wird ebenfalls vorgestellt. Abschließend erfolgt eine kurze Zusammenfassung der möglichen Anwendungen.

1 Übersetzung

1.1 Einführung

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung an einem Substratübergang kann interessante Anregungsbedingungen generieren. So gibt es elektromagnetische Bedingungen für eine Reihe von verschiedenen Übergängen, zum Beispiel Dielektrikum zu Dielektrikum, Dielektrikum zu Halbleiter und Metall zu Dielektrikum. Hier werden wir uns besonders mit dem Dielektrikum zu Metall-(starker Reflektor)-Übergang beschäftigen, wo die normalen Bestandteile des E-Feldes in den beiden Medien vorhanden sind, sowohl in der Richtung definiert oder in ihrem Weg verändert werden, bzw. ihren Anfang oder Ende in der Schnittstelle haben. Wenn wir eines der beiden Materialien als ein Dielektrikum vorliegen haben, wie Vakuum oder Luft, das andere aber ein Metall ist, kann es am Übergang, wie später näher gezeigt, eine festgehaltene Oberflächenmode geben, mit elektromagnetischen Feldern, abfallend in beide Medien hinein. Diese gebundene oszillierende Oberflächenladungsdichte breitet sich entlang des Übergangs aus. Dies sind die Oberflächenplasmonen, die durch gekoppelte optische Strahlung bei entsprechenden Bedingungen entstehen. Dies kann dann als eine optische Überwachung von kleinsten Änderungen in der lokalen Umgebung verwendet werden. So wird es in den Studien der Elektrochemie eingesetzt, wie der Katalyse, der Oberflächenbenetzung wie durch dünne organische Kondensate, in der Biosensorik, in Gas- oder der chemischen Sensorik etc. Oberflächenplasmonen sind auch deshalb von Interesse, weil das Resonanzphänomen mit sich verstärkenden optischen Feldern der nichtlinearen Optik arbeitet, vor allem mit den zentrosymmetrischen Langmuir-Blodgett-Schichten. Einige dieser möglichen Anwendungen für Oberflächenplasmonen wird am Ende dieses Artikels gezeigt. Zunächst aber entwickeln wir eine Theorie über die Existenz von Oberflächenplasmonen, wir diskutieren Methoden, mit denen sie angeregt werden können und zeigen einige typische experimentellen Ergebnisse.

1.2 Einfache Theorie

Um den vorgestellten Übergang zu studieren mit dessen interessanten elektromagnetischen Erscheinung, benötigen wir zunächst einige relativ einfache Konzepte der Festkörperphysik und des Elektromagnetismus. Elektromagnetische Strahlung im isotropen Medium besteht aus orthogonal oszillierenden elektrischen und magnetischen Feldern quer zur Ausbreitungsrichtung. Wenn, wie es häufig der Fall ist, geben wir diese Strahlung durch einen Linearpolarisator, dann wird die Strahlung polarisiert übertragen. Das heißt, es ist eine ebene Welle, bei der die angegebenen E- oder B-Felder einen entsprechenden elektromagnetischen Feldvektor besitzen in Ausbreitungsrichtung. Nun, wenn man annimmt, die Strahlung fällt mit einem Einfallswinkel θ_i auf eine glatte ebene Oberfläche, dann haben wir zwei wichtige Situationen zu überprüfen.



Abbild 1: Bildliche Darstellung einer p-polarisierten elektromagnetischen Welle, einfallend auf einen ebenen Substratübergang zweier Medien mit dem Einfallswinkel θ_i .

Im ersten Fall, wie in Abbildung 1 dargestellt, der einfallenden Strahlung hat seinen elektrischen Vektor in der Einfallsebene (d. h. senkrecht zur Oberfläche, die sowohl den einfallenden und den reflektierten Wellenvektor enthält). Dies wird als p-polarisiert (parallel zur Einfallsebene) bezeichnet. Für solche Strahlung besitzt der B-Vektor nur eine Komponente B_y tangential zur Oberfläche (es ist die quermagnetische oder die TM-Strahlung) und seine E-Vektor-Komponente E_z die als Normale und E_x tangential zur Oberfläche verläuft. Im zweiten Fall wird die einfallende Strahlung so polarisiert, dass der elektrische Feldvektor der Einfallsebene orthogonal ist. Dies nennt man s-polarisiert (aus dem deutschen senkrecht). Für solche Strahlung wird deutlich, dass der E-Vektor nur eine Komponente hat, E_y tangential zur Oberfläche (es ist die transversale elektrische oder auch die TE-Strahlung) und seine beiden B-Vektorkomponenten B_z normal und B_x tangential an diesem Übergang (die zweite Komponente liegt orthogonal E_y in der Einfallsebene). Jede linear polarisierte Strahlung kann leicht durch eine Summe der beiden vorgenannten Fälle beschrieben werden.

Betrachten wir nun, dass das zweite Medium ein diamagnetisches Material ist, welches bei der Frequenz der einfallenden Strahlung die relative Permeabilität die bestimmende Einheit ist. Dann besitzt der *B*-Anteil der elektromagnetischen Schwingung keine Diskontinuität am Übergang. In diesem Fall, für die Mehrheit der Materialien kommt es zu einem Sprung der dielektrischen Konstante, die das Verhalten der Strahlung beim Auftreffen auf den Materialübergang regelt. Der Einfachheit halber werden wir in diesem Artikel die optische Aktivität des Materials ignorieren, wie die Chiralität, erkennbar an der Änderung der Polarisationsebene des einfallenden Photons entlang der Symmetrieachse des Systems.

Photonen, mit dem Impuls $\hbar k$ in einem Medium der Brechzahl n_1 besitzen ein Impuls (streng genommen ein Pseudoimpuls) von $\hbar k n_1$ mit $k = 2\pi/\lambda$. Wenn diese Photonen auf ebene Oberfläche treffen, können sie das Moment in Richtung der Normalen zur Oberfläche abgeben, so gibt aber auch keine Notwendigkeit den normalen Bestandteil des Photonenimpulses zu erhalten $\hbar k_{z1}$. Für das reflektierte Signal bleibt $\hbar |k_1|$ erhalten, es sei denn, die Photonenfrequenz wird geändert und $\hbar k_{x1}$ bleibt erhalten für eine ebene, glatte Oberfläche. Dann folgt daraus, das k_{z1} des reflektierten Signals ist einfach $-k_{z1}$, das üblich genutzte Gesetz der Reflexion an einer ebenen Grenzfläche.

Auf der anderen Seite des Übergangs ist das zweite Medium der Brechzahl n_2 , so besitzt die Strahlung eine neue Wellenlänge $\lambda_2 = \lambda/n_2$ mit dem neuen Wellenvektor $k_2 = n_2 k$. In diesem Medium die Strahlung breitet sich in einer neuen Richtung aus, die Impulserhaltung ermöglicht k_x durch k_z zu ändern. Jetzt ist $k_{x1} = k_1 \cdot \sin \theta_1$ und $k_{x2} = k_2 \cdot \sin \theta_r$ wobei θ_r ist der Brechungswinkel. Da die tangentiale Komponente des Momentes erhalten bleibt mit $k_{x1} = k_{x2}$ und $n_1 \cdot \sin \theta_i = n_2 \cdot \sin \theta_r$ welches das Snelliussche Gesetz aufzeigt (sich ergebend aus der Translationsinvarianz des Systems parallel zur Oberfläche).

Lassen Sie uns im Einzelnen überprüfen wichtige Details des Snelliusschen Gesetzes. Nehmen wir an, dass die einfallende Strahlung von einem Medium mit hohem Index $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$ erfolgt mit auf ein Niedrigindexmedium $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$ (wobei $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ die relativen Permittivitäten sind) mit $n_2 < n_1$. Dann ist das Snelliusche Gesetz für die Erhaltung der Oberflächenmomente geschrieben

$$\sqrt{\varepsilon_2} \cdot \sin \theta_2 = \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \sin \theta_1$$

Da das größte Oberflächenmoment in Medium 2 verfügbar ist wenn $\theta_2 = 90^\circ$, ist eine Begrenzung der Einfallswinkel θ_c gegeben durch

$$\sin\theta_c = \sqrt{\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1}}$$

Über diesen Winkel hinaus für die einfallende Strahlung vom Medium 1 kann es keine Weiterleitung der Welle im Medium 2 erfolgen. Dieser Grenzwinkel ist der kritische Winkel. Einfallende Strahlung jenseits des kritischen Winkels hat mehr Impuls entlang der Oberflächenebene, als sie durch das Medium 2 unterstützt würden. Für solch einfallende Strahlung von Medium 1, das oszillierenden *E*-Feld führt zu einer Aufladung im Medium 1, einschließlich zwischen 1 und 2. Obwohl die Strahlung nun vollständig am Medienübergang vorliegt, gibt es hier ein verlustfreies Eindringen des oszillierenden Strahlungsfeldes in Medium 2. Diese Felder können sich nicht fortpflanzen wie wir oben gesehen haben, sondern sie sind räumlich abfallenden Felder (evaneszent), die mit der Zeit sich ändern, bei der gleichen Frequenz wie die einfallende Strahlung, abfallend in der Amplitude im Medium 2 in Richtung senkrecht zur Oberfläche. Beim obigen kritischen Winkel die Abfalllänge ist unendlich, aber es fällt schnell auf die Größenordnung der Wellenlänge des Lichts ab, wenn der Einfallswinkel weiter ansteigt. Dieses evaneszente Feld für die einfallende Strahlung über den kritischen Winkel hinaus, ist für die Kopplung von Strahlungen sinnvoll für Oberflächenplasmonen, wie wir später sehen werden.

Für den Moment wollen wir zu den Randbedingungen des E- und des B-Feldkomponenten unserer einfallende Strahlung zurück kommen, denn es gibt keine Grenze orthogonal zu E_x dieser Komponente. Dies ist jedoch nicht der Fall für E_z , der normalen Komponente von E. Die Normalkomponente von D, D_Z welche kontinuierlich ist (es gibt kein freien Wechsel) und E_z gezwungen ist, wenn ε sich ändert, wenn $D_z = \varepsilon_1 \varepsilon_0 E_{z1} = \varepsilon_2 \varepsilon_0 E_{x2}$. Diese Unstetigkeit in E_z -Richtung ist Ergebnis der Polarisationsänderungen am Übergang.

Aus diesen einfachen Überlegungen ist es offensichtlich, dass *s*-polarisierte einfallende Strahlung in der Regel nicht Ursache von Ladungsänderungen an ebenen Oberflächen ist, während *p*-polarisierter Strahlung automatisch zeitabhängige Polarisationsänderungen am Übergang schafft.

Wir betrachten nun eines der beiden Materialien als Metall. Ein Metall kann als guter Leiter von Elektrizität und Wärme und Reflektor der Strahlung betrachtet werden. Dies ist eine eher lockere Definition eines Metalls, welche die Fähigkeit ,freier' Elektronen im Metall als Reaktion auf von außen auferlegte Felder bezieht. Wenn die Elektronen frei sind (natürlich immer eingeschränkt frei im Metall), dann sind sie in der Lage, ohne Streuung der einfallenden Strahlung eine ideale metallische Antwort zu garantieren. Ein solches Material, das schließt die kompletten E-Felder mit ein, muss E = 0 überall im Inneren des Metalls sein, also $\varepsilon = \pm \infty$. Solch ein ideales Metall, in denen die Elektronen optimal reagieren auf externe Einflüsse, ist jedoch limitiert auf die Grenze $\varepsilon \to -\infty$. Ein solches Material ist natürlich nicht vorhanden, da die freien Elektronen in einem Metall nicht unendlich schnell auf ein von oben aufgezwungenes oszillierendes Feld reagieren. Die Elektronen haben eine endliche Masse und sie erleiden Streuungen mit Gitterschwingungen (Phononen) und Defekten an der Oberfläche.

Das bedeutet, dass wir die Frequenz der einfallenden Strahlung erhöhen, die freien Elektronen schrittweise es schwerer haben, zu reagieren. Letztendlich, bei sehr hohen Frequenzen, wenn die Wellenlängen niedrig genug sind, wird das Metall transparent und verhält sich wie ein Dielektrikum.

1.3 Detaillierte Theorie

Aus dieser simplen Behandlung der freien Elektronen in einem Metall ist leicht zu zeigen, dass es eine Grenzfrequenz gibt, die Plasmafrequenz (für viele Metalle im Ultraviolett), über dem das Metall nicht mehr ein Metall ist. In diesem Artikel wollen wir uns nur mit Frequenzen unterhalb dieser Grenze beschäftigen, bei genügend lange Wellenlängen, bei denen ε weitgehend reell und negativ ist. Wie bereits erwähnt, für echte Metalle gibt es eine Widerstandsstreuung und damit eine Dämpfung der Schwingungen, zu sehen durch den Abfall des *E*-Feldes. Diese Dämpfung führt zu einer imaginären Komponente von ε_i zu ε . Bevor wir uns jedoch mit der zusätzlichen Komplexität von ε_i beschäftigen, untersuchen wir die Auswirkungen eines Dielektrikum mit positiven ε_r neben dem Metall mit negativen ε_r .

Wegen der Forderung an die Normale des E-Feldes um Oberflächenladungen zu schaffen, brauchen wir p-polarisierte elektromagnetische Wellen. Unabhängig von den Oberflächenwellen begründen wir hier die elektromagnetische Wellengleichung für beide Medien. Wenn wir die x-y Ebene betrachten am Übergang der Medien mit dem positiven z-Halbraum gefüllt mit dem Medium 2 haben wir für die Wellenausbreitung in x-Richtung gegeben

$$E_{1} = (E_{x1}, 0, E_{z1}) \cdot e^{j \cdot (k_{x} \cdot x - \omega t)} \cdot e^{j \cdot k_{z1} \cdot z}$$

$$H_{1} = (0, H_{y1}, 0) \cdot e^{j \cdot (k_{x} \cdot x - \omega t)} \cdot e^{j \cdot k_{z1} \cdot z}$$

$$E_{2} = (E_{x2}, 0, E_{z2}) \cdot e^{j \cdot (k_{x} \cdot x - \omega t)} \cdot e^{j \cdot k_{z2} \cdot z}$$

$$H_{2} = (0, H_{y2}, 0) \cdot e^{j \cdot (k_{x} \cdot x - \omega t)} \cdot e^{j \cdot k_{z2} \cdot z}$$

Wenn wir nun die Maxwellschen Gleichung anwenden gilt $\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{E} = 0$

$$E_{z1} = -E_{x1} \cdot \frac{k_x}{k_{z1}}$$
$$E_{z2} = -E_{x2} \cdot \frac{k_x}{k_{z2}}$$

So findet man das Verhältnis zwischen H_y und E_x durch Verwendung der Maxwellschen Gleichung $\nabla \wedge E = -\mu \frac{\partial H}{\partial t}$ (das Faradaygesetz der elektromagnetischen Induktion), mit $\mu = \mu_0$ gibt die folgenden Beziehungen zwischen den Feldkomponenten, die Permittivitäten und die Normalkomponente des Wellenvektors in den beiden Medien:

$$H_{y1} = \omega \cdot \frac{E_{x1} \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_0}{k_{z1}}$$
$$H_{y2} = \omega \cdot \frac{E_{x2} \cdot \varepsilon_2 \cdot \varepsilon_0}{k_{z2}}$$

Schließlich müssen wir die Randbedingungen auch bei z = 0 gelten. Wir wissen, dass das tangentiale H stetig ist und so das tangential E mit $H_{yl} = H_{y2}$ und $E_{x1} = E_{x2}$ führt zur folgenden einfachen Beziehung zwischen den relativen Permittivitäten und den Normalbestandteile des Wellenvektors in beiden Medien:

$$\frac{\varepsilon_1}{k_{z1}} = \frac{\varepsilon_2}{k_{z2}}$$

So haben wir

$$k_{z1} = -i \cdot \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_1 \cdot k^2}$$
 erfordert $k_x^2 > \varepsilon_1 \cdot k^2$

und

$$k_{x2} = +j \cdot \sqrt{k_x^2 - \varepsilon_2 \cdot k^2}$$
 erfordert $k_x^2 > \varepsilon_2 \cdot k^2$

wobei $k = \omega/c$. Wenn die Welle wirklich eine gefangene Oberflächenwellen ist, mit exponentiellem Abfall in beiden Medien, dann muss $j \cdot k_{z1} > 0$ und $j \cdot k_{z2} < 0$ sein. So sind beide k_z mit entgegengesetztem Vorzeichen und ε_1 und ε_2 imaginär mit entgegengesetzten Vorzeichen. Die erste Bedingung, charakterisiert mit ε_1 , erklärt, dass der Oberflächenwellenvektor k_x ist größer als der maximale Photonenwellenvektor $\sqrt{\varepsilon_1} \cdot k$. Die zweite Bedingung für das Metallsubstrat ist erfüllt automatisch mit einem negativen ε_2 Wir können obige Ausdrücke für k_{z1} und k_{z2} ersetzen zu

$$k_x = k \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}}$$

So kann man sehen für k_x um wahr zu sein, die Voraussetzung für eine sich ausbreitende Mode bei negativen ε_2 , dass ist $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$

So haben wir jetzt die Maxwellgleichungen und deren Randbedingungen erfüllt für eine feste Oberflächenwelle gegeben, mit reellen k_x und passenden k_z führt zu $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$ und $\varepsilon_2 < 0$. Nach der obigen Analyse mit reinen reellen ε -Werten führt zu einer Oberflächenwellen mit einem rein reellen k_x , welches größer ist als $\sqrt{\varepsilon_1} \cdot k$ dem maximalen Wert für das Medium 1. Es ist auch klar, dass diese Oberflächenplasmonenresonanz unendlich scharf ist und eine unendliche Fortpflanzungslänge besitzt.

Wie bereits erwähnt, für echte Metalle gibt es eine Widerstandsstreuung und damit eine Dämpfung der Schwingungen, die durch den Abfall des *E*-Felds induziert wird. Diese Dämpfung führt zu einer imaginären Komponente von ε , ε_i . Dann mit $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2r} + j \cdot \varepsilon_{2i}$ haben wir

$$k_x = k \cdot \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \cdot (\varepsilon_{2r} + j \cdot \varepsilon_{2i})}{\varepsilon_1 + \varepsilon_{2r} + j \cdot \varepsilon_{2i}}}$$

für $k_x = k_{xr} + j \cdot k_{xi}$ sofern $|k_{xi}| \ll k_{xr}$ mit $|\varepsilon_{2r}| \gg \varepsilon_1$ und ε_{2i}

$$k_{xr} \propto k \cdot \sqrt{\varepsilon_1} \cdot \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{2 \cdot \varepsilon_{2r}}\right)$$

und

$$k_{xi} = \frac{1}{2} \cdot k \cdot \frac{\varepsilon_{2i} \cdot \sqrt{\varepsilon_1^3}}{\varepsilon_{2r}^2}$$

Wir wollen die Verschiebung Δ_{xr} des Wellenvektors finden, mit der Oberflächenplasmonenresonanz beim kritischen Wert gegeben mit $\sqrt{\varepsilon_1} \cdot k$

$$\Delta k_{xr} = k_{xr} - \sqrt{\varepsilon_1} \cdot k \cong -\frac{1}{2} \cdot k \cdot \frac{\sqrt{\varepsilon_1^3}}{\varepsilon_{2r}}$$

So ist die Verschiebung ist umgekehrt proportional zu $|\varepsilon_{2r}|$ bis zur Breite der Resonanz, diese ist natürlich proportional zur k_{x1} , proportional zur ε_{2i} und umgekehrt proportional zu ε_{2r}^2 . Wir sehen also, dass es zwar auf den ersten Blick vorteilhaft erscheinen mag, kleine ε_{2i} zu verwenden, um eine scharfe Resonanz zu erhalten, diese Idee muss mit den anderen Anforderung ausgewogen sein, dass wir einen großen negativen Wert von ε_{2r} haben müssen. In der Tat, wenn wir überprüfen eine Reihe von Metallen wird klar, dass ε_{2i} ist in der Regel klein im sichtbaren Bereich des Spektrums immer größer werdend zu den roten Wellenlängen hin, wo es gibt einen noch schnelleren Anstieg von $|\varepsilon_{2r}|$. In Abbildung 2 veranschaulichen wir die Abhängigkeit sowohl des Real- als auch des Imaginärteils der relativen Permittivitäten von Ag und Al aus dem ultravioletten in den Infrarotbereich. Dies zeigt, dass beide Parametererhöhung sich in Größenordnung der Wellenlänge verändern. Allerdings ist die Breite der Oberflächenplasmonresonanz von $\varepsilon_i/\varepsilon_r^2$ diktiert und da ε_r sich schneller ändert als ε_i , führt dies fast ohne Ausnahme zu einer Verengung der Resonanzspitze und der daraus resultierenden höheren Beobachtbarkeit als die Wellenlängenerhöhung. In Abbildung 3 ist dieses Verhältnis für mehrere Metalle im sichtbaren und nahen Infrarotbereich des Spektrums dargestellt. Ein Verhältnis in der Größenordnung von 0, 2 ist die Grenze der sinnlichen Beobachtbarkeit für eine Oberflächenplasmonenresonanz. Dies führt zu der allgemeinen Schlussfolgerung, dass zwar nur wenige Metalle wie Ag, Au, Al und Cu Unterstützung einer scharfen Oberflächenplasmonenresonanz im sichtbaren ermöglichen, viele weitere Metalle unterstützen jedoch auch eine scharfe Resonanz im nahen Infrarot. Dies ist für Ni und Pt in Abbildung 3 dargestellt.



Abbild 2: Die Wellenlängenabhängigkeit des (a) reellen Anteils ε_r und (b) den imaginären Anteil ε_i der relativen Permittivität ($\varepsilon = \varepsilon_r + j \cdot \varepsilon_i$) für Gold und Aluminium.



Abbild 3: Zeigt das Verhältnis einer Oberflächenplasmonresonanz $\propto \varepsilon_i / \varepsilon_r^2$ in Abhängigkeit mit der Wellenlänge. Viele andere Metalle können unterstützen scharfe Resonanzen, wenn die einfallende Wellenlänge erhöht wird.

1.4 Kopplung an die Oberfläche

Bevor wir uns einigen experimentelle Ergebnissen widmen, die wir brauchen um zu prüfen und diskutieren die gekoppelte Strahlung für Oberflächenplasmonenresonanz, wurde eindeutig festgestellt, dass die Dynamik der Plasmonen festgelegt ist über das dielektrische Medium und das Metall.

Es sei daran erinnert, dass für unser ursprüngliches Zwei-Dielektrikum-System ein kritischer Einfallswinkel definiert wurde über ein evaneszentes Feld im zweiten Halbraum. Dieser gedämpfte Bereich breitet sich nicht in der z-Richtung aus, hat aber die Dynamik in der x-Richtung mit $n_1 \cdot \hbar \cdot k \cdot \sin \theta_i$. Es ist offensichtlich, dass $\sin \theta_i > \sin \theta_c$ $(= n_2/n_1)$ zu $n_1 \cdot \hbar \cdot k \cdot \sin \theta_i > n_2 \cdot \hbar \cdot k$. Daher haben wir eine Verstärkung der x-Komponente des Impulses im zweiten dielektrischen Halbraum über dem Grenzwert von $n_2 \cdot \hbar \cdot k$ hinaus eine sich ausbreitende Welle.

Die Verstärkung des Impulses ist durch $n_1 \cdot (\sin \theta_i - \sin \theta_c) \cdot \hbar \cdot k$ gegeben und kann zur Einkopplung von Strahlung zu einem Oberflächenplasmonen genutzt werden. Sofern so verwendet, kann der Metall-Dielektrikum-Übergang unterstützen Oberflächenplasmonen in der Nähe des spiegelnden Übergangs. Eine Geometrie die dies berücksichtigt, ist in Abbildung 4a gezeigt. Diese wird üblicherweise als die Otto-Geometrie bezeichnet, nach Otto, der den ersten Beweis dieser Kopplungstechnik im Jahr 1968 aufzeigte. Ein Luftspalt (oder einem Abstandhalter von niedrigem Index) weniger als ein paar Wellenlängen dick (für sichtbares Licht kleiner $< 2\mu$ m), bietet die evaneszente Tunnelbarriere über welche die Strahlungspaare an der Oberfläche Plasmonen erregen am Luft-Metall-Übergang. Durch Variation des Einfallswinkels des *p*-polarisierten Lichts auf das Prisma/dielektrische Schnittstelle variieren wir die Dynamik in *x*-Richtung und das ermöglicht die einfache Abstimmung über die Resonanz. Die Form der Reflektivitätskurve für Gold und Silber bei 632, 8nm ist in Abbildung 5 gezeigt, wo wir auch sehen, zum Vergleich, die für *s*-polarisiertes Licht, das ist natürlich nicht in der Lage die Oberflächenplasmonen anzuregen.



Abbildung 4a: Aufbaubeispiele für die Photonenkopplung auf eine Oberflächenmode nach Otto.

Die Position des Minimums der Resonanz, die ein Maß für den Oberflächenplasmonenimpuls ist, ist nicht mehr länger nur bestimmt von der dielektrischen Grenze zum Metall, sondern auch gestört zusätzlich durch die Anwesenheit der Prismenkopplung. Ebenso ist die Linienbreite, die ein Maß für die Dämpfung ist, wird auch gestört durch die Anwesenheit des Prismas. Durch die Erhöhung der Kopplungslücke nimmt die Störung durch das Prisma ab und die Resonanz bewegt sich zur Position für die beiden Medien typischen Oberflächenplasmon. Natürlich für diesen Prozess, für Gold in Abbildung 6 dargestellt, die Resonanztiefen verändert sich schrittweise. Wenn wir zu 100% koppeln, dann muss für sichtbare Strahlung die Lücke in der Größenordnung von $0, 5\mu$ m sein. Dieser Luftspalt verlangt eine äußerste Sorgfalt in der Probenfertigung. Diese Einschränkung ist nicht so schwerwiegend, wenn wir stattdessen uns dafür entscheiden, im infraroten Bereich des Spektrums zu arbeiten, wobei dafür noch erstaunlich wenig experimentelle Arbeiten durchgeführt wurden. Wir veranschaulichen dies in Abbildung 7 mit den Ergebnissen für Palladium in diesem Bereich des Spektrums.



Abbild 5: Form der Reflektivitätskurve von *p*-polarisierten und *s*-polarisierten Licht. ($\lambda = 632, 8$ nm) für dicke Gold- und Silberfilme mit einem Saphirprisma (n = 1, 766). Hier ist die Kopplungslücke $0, 5\mu$ m für Gold und $1, 0\mu$ m für Silber.



Abbild 6: Variation des Oberflächenplasmonresonanz (bei $\lambda = 632, 8nm$) für Gold mit einer Kopplungslücke von (a) $0, 5\mu$ m, (b) $0, 75\mu$ m und (c) $1, 0\mu$ m. Die Strenge der Resonanzspitze nimmt rapid ab mit der Vergrößerung der Kopplungslücke.



Abbild 7: Die Reflektivitätskurven für einen Palladiumfilms mit einem Saphirprisma (n = 1, 699) unter Nutzung von 3,391 μ m Strahlung bei Auftreten des Oberflächenplasmons bei einem Winkel von 45°. Der Kopplungsabstand beträgt für (a) 4,45 μ m und für (b) 9,0 μ m.

Das Abstandsproblem das die Otto-Geometrie induziert, kann auf eine ganz andere Art und Weise umgangen werden, wenn statt eines Luftspalts, ein Abstand mittels aufgedampfter dielektrischen Schicht (oder vielleicht ein gesponnenes Polymer) erzeugt wird. Dies ist natürlich dann ein nicht änderbarer Abstand aber zumindest die Herstellung ist jetzt einfach, es ist nur notwendig Material aufzudampfen, am Anfang die entsprechenden Dicke des Dielektrikum, danach eine dicke Metallschicht, welche die Resonanz einstellt. Dieses besondere Verfahren kann in der Tat sehr nützlich sein bei der Untersuchung von zu schützenden Medienübergängen, wie zum Beispiel im Fall von Magnesium oder Aluminium, bei denen Oxidationen die Regel ist. Jedoch, es gibt keine einfache Art und Weise, um diesen Aufbau als Sensor verwenden zu können oder als Koppler wenn spontan anderen Wellenlängen benutzt werden sollen. Aus diesem Grund und auch wegen des erforderlichen kleinen Luftspalts, bei der Einkopplung Kopplung im sichtbaren Spektrum, erhielt die Otto-Geometrie eher geringe Aufmerksamkeit im Laufe der letzten Jahre.

Zum Glück hat dies nicht schwerwiegend behindert die Fortschritte auf dem Gebiet der optischen Anregung von Oberflächenplasmonen. Dies liegt daran, dass es eine Alternative gibt und viel einfachere Aufbaugeometrie. Anstatt einer dielektrischen Lücke, Kretschmann und Raether erkannte, dass das Metall selbst als flüchtige Tunnelbarriere verwendet werden kann, wenn der Film dünn genug ist, dass die Strahlung auf der anderen Seite durchdringen kann. Alles, was wir jetzt brauchen, ist ein Prisma mit einer dünnen Schicht einiger geeigneter Metalle. Dies ist in Abbildung 4b dargestellt. Es ist eine einfache Sache, eine dünne Schicht (< 50nm) aus einem Metall wie Silber oder Gold auf ein Prisma und eine entsprechend glatte Folie aufzudampfen, welche eine sehr starke Unterstützung von Oberflächenplasmonenresonanzen darstellt. Ein typisches Ergebnis für Silber in dieser Geometrie ist in Abbildung 8 gezeigt. Die durchgezogene Linie in diesem Graf zeigt, wie in Abbildung 7, mit Hilfe der Fresnelreflektivität eine einfache Theorie für ein 2-Medien-Übergangssystem. Für die Otto-Geometrie sind der Real- und der Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante und die Luftspaltdicke des Metalls unbekannte Variablen im Herstellungsverfahren, während für die Kretschmann-Raether-Geometrie der ersten beiden Parameter plus die Dicke der Metallfolie unbekannt sind. Durch die sorgfältige Erfassung der Daten und den Vergleich mit theoretisch generierten Kurven ist es möglich, nützliche Informationen zu erhalten in Bezug auf die dielektrische Antwort des Metalls, dass die Oberflächenplasmonenresonanz unterstützt. (In Tabelle 1 sind ε -Werte für Gold und Silber für die Kretschmann-Raether-Technik aufgezeigt).



Abbildung 4b: Aufbaubeispiele für die Photonenkopplung auf eine Oberflächenmode nach Kretschmann-Raether.



Abbild 8: Die Oberflächenplasmonresonanz für einen Silberfilm unter Nutzung der Kretschmann-Raether-Geometrie. Man beachte, dass in diesem Fall der kritische Winkel sichtbar ist bei $\approx 34, 5^{\circ}$. Die durchgehende Linie zeigt die theoretische Linie nach der Fresnel-Theorie.

Wavelength (nm)	Silver			Gold		
	ε,	ε	Ref.	e,	ε	Ref.
400	-4	0-30	7	-0.3	6.5	8
450	-6.6	0-31	7	-0.8	5.72	8
	-6.4	0.39	9			
500	-9.4	0.37	7	-2.3	3-45	8
	-8.0	0.40	9	-2.0	4.12	7
550	-12.4	0.45	7	-6.0	2-03	8
	-11.4	0.50	9	- 5-5	1.98	7
600	-15.6	0-59	7	-9.5	1.62	8
	-14.7	0.60	9	- 8.9	1.59	7
650	- 19.0	0.74	7	-12.9	1.35	8
	-18.0	0.71	9	-12.1	1.42	7
700	-22.4	0.91	7	-16.8	1.32	8
	-21.3	0-81	9	- 15.4	1-43	7
750	_	_		-20.6	1-57	8
	_			-18.6	1.62	7
800	_	_		-24.8	2.0	8
	_	_		-22.3	2.0	7

Tabelle 1: Die Plasmonanregung in Kretschmann-Raether-Geometrie. Werte der Permittivität von Gold und Silber bei verschiedenen Wellenlängen.

1.5 Experimentelle Studien

Diese beiden Arten von abgeschwächter Totalreflexion ist die Grundlage der meisten Studien der optisch angeregten Oberflächenplasmonen in den letzten zwanzig Jahren, obwohl komplizierte Beschreibungen dennoch entwickelt wurden. So ist es beispielsweise möglich, Hybridgeometrien, in denen ein dünner Metallfilm auf eine dielektrische Abstandsschicht aufgebracht wird, wie in Abbildung 4c dargestellt, entwickelt wurden.



Abbildung 4c: Aufbaubeispiele für die Photonenkopplung auf eine Oberflächenmode nach der Mixed-Hybrid-Methode.

Bei dieser Anordnung ergibt sich ein Otto-Typ-Plasmon auf der ersten (Dielektrikalücke/Metall-Übergang) und ein Plasmon nach Kretschmann-Raether-Art auf der zweiten (Metall-/Dielektrikalükkenübergang). Wenn wir nun beide Schichten mit gleicher dielektrischen Konstanten herstellen (beide natürlich niedriger als die des Prisma), dann sind zwei Oberflächenmoden (in Abwesenheit des Prismas) mit gleichen Wellenvektor zu beobachten. Dies bedeutet, dass beide Filme zusammen zwei Paar gekoppelte Moden induzieren, die eine in der Oberflächenladung symmetrisch, die andere antisymmetrisch. Die erste dieser Art hat sehr schwache elektrische Felder in der Metallschicht, die so genannten Long-Range-Oberflächenplasmonen, während die zweite Short-Range-Oberflächenplasmonen induziert, da dort große Felder das Metall durchdringen abgeschwächt durch Jouleerwärmung. Wenn gewünscht, kann man prüfen noch ausgefeiltere mehrschichtige Strukturen, welche dann komplexe gekoppelte Moden erzeugen, aber dies zeigt keine besonders neue Physik und bietet nur wenig Potenzial für zusätzliche Hardwareentwicklung.

Wenn wir eine nichtebene Oberfläche wählen, dann sind wir nicht unbedingt auf das prismagekoppelte Geometrien eingeschränkt. Eine mögliche Technik, wenn auch ein wenig unbefriedigend, ist das Studium einer bewusst aufgerauter Oberflächen. Wir nutzen eine Fourieranalyse der Rauheit, welche geeignet ist, eine zusätzliche Einkopplung von Strahlung direkt auf die Oberflächenplasmonen zu ermöglichen. Dies mag zwar eine Ausbeute mit einer Breitbandantwort ermöglichen, es ist aber eine nicht sehr zufriedenstellende Schnittstelle, wenn es auf eine sorgfältige Durchführung ankommt, bei kontrollierten wissenschaftlichen Experimenten. Ein umfassender und systematischer Ansatz besteht darin, ein Beugungsgitter mit einer genau bezeichneten sinusförmigen Oberfläche unter Verwendung bekannter Wellenlänge und Amplitude (Nuttiefe) zu nutzen. Die Rillen in der Gitteroberfläche brechen die Translationsinvarianz der Schnittstelle und ermöglichen ein k_x der auslaufenden Welle, welche zu der einlaufenden Welle unterschiedlich ist. Die Einhaltung des Impulses in *x*-Richtung fordert

$$k_x$$
 (outgoing) = k_x (incoming) $\pm NG$

wobei $G = 2\pi/\lambda_g$, mit λ_g die Gitterwellenlänge und N einer ganzen Zahl. Wenn das Gitter ist relativ flach (Tiefe < λ_g), dann ist k_{SP} auf der Gitteroberfläche nur wenig von k_{SP} einer ebenen Fläche verändert. So brauchen wir nichts weiter zu tun, um die Oberflächenplasmonen auf der Oberfläche auf dem Gitter zu erregen, indem die Gleichung erfüllt wird



Abbild 9: Angepasste experimentelle Oberflächenplasmonendaten ($\lambda = 632, 8$ nm), erhalten von einem silberbeschichteten Gitter der Teilung 808, 8nm und der Tiefe 24, 5nm. Die eingepasste Permittivität des Silberfilms beträgt $\varepsilon = -15, 98 + j \cdot 0, 72.$

$$k \cdot \sin \theta = k_{SP} \pm NG$$

Dies ermöglicht dann eine direkte Anregung des Oberflächenplasmon im dielektrischen Halbraum ohne, dass es Einschränkungen gibt durch Schichtdicke oder des dielektrischen Lückenabstandes. Zu beachten ist, dass die Kopplungsstärke wird durch die Nuttiefe diktiert und diese ist nicht so leicht wie die Luftlücke oder die Metallschichtdicke steuerbar. Typische Daten für die Kopplung von Strahlung auf Oberflächenplasmonen mittels aufbeschichteten Silbergitter ist in Abbildung 9 dargestellt. Die gestrichelte Kurve ist eine theoretisch ermittelte, diese ist jedoch nicht mehr trivial zu generieren. Da der Übergang gewellt ist, sind einfache ebene Oberflächenfresnelgleichungen nicht mehr nutzbar und viel ausgereiftere Modelle sind erforderlich, wie die Fourierentwicklung als Beschreibung des Medienüberganges. In den hier gezeigten Ergebnissen haben wir den Ansatz nach Chandezon eingesetzt, wo die Sinusoberfläche in eine neue Domäne transformiert wird, als flach angesehen und alle anderen Strahlungsfelder zu einem neuen Ausdruck umgewandelt wurden.

Ein ganz neuer Aspekt der Oberflächenplasmonenanregung mit Gitterkopplung, welche gerade erst im Entstehen begriffen ist, ist jene mit rotierten Gitter, so dass die Rillen nicht mehr senkrecht zur Einfallsebene liegen. Das bricht die Symmetrie des Systems und hat einige sehr spannende Folgen für die Nutzung dieser Oberflächenresonanzen in der Sensorik.

Die Rotationsmethode wie in Abbildung 10a dargestellt, ermöglicht mittels der Bedingung der Impulserhaltung eine zweidimensionale Vektorgleichung

$$k \cdot \hat{\boldsymbol{x}} \cdot \sin \theta = \boldsymbol{k_{SP}} \cdot N\boldsymbol{G}$$

Dies ist in Abbildung 10b dargestellt für den Fall, dass $|G| < k_{SP}$ oder für $|k_{SP}| \propto |1,05 \cdot k|$ mit $\lambda_g > \lambda_0$. Jetzt nehmen wir zur Kenntnis, dass k_{sp} nicht mehr kollinear mit G ist und damit die Oberflächenplasmonen-E-Felder sind nicht mehr nur in der Einfallsebene, da bei der Wellenfortpflanzung die Rillen der geneigten Komponente vorhanden sind, bei der ansteigenden oder der abfallenden Seite der Spitzenmaxima, die sich nicht in der Einfallsebene befinden. So haben wir eingeführt die Bezeichnung als ,s', in der das Strahlungsfeld mit der Oberflächenplasmonen verbunden sind. Mit der Drehung θ von 90° haben wir keine ,p'-Kopplung an einem Oberflächenplasmonen sondern nur ,s'. Wir zeigen dies in vollem Umfang in Abbildung 11 wo wir Kupplung darstellen an einem Silberoberflächenplasmon für p- und s-Strahlung in verschiedenen Winkeln der Drehung des Gitters.



Abbild 10: (a) Schematisches Diagramm einer Gitter-Kopplung unter Nutzung eines drehbaren Gitters. (b) Die Vektoren bei der Gitterkopplung. Die Vollkreise stellen den maximalen k-Wert dar für die Darstellung der Impulserhaltung erster Beugungsordnung ±1.

Die primären Auswirkungen dieser Beobachtung ist, dass wir jetzt haben eine *p*- und *s*-Umrechnung für die Erregung der Oberflächenplasmonen, damit wir mit geeigneten Polarisatoren eine Oberflächenplasmonresonanz erzeugen mit der maximalen Anzahl von Datensätzen. Dies wurde erst vor kurzem im Detail untersucht und mit der Entwicklungstheorie nach Modell von Chandezon. Desweiteren wurden die Ergebnisse mit dem Modell der gestörten Symmetrie verglichen. Die maximale

p zu *s*-Konvertierung erfolgt mit einer Drehung des Winkels von 45° bei einer maximalen Nuttiefe. Ergebnisse für die maximale p zu *s*-Umwandlung mit Hilfe eines Oberflächenplasmons auf einem beschichteten Silbergitter ist in Abbildung 12 dargestellt. Diese Beobachtungen sind besonders aufregend, weil die Prismakopplung, zumindest für isotrope Medien, niemals die erforderliche Symmetriebrechung bieten kann und dies eröffnet daher eine neue Reihe von möglichen Geräten zur Anwendung.



Abbild 11: Oberflächenplasmonresonanz für ein versilbertes aufgetragenes Gitter. R_{PP} ist die relative Reflektivität für einfallendes und reflektiertes *p*-polarisierte Licht und R_{SS} das gleiche für *s*-polarisierte Strahlung. (a) R_{PP} für $\phi = 0^{\circ}$, (b) R_{PP} für $\phi = 45^{\circ}$, (c) R_{SS} für $\phi = 45^{\circ}$ und (d) R_{SS} für $\phi = 90^{\circ}$. Für $\phi = 45^{\circ}$ beide Polarisationen können das gleiche Plasmon erregen.



Abbild 12: *p*- zu *s*-Umwandlung als eine Funktion der einfallenden Wellenlänge. Mit dieser Gitterkonstante und kleiner werdender einfallender Wellenlänge wird das Maximum der Anregung immer breiter.

1.6 Anwendungen

Das bringt uns auf die mögliche Nutzung für verschiedene Geräte mit diesen Oberflächenmodi. Vielleicht sollten wir zunächst die Frage klären, warum diese Modi von Interesse überhaupt sind. Die grundlegende Antwort ist, dass die Impulse der Oberflächenplasmonen leicht zu überwachen sind durch die Einkopplung einfallender Strahlung durch dünne Schichten des Materials auf der Metalloberfläche oder durch kleine Veränderungen der Dielektrizitätskonstante (durch zum Beispiel Adsorbate) des Materials angrenzend an das Metall.

Eine der einfachsten Studien, die getroffen werden können, ist, dass der chemischen Verunreinigung des Metalls bei der Anregung von Oberflächenplasmonen. Zum Beispiel ist es einfach, durch die Überwachung der Oberflächenplasmonenresonanz von Silber in der Kretschmann-Raether-Geometrie das fortschreitenden Wachstum von Silbersulfid bei der Exposition in verschiedenen Atmosspären zu beobachten. Kovacs hat dieses Experiment durchgeführt und durch die Überwachung der Verlagerung des Resonanzwinkels über viele Tage hinweg für ein besonderes Umgebungsmedium dieses nachgewiesen, indem sich 2nm Silbersulfid nach etwa dreißig Tagen ab Exposition bildet. Dies ist hinreichend langsam genug, um die meisten Versuche mit Silber an Luft zu ermöglichen, ohne unnötige Besorgnis über diese Overlayerbildung zu haben. Auf der anderen Seite, wenn die gleiche Art von Experiment mit einem dünnen Film aus Aluminium durchgeführt wird, wurden nach der ersten Exposition rasche Bildung einer relativ stabilen Aluminiumoxidschicht etwa 3 bis 4nm dick beobachtet. Während diese Studien an sich interessant sind, gibt es mehr Interesse am bewussten Beschichten des Oberflächenplasmonenmetalls, als aktives Medium, mit anderen Arten von Materialien. So wurden zum Beispiel Studien mit organischen Multischichten durchgeführt, hinterlegt mit der Langmuir-Blodgett-Technik. Durch sorgfältige Kontrolle der Ablagerung dieser Schichten, können gut definierte Strukturen produziert werden. Aus diesen der Winkelgeschwindigkeit abhängigen Reflektivität für die Kretschmann-Raether-Geometrie zeigt eine Oberflächenplasmonenresonanz, als Maßnahmen, um schrittweise einen größeren Winkel zu erreichen, als die integrale Schichtdicke. Dies ermöglicht dann die Bestimmung der angenommenen isotropen relativen Permittivitäten und Dicken der organischen Overlayer. Eine Reihe von verschiedenen Experimenten wurden auch mit anorganischen Overlayers durchgeführt, wieder um ihre dielektrischen Eigenschaften zu untersuchen. In gewissem Sinne ist dies relativ unspektakulär, von größerem Interesse sind Untersuchungen, bei denen Veränderungen im Overlayer auftreten. Zum Beispiel die schrittweise laserinduzierte Desorption von organischen Filmen, das als aktive Metallschicht voraufgeschichtet sein kann, um untersucht zu werden oder umgekehrt, die leichte Beobachtbarkeit der Verdichtung durch das vorherrschenden Potenzial zwischen einer flüchtigen organischen und einer Metallfolie. Im letzteren Fall führt dies, bei sorgfältigem Experimentieren, für die Bestimmung des Potenzials der organischen Bindung an der Metallschicht. Eine Variante der Überwachung von Veränderungen in der Dicke der Overlayers ist das Studium wieder durch die Messung der Verschiebung der Resonanzspitzenposition, der effektiven Dielektrizitätszahl des Overlayer als Folge der Exposition gegenüber Gas. Diese Technik, mit den entsprechenden Overlayers hat Anwendungen in der optischen Gassensorik. Die Ausdehnung dieser Idee auf Lösungen nicht nur für Gase können nebeneinander platziert werden, der Metallfilm wechselt dann den Bereich der Oberflächenplasmonenzerfallslänge, welches dann wieder leicht überwacht werden kann. Dies eröffnet Potentiale für Immunoassays für Antigen-Protein-Filme auf der Metallschicht, die eine Bindung an spezifische Antikörper in Lösung erfordert. Da die Antikörper eine Bindung an das Antigen eingeht, so dass der Oberflächenplasmonenresonanzwinkel verschoben ist und eine direkte optische Messung der Antigenkonzentration erreicht werden kann. In diesem Zusammenhang mit Flüssigkeiten neben der aktiven Metalloberfläche gibt es eine Vielzahl von Studien, der optischen Prüfung von elektrochemischen Prozessen, Studien zur Ausrichtung von Flüssigkristallen und komplexe Prozesse wie die Kinetik der Adsorption von Blockkopolymeren aus der Lösung.

Zurzeit gibt es ein großes Interesse an der Verwendung von optischen Anregung von Oberflächenplasmonen in diesen und verwandten Bereichen der Physik, physikalischen Chemie und Biophysik. Hinzu kommt ein wahrgenommenes Potenzial für Geräteapplikation in anderen Bereichen als nur Sensoren. Zum Beispiel Faserpolarisatoren mit sehr hohen Dämpfungsraten wurden bereits hergestellt, in dem dünne Metallschichten mit der notwendige Oberflächenplasmonenresonanzabsorption dann je eine Polarisationskomponente auslöschen. Es besteht auch Interesse an der Nutzung von Oberflächenplasmonenanregung in der Oberflächenabtastmikroskopie. Kleine Abweichungen in der Oberfläche eines aktiven Metallfilms lassen sich leicht in große Unterschiede in der Reflektivität wandeln, indem das System den Winkel der Oberflächenplasmonanregung auf die Oberfläche der Probe ableitet.

Ein weiterer Bereich mit Potenzial für den Einsatz von Oberflächenplasmonen ist die nichtlineare Optik. Die optische Anregung von diesen Oberflächenwanderwellenresonanz bewirkt eine hohe Verstärkung des optischen Feldes an der Oberfläche zur Unterstützung der Oberflächenplasmonen. Dies gibt ein erhebliches Potenzial für die Erforschung der starken Auswirkung im optischen Bereich, sowie starke nichtlineare Effekte durch lokale Erwärmung. Eines der auffälligsten Experimente in diesem Bereich wurde durch Nunzi und Ricard untersucht, die optischen Phasenkonjugation durch gepulste Laseranregung der thermischen Gitter in Silberfilmen. Es scheint, es gibt noch viel mehr Arbeit in diesem Bereich, insbesondere von nichtzentrosymmetrischen Overlayern.

Schließlich möchten wir nun ein Bereich des Studiums hervorheben, in denen Oberflächenplasmonanregung einzigartig wertvoll ist. Kürzlich haben Lajendijk und Mitarbeiter gepulste Anregung von Oberflächenplasmonen verwendet, um den Impuls von dünnen Metallschichten zu sondieren. Bei einigen hervorragenden experimentellen Techniken waren sie in der Lage gewesen, die Elektronenrelaxationszeiten zu überprüfen, wie auch die Phononabklingzeiten. Während es ein großes Interesse an der Verwendung von optischen Anregung von Oberflächenplasmonen in Geräten gibt, gleichzeitig beginnt auch der Einsatz in der fundamentalen Physik, einem Gebiet, von dem wir hoffen, dass es sich weiter entwickelt.

Die Autoren danken dem Team von SERC und der University of Exeter für diese Arbeit und danken Herrn Dr. S. Elston, G. Bryan-Brown und P. Vukusic für die Bereitstellung der experimentellen Daten, wie in Abbild 8, 9, 11 und 12 genutzt.

> Alle Rechte und Pflichten bei den Artikelautor(en). Übersetzung: Dipl.- Ing. Björnstjerne Zindler, M.Sc. Im Zweifel gilt die englische Fassung. Keine komerzielle Nutzung!

2 Originaltext

Dokument nächste Seite folgend.

 $\operatorname{I\!AT}_{\!E\!} X \, 2_{\operatorname{\mathcal{E}}}$

Optical excitation of surface plasmons: an introduction

J. R. SAMBLES, G. W. BRADBERY and FUZI YANG

Beginning from low level concepts the basic understanding for the optical excitation of surface plasmons is developed. Prism coupling using the attenuated total reflection technique is discussed as well as the less traditional grating coupling technique. A brief discussion of some recent developments using twisted gratings is also presented. Finally a short summary of the potential device applications is given.

1. Introduction

The interaction of electromagnetic radiation with an interface can generate interesting surface excitations. There are, in electromagnetic terms, a range of interfaces of interest, for example dielectric to dielectric, dielectric to semiconductor and dielectric to metal. Here we shall be specially concerned with the dielectric to metal (strong reflector) interface where it is possible to have normal components of E fields in both media, which are both directed towards, or away from, the interface, ending or beginning at charges on the interface. If we make one of the two materials a dielectric such as vacuum or air and the other a metal, then as shown later, there may exist at the interface a trapped surface mode which has electro-magnetic fields decaying into both media but which, tied to the oscillating surface charge density, propagates along the interface. This is the surface plasmon which may be coupled to by optical radiation using suitable arrangements and which then may be used as an optical monitor of changes in the local environment. Thus it may be employed in studies of electrochemistry; catalysis; wetting; thin organic condensates; in biosensing; in gas or chemical sensing etc. It is also of interest, because it is a resonant phenonemon with strongly enhanced local optical fields, in non-linear optics particularly with non-centrosymmetric Langmuir-Blodgett film overlayers. Some of these potential applications for surface plasmons will be returned to at the end of this article. First however we develop some theory to show the existence of the surface plasmon, discuss methods by which it can be excited and show some typical experimental results.

2. Simple theory

In order that we may study this interface and the interesting electromagnetic phenomenon which occurs there we need first to examine some relatively simple concepts of solid state physics and electromagnetism. Electromagnetic radiation in isotropic media consists of orthogonal oscillating electric and magnetic fields transverse to the direction of propagation. If, as is often the case, we pass such radiation through a linear polarizer then the radiation being transmitted will be plane polarized. This means there is a well specified plane in which E or B oscillate, this plane containing the appropriate electromagnetic field vector and the direction of propagation. Now if we consider such radiation falling at an incident angle θ_i upon a smooth planar interface then we have to consider two important situations.

In the first instance, illustrated in figure 1, the incident radiation has its electric vector in the plane of incidence (that plane perpendicular to the surface which contains both the incident and reflected wavevector). This is called p-polarized (parallel to the plane of incidence). For such radiation clearly the B vector has only one component, $B_{\rm v}$, tangential to the interface (it is transverse magnetic or TM radiation) and its E vector has components E_z , normal and E_x tangential to the interface. In the second case the incident radiation is polarized so that its electric field vector is orthogonal to the plane of incidence. This is called s-polarized (from the german senkrecht meaning perpendicular). For such radiation clearly the E vector has only one component, E_v , tangential to the interface (it is transverse electric or TE radiation) and its **B** vector has components B_z normal, and B_x tangential, to the interface (this second component being orthogonal to the E_y component and in the plane of incidence). Any

Authors' address: Thin Film and Interface Group, Department of Physics, Exeter University, Stocker Road, Exeter, EX4 4QL, England



Figure 1. Representation of p-polarized electromagnetic radiation incident upon a planar interface between two media at an angle of incidence θ_i .

linearly polarized radiation may be readily represented by a sum of the above two cases.

Now consider that the second medium is a non-magnetic material, that is at the frequency of the incident radiation the relative permeability is unity. Then as far as the B part of the electromagnetic oscillation is concerned there is no discontinuity at the interface. In this case, which represents the majority of materials, it is the discontinuity in the dielectric constant which will govern the behaviour of the radiation on encountering the interface. For simplicity we shall throughout this article ignore optical activity, that is the property (the chirality) of a material which allows it to rotate the plane of polarization of an incident photon even if it is propagating along an axis of symmetry in the system.

Photons, with momentum $\hbar k$, when in a medium of refractive index n_1 , are regarded as having momentum (strictly pseudomomentum) $\hbar k n_1 = \hbar k_1$ (where $k = 2\pi/\lambda$). If these arrive at a planar interface they may impart momentum in a direction normal to the interface and so there is no need to conserve the normal component of photon momentum, $\hbar k_{z1}$. For the reflected signal, since $\hbar |k_1|$ is conserved, unless the photon frequency is changed, and $\hbar k_{x1}$ is conserved for a smooth planar interface, then it follows that k_{z1} of the reflected signal is simply $-k_{z1}$, the usual law of reflection at a planar interface.

On the other hand inside the second medium the refractive index is n_2 so the radiation has a new wavelength, $\lambda_2 = \lambda/n_2$ and a new wavevector $k_2 = n_2 k$. In this medium the radiation propagates in a new direction, conserving k_x but allowing k_z to change. Now $k_{x1} = k_1 \sin \theta_i$ and $k_{x2} = k_2 \sin \theta_r$ where θ_r is the angle of refraction. Since the tangential momentum component is conserved, $k_{x1} = k_{x2}$ and $n_1 \sin \theta_i = n_2 \sin \theta_r$, which is Snell's law (resulting from the translational invariance of the system parallel to the interface).

Let us examine in detail an important limit of Snell's law. Suppose that the radiation is incident from a high index medium, $n_1 = \sqrt{\varepsilon_1}$, on to a low index medium, $n_2 = \sqrt{\varepsilon_2}$, (where ε_1 , ε_2 are the relative permittivities) with $n_2 < n_1$. Then Snell's law, the conservation of in-surface-plane momentum condition, gives

$$\sqrt{\varepsilon_2}\sin\theta_2 = \sqrt{\varepsilon_1}\sin\theta_1. \tag{1}$$

Since the greatest in-surface-plane component available in medium 2 is when $\theta_2 = 90^\circ$, there is a limiting angle of incidence, θ_c , given by

$$\sin \theta_{\rm c} = \sqrt{\varepsilon_2} / \sqrt{\varepsilon_1}, \qquad (2)$$

beyond which, for radiation incident from medium 1, there can be no propagating wave in medium 2. This limiting angle is called the critical angle. Radiation incident beyond the critical angle has more momentum along the surface plane than can be supported by medium 2. For such radiation incident from medium 1 the oscillating E field will cause the charges in medium 1, including those at the 1–2 interface, to oscillate. Thus even though the radiation is now totally reflected at the interface there are oscillating charges here which have associated radiation fields penetrating into medium 2. These fields cannot propagate, as we saw above, instead they are spatially decaying fields (evanescent) which oscillate in time, at the same frequency as the incident radiation, decaying in amplitude in medium 2 in a direction normal to the interface. At the critical angle the decay length is infinite but this falls rapidly to the order of the wavelength of light as the angle of incidence is further increased. This evanescent field for radiation incident beyond the critical angle is useful for coupling radiation to surface plasmons as we shall see later.

For the moment let us return to the boundary conditions on the E and B field components of our incident radiation. Since there is no boundary orthogonal to E_x this component is conserved across the boundary. However this is not the case for E_z , the normal component of E. It is the normal component of D, D_z , which is continuous (there is no free charge) and E_z is forced to change if ε is changed since $D_z = \varepsilon_1 \varepsilon_0 E_{z1} = \varepsilon_2 \varepsilon_0 E_{z2}$. This discontinuity in E_z results in polarization changes at the interface.

From these simple considerations it is obvious that while s-polarized incident radiation will not normally cause the creation of charge at a planar interface, p-polarized radiation will automatically create timedependent polarization charge at the interface.

Suppose now we consider one of the two materials to be a metal. A metal may be regarded as a good conductor of electricity and heat and a reflector of radiation. This is a rather loose definition of a metal which relates to the ability of the 'free' electrons in the metal to respond to the externally imposed fields. If the electrons are free (still of course constrained inside the metal) then they are able to respond with no scattering to the incident radiation giving an ideal metallic response. Such a material, which complete excludes E fields from itself, that is E = 0 everywhere inside the metal, must therefore have $\varepsilon = \pm \infty$. An ideal metal in which the electrons respond perfectly to the applied external field, therefore cancelling it, is the limit $\varepsilon \to -\infty$. Such a material of course does not exist, for the free electrons inside a metal cannot respond infinitely quickly to an imposed oscillating field. The electrons have a finite mass and they suffer scattering with lattice vibrations (phonons), defects and the surface.

This means that as we increase the frequency of the incident radiation the free electrons progressively find it harder to respond. Ultimately at high enough frequencies, low enough wavelengths, the metal becomes transparent and behaves more like a dielectric.

3. More detailed theory

From this simplistic treatment of the free electrons in a metal it is easy to show that there is a limiting frequency, the plasma frequency, (for many metals in the ultra-violet) above which the metal is no longer metallic. In this article we shall concern ourselves only with frequencies below this limit, that is with long enough wavelengths so that ε is largely real and negative. As mentioned for real metals there is resistive scattering and hence damping of the oscillations created by the incident E field. This damping causes an imaginary component ε_i to ε . Before, however, concerning ourselves with the added complexity of ε_i let us examine the implications of having a dielectric with positive ε_r adjacent to the metal with negative ε_r .

Because of the requirement of the normal E fields to create surface charges we need only consider p-polarized electromagnetic waves. Further whatever form the surface wave takes it has to satisfy the electromagnetic wave equation in both media. If we take the x-y plane to be the interface plane and the positive z half space as medium 2, then for wave propagation in the x direction only, we have

$$E_1 = (E_{x1}, 0, E_{z1}) \exp [i(k_x x - \omega t)] \exp (ik_{z1}z),$$
 (3a)

$$H_1 = (0, H_{y1}, 0) \exp [i(k_x x - \omega t)] \exp (ik_{z1}z),$$
 (3b)

$$E_2 = (E_{x2}, 0, E_{z2}) \exp [i(k_x x - \omega t)] \exp (ik_{z2}z)$$
 (3c)

$$H_2 = (0, H_{y2}, 0) \exp[i(k_x x - \omega t)] \exp(ik_{z2} z).$$
 (3d)

If we now apply Maxwell's equation $\nabla \cdot E = 0$ we find

$$E_{z1} = -E_{x1} \frac{k_x}{k_{z1}},$$
 (4a)

$$E_{z2} = -E_{x2} \frac{k_x}{k_{z2}}.$$
 (4b)

Then to find the relationship between H_y and E_x we use Maxwell's equation $\nabla \wedge E = -\mu \frac{\partial H}{\partial t}$ (Faraday's law of electromagnetic induction) which with $\mu = \mu_0$ gives the following relationships between the field components, the permittivities and the normal component of the wavevectors in the two media:

$$H_{y1} = \omega E_{x1} \varepsilon_1 \varepsilon_0 / k_{z1}, \tag{5a}$$

$$H_{y2} = \omega E_{x2} \varepsilon_2 \varepsilon_0 / k_{z2}. \tag{5b}$$

Finally we need to apply the boundary conditions at z = 0. We know tangential H is continuous and so is tangential E, thus $H_{y1} = H_{y2}$ and $E_{x1} = E_{x2}$ leading to the following simple relationship between the relative permittivities and the normal components of the wavevectors in both media:

$$\frac{\varepsilon_1}{k_{z1}} = \frac{\varepsilon_2}{k_{z2}}.$$
 (6)

Also we have

$$k_{z1} = -i(k_x^2 - \varepsilon_1 k^2)^{1/2}$$
, requiring $k_x^2 > \varepsilon_1 k^2$ (7a)

and

$$k_{z2} = i(k_x^2 - \varepsilon_2 k^2)^{1/2}$$
, requiring $k_x^2 > \varepsilon_2 k^2$, (7b)

where $k = \omega/c$. If the wave is truly a trapped surface wave with exponential decays into both media then we need $ik_{z1} > 0$ and $ik_{z2} < 0$. Thus both k_z s are imaginary with opposite signs and so ε_1 and ε_2 are of opposite sign. The first condition, in the dielectric characterised by ε_1 , tells us the surface mode wavevector k_x is greater than the maximum photon wavevector available in the dielectric, $\sqrt{\varepsilon_1}k$. The second condition, for the metal, is automatically satisfied with ε_2 negative.

We may substitute expressions (7) for k_{z1} and k_{z2} into (6) to give

$$k_{\mathbf{x}} = k \left(\frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^{1/2}.$$
 (8)

And we then see for k_x to be real, the requirement for a propagating mode, with ε_2 negative, is that $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$.

Thus we now have satisfied Maxwell's equations and boundary conditions to give a trapped surface wave, with real k_x and appropriate k_z , provided $|\varepsilon_2| > \varepsilon_1$ and $\varepsilon_2 < 0$. Following the above analysis with purely real ε values leads to a surface wave having purely real k_x which is *larger than* $\sqrt{\varepsilon_1 k}$ the maximum value for the medium 1. It is also clear that this surface plasmon resonance is infinitely sharp and has an infinite propagation length.

As mentioned, for real metals there is resistive scattering and hence damping of the oscillations created by the incident E field. This damping causes an imaginary component to ε , ε_i . Then with, $\varepsilon_2 = \varepsilon_{2r} + i\varepsilon_{2i}$, we have

$$k_{\mathbf{x}} = k \left[\frac{\varepsilon_1 (\varepsilon_{2\mathbf{r}} + i\varepsilon_{2\mathbf{i}})}{\varepsilon_1 + \varepsilon_{2\mathbf{r}} + i\varepsilon_{2\mathbf{i}}} \right]^{1/2}, \tag{9}$$

which for $k_x = k_{xr} + ik_{xi}$ gives, provided $|k_{xi}| \le k_{xr}$, with $|\varepsilon_{2r}| \ge \varepsilon_1$ and ε_{2i}

$$k_{\rm xr} \sim k \varepsilon_1^{1/2} \left(1 - \frac{\varepsilon_1}{2 \varepsilon_{2r}} \right),$$
 (10a)

and

$$k_{\rm xi} = \frac{1}{2} k \frac{\varepsilon_{2i} \varepsilon_1^{3/2}}{\varepsilon_{2r}^2}$$
(10b)

Hence we find the shift in wavevector, Δk_{xr} , of this surface plasmon resonance from the critical value, $\varepsilon_1^{1/2}k$, is given by

$$\Delta k_{\rm xr} = k_{\rm xr} - \varepsilon_1^{1/2} k \simeq -\frac{1}{2} k \frac{\varepsilon_1^{3/2}}{\varepsilon_{\rm 2r}}.$$
 (11)

Thus the shift is inversely proportional to $|\varepsilon_{2r}|$ while the width of the resonance, which of course is proportional to k_{xi} , is proportional to ε_{2i} and inversely proportional to ε_{2r}^2 . We therefore see that while at first sight it may appear beneficial to use small ε_{2i} to give a sharp resonance, this idea has to be balanced with the requirement that we need a large negative value of ε_{2r} . Indeed if we examine a range of metals it is clear that while ε_{2i} is generally smallest in the visible part of the spectrum becoming larger as we move to infra-red wavelengths there is an even more rapid increase in $|\varepsilon_{2r}|$. In figure 2 we illustrate the dependence of both the real and imaginary parts of the relative permittivities of silver and aluminium from the ultra-violet to the infra-red. This shows that both parameters increase in magnitude with wavelength. However, the width of the surface plasmon resonance is, remember, dictated by $\varepsilon_i/\varepsilon_r^2$ and since ε_r changes faster than ε_i there is, almost without exception, a narrowing of the resonance and consequential increase in observability as the wavelength increases. In figure 3 this ratio is shown for several metals over the visible and near infra-red region of the spectrum. A ratio of the order of 0.2 is the limit of sensible observability for a surface plasmon resonance. This leads to the general conclusion that while only a few metals such as Ag, Au, Al and Cu support a sharp surface plasmon resonance in the visible many more metals support a sharp resonance in the near infra-red. This is illustrated for nickel and platinum in figure 3.



Figure 2. Wavelength dependence of (a) the real, ε_r , and (b) the imaginary, ε_i , parts of the relative permittivity ($\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$) for gold and aluminium. Compiled from data in references [1] and [2].



Figure 3. This shows how the surface plasmon resonance width $(\infty \epsilon_1/\epsilon_r^2)$ varies with wavelength. Many other metals can support sharp resonances as the wavelength of the incident radiation is increased. Compiled from data in references [1] and [2].

4. Coupling to the surface

Before moving on to discuss some experimental results we need finally to examine how best to couple radiation to the surface plasmon resonance given that we have clearly established that its momentum is beyond that available in the dielectric medium adjacent to the metal.

Recall that, for our original two-dielectric system, beyond the critical angle of incidence there will be an evanescent field in the second half space. This evanescent field does not propagate in the z-direction, but it has momentum in the x-direction of $n_1\hbar k \sin \theta_i$. It is obvious that since $\sin \theta_i > \sin \theta_c (= n_2/n_1)$, then $n_1\hbar k \sin \theta_i > n_2\hbar k$. Hence we have an enhancement of the x-component of momentum in the second dielectric half space, above the limit value of $n_2\hbar k$ for a propagating wave.

This enhancement of momentum given by $n_1(\sin \theta_1 - \sin \theta_c)\hbar k$ may be used to couple radiation to a surface plasmon provided it is possible to place the metal/dielectric interface which supports the surface plasmon close enough to the totally internally reflecting interface. An obvious geometry to consider is that shown in figure 4(a). This is conventionally called the Otto geometry, after Otto who first demonstrated this coupling technique in 1968[3]. An air gap (or a spacer of low index) less than a few radiation wavelengths thick (for visible $< 2 \mu m$) provides the evanescent tunnel barrier across which the radiation couples, from the totally internally reflecting situation, to excite the surface plasmon at the air (dielectric) metal interface. By varying the angle of incidence of the p-polarized



Figure 4. Geometries used to couple photons into a surface mode: (a) Otto, (b) Kretschmann-Raether, and (c) mixed hybrid arrangement.

radiation at the prism/dielectric interface we vary the momentum in the x-direction and this allows for simple tuning through the resonance. The form of the reflectivity curve for gold and silver at 632.8 nm is shown in figure 5, where we also show for comparison that for s-polarized light which is, of course, not capable of creating the surface plasmon. The position of the minimum of the resonance which is a measure of the surface plasmon momentum, is no longer dictated simply by the dielecric/metal boundary for it is additionally perturbed by the presence of the coupling prism. Likewise the linewidth, which is a measure of damping is also perturbed by the presence of the prism. As the coupling gap is increased so the perturbation by the prism diminishes and the resonance moves to the position corresponding to the two media surface plasmon and it also narrows. Of course in this process, illustrated for gold in figure 6, the resonance progressively shallows. If we wish to achieve 100% coupling then for visible radiation the gap has to be of the order of $0.5 \,\mu m$ which for an air gap demands extreme care in sample fabrication. This constraint is not so severe if we choose instead to work in the infra-red



Figure 5. Form of the reflectivity curve for p-polarised and s-polarised radiation ($\lambda = 632.8$ nm) from thick gold and silver films with a sapphire prism (n = 1.766). Here the coupling gap is 0.5 µm for gold and 1.0 µm for silver.



Figure 6. Variation of the surface plasmon resonance (at $\lambda = 632.8$ nm) in gold for coupling gaps of (a) 0.5 μ m, (b) 0.75 μ m and (c) 1.0 μ m. The strength of the resonance diminishes rapidly with increasing gap.

region of the spectrum, yet here surprisingly little experimental work has been conducted. We illustrate in figure 7 results for palladium in this region of the spectrum.

The spacing problem created by the Otto geometry may be addressed in quite a different manner by using, instead of an air gap, an evaporated dielectric spacing layer (or perhaps a spun polymer). This of course gives a non-adjustable gap but at least the fabrication is simple for now it is only necessary to evaporate, on top of the appropriate thickness dielectric, a thick metal layer to give the resonance. This particular procedure may indeed be very beneficial in the study of protected interfaces as for example in the case of magnesium or aluminium



Figure 7. Reflectivity curves obtained from a palladium film on a sapphire prism (n = 1.699) using 3.391 µm radiation, the surface plasmon occurs at about 45". Coupling gap for (a) is 4.45 µm and for (b) is 9.0 µm.

which normally oxidize[4,5]. Of course there is no simple manner in which it may be changed to use as a sensor or to optimize coupling at other wavelengths. It is for this reason and also because of the small air gap required for coupling in the visible that the Otto geometry has received rather limited attention over the years.

Fortunately this has not severely impeded progress in the area of the optical excitation of surface plasmons. This is because there is an alternative and much simpler geometry. Rather than use a dielectric spacer, Kretschmann and Raether [6] realized that the metal itself could be used as the evanescent tunnel barrier provided it was thin enough to allow radiation to penetrate to the other side. All that is now needed is a prism with a thin coating of some suitable metal. This is illustrated in figure 4(b). It is an easy matter to deposit a thin film (< 50 nm) of a metal such as silver or gold on to a prism and create a suitably smooth film which may support a very strong surface plasmon resonance. A typical result for silver in this geometry is shown in figure 8. The continuous line in this figure is, as in figure 7, the fit obtained using simple Fresnel reflectivity theory for a 2-interface system. For the Otto geometry the real and imaginary parts of the metal permittivity and the air gap thickness are unknown variables in the fitting procedure, while for the Kretschmann-Raether geometry the first two parameters are unknown plus the thickness of the metal film. By carefully recording data and comparing with theoretically generated curves it is possible to obtain useful information as regards the dielectric response of the metal which supports the surface plasmon. (In table 1 we list reported ε values for gold and silver using the Kretschmann-Raether technique).

Wavelength (nm)	Silver			Gold		
	E _r	c _i	Ref.	e _r	٤ _i	Ref.
400	4	0.30	7	-0.3	6.5	8
450	- 6.6	0.31	7	0.8	5.72	8
	- 6.4	0.39	9			
500	9.4	0.37	7	-2.3	3.45	8
	8.0	0.40	9	-2.0	4.12	7
550	12.4	0.45	7	-6.0	2.03	8
		0.50	9	- 5.5	1.98	7
600	-15.6	0.59	7	- 9.5	1.62	8
000	- 14.7	0.60	9	8.9	1.59	7
650	19-()	0.74	7	12.9	1.35	8
(14)	18.0	0.71	9	- 12.1	1.42	7
700	22.4	0.91	7	16.8	1.32	8
700	21.3	0.81	9	-15.4	1.43	7
75()				- 20.6	1.57	8
2 6717		parties.		— 18·6	1.62	7
800	21 20 March 10			24.8	2.0	8
000				22.3	2.0	7

 Table 1
 Values for the permittivity of gold and silver obtained using surface plasmon excitation in the Kretschmann-Raether geometry.



Figure 8. Surface plasmon resonance for a silver film using the Kretschmann-Raether geometry. Note that in this case the critical angle is clearly visible at $\sim 34.5^{\circ}$. The solid line shows the quality of fit which can be obtained to Fresnel theory.

5. Experimental studies

These two types of attenuated total reflection arrangements have formed the basis of most of the studies of optically excited surface plasmons over the past twenty years although more intricate arrangements have also been devised. For example there are possible hybrid geometries in which a thin metal film is deposited on to a dielectric spacer layer as illustrated in figure 4(c). This gives an Otto type plasmon on the first (dielectric spacer/metal) interface and a Kretschmann-Raether type plasmon on the second. If now we add a final overcoating of dielectric with the same constants as the first (both of course lower than the prism) then the two surface modes have (in the absence of the prism) the same wavevector. This means that they couple together to give two coupled modes, one which is symmetric in surface charge and the other which is antisymmetric. The first of these modes has very weak electric fields in the metal and is the so-called long range surface plasmon (after Sarid[10]) while the second is labelled the short range surface plasmon since it has large fields in the metal and is therefore strongly attenuated through Joule heating. One could choose to examine even more elaborate multilayered structures which support more complex coupled modes but this illustrates no particularly new physics and provides little extra potential for device development.

If we choose to have a non-planar interface then we are not necessarily restricted to the prism-coupled geometry. One possible technique, a somewhat unsatisfactory one, is to study a deliberately roughened interface. If we Fourier analyse the roughness there is likely to be a component that supplies the extra momentum needed to couple radiation directly to the surface plasmon. While this may yield a broad band response it is not a very satisfactory interface on which to perform carefully controlled scientific experiments. A better and more systematic approach is to use a diffraction grating with a well specified sinusoidal surface having known wavelength and groove depth. The grooves in the grating surface break the translational invariance of the interface and allow k_x of the outgoing wave to be different from that of the incoming wave. Conservation of momentum now gives in the x direction

$$k_{\rm s}({\rm outgoing}) = k_{\rm s}({\rm incoming}) \pm NG,$$
 (12)

......



Figure 9. Fitted experimental surface plasmon data ($\lambda = 632.8$ nm), obtained from a silver coated grating of pitch 800.8 nm and depth 24.5 nm. The fitted silver film permittivity is $\varepsilon = -15.98 + i0.72$.

where $G = 2\pi/\lambda_g$, λ_g being the grating wavelength and N an integer. If the grating is relatively shallow (depth $< \lambda_g$) then $k_{\rm SP}$ on the grating surface will be little changed from $k_{\rm SP}$ on a planar surface. Thus all we need do to excite the surface plasmon on the grating surface is to satisfy the equation

$$k\sin\theta = k_{\rm SP} \pm NG. \tag{13}$$

This then allows *direct* excitation of the surface plasmon from the dielectric half-space without imposing constraints upon film thickness or dielectric spacer thickness. However now the coupling strength is dictated by the groove depth and this is not as readily controlled as the air gap or the metal film thickness. Typical data for coupling radiation to a surface plasmon on a silver coated grating is given in figure 9. The smooth curve is a theoretical fit which is no longer trivial to generate. Because the interface is corrugated, simple planar interface Fresnel equations are no longer usable and a much more elaborate model is needed using a Fourier expansion description of the interface. In the results shown here we have used Chandezon's approach[11] where the sinusoidal surface is transformed into a new frame in which it is flat and in which all radiation fields are expressed in this new frame.

One entirely new aspect of surface plasmon excitation using grating coupling which is only just beginning to emerge is associated with rotating the grating so that the grooves are no longer perpendicular to the plane of incidence[12]. This breaks the symmetry of the system and has some very exciting implications for the use of these surface resonances in sensors.

In the twisted geometry shown in figure 10(a) the momentum conserving equation is now a twodimensional vector equation of the form

$$k\sin\theta \hat{x} = k_{\rm SP} NG \tag{14}$$

This is illustrated in figure 10(b) for the situation where $|G| < k_{\rm SP}$ or since $|k_{\rm SP}| \sim |1.05k|$ then $\lambda_{\rm g} > \lambda_{\rm o}$. Now we note that $k_{\rm SP}$ is no longer collinear with G and so the surface plasmon E fields are no longer just in the plane of incidence since in propagating across the grooves a tilted component exists on rising up the side or dropping down the other side of a peak, which cannot be in the incident plane. Thus we have created 's' character in the radiation field associated with the surface plasmon. Indeed with the angle of twist, ϕ equal to 90° we have no 'p' coupling to a surface plasmon only 's'. We illustrate this fully in figure 11 where we show coupling to a silver surface plasmon for both p and s radiation at various angles of twist of the grating. The primary implication of this observation is that now we have p to



Figure 10. (a) Schematic diagram of grating coupling using a twisted geometry. (b) Vector representation of momentum conservation in grating coupling. The full circles are the maximum k values obtainable for the zero and ± 1 diffraction orders.







Figure 12. p to s conversion as a function of the incident wavelength. With this grating pitch on increasing the wavelength the maximum conversion occurs at smaller angles of incidence.

182

s conversion via the excitation of the surface plasmon hence we may record with suitable polarizers a surface plasmon resonance maximum. This has only very recently been examinated in detail and compared with theory by developing Chandezon's model further for the broken symmetry situation. The maximum p to s conversion occurs with a twist angle of 45° and with the maximum groove depth. Results for maximum p to s conversion using a surface plasmon on a silver coated grating are illustrated in figure 12. These observations are particularly exciting because prism coupling, at least for isotropic media, can never provide the required symmetry breaking, and this therefore opens up a new range of potential devices.

6. Applications

This then brings us to examine the possible exploitation of this novel surface mode in devices. Perhaps we need first address the question of why it is of interest at all. The basic answer is that the momentum of the surface plasmon, which is readily monitored by coupling incident radiation to it, is easily changed by thin layers of material deposited on the metal surface[13] or by small changes in the dielectric constant of the material adjacent to the metal.

One of the simplest studies that may be undertaken is that of the chemical contamination of the metal supporting the surface plasmon. For example it is simple, by monitoring the surface plasmon resonance of silver in the Kretschmann-Raether geometry to observe the progressive growth of silver sulphide on exposure to the atmosphere. Kovacs[14] performed this experiment and by monitoring the shift in resonance angle over many days found for his particular environment that 2 nm of silver sulphide formed after about thirty days of exposure. This is sufficiently slow to allow most experiments with silver to be conducted in air without undue concern over this overlayer formation. On the other hand if the same type of experiment were conducted with a thin film of aluminium the initial exposure to air results in the rapid formation of a relatively stable aluminium oxide layer some 3 to 4 nm thick[15]. While these studies are intrinsically interesting there is more interest in deliberately overcoating the surface plasmon supporting metal, the active medium, with other types of layers. For example studies have been performed with organic multilayers deposited using the Langmuir-Blodgett technique. By careful control of the deposition of these layers, well-defined stepped structures may be fabricated. For these the angular dependent reflectivity for the Kretschmann-Raether geometry shows a surface plasmon resonance which steps progressively to a higher angle as the layer thickness is stepped integrally[16]. This then allows determination of the assumed isotropic relative permittivities and thicknesses of the organic overlayers. A range of different experiments have also been performed with inorganic overlayers, again to study their dielectric properties. In a sense this is relatively unexciting; of more interest are studies where changes in the overlayer occur. For example the progressive laser-induced desorption of organic films, predeposited onto the active metal layer, may be studied [17], or the inverse, the condensation through the attractive potential between a volatile organic and a metal film may be readily observed[18]. In the latter case this leads, with careful experimentation. to the determination of the bonding potential of organics on to the metal layer[19]. A variant of monitoring changes in the thickness of overlayers is the study, again by measuring the shift in the resonance position, of the effective relative permittivity of the overlayer as a consequence of exposure to gas[20]. This technique, with the appropriate overlayers has applications in optical gas sensing. Extending this idea, solutions rather than gases may be placed adjacent to the metal film and then changes in the region of the surface plasmon decay length may once again be readily monitored. This opens up potential for immunoassay using antigen protein films on the metal layer which bind to specific antibodies in solution [21]. As the antibodies bind to the antigen so the surface plasmon resonance is shifted in angle and a direct optical measure of antigen concentration can be obtained. In the same context, of fluids adjacent to the active metal surface there are a large range of studies, from optical examination of electrochemical processes[22], to studies of liquid crystal alignment[23,24] and more complex processes such as the kinetics of adsoption of block copolymers from solution [25].

Currently there is much interest in the use of optical excitation of surface plasmons in these and related areas of physics, physical chemistry and biophysics. Added to this is a perceived potential for device application in areas other than just sensors. For instance, fibre polarizers with very high extinction ratios have already been fabricated in which thin metal layers provide the necessary surface plasmon resonance absorption thus destroying one polarization component[26]. There is also interest in the use of surface plasmon excitation in scanning surface microscopy[27]. Small variations in overlayers on an active metal film are easily converted into large differences in reflectivity by setting the system at the angle of the surface plasmon excitation and scanning across the sample.

Another area with potential for the use of surface plasmons is non-linear optics. The optical excitation of this surface-travelling wave resonance results in strong enhancement of the optical field at the surface supporting the surface plasmon. This gives substantial potential for the study of strong optical field effects[28] as well as strong non-linear effects due to local heating[29,30]. One of the most striking experiments in this area is that by Nunzi and Ricard[31] who studied optical phase conjugation through pulsed laser excitation of thermal gratings in silver films. It would appear there is much more work to be undertaken in this area, particularly with non-centrosymmetric overlayers.

Finally we would like to highlight just one area of study where surface plasmon excitation is uniquely valuable. Recently Lajendijk and co-workers[32,33] have used pulsed excitation of surface plasmons to probe the dynamics of thin metal films. With some superb experimental techniques they have been able to examine electron relaxation rates as well as phonon decay times. Thus while there is much interest in the use of optical excitation of surface plasmons in devices it is also beginning to find a use in more fundamental physics, an area which we hope to see expand.

The authors acknowledge the support of SERC and the University of Exeter for this work and thank Dr S Elston, Mr G Bryan-Brown and Mr P Vukusic for providing the experimental data used to produce figures 8, 9, 11 and 12.

References

- [1] Lynch, D. W., and Hunter, W. R., 1985, in Handbook of Optical Constants of Solids edited by E. D. Pallik, (Academic Press), 275.
- [2] Smith, D. Y., Stiles, E., and Inokuti, M., 1985, ibid, 369.
- [3] Otto, A., 1968, Z. Phys, 216, 398.
- [4] Tillin, M. D., and Sambles, J. R., 1988, Thin solid Films, 167, 73.
- [5] Tillin, M. D., and Sambles, J. R., 1989, Thin solid Films, 172, 27.
- [6] Kretschmann, E., and Raether, H., 1968, Z. Naturf A, 23, 2135.

- [7] Schröder, U., 1981, Surf. Sci., 102, 118.
- [8] Innes, R. A., and Sambles, J. R., 1987, J. Phys. F: Metal. Phys., 17, 277.
- [9] Lawrence, C., 1991, Private communication.
- [10] Sarid, D., 1981, Phys. Rev. Lett., 47, 1927.
- [11] Chandezon, J., Dupuis, M. T., Cornet, G., and Maystre, D., 1982, J. opt. Soc. Amer., 72, 839.
- [12] Bryan-Brown, G. P., Sambles, J. R., and Hutley, M. C., 1990., J. mod. Optics, 37, 1227.
- [13] Pockrand, I., 1978, Surf. Sci., 72, 577.
- [14] Kovacs, G. J., 1978, Surf. Sci., 78, L245.
- [15] Dumas, P., Dubarry-Barbe, J. P. Rivière, D., Levy, Y., and Corset, J., 1983, J. de Phys, 44 C10-205.
- [16] Brown, C. A., Burns, F. C., Knoll, W., Swalen, J. D., and Fischer, A., 1983, J. phys. Chem., 87, 3616.
- [17] Puderbach, S., Herminghaus, S., and Leiderer, P., 1988, Phys. Lett. A, 130, 401.
- [18] Pollard, J. D., and Sambles, J. R., 1987, Optics Commun., 64, 529.
- [19] Sambles, J. R., Pollard, J. D., and Bradberry, G. W., 1990, J. mod. Optics, 37, 841.
- [20] Nylander, C., Liedberg, B., and Lind, T., 1982, Sensors and Actuators, 3, 79.
- [21] Fontana, E., Pantell, R. H., and Strober, S., 1990, Appl. Optics, 29, 4694.
- [22] Tadjeddine, A., Abraham, M., and Hadjadi, A., 1986, J. electroanal. Chem., 204, 229.
- [23] Welford, K. R., and Sambles, J. R., 1987, Appl. Phys. Lett., 50, 871.
- [24] Elston, S. J., and Sambles, J. R., 1989, Appl. Phys. Lett., 55, 1621.
- [25] Tassin, J. F., Siemens, K. L., Tang, W. T., Hadziioannou, G., Swalen, J. D., and Smith, B. A., 1989, J. phys. Chem., 93, 2106.
- [26] Johnston, W., Stewart, G., Culshaw, B., and Hart, T., 1988, Electron. Lett., 24, 866.
- [27] Yeatman, E. M., and Ash, E. A., 1988, SPIE Scanning Microscopy Technologies and Applications, 897, 100.
- [28] Schmidlin, E. M., and Simon, H. J., 1988, Applied Optics, 28, 3323.
- [29] Martinot, P., Laval, S., and Koster, A., 1984, J. de Phys., 45, 597.
- [30] Innes, R. A., and Sambles, J. R., 1989, J. Phys: Condensed Matter, 1, 6231.
- [31] Nunzi, J. M., and Ricard, D., 1984, Appl. Phys., B35, 209.
- [32] van Exter, M., and Lagendijk, A., 1988, Phys. Rev. Lett., 60, 49.
- [33] Grooneveld, R. H. M., Sprik, R., and Lagendijk, A., 1990, Phys.
- Rev. Lett., 64, 784.

Roy Sambles obtained his PhD in electron microscopy from Imperial College in 1970. In 1972 he moved to a lecturership in the Physics Department at Exeter where he now leads a research team of 20 studying the physics of thin films. He has sat on a number of SERC committees and has recently been appointed to a personal Professorship in Experimental Physics.

Geoff Bradherry obtained his PhD in semiconductor physics from the University of Leicester in 1964 and was appointed lecturer in Department of Physics at Exeter in 1966. Subsequently his research covered various topics in solid state physics. Recently he has worked on Brillouin scattering in liquid crystals and the optical excitation of surface plasmons and other guided modes.

Fuzi Yang obtained his batchelors degree from Qinghua University in Beijing in 1968. In 1981 he was appointed Professor in the Applied Physics Department of Jiaotong University. Since November 1988 he has been a visiting researcher at the Department of Physics at Exeter. Recently he has been awarded a PhD by the University. At present he is studying the optics of thin liquid crystal layers.