

Universität Hamburg
Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene
Sommersemester 2014

Versuch: Oberflächenplasmonen
durchgeführt am 15. und 16.09.2014

Praktikanten: Alexander Okupnik
Vincent Koppen
Betreuer: Jens Ehlermann

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1 Theoretische Grundlagen | 4 |
| 1.1 Oberflächenplasmonen | 4 |
| 1.2 Dispersionsrelationen | 4 |
| 1.3 Permittivitäten | 5 |
| 1.4 Plasmonen in einer glatten Silberoberfläche | 6 |
| 1.5 Plasmonen in einer gittermodulierten Silberoberfläche | 7 |
| 2 Versuchsaufbau und -durchführung | 8 |
| 2.1 Oberflächenplasmonen auf einer glatten Probe | 9 |
| 2.2 Oberflächenplasmonen auf einer gittermodulierten Probe | 9 |
| 3 Auswertung | 10 |
| 3.1 Winkelkalibrierung | 10 |
| 3.2 Oberflächenplasmonen in glatten Silberfilmen | 13 |
| 3.2.1 Verschiedene Probendicken | 13 |
| 3.2.2 Permittivität von Silber | 14 |
| 3.2.3 Dispersionsrelation | 16 |
| 3.3 Oberflächenplasmonen in einer gittermodulierten Silberprobe | 17 |
| 4 Zusammenfassung | 19 |
| Literaturverzeichnis | 20 |

1 Theoretische Grundlagen

1.1 Oberflächenplasmonen

Ein *Plasma* ist ein Gas aus freien Ladungsträgern mit Gesamtladung 0 – so zum Beispiel ein vollständig ionisiertes Gas. Im Rahmen des Drude-Modells der quasifreien Elektronen in einem metallischen Festkörper kann man die bis auf reibungsartige Kräfte freien Leitungselektronen als Plasma betrachten. In einem solchen Elektronenplasma als Medium können sich Ladungsträgerdichteschwankungen als Wellen fortpflanzen. Man nennt eine solche sich fortpflanzende Plasmawelle *Plasmon*.

In einem Volumen aus Plasma gilt für eine sich als ebene Welle fortpflanzende Elektromagnetische Schwankung, dass das erzeugte elektrische Feld stets parallel zum k_{VP} -Vektor ist, den man der ebenen Plasmawelle (dem *Volumenplasmon*) zuordnet. Da bei elektromagnetischen Wellen der entsprechende k -Vektor immer senkrecht auf dem E -Feld steht, kann es daher über das elektrische Feld keine Kopplung zwischen Licht und Volumenplasmonen geben.

Es gibt sogenannte *Oberflächenplasmonen*, die Ladungsdichteschwankungen in der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Isolator entsprechen. Wie in Abbildung 1.1 illustriert, führen diese nahe der Grenzfläche auch zu dieser senkrechte Anteile des elektrischen Felds mit sich.

Es gibt dann potentiell Anregungen von Oberflächenplasmonen durch p -polarisiertes Licht, das auf die Grenzfläche einfällt. Die Oberflächenplasmonen haben dabei einen k_{OP} -Vektor gleich der zur Grenzfläche parallelen Komponente des k -Vektors des Lichtes. Die Resonanzen dieser Anregung geschehen bei Übereinstimmung von sowohl Frequenz ω (Energie) als auch Wellenvektor k (Impuls) des zur Grenzfläche parallelen Anteils des Lichts und der Oberflächenplasmonen. Diese finden bei Schnittpunkten der jeweiligen Dispersionsrelationen zwischen ω und k statt.

Die Anregung von Oberflächenplasmonen zeigt sich dadurch, dass die Reflektivität der entsprechenden Oberfläche für das zum Anregen verwendete Licht, deutlich sinkt.

1.2 Dispersionsrelationen

Die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen in der Grenzschicht zwischen einem Metall (2) mit Permittivität ϵ_2 und einem Dielektrikum (1) mit Permittivität ϵ_1 ist

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2}} \quad (1.1)$$

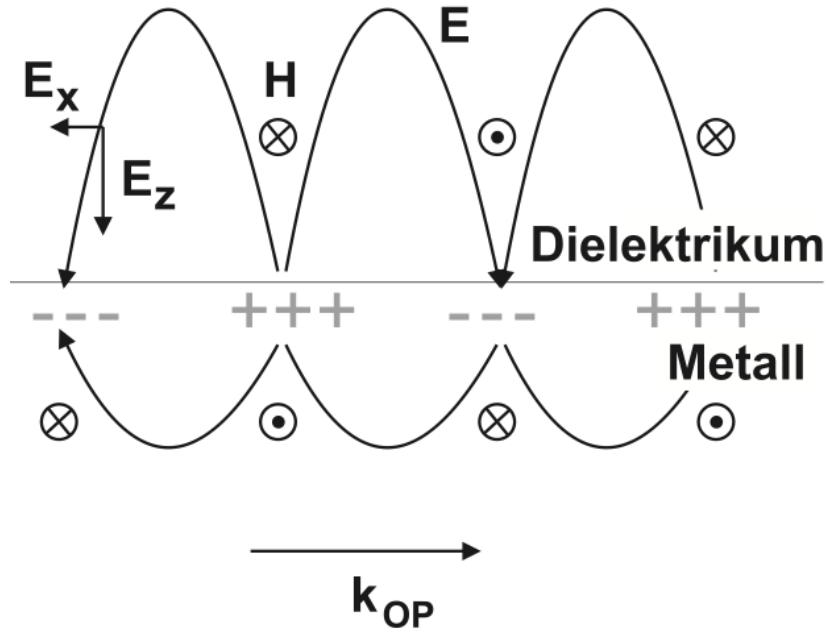


Abbildung 1.1: Oberflächenplasmonen in der Grenzsicht Metall–Dielektrikum

Die Dispersionsrelation von Licht in einem Dielektrikum (i) mit Permittivität ε_i ist

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_i} \quad (1.2)$$

Wenn Licht mit Einfallswinkel θ auf eine ebene Grenze des Dielektrikums (i) fällt, dann gilt damit für die zur Ebene parallele Komponente k_x des Licht- k -Vektors

$$k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon_i} \sin \theta \quad (1.3)$$

1.3 Permittivitäten

Die Permittivität von Luft ist in guter Näherung 1.

Für die Permittivität von Glas gibt es die empirische Näherungsformel

$$\varepsilon_{\text{Glas}} = 2,979864 + \frac{877780,8}{\frac{\lambda}{\text{\AA}}^2 - 1060900} - \frac{84,06224}{96 - \frac{\lambda}{\text{\AA}}^2 10^{-8}} \quad (1.4)$$

und für Silber haben wir

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Ag}} = & -219,945 - 0,0261695 \frac{\lambda}{\text{\AA}} + 3,8559 \sqrt{\frac{\lambda}{\text{\AA}}} + \frac{4857,2}{\sqrt{\frac{\lambda}{\text{\AA}}}} \\ & + i \left(7,139 + 0,001656 \frac{\lambda}{\text{\AA}} - 0,2129 \sqrt{\frac{\lambda}{\text{\AA}}} \right) \end{aligned} \quad (1.5)$$

1.4 Plasmonen in einer glatten Silberoberfläche

Es gibt keine Schnittpunkte der Dispersionsrelationen von Oberflächenplasmonen und dem zur Oberfläche parallelen Anteil von Licht bei der Grenzfläche zwischen einem Metall und einem Dielektrikum. Daher können auf diese Weise durch auf Metall schräg einfallendes Licht keine Oberflächenplasmonen angeregt werden.

Es gibt jedoch Schnittpunkte zwischen den Dispersionsrelationen von Licht in Glas und von Oberflächenplasmonen in einer Silber-Luft-Grenzfläche, siehe Abbildung 1.2 (a). Dies kann mithilfe des Effekts der frustrierten Totalreflexion für die Anregung von Oberflächenplasmonen durch Licht ausgenutzt werden.

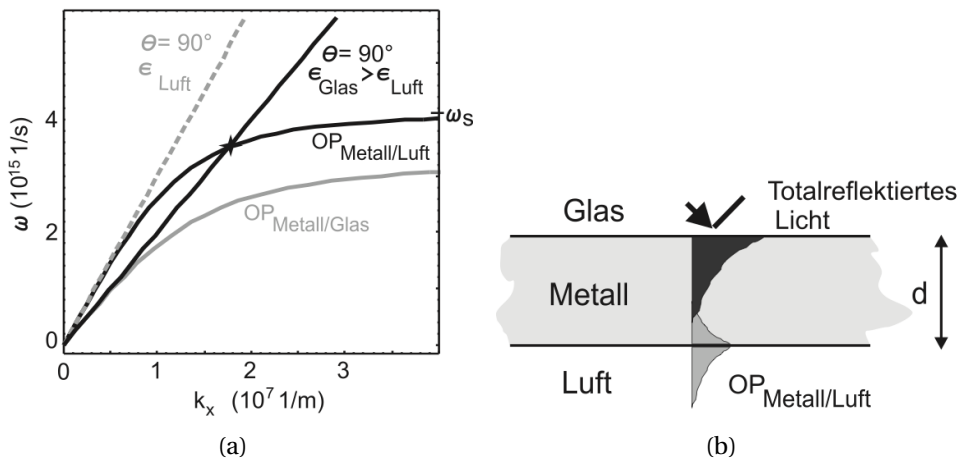


Abbildung 1.2: (a) Dispersionsrelationen von Oberflächenplasmonen und Licht in verschiedenen Medien. (b) Frustrierte Totalreflexion.

Hierzu wird Licht an einer Grenzfläche von Glas zu einer sehr dünnen Silberschicht, auf die Luft folgt, totalreflektiert. An der Grenze vom Silber zur Luft bleibt dann ein nichtverschwindender Anteil der evaneszenten Welle von der Totalreflexion übrig, der Oberflächenplasmonen in der Silber-Luft-Grenze anregen kann. Dies ist in Abbildung 1.2 illustriert. Zur Anregung sind Schnittpunkte der Dispersionsrelationen des parallelen Anteils von Licht in Glas zur Grenzfläche zu Silber und von Oberflächenplasmonen in der Silber-Luft-Grenze gesucht.

Der Totalreflexionswinkel ist hierbei:

$$\theta_{\text{tot}} = \arcsin \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{Luft}}}{\epsilon_{\text{Glas}}(\lambda)}} \quad (1.6)$$

Der Reflexionskoeffizient an der Glas(0)-Silber(1)-Luft(2)-Schicht für p -polarisiertes vom Glas aus kommendes Licht ist

$$\begin{aligned} r_{012} &= r_{01} + (1 - r_{01}) \left(\sum_{n=0}^{\infty} r_{10}^n (r_{12} \exp(2i k_{z1} d))^{n+1} \right) (1 - r_{10}) \\ &= \frac{r_{01} + r_{12} \exp(2i k_{z1} d)}{1 + r_{01} r_{12} \exp(2i k_{z1} d)} \end{aligned} \quad (1.7)$$

wobei d die Silberschichtdicke ist und $r_{ik} = \frac{\varepsilon_k k_{zi} - \varepsilon_i k_{zk}}{\varepsilon_k k_{zi} + \varepsilon_i k_{zk}}$ der Reflexionskoeffizient an der Grenze von (i) zu (k) ist.

Die Reflektivität an der Glas(0)-Silber(1)-Luft(2)-Schicht ist dann $R = |r_{012}|^2$.

1.5 Plasmonen in einer gittermodulierten Silberoberfläche

Wir betrachten nun Oberflächenplasmonen in einer Silberfläche mit in einer Richtung periodisch modulierter Oberfläche mit der Gitterkonstanten a . Diese haben die Eigenschaft, dass k -Vektoren, die sich in die Richtung der Modulation um einen reziproken Gittervektor $n \frac{2\pi}{a}$, $n \in \mathbb{N}$ unterscheiden, identifiziert werden können. Daher werden diese durch die Dispersionsrelation den gleichen Frequenzen ω zugeordnet.

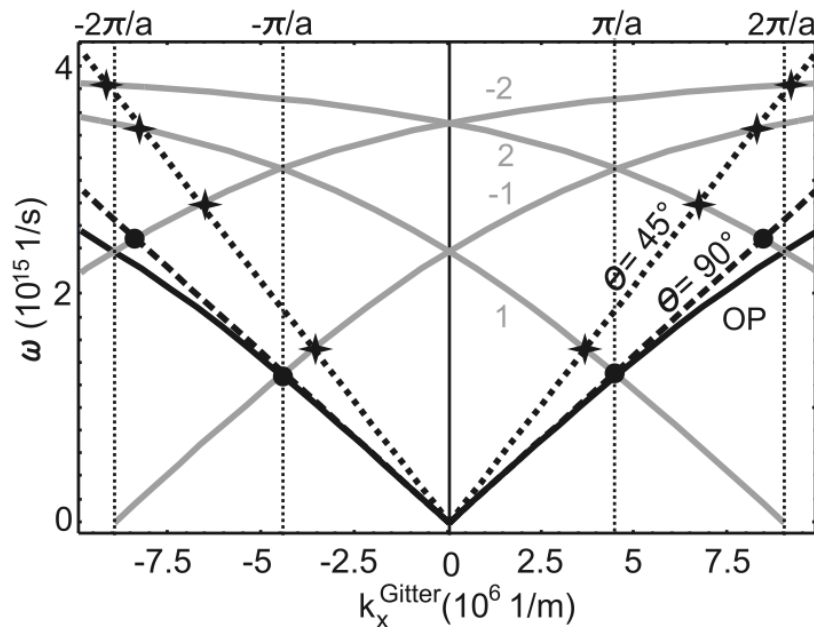


Abbildung 1.3: Dispersionsrelation von Gitter-Oberflächenplasmonen

Hierdurch erhält man Schnittpunkte der Dispersionsrelationen von Licht in Luft (bzw. seiner Projektion auf die Gitteroberfläche) und der Oberflächenplasmonen einer Gitter-Silberprobe. Hierzu verschiebt man z.B. die wurzelförmige Dispersion gewöhnlicher Oberflächenplasmonen nach (1.1) um $-\frac{2\pi}{a}$. Dies ist in Abbildung 1.3 zu sehen.

2 Versuchsaufbau und -durchführung

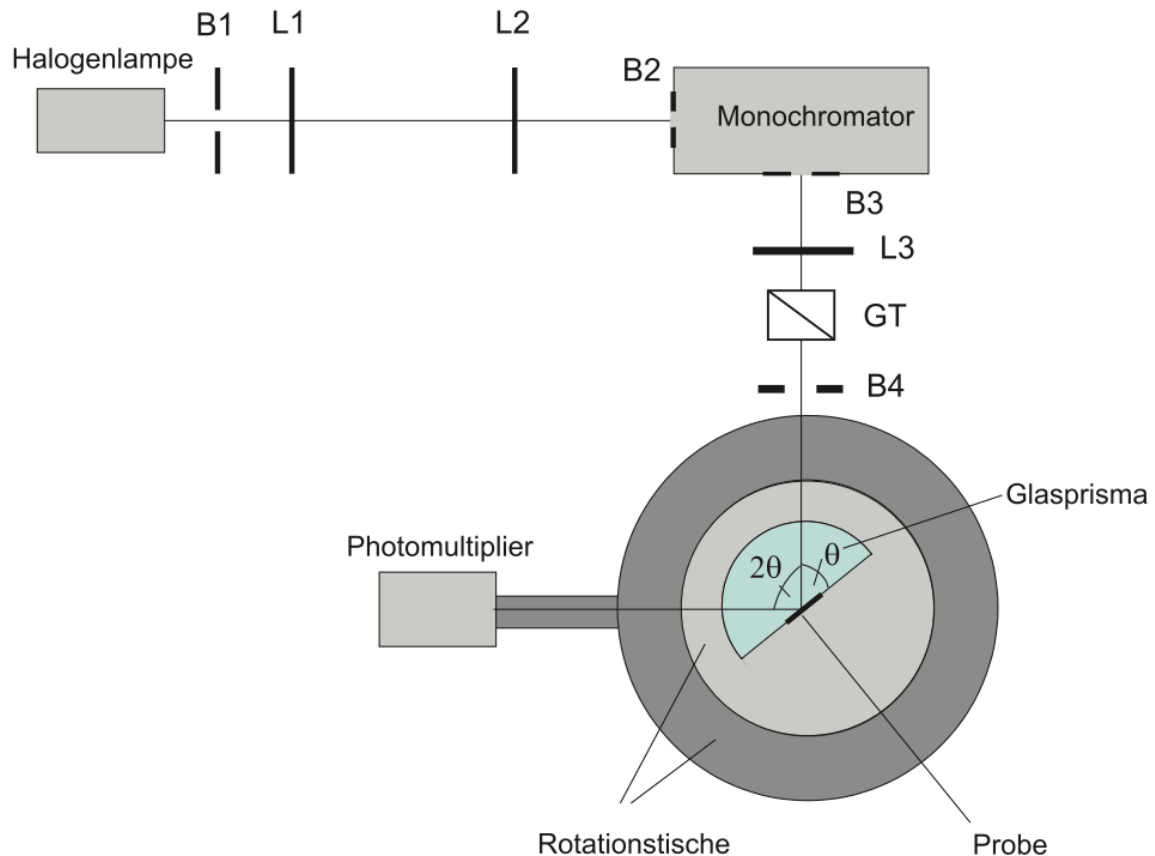


Abbildung 2.1: Aufbau zur Untersuchung der Oberflächenplasmonen

In diesem Versuch möchten wir eine Probe mit *p*-polarisiertem monochromatischem Licht bei variierendem Winkel bestrahlen und dabei den Aufbau so konstruieren, dass die Wellenlänge des Lichtes als Parameter sich auch leicht ändern lässt.

Dazu verwenden wir eine Halogenlampe, dessen Licht wir durch eine Blende und zwei Linsen in einen Monochromator lenken. Die Lampe emittiert ein weites, kontinuierliches Spektrum an Licht. Im Monochromator wird das Licht in einem frequenzabhängigen Winkel an einem Gitter gebeugt und durch einen Spalt geschickt.

Das Licht wird dann polarisiert und trifft auf das Glasprisma und die Probe, wo es die Plasmonen anregen soll. Ein Teil des Lichtes wird auf einen Photomultiplier reflektiert, wo seine Intensität gemessen wird.

Die Probe ist zusammen mit dem Glasprisma und dem Photomultiplier auf einem Rotationstisch befestigt. Diesen kann man manuell oder motorisiert bedienen und damit den Winkel, mit dem das Licht auf die Probe und in den Multiplier reflektiert wird, abfahren.

Bevor wir mit der eigentlichen Untersuchung der Oberflächenplasmonen starten können, müssen wir zuerst den Winkel des Rotationstisches kalibrieren. Dazu nutzen wir den Effekt der Totalreflexion aus. Wir konstruieren den Aufbau ohne Probe und messen die Totalreflexion am Übergang Glasprisma-Luft. Mit Licht einer bestimmten Wellenlänge fahren wir einen Winkelbereich von ca. $(10-50)^\circ$ ab, und vergleichen die gemessenen Werte für den Totalreflexionswinkel mit den Theoretischen. Die Differenz zwischen den beiden Werten verwenden wir nun als Kalibrierungskonstante θ_0 .

2.1 Oberflächenplasmonen auf einer glatten Probe

Im ersten Versuchsteil arbeiten wir mit Silber-Proben, die eine vorgegebene Schichtdicke von 20nm–70nm haben. Im ersten Durchgang arbeiten wir mit Licht der Wellenlänge 550 nm und variieren bei festen Schichtdicken den Einfallswinkel und messen die Reflektivität. Die Schichtdicke lässt sich daraus berechnen, Näheres dazu ist in der Auswertung zu finden.

Um die Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen zu bestimmen, nehmen wir die Probe mit dem tiefsten Absorptionsprofil und messen erneut die Reflektivität für verschiedene Winkel.

2.2 Oberflächenplasmonen auf einer gittermodulierten Probe

Bei der Untersuchung der gittermodulierten Probe bestimmen wir zunächst die Gitterkonstante. Dazu nutzen wir die Beugung am Gitter aus. Mit einem Laser bestrahlen wir die Probe unter einem senkrechten Winkel und messen den Winkel zwischen den Beugungsmaxima 0. und 1. Ordnung.

In der eigentlichen Messung verwenden wir die Gitter-Probe, wobei der übrige Aufbau bis auf das Glasprisma, das nun nicht benötigt wird, gleich bleibt. Zur Justage der Gitterprobe kann man die Beugungseffekte ausnutzen, um die Richtung der Gitterperiodizität in die Ebene des Aufbaus einzustellen.

Wir wählen einen Messbereich von 475nm–625nm für die Wellenlänge und variieren jeweils wieder den Einfallswinkel und messen die Reflektivität.

3 Auswertung

3.1 Winkelkalibrierung

Wir messen am Rotationstisch jeweils den Winkel α , der mit dem wahren Einfallswinkel θ des Lichts auf die Probe wie folgt zusammenhängt:

$$\alpha = 2\theta + \theta_0 \quad (3.1)$$

wobei θ_0 die Kalibrierungskonstante ist, die hier zu bestimmen ist.

Dies geschieht, indem wir experimentell den Wert für α suchen, an dem Totalreflexion stattfindet und diesen mit dem theoretischen Totalreflexionswinkel θ_{tot} nach Gleichung (1.4) über (3.1) Verbindung bringen.

Um den Totalreflexionswinkel experimentell zu bestimmen, haben wir für verschiedene Wellenlängen von 500nm – 600nm einen Winkel zwischen ca 10 und 50 Grad bezüglich des einfallenden Lichtstrahles abgefahren und die Reflektivität des Glasprismas unter diesem Winkel gemessen.

Wir erwarten einen stufenförmigen Verlauf, wobei die Reflektivität bei 0 anfängt, an dem Totalreflexionswinkel auf 1 springt und bis 90 Grad weiterverläuft.

Dies ist eine idealisierte Betrachtungsweise. Wir werden im Experiment eine stetige Kurve an der Totalreflexionsstelle sehen und versuchen für jeden Messdurchlauf diese Stelle mit zwei Geraden anzufitten.

Wie man in Abbildung 3.1 sehen kann, verschiebt sich die Kurve bei höheren Wellenlängen in Richtung größeren Winkeln, was mit der Frequenzabhängigkeit der Permittivität von Glas $\epsilon_{\text{Glas}}(\lambda)$ zusammenhängt.

In Abbildung 3.2 sieht man ein Beispiel für den Fit, den wir an allen fünf Messkurven durchgeführt haben. In Tabelle 3.1 sieht man nun die eingestellten Wellenlängen, den theoretischen Wert θ_{tot} und experimentellen Wert α_{tot} für die Totalreflexion, sowie den errechneten Offset θ_0 .

Die mittlere Kalibrierungskonstante, die wir ab nun berücksichtigen werden, lautet dann: $\theta_0 = (503,74 \pm 0,02)^\circ$

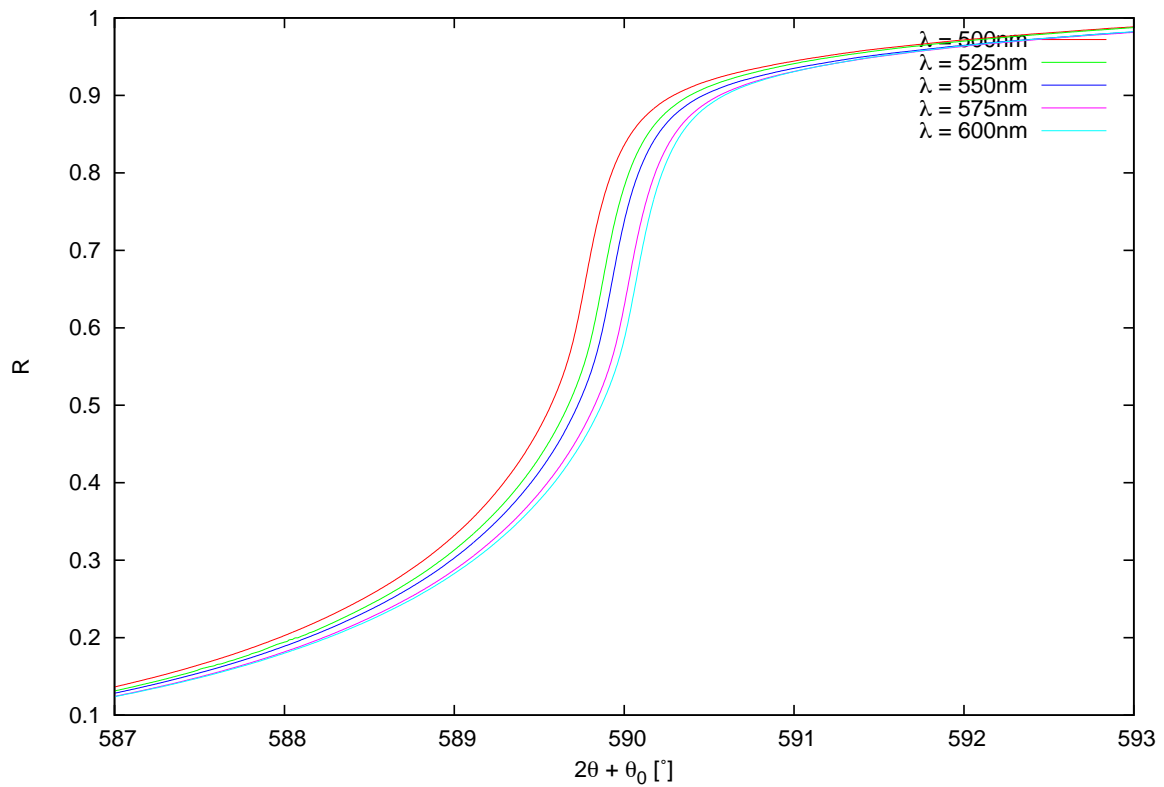


Abbildung 3.1: Gemessene Reflektivitäten R in Abhängigkeit der zu kalibrierenden Winkelangabe des Rotationstisches $2\theta + \theta_0$ bei verschiedenen Wellenlängen λ einfallenden Lichts.

| λ [nm] | θ_{tot} [°] | α_{tot} [°] | θ_0 [°] |
|----------------|---------------------------|---------------------------|----------------|
| 500 | 43,14 | 590,05 | 503,77 |
| 525 | 43,19 | 590,10 | 503,72 |
| 550 | 43,23 | 590,19 | 503,73 |
| 575 | 43,27 | 590,30 | 503,76 |
| 600 | 43,30 | 590,19 | 503,73 |

Tabelle 3.1: Winkelangabe α_{tot} des Rotationstisches bei Totalreflexion, Kalibrierungskonstante θ_0 bezüglich des theoretischen Totalreflexionswinkels und der damit berechnete gemessene Totalreflexionswinkel θ_{tot} .

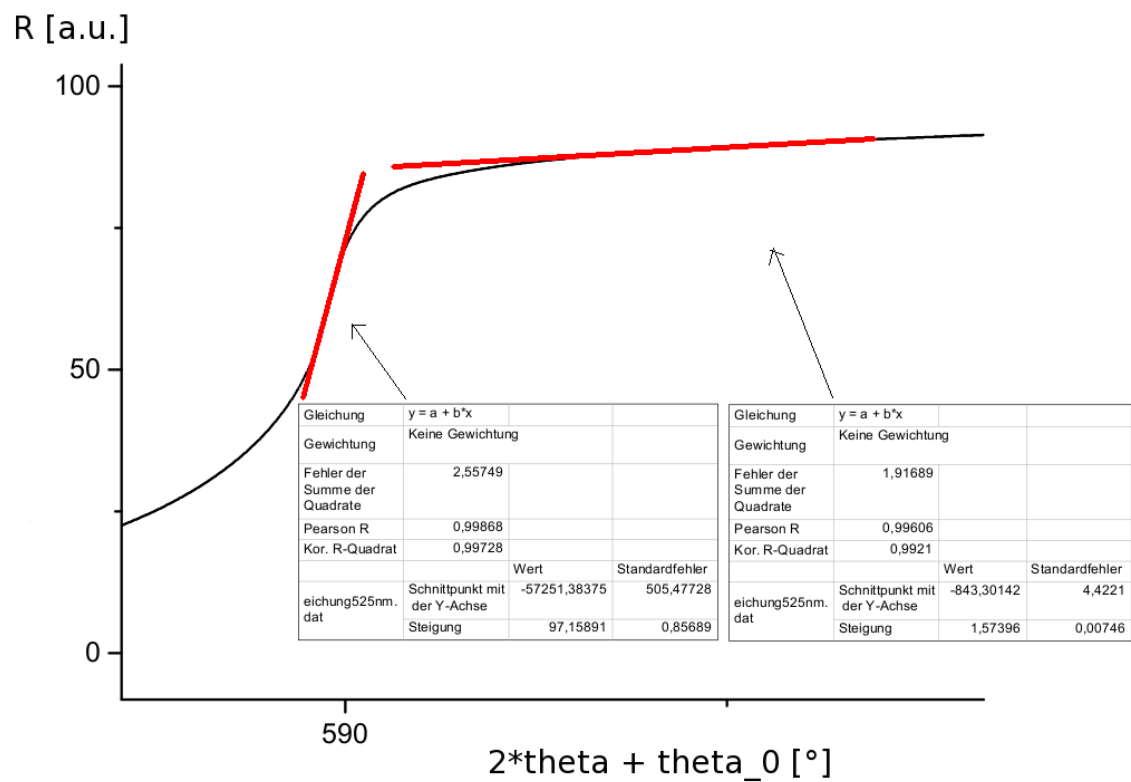


Abbildung 3.2: Gemessene Reflektivität R in Abhängigkeit der zu kalibrierenden Winkelangabe des Rotationstisches ($2\theta + \theta_0$) bei Wellenlänge $\lambda = 525\text{nm}$. In Rot die linearen Regressionen zur Bestimmung des Totalreflexionswinkels.

3.2 Oberflächenplasmonen in glatten Silberfilmen

3.2.1 Verschiedene Probendicken

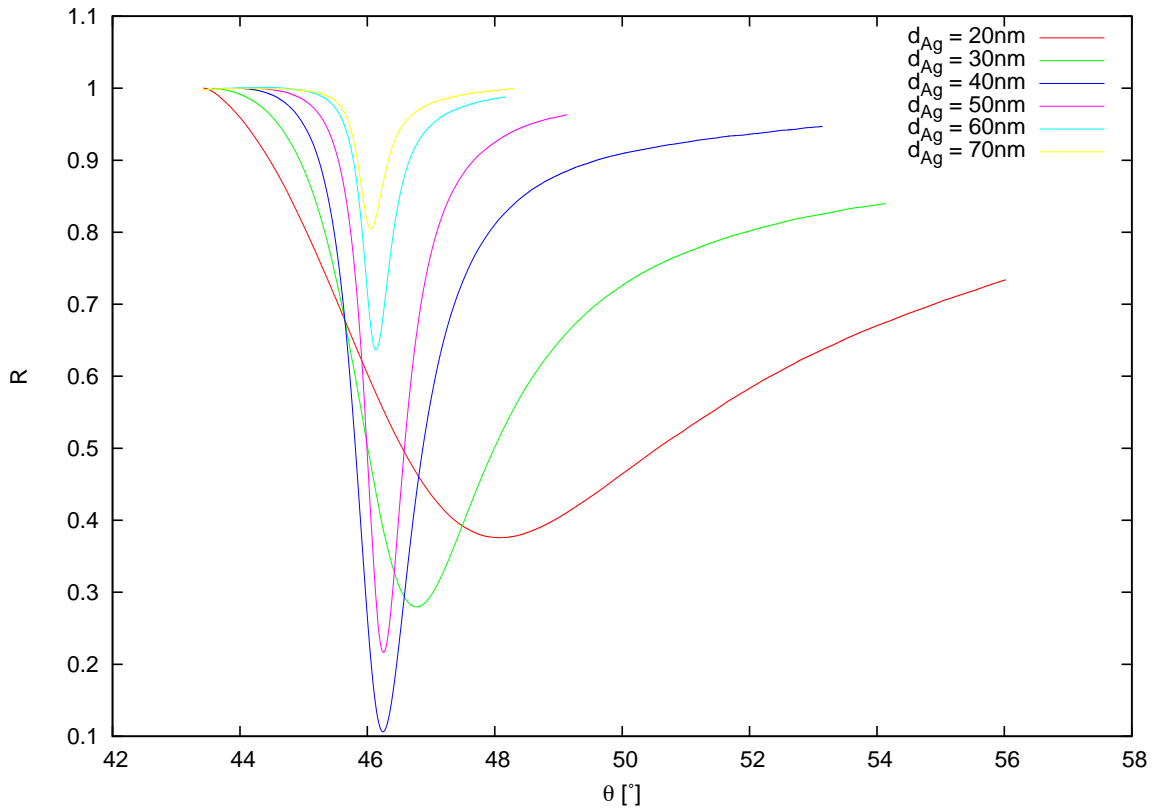


Abbildung 3.3: Gemessene Reflektivitäten R in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ bei verschiedenen Ag-Probendicken d .

In Abbildung 3.3 sind unsere Messdaten der Reflektivitäten bei verschiedenen Dicken d der Silberschicht dargestellt. Die Wellenlänge λ ist jeweils 550nm.

Mithilfe der Gleichungen (1.7), (1.5), (1.4) und (1.3) kann die Reflektivität R als Funktion des Einfallswinkels θ in Abhängigkeit des Parameters d auch theoretisch berechnet werden. Für jede der sechs Silberproben verschiedener Dicke machen wir einen Fit dieser Funktion an die Messdaten zur Bestimmung des Parameters d . Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2 dargestellt.

Für größere Schichtdicken weichen die von uns ermittelten Werte zunehmend von Werten, die auf den Packungen der Proben standen, ab. An den Silberproben waren viele schwarze Flecke zu sehen, die auf eine starke Oxidation der Probe hinweist. Da wir die vierte Gruppe waren, die diese Probe verwendet haben, könnte eine starke Verschmutzung die Abweichung der Schichtdicke vom angegebenen Wert erklären.

| d_{nom} [nm] | d [nm] |
|-----------------------|----------|
| 20 | 20,00 |
| 30 | 30,89 |
| 40 | 42,66 |
| 50 | 62,44 |
| 60 | 78,60 |
| 70 | 87,54 |

Tabelle 3.2: Angegebene Probendicken d_{nom} und experimentell bestimmte Probendicken d

3.2.2 Permittivität von Silber

In Abbildung 3.4 sind unsere Messdaten der Reflektivitäten bei verschiedenen Wellenlängen λ des reflektierten Lichts und fester Probendicke $d = 40\text{nm}$ dargestellt.

Mithilfe der Gleichungen (1.7), (1.5), (1.4) und (1.3) kann die Reflektivität R wieder als Funktion des Einfallswinkels θ , diesmal jedoch in Abhängigkeit des komplexen Parameters ϵ_{Ag} theoretisch berechnet werden. Wir machen also für jede Messung mit einer bestimmten Wellenlänge einen Fit dieser Funktion an die Messdaten zur Bestimmung der Parameter $\Re(\epsilon_{\text{Ag}})$ und $\Im(\epsilon_{\text{Ag}})$. Außerdem kennen wir mit der Näherungsformel (1.5) die theoretischen Verläufe von $\lambda \mapsto \Re(\epsilon_{\text{Ag}})$ und $\lambda \mapsto \Im(\epsilon_{\text{Ag}})$.

Sowohl die experimentellen Ergebnisse als auch der theoretische Verlauf sind in Abbildung 3.5 dargestellt.

Man erkennt eine gewisse korrelierte Abweichung der Messpunkte von der theoretischen Kurve, was auf einen systematischen Fehler hindeutet. Dieser könnte durch Verunreinigung oder Oxidation der verwendeten Probe verursacht sein.

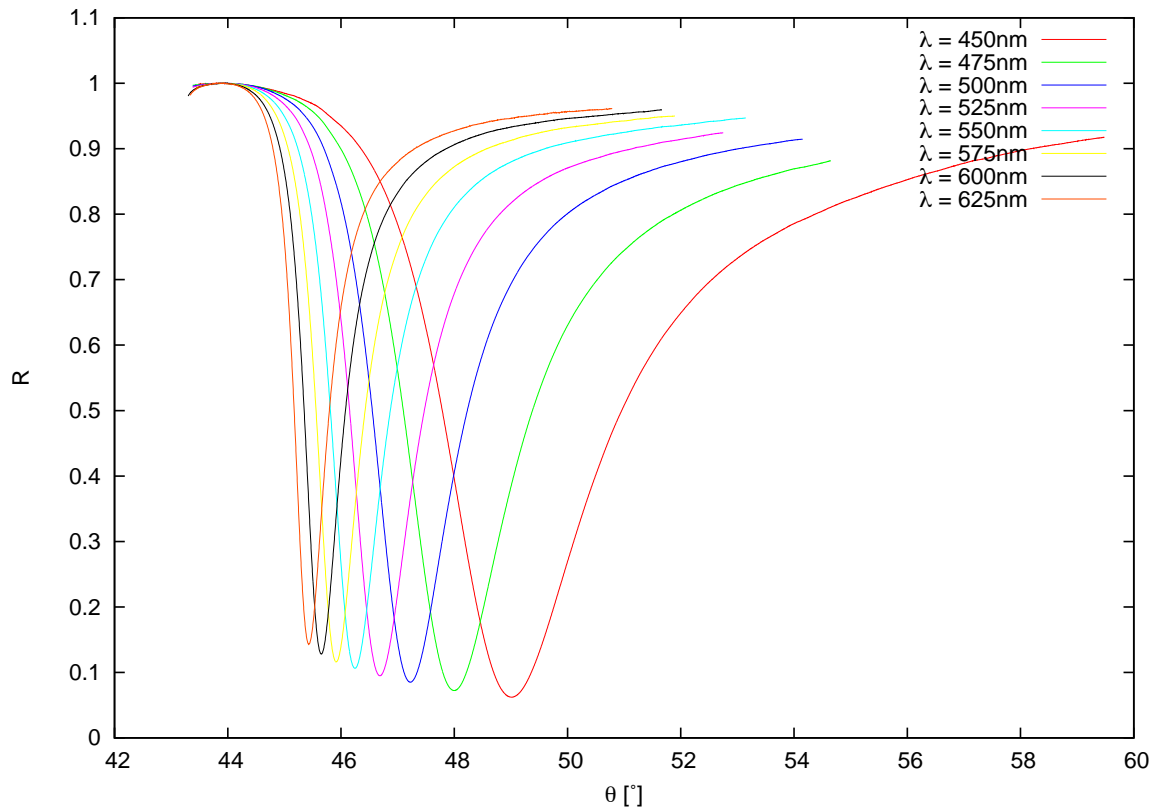


Abbildung 3.4: Gemessene Reflektivitäten R in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ bei verschiedenen Wellenlängen λ einfallenden Lichts.

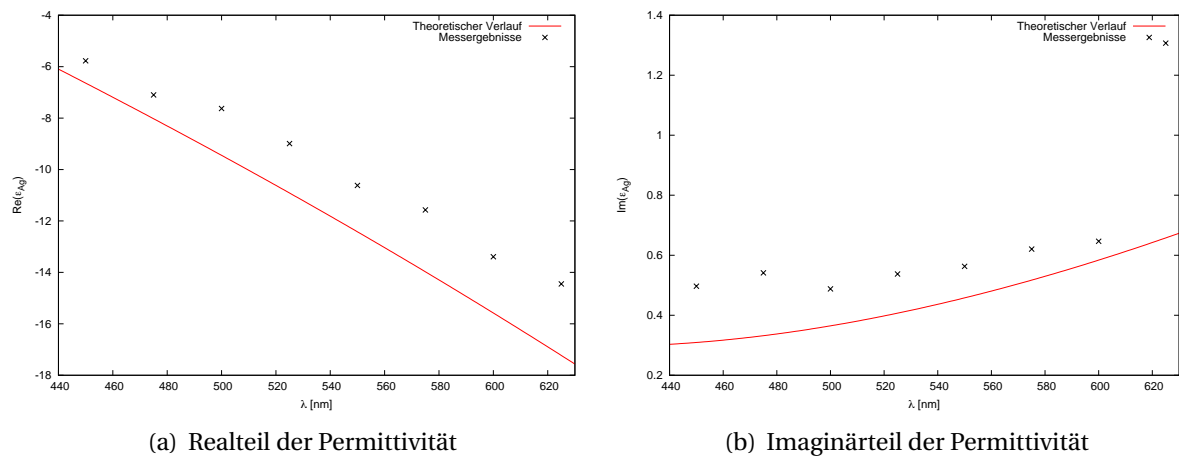


Abbildung 3.5: Experimentell bestimmte Werte für ϵ_{Ag} zu verschiedenen Wellenlängen λ und der theoretische Verlauf $\lambda \mapsto \epsilon_{\text{Ag}}$.

3.2.3 Dispersionsrelation

Die Minima der Reflektivität in den Messkurven in Abbildung 3.4 entsprechen den Resonanzen der Oberflächenplasmonen. Wir gehen also davon aus, dass die entsprechende Kombination von Einfallswinkel θ und Wellenlänge λ des einfallenden Lichts, die mit (1.3) einer Kombination von Impuls k und Kreisfrequenz ω der Oberflächenplasmonen entspricht, ein Punkt der Dispersionsrelation der Plasmonen ist.

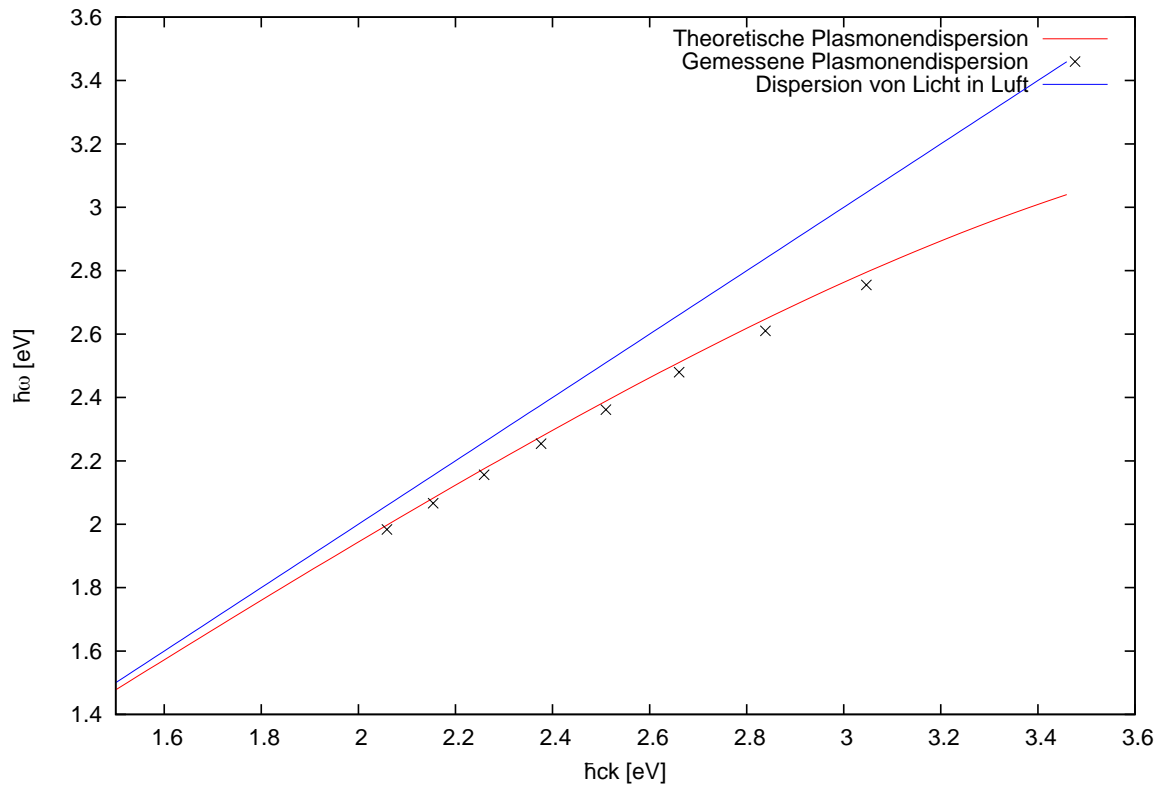


Abbildung 3.6: Experimentell bestimmte Punkte und theoretischer Verlauf der Oberflächenplasmonendispersion.

Die so experimentell bestimmten Punkte der Oberflächenplasmonendispersion sind in Abbildung 3.6 zusammen mit dem theoretischen Verlauf nach (1.1) dargestellt.

3.3 Oberflächenplasmonen in einer gittermodulierten Silberprobe

Für die Gitterkonstante der Probe erhalten wir mit der Formel $a = \frac{\lambda}{\sin \phi}$ aus dem gemessenen Winkel $\phi = 65,1^\circ$ zwischen 0. und 1. Beugungsmaximum einen Wert von $a = 698$ nm. Somit erwarten wir für die Oberflächenplasmonen eine Brillouinzonegröße von 1,776 eV erwarten.

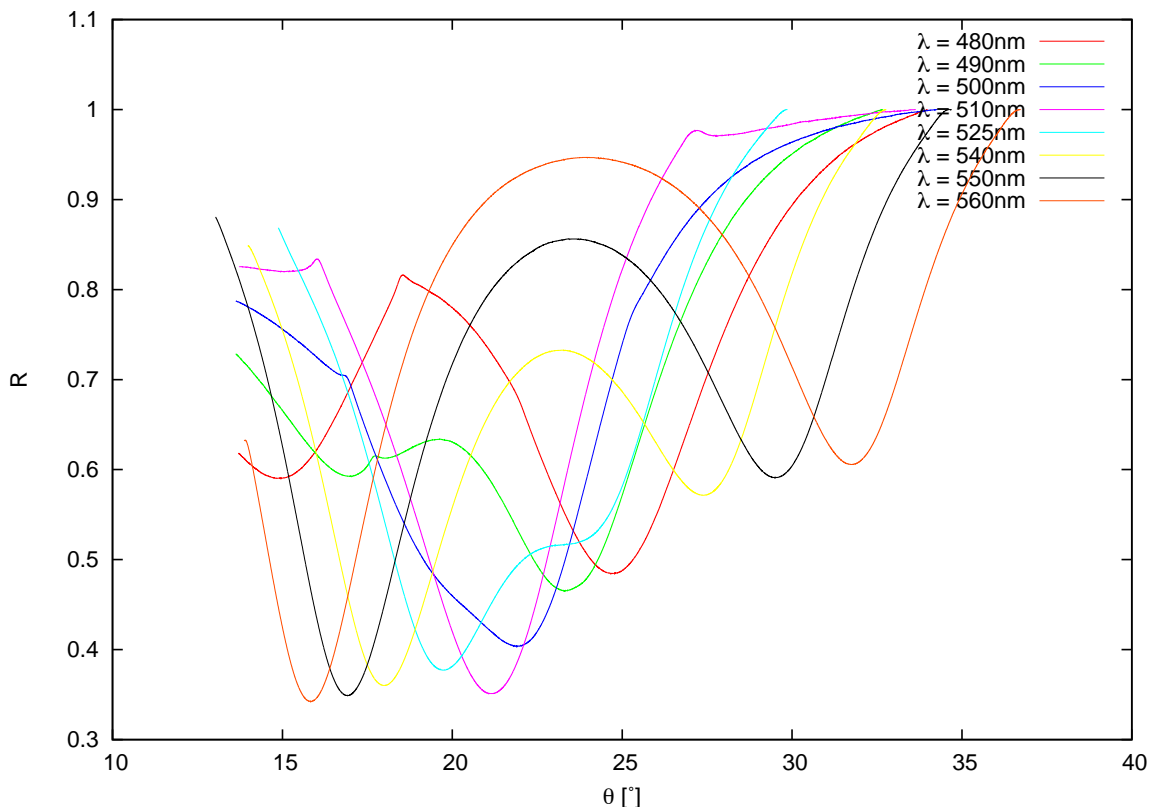


Abbildung 3.7: Gemessene Reflektivitäten R in Abhängigkeit des Einfallswinkels θ bei verschiedenen Wellenlängen λ .

Wie oben erhalten wir aus den Minima der Reflektivitäten bei verschiedenen Wellenlängen einfallenden Lichts einzelne Punkte des Dispersionsgraphen, welche in Abbildung 3.8 zusammen mit der theoretischen Dispersionrelation (zum Teil um reziproke Gittervektoren zurück- bzw. vorgefaltet) dargestellt sind.

Man kann sehen, dass es hier, ähnlich wie oben, eine leichte korrelierte Abweichung der experimentellen Werte von den theoretischen gibt. Bei unseren Berechnungen sind wir von einer Gitterprobe bestehend aus einer Silberschichtgitterstruktur ausgegangen und haben dementsprechend die Permittivitäten von Silber und Luft verwendet. Zur vereinfachten Produktion wurde aber ein Lackgitter verwendet, der natürlich eine Abweichung in der Permittivität hervorruft und damit auch eine systematische Fehlerquelle in den Messungen sein kann.

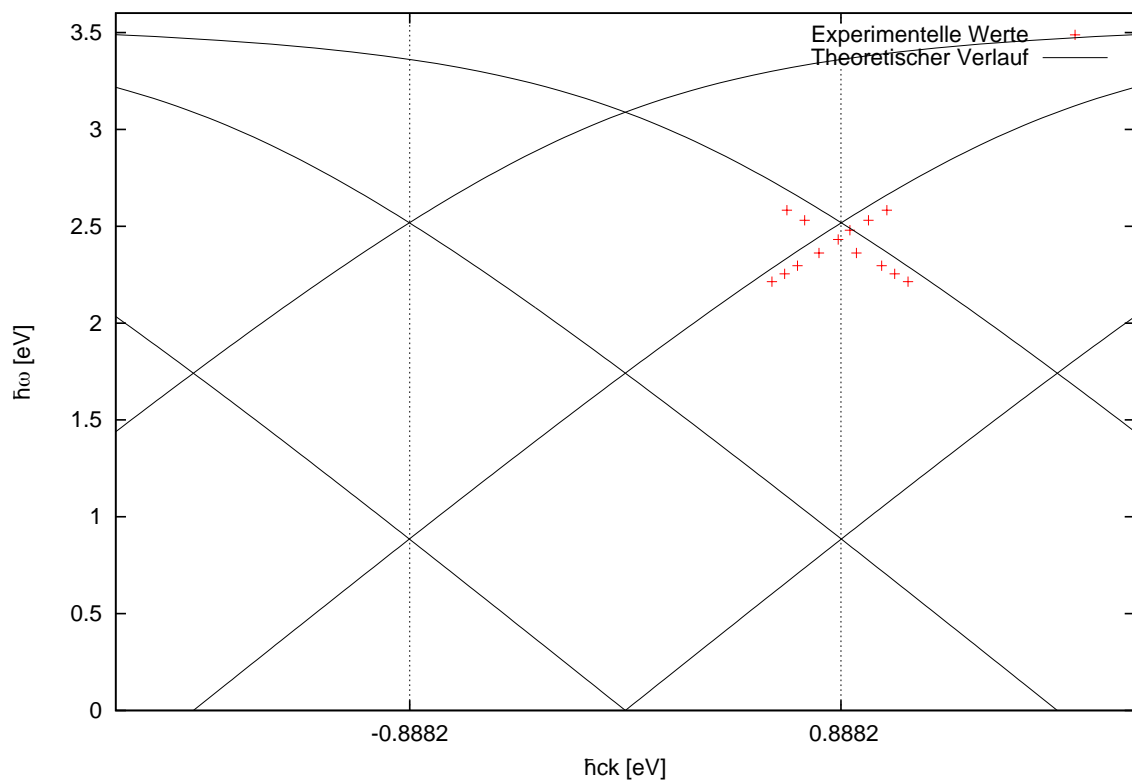


Abbildung 3.8: Experimentell bestimmte Punkte und theoretischer Verlauf der Oberflächenplasmonendispersion in der gittermodulierten Probe. Gestrichelt dargestellt ist der Brillouinzone-Rand ermittelt aus der gemessenen Gitterkonstanten.

4 Zusammenfassung

In unserem Versuch haben wir mit monochromatischen Licht Oberflächenplasmonen an (gittermodulierten) Silberproben angeregt. Trotz stark verschmutzter Proben konnten wir den Effekt der Oberflächenplasmonen sehr gut nachweisen. Bei Reflexionsmessungen an der Probe mit Schichtdicke von 40 nm hatten wir Absorbtionsraten von bis zu 90%. Auch die gemessene Dispersionsrelation der Oberflächenplasmonen mit und ohne Gitter schienen den theoretischen Kurven nahe zu kommen.

Für die Messung der Schichtdicke scheint dieser Versuch aber ungeeignet. Bei kleinen Schichtdicken von 20-30 nm sind die Werte noch plausibel, werden die Dicken aber größer bekamen wir Abweichung von den erwarteten Werten von fast 25% .

Literaturverzeichnis

[1] *S. Mendach und M. Bröll*. Oberflächenplasmonen – Fortgeschrittenenpraktikum, Institut für Angewandte Physik, Universität Hamburg, Februar 2008.