

Y1435255



南京大学

研究生毕业论文

(申请博士学位)

论文题目 微结构材料中电磁波

的耦合物理效应

作者姓名 黄成平

学科、专业名称 凝聚态物理

研究方向 微结构材料物理

指导教师 朱永元 教授

2006年12月15日

摘 要

本文对人工微结构材料中电磁波的传播规律进行了理论及部分的实验研究。这些人工材料包括微结构非线性光学材料、微结构压电材料及微结构金属材料等。由于电磁波与材料极化波的耦合效应，各种各样的物理性能得以呈现。

1) 在光学超晶格中，光与非线性极化波的强烈耦合可导致准相位匹配的频率转换。文章研究了一维周期异质结构中的非线性光学效应。由于同步的线性和非线性系数的调制，这一简单的周期结构也能实现级联的参量过程（一般需要准周期结构）。由于半导体材料具有较大的非线性光学系数以及成熟的制备工艺，这一结果也为半导体异质结构中多参量过程的实现提供了可能。

研究了畴反转结构中电光效应对级联参量过程的作用。对于三次谐波产生，通过电光效应（外电场平行于光轴），三次谐波能够被人为地调制并得到一定的增强。而对于二次谐波产生（外电场垂直于光轴），由于同步的非线性和电光系数的调制，可实现频率转换和模式转换过程的耦合。这一过程也依赖于外电场。故通过电光效应，可实现对二次谐波的幅度以及偏振态的调节。

2) 在压电超晶格中，电磁波与超晶格振动引起的线性极化波的强烈耦合导致声子极化激元。从超晶格振动的方向来看，压电超晶格中的声子极化激元主要有横向和纵向（极化激元）之分。文中对声子极化激元的有关规律作了探讨。尤其是从压电方程和声场方程出发，首次对压电超晶格中的黄昆方程给出了理论推导。同时，对文献中的结果也做出了重要的修正。

从电场的偏振方向来看，压电超晶格中的声子极化激元又有寻常和异常（极化激元）之分。由于压电效应的各向异性，纵向超晶格振动能够引起两支正交光电场之间的耦合效应。耦合的结果使得极化激元的偏振方向发生旋转。同时，两种极化激元有着不同的传播特性：在共振频率附近，一支能够传播而另一支则被禁止。这种异常的耦合效应未曾见于一般的离子晶格中。

3) 在微结构金属材料中，电磁波与金属表面电子振荡的耦合产生表面等离子极化激元。近来，穿孔金属膜中的增强透射效应引起了广泛的研究兴趣，其物理

机制以及极化激元的作用也产生了极大的争论。文中以矩形的亚波长小孔作为研究对象，对增强透射效应进行了理论（解析计算）和实验的研究。并且，理论和实验结果取得了极好的吻合。通过研究，我们揭示了电磁波的透射规律，同时也澄清了表面等离极化激元在增强透射过程中的作用。

文中对二维金属腔的反射谱以及其中存在的电磁共振效应进行了理论研究。由于反射波的干涉效应或由于衍射波与腔模的强烈耦合，反射谱中将会出现反射极小。尤其是对于后者，耦合效应将导致能量的强烈吸收；同时，腔模也获得极大的增强（~850 倍）。因而，这一金属微结构除了可用于吸波材料的研制，也为研究和利用场的增强效应提供了良好的环境。

4) 在极性分子系中，电磁波与分子转动的耦合将导致极性分子中的极化激元。文章对上述耦合效应进行了理论研究，并给出了描述这一效应的黄昆方程。尤其重要的是，耦合所产生的带隙（对应于微波频率）强烈地依赖于外加的直流电场。因而，我们可通过外加电场来控制微波的传播并调谐其带隙。这一耦合效应为研究和开发新型的微波带隙及微波吸收材料提供了可能。

在这些人工微结构材料中（除极性分子以外），一个共同的物理特征是，由于相应的物理参数的周期性调制，倒格矢都参与了电磁波的激发与传播。

ABSTRACT

The propagation of electromagnetic (EM) wave in artificially microstructured materials, including structured nonlinear-optic material, piezoelectric material and metallic material etc., has been studied. The coupling between the EM wave and material polarization gives rise to various physical properties.

1) In an optical superlattice, strong coupling of light to nonlinear polarization corresponds to quasi-phase-matched frequency conversion. Here, the nonlinear-optic effect in a periodic hetero-structure has been examined. Due to simultaneous linear and nonlinear modulation, multiple parametric processes can be coupled in a single optical superlattice. The result provides us with the possibility to integrate multiple processes into a semiconductor hetero-structure, which owns the larger nonlinear-optic coefficients and mature fabrication technology.

Moreover, the effect of electro-optic modulation on coupled parametric processes has been investigated. For the third-harmonic generation, the power output can be controlled and enhanced by a DC electric field applied along the optical axis. For the second-harmonic generation (DC field is normal to the optical axis), due to simultaneous modulation of nonlinear and electro-optic coefficients, the frequency conversion can be coupled to mode-conversion processes. With the DC electric field, both amplitude and polarization of second harmonic can be controlled.

2) In a piezoelectric superlattice (PSL), strong coupling of EM wave to linear polarization induced by the superlattice vibration results in the phonon polariton. From the direction of superlattice vibration, there are not only transverse but also longitudinal phonon polariton in a PSL. Here, some features related to the polariton have been discussed. For the first time, the transformation from piezoelectric and Newton's equation to Huang-Kun's equation (in the PSL) has been presented. And simultaneously, some points in the literature have been corrected.

From the polarization of electric field, there are not only ordinary but also extraordinary polariton in a PSL. Due to anisotropism of piezoelectric effect, the superlattice vibration can induce a coupling between two orthogonally polarized fields of light. The polarization of two types of polariton modes rotates accordingly, as a

consequence of strong coupling. Moreover, different propagation characters of polariton modes have been found: one is supported on the resonance while the other prohibited. This unusual coupling effect is not present in classic lattices.

3) In the microstructured metals, strong coupling of EM wave to collective oscillation of surface charges causes the surface plasmon polariton. Recently, enhanced optical transmission through perforated metal films has generated great interest, and underlying physics and role of surface plasmons have been drastically debated. Here, by using square and rectangular subwavelength holes, the enhanced light transmission has been studied both analytically and experimentally. And excellent agreements between them have been achieved. With the analytical results, the transmission properties of light have been suggested, and the role of surface plasmons has been clarified.

In addition, the theoretical investigation has also been extended to the reflection spectrum as well as the EM resonance of 2D metallic cavities. Due to the interference effect or strong coupling between diffraction modes and cavity surface plasmons (CSP), minima will appear in the reflection spectrum. Especially, the latter coupling effect gives rise to a strong absorption of light, and simultaneously the CSP mode is greatly enhanced. Hence, the 2D metallic cavities can be used as absorption materials, or employed when studying the enhancement of fields.

4) In the molecular dipoles, strong coupling of EM wave to rotation of molecules can lead to a new type of polariton. Here the coupling between them has been studied, and Huang-Kun's equation which governs the effect has been deduced. Especially, the photonic band-gap by polariton (corresponding to microwave region) relies strongly on the DC electric field. Then by the DC electric field, the band-gap can be modulated, and the propagation of microwave can be controlled. With this coupling effect, new microwave band-gap or microwave absorption materials may be developed.

In these artificially microstructured materials (except for the molecular dipoles), a common feature is that, due to the periodic variation of the associated physical parameters, the reciprocal vectors have participated in the excitation and propagation of classic or EM waves.

第一章 前言

§ 1.1 人工微结构材料

因其复杂性和重要性,凝聚态物理学已成为当今物理学发展的前沿之一。而人工微结构材料则是凝聚态物理学以及材料科学的一个重要研究内容。根据需要,人们可通过设计并控制材料的组分、结构和尺度,从而构造出自然界本来没有的新型材料。一方面,这样的微结构材料可以在新的尺度下实现并模拟传统材料的物理效应;另一方面,它又往往具有不同于传统材料的新的物理性能(正所谓“新材料,新效应”)。因而,人工微结构材料具有重要的理论研究和应用价值。若干年来,人们已发展出各式各样的微结构材料,比如半导体或金属超晶格材料[1, 2]、光子或声子带隙材料[3, 4]、负折射材料[5, 6]等等。

本文所涉及的人工材料主要包括微结构非线性光学材料、微结构压电材料及微结构金属材料等。现略述如下:

微结构的非线性光学材料又称为光学超晶格或准相位匹配材料,它是通过材料的非线性光学系数的人工调制,来弥补光参量过程中基波与谐波之间的位相失配,从而增强非线性光学效应[7]。通常,铁电晶体材料具有较大的非线性光学系数并能通过铁电畴的反转进行调制,因而引起了人们的广泛关注。1980年,首块周期在微米量级、具有畴反转结构的光学超晶格在实验室制备成功[8]。随后,进一步的工作将微结构从周期推广到准周期[9, 10]、从一维推广到二维[11, 12],并且揭示了丰富的物理效应[9, 13, 14]。

微结构压电材料又称为压电超晶格,它是压电系数被周期调制的一种人工材料。实际上,铁电晶体同时也是优秀的压电材料,并且其压电系数亦能随着铁电畴的反转而变号。在压电超晶格中,人们感兴趣的是声振动的激发与传播。当施与交变的外电场时,由于压电效应,超晶格中便会激发出高频的超声波[15-18]。这一效应显示了压电超晶格在制作高频的声学器件方面具有重要的应用价值。近年来,进一步的理论与实验研究表明,除了外加的交变场,电磁波也能通过其电场与压电超晶格相互作用,从而产生新的物理效应[19-22]。

微结构金属材料是近年来获得复兴的一种人工材料。由于其独特的介电性能，它引起了人们极大的研究兴趣。以金属微结构部分或全部地替代介电材料，可制作新型的光子带隙材料[23-25]；以开口的金属环为基元，可制作负磁导率材料[26, 27]；而以金属线和金属劈裂环作周期排列，在特定波段便能构成左手材料[5, 28]。近来，基于金属表面等离极化激元的光子学或 plasmonics 正日益受到关注，它代表着未来光电子技术领域新的发展方向[29, 30]。此外，Ebbesen 等人在穿孔的金属薄膜中所发现的异常透射效应[31, 32]，再次向人们展示了微结构金属材料的独特的魅力。

§ 1.2 电磁传播与作用

周期结构中波的传播是固体物理学中一个基本的研究课题，亦或称为固体物理学的范式[33]。弹性波（晶格波）、电磁波（X 射线）及 de Broglie 波（电子波）在周期结构中的传播被分别总结在晶格动力学、X 射线衍射动力学及固体能带理论之中。近二十年来，经典波特别是电磁波的研究又重新获得极大的复兴。究其原因，一则由于它们都遵从波动方程，因而期望在新的尺度下探求与电子波相类似（乃至不同）的物理性质和行为；二则与电子相比，光子作为信息与能量的载体具有更人的优越性，因而光子技术也将成为未来发展的主流方向。

众所周知，物性参数的周期性调制将带来波的 Bragg 反射，从而形成能带结构。在离子晶体中，周期性势场导致电子的带结构，处于禁带中的 de Broglie 波则不能自由传播[34]。类似的物理效应也存在于人工微结构材料中，比如，对介电常数进行调制的光子晶体。将具有不同介电系数的介电、金属或其它材料在空间作周期排列（周期与光的波长可比），可构成一种新的人工晶体材料。当电磁波在其中传播时，由于 Bragg 反射，因而形成光子能带结构[3, 35]。同样，频率落于带隙中的电磁波也被禁止传播。这样的材料在控制光的辐射与传播方面有着重要的应用前景[36, 37]。此外，弹性系数或材料密度的调制则对应于声子晶体或声子带隙材料[4, 38]。

实际上，Bragg 反射仅是问题的一个方面，同时它也并非形成能带结构的唯一机制。我们知道，电磁波在材料中的传播过程，其实质就是带电粒子与电磁场

相互作用的过程。在电磁场的作用下，带电粒子有极化、磁化和传导三种运动形态。首要的一点是，光在传播过程中，它将通过其电场引起介质极化，并产生极化波（电偶极子振动的传播）。而根据 Maxwell 方程，与此同时，极化波也将辐射电磁波。由此可知，光的传播过程也是电磁波与材料极化波的耦合过程。

在强场的情况下，介质中除了线性极化波外还有非线性极化波[39]。非线性极化波往往对应着新的频率；但它能否产生相应的倍频或混频光，则取决于干涉加强的条件是否满足。在（准）相位匹配的条件下，非线性极化所发射的变频光干涉加强，因此能量由入射波经非线性极化波而实现有效的转移。可见，光与非线性极化波的强烈耦合对应于（准）相位匹配的频率转换。

在线性情况下，材料中的电磁波实为电磁波与线性极化波的混合态，即电磁波携带着极化波在传播。一个熟知的结果是材料的介电常数以及波速皆偏离真空中的数值，同时相当一部分能量被储存于材料的极化波里。为此，将电磁波与材料极化波的混合态或耦合模称为极化激元[40]，它是凝聚态物质中一类重要的元激发（狭义的极化激元仅限于共振频率附近的耦合模）。例如，在离子晶体中，光子与晶格振动的横光学声子将发生强烈耦合，产生声子极化激元（远红外波段）[34]。这种耦合效应带来一个重要的结果，即在共振频率附近出现光子频隙，其中电磁波的传播将被有效地抑制。同样，在人工微结构材料，例如压电超晶格中也存在着类似的耦合效应，从而在微波波段产生声子极化激元[19-22]。值得注意的是，此处带隙的产生异于光子晶体。一则机制不同；二来晶格常数远小于电磁波长，因而材料为亚波长光学材料。另外，由于耦合对象的不同，常见的极化激元还有光子与激子耦合形成的激子极化激元、光子与等离激元形成的等离极化激元[29, 30]等。它们的存在使得材料展示出异彩纷呈的物理性能。

此外，电磁波还能通过其磁场与材料的磁化（自旋波）相耦合，产生磁振子极化激元[40]；或通过其电场或磁场与传导电流相耦合，如周期结构的金属线[24]和开口金属环[26]。最后应当指出，与此平行的耦合效应或“极化激元”还存在于声波的情形，如磁性晶体中弹性波与自旋波的耦合，以及人工声子材料中的局域共振等[41]。因而，有关极化激元的研究也为后者提供了一定的借鉴和启示。

§ 1.3 电磁场方程

(一) Maxwell 方程 电磁波的激发、传播，以及它与物质的相互作用由如下的宏观 Maxwell 方程来描述[42, 43]:

$$\begin{aligned}\nabla \times E &= -\partial B / \partial t, \\ \nabla \times H &= J + \partial D / \partial t, \\ \nabla \cdot B &= 0, \\ \nabla \cdot D &= \rho.\end{aligned}\tag{1.1}$$

其中, E, H, B, D 分别为电场强度、磁场强度、磁感应强度及电位移; J, ρ 分别为传导电流及自由电荷体密度。上述方程之间具有一定的相关性, 即后两个方程可由前两个方程外加电荷守恒定律导出, 故并非全部独立。另外, 在直角坐标系下, 旋度算符可用下面的矩阵形式来表示:

$$[\nabla \times] = \begin{pmatrix} 0 & -\partial/\partial z & \partial/\partial y \\ \partial/\partial z & 0 & -\partial/\partial x \\ -\partial/\partial y & \partial/\partial x & 0 \end{pmatrix}.\tag{1.2}$$

值得注意的是, Maxwell 方程是研究宏观电磁现象的基础, 它适用于带电粒子以及光的量子性都没有显著表现的电磁过程。

(二) 电磁性质方程 在电磁场的作用下, 带电粒子的极化、磁化和传导运动形态分别由极化强度 P 、磁化强度 M 以及传导电流密度 J 表征, 且有

$$\begin{aligned}J &= \sigma E, \\ D &= \epsilon_0 E + P, \\ B &= \mu_0 H + \mu_0 M.\end{aligned}\tag{1.3}$$

通常, 极化和磁化矢量既依赖于外加的电磁场, 又和材料的微观结构和性质有关, 因而难以得到普遍的规律。在特定的情况下, 它们之间的关系可由相应的电磁性质方程或物质方程给出 (见表 1.1)。

由于通常所涉及的材料大多为线性各向同性的磁介质, 其电磁性质方程为 $M = \kappa H$, 因而有 $B = \mu_0 \mu_r H$ ($\mu_r = 1 + \kappa$; 对于非磁性材料, $\mu_r = 1$)。

表 1.1 几种典型材料的电磁性质方程

典型材料	电磁性质方程
各向同性媒质	$P_i = \epsilon_0 \chi E_i$
各向异性媒质	$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j$
非线性媒质（强场）	$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j + \epsilon_0 \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k$
离子晶体（远红外）	$P = b_{21} W + b_{22} E$
压电晶体材料	$P_i = e_{ij} S_j + \epsilon_0 \chi_{ik}^S E_k$

（三）电磁边界方程 Maxwell 方程组的微分形式只适用于描述介质内的电磁变化规律。在分界面上，由于媒质性质及场量的突变，微分形式已然失去意义。而由方程的积分形式可导出如下的边界关系：

$$\begin{cases} n \times (E_2 - E_1) = 0, \\ n \times (H_2 - H_1) = J_S. \end{cases} \quad 1.4a$$

$$\begin{cases} n \cdot (B_2 - B_1) = 0, \\ n \cdot (D_2 - D_1) = \rho_S. \end{cases} \quad 1.4b$$

边界条件本质上是 Maxwell 方程在界面上的体现。因为 Maxwell 方程并非相互独立，因而边界条件亦复如此。即上述两组边界条件相互等价，在使用时可根据需要任选一组。

边界条件表明，B 的法向分量和 E 的切向分量连续；而 D 的法向分量和 H 的切向分量将发生跃变（当存在有电荷及电流面密度时）。若材料的电导率为无限大（理想导体），则 $J_S, \rho_S \neq 0$ 且电磁场不能穿入其内；若电导率为零或有限大（实际材料），则 $J_S = \rho_S = 0$ （自由电荷及传导电流总是体分布的）。

§ 1.4 论文结构与安排

本文以微结构非线性光学材料、微结构压电材料及微结构金属材料等作为研究对象,研究其中电磁波的传播规律,揭示电磁波与材料极化波的耦合效应。内容共分为八章。

第二章对光学超晶格中的频率转换进行了理论研究,内容涉及光与非线性极化波的耦合效应。重点讨论了在周期的异质结构中实现三次谐波产生的可能性及其条件;讨论了电光效应对二次及三次谐波产生的作用。

第三章对压电超晶格中电磁波的传播进行了理论研究,内容涉及声子极化激元。重点探讨了声子极化激元的有关规律,并对压电超晶格中的黄昆方程给出了理论推导。此外,由于压电效应,超晶格振动能够引起两支偏振方向正交的电磁波之间的耦合。文中对这种异常的耦合效应也进行了讨论。

第四章至第六章对金属材料中的电磁效应作了理论及部分的实验研究,内容涉及表面等离极化激元。其中第四章对表面等离极化激元的有关规律作了探讨;同时,对表面阻抗边界条件及其运用作了介绍。

第五章研究了穿孔金属膜中的增强透射效应。这一效应的潜在机制是近来争论的一个焦点。通过理论与实验研究,揭示了电磁波在通过穿孔金属膜的透射规律,澄清了表面等离极化激元在增强透射过程中的作用。另外,通过 Fourier 系数的调制,对透射谷的抑制效应也进行了报导。

第六章对二维金属腔中的电磁共振效应进行了理论研究。由于电磁干涉或由于衍射模与腔模的强烈耦合,在一定的频率范围,腔内的电磁场可以得到极大的增强。这一现象可用于表面效应的增强或吸波材料的制备。

第七章对电磁波在极性分子体系中的传播进行了理论研究,内容涉及电磁波与分子转动的耦合效应。最后一章给出一个简短的小结。

参考文献

- [1] L. Esaki and R. Tsu, IBM J.Res.Dev. 14, 686 (1970).
- [2] I. K. Schuller, Phys.Rev.Lett. 44, 1597 (1980).
- [3] E. Yablonovitch, Phys.Rev.Lett. 58, 2059 (1987) & S. John, Phys.Rev.Lett. 58, 2486 (1987).
- [4] M. S. Kushwaha, P. Halewi, L. Dobrzynski et al., Phys.Rev. Lett. 71, 2022 (1993).
- [5] D. R. Smith, W. J. Padilla, D. C. Vier et al., Phys. Rev.Lett. 84, 4184 (2000).
- [6] S. Yang, J. H. Page, Z. Liu et al., Phys.Rev. Lett. 93, 024301 (2004).
- [7] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing et al., Phys.Rev. 127, 1918 (1962).
- [8] D. Feng, N. B. Ming, J. F. Hong et al., Appl.Phys. Lett. 37, 607 (1980).
- [9] S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, Y. Q. Qin et al., Phys.Rev. Lett. 78, 2752 (1997).
- [10] C. Zhang, H. Wei, Y. Y. Zhu et al., Opt.Lett. 26, 899 (2001) & K. K. Fradkin, A. Arie, P. Urenski et al., Phys.Rev.Lett. 88, 023903 (2002).
- [11] V. Berger, Phys.Rev.Lett. 81, 4136 (1998).
- [12] N. G. R. Broderick, G. W. Ross, H. L. Offerhaus et al., Phys.Rev.Lett. 84, 4345 (2000).
- [13] S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, and N. B. Ming, Science 278, 843 (1997).
- [14] P. Xu, S. H. Ji, S. N. Zhu et al., Phys.Rev.Lett. 93, 133904 (2004).
- [15] Y. Y. Zhu, N. B. Ming, W. H. Jiang et al., Appl.Phys.Lett. 53, 1381 (1988) & 53, 2278 (1988).
- [16] Y. Y. Zhu, N. B. Ming, and W. H. Jiang, Phys.Rev.B 40, 8536 (1989).
- [17] Y. Y. Zhu and N. B. Ming, J.Appl.Phys. 72, 904 (1992) & Y. Y. Zhu, S. N. Zhu, Y. Q. Qin et al., J.Appl.Phys. 79, 2221 (1996).
- [18] A. Bousfia, E. H. El Boudouti, D. Bria et al., J.Appl.Phys. 87, 4507 (2000).
- [19] Y. Q. Lu, Y. Y. Zhu, Y. F. Chen et al., Science 284, 1822 (1999).
- [20] J. Chen and J. B. Khurgin, Appl.Phys.Lett. 81, 4742 (2002).
- [21] Y. Y. Zhu, X. J. Zhang, Y. Q. Lu et al., Phys.Rev.Lett. 90, 053903 (2003).
- [22] X. J. Zhang, R. Q. Zhu, J. Zhao et al., Phys.Rev.B 69, 085118 (2004) & X. J. Zhang, Y. Q. Lu, Y. Y. Zhu et al., Appl.Phys.Lett. 85, 3531 (2004).

- [23] M. M. Sigalas, C. T. Chan, K. M. Ho et al., Phys.Rev.B 52, 11744 (1995).
- [24] J.B. Pendry, A.J. Holden, W.J. Stewart et al., Phys.Rev.Lett. 76, 4773 (1996).
- [25] D.F. Sievenpiper, M. E. Sickmiller, and E. Yablonovitch, Phys.Rev.Lett. 76, 2480 (1996) & D.F. Sievenpiper, E. Yablonovitch, J.N. Winn et al., Phys.Rev.Lett. 80, 2829 (1998).
- [26] J.B. Pendry, A.J. Holden, D.J. Robbins et al., IEEE Trans. Microwave Theory Tech. 47, 2075 (1999).
- [27] T.J. Yen, W.J. Padilla, N. Fang et al., Science 303, 1494 (2004) & S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener et al., Science 306, 1351 (2004).
- [28] R. A. Shelby, D. R. Smith, and S. Schultz, Science 292, 77 (2001).
- [29] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, Nature 424, 824 (2003).
- [30] E. Ozbay, Science 311, 189 (2006).
- [31] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi et al., Nature 391, 667 (1998).
- [32] H. J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux et al., Science 297, 820 (2002).
- [33] 冯端、金国钧, 凝聚态物理学, 高等教育出版社, 2003.
- [34] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th ed. (Wiley, New York, 1986).
- [35] J. J. Joannopoulos, R. D. Meade, and J. N. Winn, Photonic Crystals (Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 1995).
- [36] S. Noda, M. Yokoyama, M. Imada et al., Science 293, 1123 (2001).
- [37] J.S. Foresi, P.R. Villeneuve, J. Ferrera et al., Nature 390, 143 (1997).
- [38] M. Torres, F. R. Montero de Espinosa, and J. L. Aragón, Phys.Rev.Lett. 86, 4282 (2001).
- [39] 费浩生, 非线性光学, 高等教育出版社, 1990.
- [40] D. L. Mills and E. Burstein, Rep.Prog.Phys. 37, 817 (1974).
- [41] Z. Liu, X. Zhang, Y. Mao et al., Science 289, 1734 (2000).
- [42] 曹昌祺, 电动力学, 人民教育出版社, 1962.
- [43] 尹真, 电动力学, 科学出版社, 2005.

第二章 光学超晶格中的非线性频率转换

§ 2.1 引言

1960 年激光器的诞生开创了许多新的研究领域, 非线性光学即为其中之一。1961 年, Franken 等人将红宝石激光束聚焦于石英晶体上, 首次观察到入射光的倍频输出[1]。这一效应表明材料的极化强度与入射光场的关系是非线性的, 其中包含二次项。同时, 这一效应也为进一步实现激光的频率转换, 扩展激光器的频率覆盖范围提供了可能。然而, 由于材料色散而引起的位相失配的存在, 该二次谐波的转换效率极其低下。不久, Kleinman 等人提出双折射相匹配理论, 即利用晶体的双折射效应来取得相速度的匹配。不过, 这一方案有着诸多的限制和不利因素。1962 年, Bloembergen 提出准相位匹配理论[2]: 通过材料的非线性光学系数的周期性调制, 来弥补光参量过程中各波之间的位相失配, 从而增强非线性光学效应。这一思想为实现相匹配指出了新的研究方向。

多年来, 由于材料制备的困难, 准相位匹配理论并没有得到很好的实践和发展。1980 年, 首块具有周期性铁电畴结构的 LiNbO_3 晶体在南京大学制备成功, 并观察到准相位匹配的二次谐波产生[3]。在这种人工微结构材料即介电体超晶格中, 非线性光学系数能够随着铁电畴的反转而周期性的调制。这一效应奠定了介电体超晶格在非线性光学领域的重要地位。随后, 超晶格的制备方法得到了不断的发展, 而其中脉冲电场极化技术成为发展最成熟、应用最广泛的技术[4]。

近十多年来, 准相位匹配的频率转换得到了广泛的理论和实验研究。首先, 准相位匹配理论从周期被推广到准周期结构。1990 年, 朱永元等率先对 Fibonacci 光学超晶格进行了理论研究, 并揭示了其独特的二阶非线性光学效应[5, 6]; 1997 年, 祝世宁等首次对理论作了实验验证[7, 8]。其次, 准相位匹配理论从单参量被运用到多参量过程, 这包括多重二次谐波产生、三次谐波产生以及其它的耦合参量过程[5-10]。另外, Berger 等人还将准相位匹配理论从一维推广到二维结构(或称为非线性光子晶体)[11, 12]。一些有趣的光学效应如锥形的二次谐波产生[13]等得以揭示。由于其重要的理论研究和应用价值, 准相位匹配的频率转换

仍是目前非线性光学领域一个热门的研究课题。

§ 2.2 异质结构中的频率转换

如上所述,介电体超晶格为实现准相位匹配技术提供了材料基础。这种微结构材料的特点是非线性系数人工调制而折射率空间均匀。除此之外,线性和非线性系数同时调制的异质结构材料也引起了人们的注意,其中包括理论和实验研究[14-18]。不过,以往的工作仅限于单参量过程。下面将研究周期异质结构(弱折射率调制的情形)中的非线性频率转换,重点揭示三次谐波产生的可能性及其耦合过程。首先简要提一下非线性波动方程[19]。

§ 2.2.1 非线性波动方程

在强电场如激光的作用下,须考虑材料的非线性光学效应。此时,极化强度应由线性项和非线性项构成,即

$$P = P^L + P^{NL}. \quad 2.1$$

对于各向异性的非线性光学晶体材料,只考虑二阶非线性效应,则

$$\begin{aligned} P_i^L &= \epsilon_0(\epsilon_y - 1)E_j, \\ P_i^{NL} &= 2\epsilon_0 d_{ijk} E_j E_k. \end{aligned} \quad 2.2$$

其中, ϵ_y 为介电常数, d_{ijk} 为非线性光学系数,重复足标表示求和。若进一步的采用简化足标,非线性极化强度还可表达成下列矩阵形式:

$$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix}_{NL} = 2\epsilon_0 \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1^2 \\ E_2^2 \\ E_3^2 \\ 2E_2E_3 \\ 2E_1E_3 \\ 2E_1E_2 \end{pmatrix}. \quad 2.3$$

为讨论问题方便,假定耦合波沿着 x 方向传播且偏振皆为 z 方向(对于畴反转结构的 LiNbO_3 或 LiTaO_3 超晶格,这样可利用最大的非线性光学系数),则

$$\begin{aligned} P_3^L &= \epsilon_0(\epsilon_{33}-1)E_3, \\ P_3^{NL} &= 2\epsilon_0 d_{33} E_3^2. \end{aligned} \quad 2.4$$

另外, x 及 y 方向的非线性极化或为零或因相位失配而不予考虑。

将物质方程 2.1 及 2.4 代入 Maxwell 方程 1.1 中, 可得

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} - \frac{\epsilon_{33}}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = \frac{2d_{33}}{c^2} \frac{\partial^2 E^2}{\partial t^2}. \quad 2.5$$

其中 E 为多个耦合波场的叠加, 即 $E = \sum E_j(x, t)$ 。在平面波近似下, 有

$$E_j(x, t) = (1/2)[E_j(x)e^{i(\omega_j t - k_j x)} + c.c.], \quad 2.6$$

c.c.表示共轭复数。方程 2.5 即为描述光波与非线性介质相互作用的基本方程, 或称为非线性波动方程。它是下文讨论非线性频率转换的出发点。

§ 2.2.2 二次谐波产生

设想如下的周期异质结构: A、B 两层材料沿着 x 方向周期排列, 其折射率、非线性系数及长度分别为 $n_{A,B}$ 、 $d_{A,B}$ 及 $l_{A,B}$ 。在弱折射率调制情况下 ($\Delta n \ll \bar{n}$), 忽略界面的反射损失。此时, 二次谐波的产生可逐层计算。

先考虑第 m 个周期中的材料 A, 其中的电场强度可表示为:

$$\begin{aligned} E_1 &= (1/2)\{E_0 e^{i[\omega_1 t - k_{1A}(m l_A + x) - k_{1B} m l_B]} + c.c.\}, \\ E_2 &= (1/2)[E_2(x) e^{i(\omega_2 t - k_{2A} x)} + c.c.]. \end{aligned} \quad 2.7$$

这里采用了小信号近似, 即忽略了基波的损耗; 且 $0 \leq x < l_A$ 。将上式代入非线性波动方程 2.5, 在缓变振幅近似下可得,

$$dE_2(x)/dx = C_1 e^{i[\Delta k_A x - 2m(k_{1A} l_A + k_{1B} l_B)]}. \quad 2.8$$

其中, $C_1 = \omega_2 d_A E_0^2 / 2in_{2A} c$, $\Delta k_A = k_{2A} - 2k_{1A}$ 为 A 层中的波矢失配。通过积分可得单层 A 中产生的二次谐波幅度为

$$E_{2A}(m) = C_1 [(e^{i\Delta k_A l_A} - 1) / i\Delta k_A] e^{-2im(k_{1A} l_A + k_{1B} l_B)}. \quad 2.9$$

上述二次谐波在输出时（共 N 个周期），其波场相应的表示为

$$E'_{2A}(m) = E_{2A}(m) e^{-i(N-m)(k_{2A}l_A + k_{2B}l_B)}. \quad 2.10$$

那么在输出端，所有的 A 层材料产生的二次谐波应为各单层 A 的矢量叠加，即有如下结果：

$$\begin{aligned} E_{2A}(L) &= \sum_{m=0}^{N-1} E'_{2A}(m) \\ &= C_1 [(e^{i\Delta k_A l_A} - 1) / i\Delta k_A] e^{-iN(k_{2A}l_A + k_{2B}l_B)} \sum_{m=0}^{N-1} e^{imQ}. \end{aligned} \quad 2.11$$

其中， $Q = \Delta k_A l_A + \Delta k_B l_B$ ， $\Delta k_B = k_{2B} - 2k_{1B}$ 为 B 层中的波矢失配。

同样的处理可得所有的 B 层材料在输出端产生的二次谐波为

$$E_{2B}(L) = C_2 [(e^{i\Delta k_B l_B} - 1) / i\Delta k_B] e^{i\Delta k_A l_A} e^{-iN(k_{2A}l_A + k_{2B}l_B)} \sum_{m=0}^{N-1} e^{imQ}. \quad 2.12$$

其中 $C_2 = \omega_2 d_B E_0^2 / 2in_2 c$ 。因而总的谐波输出 $E_2(L) = |E_{2A}(L) + E_{2B}(L)|$ 为

$$E_2(L) = \frac{\omega_2 E_0^2}{c} \left| \left(\frac{d_A}{n_{2A} \Delta k_A} \sin \frac{\Delta k_A l_A}{2} + \frac{d_B}{n_{2B} \Delta k_B} \sin \frac{\Delta k_B l_B}{2} e^{Q/2} \right) \frac{\sin(NQ/2)}{\sin(Q/2)} \right|. \quad 2.13$$

从方程 2.13 可以看出，二次谐波输出正比于 $\sin(NQ/2)/\sin(Q/2)$ ，这类似于光栅的衍射效应。当满足 $Q = 2n\pi$ （ n 为整数）即下面的关系

$$\Delta k_A l_A + \Delta k_B l_B = 2n\pi, \quad 2.14$$

二次谐波输出达到最大。方程 2.14 即为异质结构中的准相位匹配条件。此时，

$$E_2(L) = \frac{NE_0^2 \omega_2}{c} \left| \frac{d_A}{n_{2A} \Delta k_A} - \frac{d_B}{n_{2B} \Delta k_B} \right| \sin \frac{\Delta k_A l_A}{2}. \quad 2.15$$

应该指出的是，虽然方程 2.14 是在忽略基波损耗的情况下得出的，但它仍然具有普遍意义。因为相位关系与振幅无关。此外，当材料 A、B 的折射率相同时，2.14 便简化为一般的准相位匹配条件，即 $\Delta k = 2\pi n / \Lambda$ 。

§ 2.2.3 三次谐波产生

通过倍频与和频的耦合来产生三次谐波是目前获得短波长激光输出的重要手段之一。该耦合过程存在着两个波失匹配，因而相应的需要两个倒格矢。对于畴反转结构的光学超晶格，一般情况下，周期结构只能提供一个倒格矢来进行准相位匹配。因此，多参量过程的实现往往要借助于准周期或非周期结构[8, 10]。那么，在周期的异质结构中能够实现多参量过程比如三次谐波产生吗？

实际上，由于折射率调制的引入，周期异质结构的准相位匹配条件比均质结构增加了一个附加的自由度（见方程 2.14）。如果通过材料参数和结构的设计，使得倍频及和频过程的准相位匹配条件，即

$$\begin{cases} \Delta k_{A1}l_A + \Delta k_{B1}l_B = 2\pi p, \\ \Delta k_{A2}l_A + \Delta k_{B2}l_B = 2\pi q. \end{cases} \quad 2.16$$

同时满足，则能得到有效的三次谐波产生。

下面先给出耦合方程。由于在波的传播方向上存在着弱的折射率调制，则媒质中的波场可表示为

$$E_j(x, t) = (1/2) \left\{ E_j(x) e^{i[\omega_j t - \int_0^x k_j(x') dx']} + c.c. \right\}. \quad 2.17$$

其中积分式为位相沿传播方向的积累。将上式代入非线性波动方程 2.5，并考虑到能量守恒条件（ $\omega_1 + \omega_1 = \omega_2$ ， $\omega_1 + \omega_2 = \omega_3$ ），可得到基波、二次及三次谐波的耦合方程：

$$\begin{cases} \frac{dE_1}{dx} + \frac{E_1}{2n_1} \frac{dn_1}{dx} = -i \frac{\omega_1 d(x)}{cn_1(x)} [E_2 E_1^* e^{-i \int_0^x \Delta k_1(x') dx'} + E_3 E_2^* e^{-i \int_0^x \Delta k_2(x') dx'}], \\ \frac{dE_2}{dx} + \frac{E_2}{2n_2} \frac{dn_2}{dx} = -i \frac{\omega_2 d(x)}{cn_2(x)} \left[\frac{E_1^2}{2} e^{i \int_0^x \Delta k_1(x') dx'} + E_3 E_1^* e^{-i \int_0^x \Delta k_2(x') dx'} \right], \\ \frac{dE_3}{dx} + \frac{E_3}{2n_3} \frac{dn_3}{dx} = -i \frac{\omega_3 d(x)}{cn_3(x)} [E_1 E_2 e^{i \int_0^x \Delta k_2(x') dx'}]. \end{cases} \quad 2.18$$

其中， $E_j = E_j(x)$ 。与均质结构中的耦合方程[20]相比，这里有两点差异。第一，

由于折射率的调制，方程中多出一个附加项 $(E_j/2n_j) \cdot dn_j/dx$ 。它反映了界面上入射与透射场的不连续性 ($\Delta E_j/E_j = -\Delta n_j/2n_j$)。第二，由于波矢量随着空间变化，因而相位失配表述为相应的积分关系。这是非常重要的一点。当折射率调制不存在时，方程 2.18 重又退化为均质结构中的耦合方程。

上述耦合方程可采用一定的手续进行简化。这里将方程左右两侧在任一周期之内进行平均。方程左侧取平均的结果为：

$$\frac{1}{\Lambda} \int_{n\Lambda}^{(n+1)\Lambda} \left(\frac{dE_j}{dx} + \frac{E_j}{2n_j} \frac{dn_j}{dx} \right) dx \approx \frac{dE_j}{dx} \Big|_{x=n\Lambda}. \quad 2.19$$

其中， $\Lambda = l_A + l_B$ 为结构的周期。而方程右侧取平均的结果则正比于如下的耦合系数（电场幅度在一个周期内可近似地视为常数）：

$$\begin{aligned} f_{jh} &\equiv \frac{1}{\Lambda} \int_{n\Lambda}^{(n+1)\Lambda} \frac{\omega_j d(x)}{cn_j(x)} e^{-i \int_0^x \Delta k_h(x') dx'} dx \\ &= \frac{i\omega_j}{c\Lambda} \left[\frac{d_A (e^{-i\Delta k_{Ah}l_A} - 1)}{n_{Aj} \Delta k_{Ah}} + \frac{d_B (e^{-i\Delta k_{Bh}l_B} - 1)}{n_{Bj} \Delta k_{Bh}} \right] e^{-im(\Delta k_{Ah}l_A + \Delta k_{Bh}l_B)}. \end{aligned} \quad 2.20$$

一般而言，耦合系数与 n 有关，即随着长度而变化。因此，不同周期内产生的谐波未必能保持一定的相位关系而干涉加强，除非准相位匹配条件得以满足。在准相位匹配的情况下 ($\Delta k_{Ah}l_A + \Delta k_{Bh}l_B = 2n\pi$)，2.20 可化为：

$$f_{jh} = \frac{2\omega_j}{\Lambda c} \left(\frac{d_A}{n_{Aj} \Delta k_{Ah}} - \frac{d_B}{n_{Bj} \Delta k_{Bh}} \right) \sin \frac{\Delta k_{Ah}l_A}{2} e^{-i \frac{\Delta k_{Ah}l_A}{2}}. \quad 2.21$$

相应的，如果倍频及和频的准相位匹配条件即方程 2.16 成立，则耦合方程 2.18 可简化变为：

$$\begin{cases} \frac{dE_1}{dx} = -if_{11}E_2E_1^* - if_{12}E_3E_2^*, \\ \frac{dE_2}{dx} = -if_{21}^* \frac{E_1^2}{2} - if_{22}E_3E_1^*, \\ \frac{dE_3}{dx} = -if_{32}^*E_1E_2. \end{cases} \quad 2.22$$

上述方程可方便的用来研究小信号近似及基波损耗情况下的耦合过程。

周期结构参数可通过准相位匹配条件来获得。由方程 2.16 得到：

$$l_A = \frac{2\pi(q\Delta k_{B1} - p\Delta k_{B2})}{\Delta k_{A2}\Delta k_{B1} - \Delta k_{A1}\Delta k_{B2}}, \quad l_B = \frac{2\pi(p\Delta k_{A2} - q\Delta k_{A1})}{\Delta k_{A2}\Delta k_{B1} - \Delta k_{A1}\Delta k_{B2}}. \quad 2.23$$

这里，整数 p 、 q 需要进行适当的选择。假定波矢失配皆为正值且 $\Delta k_{A2}/\Delta k_{A1}$ 大于 $\Delta k_{B2}/\Delta k_{B1}$ ，则 p 、 q 应满足下面的不等式关系（ $l_{A,B} > 0$ ）：

$$(\Delta k_{B2}/\Delta k_{B1}) < q/p < (\Delta k_{A2}/\Delta k_{A1}). \quad 2.24$$

现在再回到耦合方程 2.22。如果耦合系数 f_{12} 、 f_{22} 及 f_{32} 为零，2.22 即为倍频方程。容易验证，若此时采用小信号近似，则所得结果与上节的 2.15 完全一致。对于三倍频过程，如果也采用小信号近似，则有：

$$E_2(L) = -\frac{if_{21}^*}{2\kappa} E_1^2 \sin(\kappa L), \quad E_3(L) = -\frac{f_{21}^* f_{32}^*}{\kappa^2} E_1^3 \sin^2\left(\frac{\kappa L}{2}\right). \quad 2.25$$

其中， $\kappa = (f_{22} f_{32}^*)^{1/2} |E_1|$ 。可见，二次及三次谐波都能随着长度而有效的增长。

如果考虑到基波的损耗，则需求助于数值计算。下面将给出一个例子。

假定周期结构由 GaN (A) 和 ZnS (B) 构成，且基波的波长为 1342 纳米（ $\Delta n/2\bar{n} = 0.7 \sim 1.9\%$ ）。根据 2.24，选取 $p=2$ 及 $q=9$ 。由 2.23 计算得 A、B 层的长度分别为 13.717、7.049 微米，相应的周期为 20.766 微米。计算结果如图 2.1 所示（基波功率为 $400\text{MW}/\text{cm}^2$ ）。其中，实线为方程 2.22 的模拟结果，而虚线为 2.18 的结果；两者吻合良好。当样品的长度为 10 毫米时，二次及三次谐波的转换效率将分别达到 70% 和 15%。如果通过材料参数的设计使耦合系数得以优化，则三次谐波的转换效率可得到进一步的提高。

实际上，倍频和和频的准相位匹配条件难以同时得到满足。一般地，只要和频过程能够准相位匹配，即使倍频存在着残余的位相失配，三次谐波也能有效地产生[8]。为此，将倍频的相位匹配条件写作 $\Delta k_{A1} l_A + \Delta k_{B1} l_B = 2\pi p(1+s)$ ，并研究失配因子 s 对频率转换的作用。图 2.2 为相应的计算结果。计算表明，当 s 较小

时，倍频强而基波弱；当 s 较大时，情况则相反。三次谐波与基波和倍频波的乘积有关，故对该失配有着较弱的依赖性；在一定的范围内可得到有效的输出。

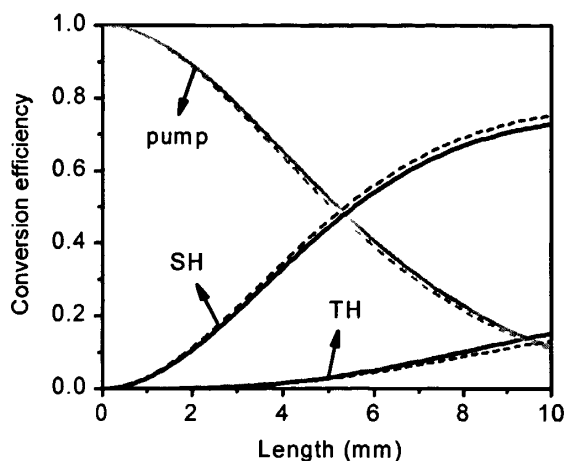


图 2.1 转换效率对长度的依赖关系

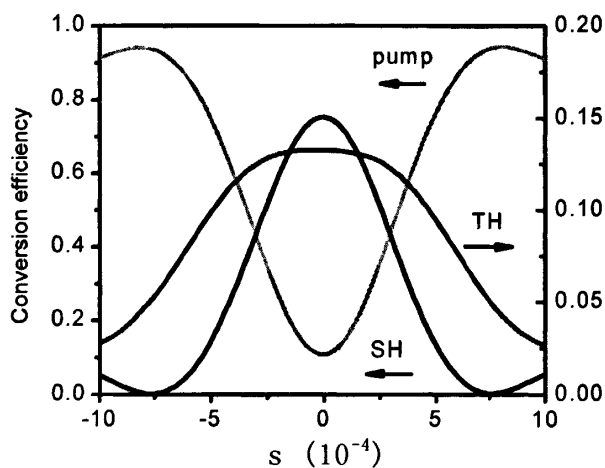


图 2.2 相位失配对频率转换的影响

§ 2.3 电光调制的频率转换

一般说来，晶体的物理性质往往与温度、压力、电场及磁场等物理量有关。通过这些物理量，晶体的物理性能以及其中光与物质的相互作用可以被人为地进

行调控。比如，铁电晶体往往也是优秀的电光材料，具有较大的电光系数（三阶张量）。因而，通过外加电场可改变晶体的光学性质。这一点具有重要的应用价值，比如制作电光调制器、电光开关等[19]。

近年来，将电光效应运用于畴反转结构也取得了重要的研究成果[21-28]。如果将（周期的）铁电畴做成三角形或透镜的形状，则外加电场可改变光束的传播方向；据此可研制成电光透镜或电光扫描仪[23, 24]。在非线性频率转换过程中，电光效应也能发挥它的重要作用。比如，利用电光效应，既可实现对光参量振荡过程的频率调谐[25, 26]，也能实现对二次谐波产生的幅度调制[27, 28]。然而，上面所涉及的一些耦合过程仅仅为单参量过程。下面将讨论电光效应对多参量过程的作用。首先简要地提一下电光效应[19]。

§ 2.3.1 电光效应

当晶体受到外电场的作用时，其折射率的改变与外加电场成正比。这样的效应称为 **Pockels 效应**或**线性电光效应**（简称**电光效应**）。注意点有二，一是电光效应仅存在于没有反演中心的压电晶体中；二是外电场包括直流电场以及低频交变电场（低频是相对于光频而言，也包括微波频率）。实际上，电光效应也可视作二阶非线性光学效应的特例，且电光与非线性系数存在着下列对应关系：

$$d_{ijk} = -\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}\gamma_{ijk} / 2. \quad 2.26$$

在晶体光学中，光波的传播特性可用直角坐标系中的折射率椭球来表达。折射率椭球的一般形式为：

$$B_1x^2 + B_2y^2 + B_3z^2 + 2B_4yz + 2B_5zx + 2B_6xy = 1. \quad 2.27$$

其中， B_i ($i=1\sim 6$) 分别代表 $B_{ij} = \epsilon_{ij}^{-1}$ ($ij=11\sim 33, 23, 31, 12$)。当没有外加电场时， $B_{i=1\sim 3} = n_i^{-2}$ ， $B_{i=4\sim 6} = 0$ 。施加电场以后，折射率椭球发生变形。此时， B_{ij} 的变化量 ΔB_{ij} 与外电场的关系由电光系数 γ_{ijk} 来联系，即

$$\Delta B_{ij} = \gamma_{ijk} E_k. \quad 2.28$$

采用简化足标后，上式可写成如下的矩阵形式：

$$\begin{pmatrix} \Delta B_1 \\ \Delta B_2 \\ \Delta B_3 \\ \Delta B_4 \\ \Delta B_5 \\ \Delta B_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} & \gamma_{13} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} & \gamma_{23} \\ \gamma_{31} & \gamma_{32} & \gamma_{33} \\ \gamma_{41} & \gamma_{42} & \gamma_{43} \\ \gamma_{51} & \gamma_{52} & \gamma_{53} \\ \gamma_{61} & \gamma_{62} & \gamma_{63} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}. \quad 2.29$$

相应的，介电张量元的改变则由下面的关系给出：

$$\Delta \varepsilon_{ij} = -\varepsilon_{ijk} \gamma_{ijk} E_k. \quad 2.30$$

§ 2.3.2 电光调制的三次谐波产生

谐波的转换效率是制作实际器件时必须考虑的一个重要问题。对于三次谐波产生，理论研究表明：在准相位匹配条件下，三倍频的转换效率不仅与耦合系数的大小有关，而且还强烈依赖于倍频与和频的耦合系数比[29]。当比值小于临界值时，耦合波随长度而振荡；当比值大于临界值时，理论上，所有的能量将转化为二次谐波；只有当比值等于临界值时，三次谐波方能获得最有效的输出。不幸的是，在许多情况下，耦合系数比往往大于临界值，因而三倍频受到极大的抑制。

实际上，上述结果乃基于准相位匹配条件所得。如果存在准相位失配，则情况未必如此。这是由于非线性频率转换对相位关系尤其敏感。因材料的折射率依赖于外电场，而相位关系又相关于折射率。故通过电光效应，非线性的频率转换过程可被人为地控制，并有可能获得三次谐波的增强。

以 LiNbO_3 或 LiTaO_3 光学超晶格为例。当电场沿着 z 轴施加时，由方程 2.27-29 可知，折射率椭球的主轴方向不变而长度发生变化。此时[26]，

$$n_e(E_d) = n_e - (1/2)n_e^3 \gamma_{33} E_d. \quad 2.31$$

可见，由于电光系数的调制，折射率亦随着空间位置而变化。因此，在外电场的作用下，超晶格中存在着同步的线性和非线性调制。而上节推导的耦合波方程 2.18 也适用于此。

由于电光效应带来的折射率调制较弱 ($\Delta n/n \sim 10^{-4}$)，故方程 2.18 左边的第二项可忽略不计。现假定倍频与和频过程在无外加电场时皆能准相位匹配。则电场施加以后，准相位匹配条件将被稍稍破坏。利用 $k_j(x) = \omega_j n_j(x)/c$ 、方程 2.31 以及 Fourier 变换 $d_{33}(x)/n_j(x) \approx (d_{33}/n_j) \sum_{\delta} f_{\delta} e^{iG_{\delta}x}$ ，可得

$$\begin{cases} \frac{dA_1}{dx} = -i\kappa_a A_2 A_1^* e^{i\beta_a F(x)x} - i\kappa_b A_3 A_2^* e^{i\beta_b F(x)x}, \\ \frac{dA_2}{dx} = -i\kappa_a^* \frac{A_1^2}{2} e^{-i\beta_a F(x)x} - i\kappa_b A_3 A_1^* e^{i\beta_b F(x)x}, \\ \frac{dA_3}{dx} = -i\kappa_b^* A_1 A_2 e^{-i\beta_b F(x)x}. \end{cases} \quad 2.32$$

其中，

$$\begin{aligned} A_j &= \sqrt{n_j / \omega_j} E_j, & F(x) &= (1/x) \int_0^x f(x') dx', \\ \kappa_a &= \frac{d_{33} f_a}{c} \sqrt{\frac{\omega_1^2 \omega_2}{n_1^2 n_2}}, & \kappa_b &= \frac{d_{33} f_b}{c} \sqrt{\frac{\omega_1 \omega_2 \omega_3}{n_1 n_2 n_3}}, \\ \beta_a &= \frac{2\pi}{\lambda_1} (n_2^3 - n_1^3) \gamma_{33} E_d, & \beta_b &= \frac{\pi}{\lambda_1} (3n_3^3 - 2n_2^3 - n_1^3) \gamma_{33} E_d. \end{aligned}$$

此外， $f(x)$ 为结构调制函数， $f_{a,b}$ 为倒格矢 $G_{a,b}$ 的 Fourier 系数。

当外电场为零时，2.32 即化为准相位匹配下的耦合方程。在外电场的作用下，倍频与和频过程同时引入准相位失配 $\beta_{a,b} F(x)x$ 。这一失配将对耦合过程产生一定的影响。通常在耦合过程中，倍频产生处于支配地位（其耦合系数较大），且三次谐波的能量往往会向倍频回流。而准相位失配的介入则有利于抑制倍频的支配地位，也有利于抑制三次谐波的能量回流。由于准相位失配正比于外电场，故通过电光效应可对准相位失配以及耦合过程进行有效的控制。此外，准相位失配还与材料的结构函数有关（耦合系数也与之有关）。因而如何平衡及优化非线性效应和电光效应也是一个值得考虑的问题。

数值计算基于两个结构（其长度均为 20 毫米）。一个是周期的光学超晶格，其周期为 14.778 微米，用以对 1342 纳米的基波进行三倍频（温度设为 74.1 度）。此时，一阶和三阶倒格矢可同时用于准相位匹配。为优化电光效应，占空比 D_c

选为 0.25, 则依据公式 $f_m = (2/m\pi)\sin(mD_c\pi)$ 得 Fourier 系数 $f_1 = 0.45$ 及 $f_3 = 0.15$ 。另一个为准周期的光学超晶格, 用于对 1064 纳米的基波三倍频(温度为 50.0 度)。准周期结构由 A、B 两种基元所构成, 其中每一基元又包含两个反向极化的铁电畴 ($l_A = l_A^+ + l_A^-$, $l_B = l_B^+ + l_B^-$, 且 $l_A^+ = l_B^+ = l$) ; 其生成序列可由投影方法来确定 [30]。这里 $G_{1,1}$ 和 $G_{5,3}$ 被用于准相位匹配, 其中 $G_{m,n} = 2\pi(m + n\gamma)/D$, $D = \gamma l_A + l_B$ 。据此结构参数设为 $\gamma = 2.2568$, l_A 、 l_B 及 l 分别为 6.593、10.50 及 3.15 微米。相应的 Fourier 系数为 $f_{1,1} = 0.386$, $f_{5,3} = -0.165$, 其中 $f_{m,n} = 2(1 + \gamma)lD^{-1} \sin c(G_{m,n}l/2) \times \sin c(X_{m,n})$, $X_{m,n} = \pi D^{-1}(1 + \gamma)(ml_A - nl_B)$ 。在计算过程中, 折射率取自 LiTaO₃ 的 Sellmeier 方程[31]。

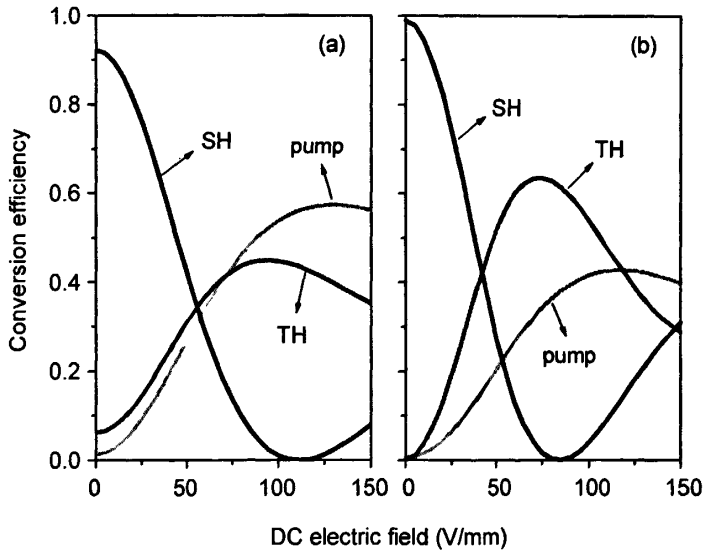


图 2.3 电场调制的三次谐波产生 (a) 周期结构, (b) 准周期结构

对于两个样品, 其耦合系数比 $t = \kappa_a / \kappa_b = (f_a / f_b)(n_3 / 3n_1)^{1/2}$ 分别为 1.781 及 1.417, 大于临界值 0.8858。故在准相位匹配时并无有效的三次谐波产生。然而在外电场的作用下, 情况却有很大的不同: 调制电场可改变三波间的能量分配并导致高效的三次谐波输出(见图 2.3, 基波功率为 200MW/cm²)。对于周期结构,

当电场为零时，三倍频的效率仅为 6.2%。随着电场的增加，倍频过程被抑制，三倍频的效率也增大；当电场为 94V/mm 时，其效率达到最大值 45%。随后，进一步增大电场将导致更大的准相位失配，因而其效率亦降低。类似的效应也体现在准周期结构中。另外，对不同基波功率下电光调制的三次谐波产生及其所需电场也作了计算（见图 2.4：实心圆和空心圆分别代表电光调制及准相位匹配下的谐波产生效率，三角形则表示所需的外加电场强度）。结果表明，与准相位匹配的情形相比，电光调制的三次谐波效率得到了极大的提高，并在一定的基波功率范围内维持在较高的水平。

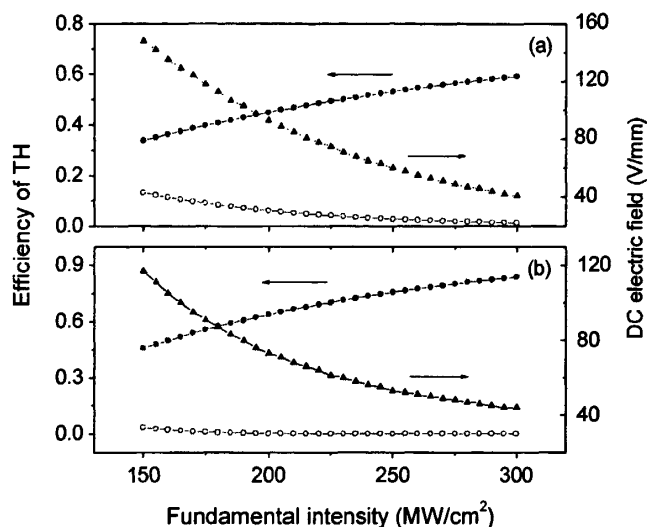
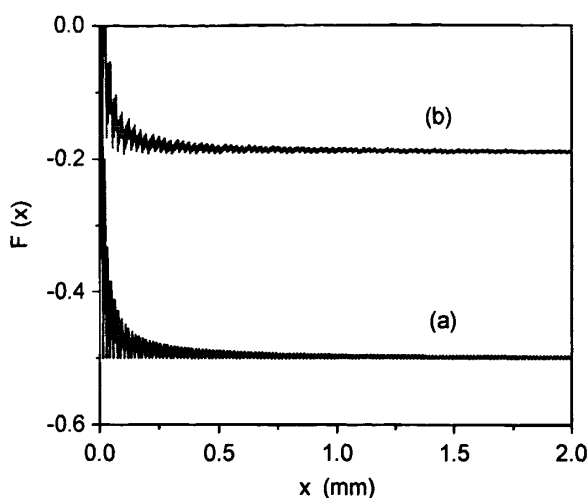


图 2.4 不同基波功率下电光调制性能

实际上，电光效应的作用也可视作对频率转换过程引入一个有效的波矢失配 $\beta_{a,b}F(x)$ 。图 2.5 所示为 $F(x)$ 对长度的依赖关系： $F(x)$ 随距离而振荡并最终趋于一定值。对于周期结构，当 x 远远大于其周期时， $F(x) \approx 2D_c - 1 = -0.5$ ；而对于准周期结构， $F(x)$ 则依赖于其复杂的结构参数并趋于 -0.19。我们知道，温度调谐也能引入波矢失配。然而与之相比，电光调制不仅在稳定性和均匀性上胜之，而且还具有快速和精细的调谐性能。因而，温度调谐和电光调制可配合使用：前者作为准相位匹配的粗调，而后者则作为准相位失配的细调。

图 2.5 $F(x)$ 随长度的振荡关系

§ 2.3.3 电光调制的二次谐波产生

在光学超晶格中，三阶张量如非线性光学系数、电光系数、压电系数等都随着铁电畴的反转而改变符号。它们的调制产生了许多有趣的物理效应。如果有两个或两个以上的调制系数被同时考虑，则有可能产生一些新的耦合效应[32]。下面将讨论由于非线性和电光系数调制而引起的频率转换与模式转换过程的耦合。

前文所述的情形为外电场平行于光轴（ z 轴）施加。当电场沿着 y 方向施加时，折射率椭球的主轴方向将发生变化，即 y 、 z 轴将围绕 x 方向转至 y' 及 z' 轴。根据方程 2.30，此时的介电张量为[21]

$$\varepsilon(E_d) = \begin{pmatrix} \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{11} & \varepsilon_{23} \\ 0 & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{pmatrix}. \quad 2.33$$

其中， $\varepsilon_{23} = -n_y^2 n_z^2 \gamma_{31} E_d$ 。可见，电光效应使得介电张量产生了非对角元。

当 z 向偏振的基波沿着 x 方向传播时，由于非线性光学效应，超晶格中便会激发出 z 向偏振的二次谐波。此外，由于电光效应，超晶格中也存在着 y 与 z 向偏振波的耦合效应。如果通过微结构的设计，使得能量与准动量守恒同时满足，

则有可能产生如下的耦合效应：基波转化为 z 偏振的二次谐波，而后再耦合到 y 偏振的二次谐波。这样也可实现同步的频率转换和电光调制。

由于超晶格中同时存在着 y 、 z 方向上的光电场，则根据介电张量 2.33 及物质方程 $D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j + P_i^{NL}$ ，有

$$\begin{aligned} D_y &= \varepsilon_0 \varepsilon_{11} E_y + \varepsilon_0 \varepsilon_{23} E_z, \\ D_z &= \varepsilon_0 \varepsilon_{23} E_y + \varepsilon_0 \varepsilon_{33} E_z + 2\varepsilon_0 d_{33} E_z^2. \end{aligned} \quad 2.34$$

其中， $E_y = E_{2y}(x, t)$ ， $E_z = E_{1z}(x, t) + E_{2z}(x, t)$ 。将方程 2.34 代入 Maxwell 方程 1.1，并利用缓变振幅近似及能量守恒关系，可得

$$\begin{cases} \frac{dE_{1z}}{dx} = -i \frac{\omega_1 d_{33}(x)}{n_{1z} c} E_{2z} E_{1z}^* e^{-i\Delta k_1 x}, \\ \frac{dE_{2z}}{dx} = -i \frac{\omega_2}{2n_{2z} c} [d_{33}(x) E_{1z}^2 e^{i\Delta k_1 x} + \varepsilon_{23}(x) E_{2y} e^{-i\Delta k_2 x}], \\ \frac{dE_{2y}}{dx} = -i \frac{\omega_2 \varepsilon_{23}(x)}{2n_{2y} c} E_{2z} e^{i\Delta k_2 x}. \end{cases} \quad 2.35$$

其中， $\Delta k_1 = k_{2z} - 2k_{1z}$ ， $\Delta k_2 = k_{2y} - k_{2z}$ 。可见，在耦合过程中存在着两个波矢失配。这里，非线性和电光系数的调制可被同时用于准相位匹配，即分别用来弥补频率转换过程及模式转换过程中的波矢失配。利用 Fourier 变换 $f(x) = \sum_{\delta} f_{\delta} e^{iG_{\delta} x}$ 及准相位匹配条件（ $\Delta k_1 = G_a$ ， $\Delta k_2 = G_b$ ），耦合方程可化为：

$$\begin{cases} \frac{dA_z}{dx} = -i\alpha A_{1z}^* A_{2z}, \\ \frac{dA_{2z}}{dx} = -i\alpha^* A_{1z}^2 / 2 + i\beta A_{2y}, \\ \frac{dA_{2y}}{dx} = i\beta^* A_{2z}. \end{cases} \quad 2.36$$

其中，

$$A_j = \sqrt{\frac{n_j}{\omega_j}} E_j, \quad \alpha = \frac{d_{33} f_a}{c} \sqrt{\frac{\omega_1^2 \omega_2}{n_{1z}^2 n_{2z}}}, \quad \beta = \frac{\gamma_{51} f_b \omega_2 E_d}{2c} \sqrt{n_{2y}^3 n_{2z}^3}.$$

下面对耦合方程 2.36 作一个简单的分析。可以看出，第二个方程的右边由

两项组成：一项代表倍频增益，而另一项则代表由于模式耦合而引起的消耗。两项的竞争与耦合系数的比例 $t \equiv \beta/\alpha$ 直接相关，而竞争的结果又决定了耦合行为。大致可分为三种情况。1) $t \ll 1$ 此时第二项可忽略不计。由方程 2.36 解得

$$|A_{2z}(x)| = \frac{A_{10}}{\sqrt{2}} \tanh \frac{u}{2}, \quad |A_{2y}(x)| = t \ln(\cosh \frac{u}{2}). \quad 2.37$$

其中， $u = \sqrt{2}A_{10}\alpha x$ 。当 $u \gg 1$ 时，z 偏振的二次谐波有较高的转换效率；而 y 偏振的二次谐波近似正比于 βx ，其强度随距离微弱地呈平方关系增长。图 2.6 (a) 为 $t = 0.1$ 时的数值结果，与上述近似解较好地吻合。2) $t \gg 1$ 此时消耗将很快就大于增益，因而 z 偏振的二次谐波将受到极大的抑制。从第三个方程可知，二次谐波的抑制必然削弱模式转换过程。在此情况下，两个偏振的倍频波都有着极低的转换效率，因而基波的损耗可忽略不计。由此可得：

$$|A_{2z}(x)| = \frac{A_{10}^2}{2t} |\sin(\beta x)|, \quad |A_{2y}(x)| = \frac{A_{10}^2}{t} \sin^2 \frac{\beta x}{2}. \quad 2.38$$

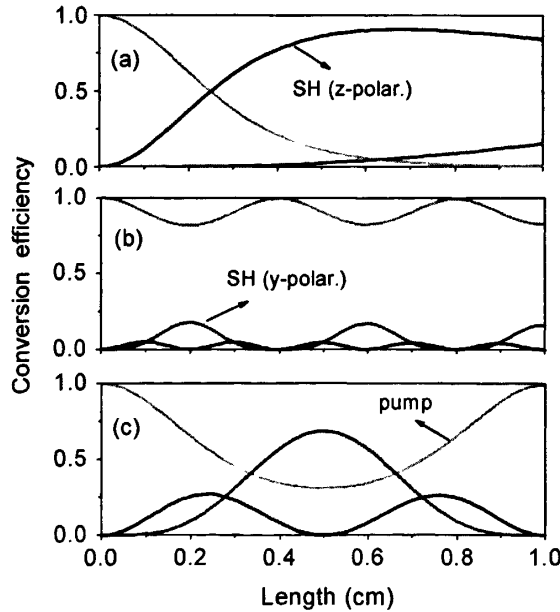


图 2.6 转换效率对长度的依赖关系 ($\alpha = 500$, $A_{10} = 1.0$)

可见, y 与 z 偏振的二次谐波都随着长度作周期性的振荡, 且振荡的幅度和周期分别反比于 t^2 和 β 。图 2.6 (b) 为 $t=3$ 时的数值结果, 与小信号近似相一致。3) 第三种情况则介于二者之间, 难以得到近似解。图 2.6 (c) 为 $t=1$ 时的数值结果, 此时 y 偏振的二次谐波可获得较大的转换效率。

从上面的分析可知, 不同的耦合系数比对应着不同的耦合行为。而耦合系数比又正比于外电场。因此, 通过外电场的调制可改变耦合系数比, 并进而控制耦合行为。这提供了一个简单而有效的调谐方法。

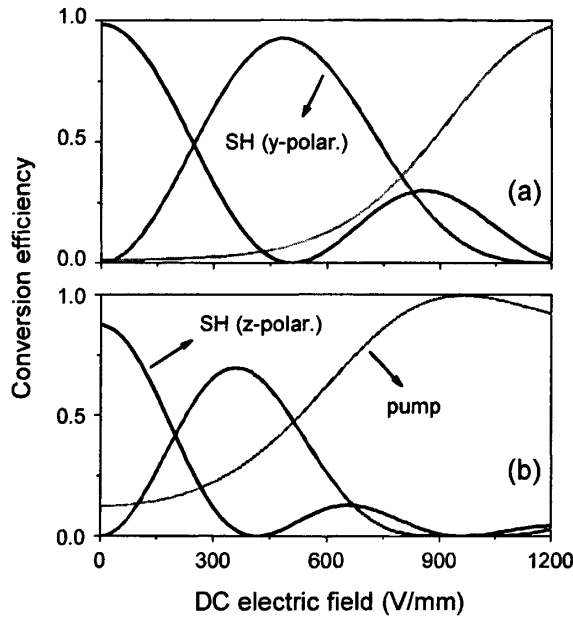


图 2.7 转换效率对电场的依赖关系 ($I_{10}=100MW/cm^2$, $L=10mm$)

下面将通过具体的例子来说明这一点。考虑一个特例: 基波波长为 1064 纳米, 温度为 171 度, 工质为 $LiNbO_3$ 光学超晶格 (折射率取自文献[33, 34])。此时, 波矢失配为 $\Delta k_1 = \Delta k_2 = 0.9575 \mu m^{-1}$ 。因此, 一个周期为 19.68 微米、占空比为 0.5 的超晶格结构便可实现上述的耦合过程 (三阶倒格矢用于准相位匹配)。图 2.7 (a) 为转换效率对外电场的依赖关系。当电场为零时, 耦合过程即为一简单的倍频过程, 相应的输出为 z 偏振的二次谐波。随着电场的增加, 模式转换过

程增强；随着 z 偏振的倍频波减弱， y 偏振的倍频波增强。当电场为 490V/mm 时， y 偏振的二次谐波达到最大，其效率为 93%。如果进一步增大电场，则倍频产生被抑制，而能量被逐渐还原于基波之中。可见，通过电光效应，二次谐波的偏振以及效率可同时被人为地进行调制。

如果两个波矢失配不等，则需求助于准周期结构。图 2.7 (b) 是针对基波波长为 1342 纳米、温度为 120 度的情形所给出的模拟结果。此时，准相位匹配条件为 $G_{1,0} = \Delta k_1 = 0.4808\mu\text{m}^{-1}$ ， $G_{1,2} = \Delta k_2 = 0.7319\mu\text{m}^{-1}$ 。相应的结构参数设置为 $\gamma = 0.2611$ 、 $l_a = 14.66\mu\text{m}$ 、 $l_b = 9.24\mu\text{m}$ 以及 $l = 4.62\mu\text{m}$ 。与图 2.7 (a) 相比，图 2.7 (b) 有着大致相同的耦合特征，兹不赘述。

§ 2.4 本章小结

本章对光学超晶格中准相位匹配的非线性频率转换进行了理论研究。这里的光学超晶格既包括线性和非线性系数同步调制的异质结构材料，也包括铁电畴反转的均质结构材料。其物理机制源于电磁波与非线性极化波的耦合效应。

对于异质结构的光学超晶格，文章从二次谐波产生入手，揭示了其准相位匹配条件。由于折射率调制为准相位匹配带来了附加的自由度，因而在周期异质结构中实现多参量过程成为可能（对于周期的铁电畴结构，这一点仅在特殊情况下才能成立）。以三次谐波产生为例，文章推导了耦合波方程并进行了数值求解。

对于铁电畴反转的光学超晶格，文章研究了电光效应对频率转换的作用。当电场沿着光轴施加时，折射率调制带来准相位失配。通过电光效应可获得三次谐波的增强。而当电场垂直于光轴施加时，可实现频率转换与模式转换的耦合。通过电光效应，二次谐波的偏振和幅度可有效地被调制。

参考文献

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters et al., *Phys.Rev.Lett.* 7, 118 (1961).
- [2] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing et al., *Phys.Rev.* 127, 1918 (1962).
- [3] D. Feng, N. B. Ming, J. F. Hong et al., *Appl.Phys.Lett.* 37, 607 (1980).
- [4] M. Yamada, N. Nada, M. Saitoh et al., *Appl.Phys.Lett.* 62, 435 (1993).
- [5] Y. Y. Zhu and N. B. Ming, *Phys.Rev.B* 42, 3676 (1990).
- [6] J. Feng, Y. Y. Zhu, and N. B. Ming, *Phys.Rev.B* 41, 5578 (1990).
- [7] S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, Y. Q. Qin et al., *Phys.Rev.Lett.* 78, 2752 (1997).
- [8] S. N. Zhu, Y. Y. Zhu, and N. B. Ming, *Science* 278, 843 (1997).
- [9] G. Z. Luo, S. N. Zhu, J. L. He et al., *Appl.Phys.Lett.* 78, 3006 (2001).
- [10] K. K. Fradkin, A. Arie, P. Urenski et al., *Phys.Rev.Lett.* 88, 023903 (2002).
- [11] V. Berger, *Phys.Rev.Lett.* 81, 4136 (1998).
- [12] N. G. R. Broderick, G. W. Ross, H. L. Offerhaus et al., *Phys.Rev.Lett.* 84, 4345 (2000).
- [13] P. Xu, S. H. Ji, S. N. Zhu et al., *Phys.Rev.Lett.* 93, 133904 (2004).
- [14] J. Khrugin, S. Colak, R. Stolzenberger et al., *J.Appl.Phys.* 57, 2540 (1990).
- [15] C. J. van der Poel, J. D. Bierlein, J. B. Brown et al., *Appl.Phys.Lett.* 57, 2074 (1990).
- [16] C. Q. Xu, H. Okayama, and M. Kawahara, *IEEE J. Quantum Electron.* 31, 981 (1995).
- [17] D. L. Williams, D. P. West, T. A. King, *Opt. Commun.* 148, 208 (1998).
- [18] Y. Jeong and B. Lee, *IEEE J. Quantum Electron.* 35, 162 (1999).
- [19] 费浩生, 非线性光学, 高等教育出版社, 1990.
- [20] Y. Y. Zhu and N. B. Ming, *Opt. Quantum Electron.* 31, 1093 (1999).
- [21] Y. Q. Lu, Z. L. Wang, Q. Wang et al., *Appl.Phys.Lett.* 77, 3719 (2000).
- [22] Y. Q. Lu, M. Xiao, and G. J. Salamo, *Appl.Phys.Lett.* 78, 1035 (2001).
- [23] K. T. Gahagan, D. A. Scrymgeour, J. L. Casson et al., *Appl. Opt.* 40, 5638 (2001).
- [24] D. A. Scrymgeour, A. Sharan, V. Gopalan et al., *Appl.Phys.Lett.* 81, 3140 (2002).
- [25] Y. Q. Lu, J. J. Zheng, Y. L. Lu et al., *Appl.Phys.Lett.* 74, 123 (1999).
- [26] N. O'Brien, M. Missey, P. Powers et al., *Opt.Lett.* 24, 1750 (1999).

- [27] K.W. Chang, A.C. Chiang, T.C. Lin et al., Opt.Comm. 203, 163 (2002).
- [28] Y.H. Chen, F.C. Fan, Y.Y. Lin et al., Opt.Comm. 223, 417 (2003).
- [29] C. Zhang, Y. Y. Zhu, S. X. Yang et al., Opt. Lett. 25, 436 (2000).
- [30] C. Zhang, H. Wei, Y. Y. Zhu et al., Opt.Lett. 26, 899 (2001).
- [31] J. P. Meyn and M. M. Fejer, Opt.Lett. 22, 1214 (1997).
- [32] Y. Q. Lu, Y. Y. Zhu, Y. F. Chen et al., Science 284, 1822 (1999).
- [33] M. Lawrence, Opt. Quantum Electron. 16, 373 (1984).
- [34] D. H. Jundt, Opt.Lett. 22, 1553 (1997).

第三章 压电超晶格中的声子极化激元

§ 3.1 引言

1880 年, P. Curie 和 J. Curie 首次发现, 当在石英晶体的特定方向上施加作用力时, 其表面将产生正负束缚电荷, 且电荷面密度与外力的大小成正比。次年, 由 Lippmann 理论预言并经 Curie 兄弟实验证实, 该效应还存在着逆效应。这种由于外力的作用而导致介质表面带电, 或者由于电场的作用而使介质产生形变的现象, 统称为压电效应。在微观上, 压电效应的产生源于外力或外电场的作用下, 介质内部所发生的正负电荷中心(正负离子)的相对位移。

压电效应存在于压电晶体(非中心对称)、压电陶瓷、压电聚合物等材料中。自二十世纪四十年代以来, 压电效应获得了广泛的应用[1]。比如, 利用压电振子的谐振和伸缩特性, 可以制作压电振荡器、压电滤波器及压电继电器等器件; 利用压电体的换能特性, 在超声计测、超声探测、工业加工、医学诊疗等方面有着诸多应用, 如制作各种压敏传感器、电压发生器、超声器件、水声器件以及声表面波器件等。随着新材料和新效应的不断出现, 其应用范围还将不断扩大。

近二十多年来, 微结构的压电材料, 尤其是具有畴反转结构的压电铁电晶体受到了特别的关注[2-11]。在这种超晶格材料即压电超晶格中, 除了非线性系数和电光系数以外, 压电系数亦随着铁电畴的反转而调制。在外加交变电场的作用下, 压电系数的不连续将导致压电应力的跃变, 因而畴界作周期性的振动并可视作 δ 声源。不同 δ 声源所激发的声波相互干涉; 当干涉加强的条件被满足时即产生共振效应[6]。基于此, 朱永元等率先对压电超晶格中弹性波的激发和传播进行了系统的研究; 频率高达 1000MHz (这一声学频率相当于光学的红外频率, 因其波长已小至微米量级) 的超声谐振器和换能器被分别研制成功[2, 3]。这些显示了压电超晶格在制作高频声学器件上的重要价值。

1999 年, 压电超晶格的研究获得了重要进展[12]。研究表明, 电磁波也能通过其电场与压电超晶格相互作用, 并产生声子极化激元。作为固体中一类重要的元激发, 声子极化激元的概念人们早已熟悉。早在 1951 年, 黄昆先生在处理电

磁场与离子晶格的相互作用时已作了奠基工作[13]，此后它由美国物理学家 Hopfield 正式命名并实验验证[14, 15]。在离子晶体中，电磁场将引起正负离子的相对位移（长光学格波）；而离子位移则产生电极化并辐射电磁场。在共振频率附近，传播模式既非纯的光子模亦非纯的声子模，而是电磁波与晶格振动的耦合模。此外，声子极化激元的产生还将伴随有光子频隙、红外吸收、介电异常等现象。而对于压电超晶格，由于压电效应，电磁场能够与超晶格振动发生强烈的耦合，从而在微波波段产生类似的物理效应[12, 16-19]。这一结果拓宽了声子极化激元概念的适用范围，因而具有重要的理论意义；此外，它在制作新型的微波器件方面也有潜在的应用价值。

§ 3.2 极化激元产生的物理机制

§ 3.2.1 涉及的基本方程

压电超晶格中将涉及到电磁波与弹性波的传播。电磁波的激发和传播由 Maxwell 方程 1.1 来描述，而弹性波则遵从如下的声场方程[20]：

$$S = \nabla_s u, \quad \nabla \cdot T = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}. \quad 3.1$$

其中，第一式为应变-位移关系，第二式为运动方程； T 、 S 、 u 、 ρ 分别代表应力和应变张量、位移矢量及材料密度。若采用简化足标，则有下列矩阵形式：

$$S_I = \nabla_{IJ} u_J, \quad \nabla_J T_J = \rho \frac{\partial^2 u_I}{\partial t^2}. \quad 3.2$$

其中， $I, J=1 \sim 6$ 代表缩写下标， $i, j=1 \sim 3$ 代表全下标；梯度矩阵算符 ∇_{IJ} 为散度矩阵算符 ∇_J 的转置，且

$$\nabla_J = \begin{pmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} \\ 0 & \frac{\partial}{\partial y} & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & 0 & \frac{\partial}{\partial x} \\ 0 & 0 & \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial x} & 0 \end{pmatrix}. \quad 3.3$$

对于非压电材料,电磁场和声场相互独立,此时的弹性本构关系即为广义的虎克定律。而对于压电材料,情况则有所不同。由于压电效应,电磁场将与声场发生耦合。其耦合过程由下面的压电方程来描述:

$$\begin{aligned} T_i &= c_{ij}^E S_j - e_{ij} E_j, \\ D_i &= e_{ij} S_j + \epsilon_0 \epsilon_{ij}^S E_j. \end{aligned} \quad 3.4$$

其中, E 、 D 分别为电场强度和电位移; c_{ij}^E , e_{ij} (e_{ij}), ϵ_{ij}^S 分别代表弹性系数、压电系数和介电常数。

压电方程、声场方程及 Maxwell 方程为压电超晶格中耦合效应的处理提供了一套基本的方程。

§ 3.2.2 横向与纵向极化激元

压电方程暗示,在电磁波的传播过程中,由于压电效应,电场能够激发出超晶格振动(长声学波)。与此同时,超晶格振动也能产生电极化并辐射电磁场。因此,电磁波和超晶格振动可产生强烈的耦合并导致声子极化激元。在离子晶体中,极化激元由光子和横向光学声子耦合形成。与之不同,此处的极化激元源于光子与声学声子的耦合。此外,由于压电效应的各向异性,横向与纵向超晶格振动都有可能引起横向的电极化,从而与光子发生耦合作用。

以畴反转结构的 LiTaO_3 或 LiNbO_3 晶体为例(自发极化沿 z 方向)。一种情况是正负铁电畴沿 z 轴作周期排列。当 y 方向偏振的电磁波沿着 z 轴方向传播时,横向超晶格振动将为入射波所激发并产生耦合效应[12]。此时,压电方程为:

$$\begin{aligned} T_4 &= c_{44}^E S_4 - e_{15}(z) E_2, \\ D_2 &= e_{15}(z) S_4 + \epsilon_0 \epsilon_{11}^S E_2. \end{aligned} \quad 3.5$$

另外一种情况是周期的铁电畴沿 x 方向排列。当 y 方向偏振的电磁波沿着 x 方向传播时,纵向超晶格振动将被激发并能发生耦合作用[17]。对于 LiTaO_3 压电超晶格,此时的压电方程为:

$$\begin{aligned} T_1 &= c_{11}^E S_1 + e_{22}(x) E_2, \\ D_2 &= -e_{22}(x) S_1 + \epsilon_0 \epsilon_{11}^S E_2. \end{aligned} \quad 3.6$$

除了上述两种典型的情况以外，其它的配置也能产生类似的耦合效应[9]，这里不一一叙述。实际上，参与耦合的无论是横向还是纵向的超晶格振动，其中所涉及的物理本质是一样的。为此，下面以方程 3.5 的情况为例并参照文献[17]，作一讨论。不过，这里将突出位移场而非应变场。

将声场方程 $\partial T_4 / \partial z = \rho \partial^2 u_2 / \partial t^2$ 及 $S_4 = \partial u_2 / \partial z$ 代入压电方程 3.5，可得

$$C_{44}^E \frac{\partial^2 u_2}{\partial z^2} - \rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial z} [e_{15}(z) E_2]. \quad 3.7$$

这里， $e_{15}(z) = e_{15} f(z)$ 为周期性调制的压电系数， $f(z)$ 为结构函数：

$$f(z) = \begin{cases} +1 & (0 \leq z < d), \\ -1 & (d \leq z < \Lambda). \end{cases} \quad 3.8$$

其中， d 为正畴的厚度， Λ 为超晶格的周期。对上式作 Fourier 变换，可得

$$f(z) = \sum_m f_m e^{iG_m z}. \quad 3.9$$

其中， $G_m = 2\pi m / \Lambda$ 为倒格矢， $f_m = (2 / m\pi) \sin(G_m d / 2) e^{-iG_m d / 2}$ 为 Fourier 系数。

在压电超晶格中，设电磁波与弹性波有如下解的形式：

$$\begin{aligned} E_2(z, t) &= E_{20} e^{i(kz - \omega t)}, \\ u_2(z, t) &= \sum_q u(q) e^{i(qz - \omega t)}. \end{aligned} \quad 3.10$$

将方程 3.9、3.10 代入方程 3.7，得到

$$\sum_q (\rho \omega^2 - C_{44}^E q^2) u(q) e^{iqz} = \sum_m i e_{15} f_m (G_m + k) E_{20} e^{i(G_m + k)z}. \quad 3.11$$

因方程两边相等，则 q 应满足下面的关系：

$$q = k + G_m. \quad 3.12$$

同时，在长波近似下， $k \ll G_m$ ($q \approx G_m$)，则

$$u(G_m) = \frac{i e_{15} f_m G_m}{\rho \omega^2 - C_{44}^E G_m^2} E_{20}. \quad 3.13$$

现在再回到方程 3.7。方程 3.7 为描述超晶格振动激发与传播的基本方程，且左右两边分别代表波的传播与激发（它和非线性波动方程 2.5 有着相似的形式）。我们知道，在非线性的频率转换过程中，一种频率的电磁波能够通过非线性极化激发出另一频率的电磁波；其波矢失配由非线性系数调制所提供的倒格矢来补偿。这里，在压电耦合过程中，电磁波能够通过压电应力来激发弹性波。然而，由于电磁波的波速远远大于弹性波，故两者之间存在着较大的波矢失配。相应地，这一波矢失配应由压电系数的调制所提供的倒格矢来匹配。因而，方程 3.12（或称为准相位匹配条件）的成立自在情理之中。另外，每一个 m 对应于两个倒格矢：当 $q = k + |G_m|$ 时，激发的为前进波；当 $q = k - |G_m|$ 时，激发的则是背向波。原则上，前后两波有着不同的共振频率。但在长波近似下，两者可同时激发。

将方程 3.13 代入 3.10，可得

$$\begin{aligned} u_2(z, t) &= \sum_{\pm m} \frac{ie_{15} f_m G_m e^{iG_m z}}{\rho \omega^2 - C_{44}^E G_m^2} \cdot E_2(z, t) \\ &= \sum_{m>0} \frac{\sin(G_m d/2) \sin[G_m(d/2 - z)]}{(\Lambda/8e_{15})(\rho \omega^2 - C_{44}^E G_m^2)} \cdot E_2(z, t). \end{aligned} \quad 3.14$$

在共振频率附近，上面的求和号可忽略。显而易见，由于前后两波的干涉叠加，超晶格振动实为驻波。以 $m=1$ 为例，驻波的节点为

$$z_n = (n\Lambda + d)/2. \quad 3.15$$

即 $z_0 = d/2$, $z_1 = (\Lambda + d)/2$, $\dots$ 。可见，节点分别位于正负电畴的中心位置。另外，由方程 3.14 容易验证

$$u_2(n\Lambda + d, t) = -u_2(n\Lambda, t). \quad 3.16$$

因此，相邻两个畴壁的振动方向相反；一个沿 y 轴向上则另一个就向下（对于纵振动，正畴膨胀则负畴收缩），反之亦然。如果把畴壁视作质量中心，则超晶格振动声子就如同光学声子（对于离子晶格，它仍是声学声子）。

利用应变-位移关系，将方程 3.14 代入压电方程 3.5。在长波近似下，电磁波不能“看见”微结构材料的细节，且它所“感受”的仅是材料的平均介电响应。

因而，利用介电函数的空间平均[17]，可得：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{11}^S + \frac{32e_{15}^2}{\rho\varepsilon_0\Lambda^2} \sum_{m>0} \frac{\sin^2(mD\pi)}{\omega_m^2 - \omega^2}. \quad 3.17$$

其中， $D = d/\Lambda$ 为占空比， $\omega_m = G_m v_s$ 为共振频率， $v_s = \sqrt{C_{44}^E/\rho}$ 为材料中的声速。

再利用 Maxwell 方程，可得极化激元的色散关系：

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \varepsilon_{11}^S + \frac{32e_{15}^2}{\rho\varepsilon_0\Lambda^2} \sum_{m>0} \frac{\sin^2(mD\pi)}{\omega_m^2 - \omega^2}. \quad 3.18$$

电磁波与超晶格振动的耦合极大地改变了波的传播特性[17]。一个显著的特征是光子带隙的产生：在 $\omega_m < \omega < \omega_o$ 范围内，介电函数为负值（波矢为纯虚数），因而波的传播被禁止。这里， $\omega_o = \sqrt{1+\sigma} \omega_m$ ， $\sigma = 8K^2 D^2 \sin^2(mD\pi)$ ，且 $K = e_{15} / \sqrt{C_{44}^E \varepsilon_0 \varepsilon_{11}^S}$ 为机电耦合系数。因此可得相对的带隙宽度为

$$\Delta\omega / \omega_{mid} = (2/\sigma)(\sqrt{1+\sigma} - 1)^2. \quad 3.19$$

其中， ω_{mid} 为带隙的中心频率。对于 LiNbO_3 ，其机电耦合系数可达 0.76。若占空比为 0.5 且 $m=1$ ，则带隙的宽度为 19%。这与数值计算的结果相一致[21]。

§ 3.2.3 极化激元的能量

在压电超晶格中，由于声场和电磁场的相互耦合，则储存的能量应为二者之和。在单位体积内，有

$$\begin{aligned} U_T &= (1/2)(T_4 S_4^* + p_2 v_2^* + E_2 D_2^* + B_1 H_1^*) \\ &= (1/2)(C_{44}^E |S_4|^2 + \rho |v_2|^2 + \varepsilon_0 \varepsilon_{11}^S |E_2|^2 + \mu_0 |H_1|^2). \end{aligned} \quad 3.20$$

其中第二步利用了压电方程 3.5 式。显然，方程的前两项为超晶格振动的能量（ U_{SL} ），而后两项则代表电磁能量（ U_{EM} ）。对于前者，利用位移矢量，得

$$\begin{aligned} U_{SL} &= (1/2)(\rho \omega^2 |u_2|^2 + C_{44}^E |\partial u_2 / \partial z|^2) \\ &= (\rho/2)(\omega^2 + \omega_m^2) |u_2|^2. \end{aligned} \quad 3.21$$

对于后者, 利用 Maxwell 方程及极化激元色散关系, 得 (在带隙之外)

$$\begin{aligned} U_{EM} &= (\epsilon_0 / 2) [\epsilon_{11}^S + \epsilon(\omega)] |E_2|^2 \\ &= \frac{\epsilon_0}{2} (2\epsilon_{11}^S - \frac{\Omega^2}{\omega^2 - \omega_m^2}) |E_2|^2. \end{aligned} \quad 3.22$$

其中, $\Omega^2 = (32e_{15}^2 / \rho\epsilon_0\Lambda^2) \sin^2(mD\pi)$ 。

另外, 由方程 3.14 可得到下面的一个关系 (利用空间平均):

$$|u_2|^2 = \frac{\epsilon_0}{\rho} \frac{\Omega^2}{(\omega^2 - \omega_m^2)^2} |E_2|^2. \quad 3.23$$

因此, 耦合波的总能量可表示为

$$\begin{aligned} U_T &= \rho [\omega_m^2 + \frac{\epsilon_{11}^S}{\Omega^2} (\omega^2 - \omega_m^2)^2] |u_2|^2 \\ &= \epsilon_0 [\epsilon_{11}^S + \frac{\Omega^2 \omega_m^2}{(\omega^2 - \omega_m^2)^2}] |E_2|^2. \end{aligned} \quad 3.24$$

假定在压电超晶格中, 共有 n 个极化激元量子被激发, 则有

$$U_T = (2n+1) \hbar \omega / 2V. \quad 3.25$$

其中 V 为相应的体积。将 3.24 和 3.25 式联立, 可得

$$\begin{aligned} |u_2|^2 &= \frac{(2n+1) \hbar \omega \Omega^2}{2\rho V [\Omega^2 \omega_m^2 + \epsilon_{11}^S (\omega^2 - \omega_m^2)^2]}, \\ |E_2|^2 &= \frac{(2n+1) \hbar \omega (\omega^2 - \omega_m^2)^2}{2\epsilon_0 V [\Omega^2 \omega_m^2 + \epsilon_{11}^S (\omega^2 - \omega_m^2)^2]}. \end{aligned} \quad 3.26$$

现考虑两个极端的情况。当 $\omega = \omega_m$ 时 (强烈耦合), $|u_2|^2$ 等于一常数, 令为 $|u_2|_0^2$;

当 $\Omega = 0$ 时 (无耦合), 将 $|E_2|^2$ 记为 $|E_2|_0^2$ 。则

$$|u_2|_0^2 = \frac{(2n+1) \hbar}{2\rho \omega_m V}, \quad |E_2|_0^2 = \frac{(2n+1) \hbar \omega}{2\epsilon_0 \epsilon_{11}^S V}. \quad 3.27$$

一般情况下, 耦合的强弱以及极化激元中光子、声子的含量可用下列函数来表征

[22]。定义声子强度函数 $f_A = |u_2|^2 / |u_2|_0^2$ 及光子强度函数 $f_E = |E_2|^2 / |E_2|_0^2$, 则

$$f_A = \frac{\omega \omega_m \Omega^2}{\Omega^2 \omega_m^2 + \varepsilon_{11}^S (\omega^2 - \omega_m^2)^2},$$

$$f_E = \frac{\varepsilon_{11}^S (\omega^2 - \omega_m^2)^2}{\Omega^2 \omega_m^2 + \varepsilon_{11}^S (\omega^2 - \omega_m^2)^2}.$$
3.28

容易看出, f_A 和 f_E 之间还满足下面的能量关系:

$$\hbar \omega_m f_A + \hbar \omega f_E = \hbar \omega.$$
3.29

上述方程具有明确的物理意义。等式的右边代表频率为 ω 的极化激元的能量, 而这一能量又可分解为两部分: 其中一部分是声学声子的能量 $\hbar \omega_m f_A$, 而另一部分则是同频率的光子所占的能量 $\hbar \omega f_E$ 。从 3.28 式可以看出, 耦合模中声子和光子的含量与入射波的频率有关 (见图 3.1)。若频率趋于共振频率 ($\omega \rightarrow \omega_m$), 则 $f_A \rightarrow 1$ 且 $f_E \rightarrow 0$ 。此时, 长声学波被共振激发, 且全部的能量为超晶格振动所占有; 耦合模属纯声学声子的性质。若频率远远大于共振频率 ($\omega \gg \omega_m$), 则 $f_A \rightarrow 0$ 且 $f_E \rightarrow 1$ 。此时, 声学波未能被激发, 因而能量为电磁波所有; 耦合模只余有纯光子的性质。此外, 声子、光子的含量还与 Ω 有关 (Ω 正比于压电系数及 Fourier 系数)。 Ω 越大, 耦合作用越强, 因而声子的含量也越多。

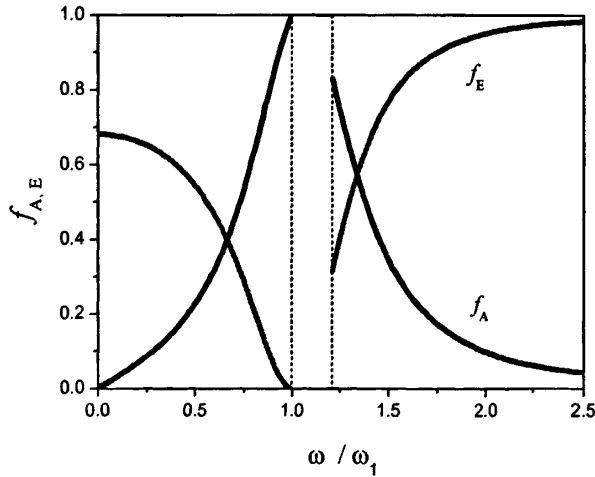


图 3.1 声子、光子强度函数与频率的关系

§ 3.2.4 从压电方程到黄昆方程

在压电超晶格中，既然声子极化激元的激发与离子晶格有着一定的相似性，那么压电方程与黄昆方程又有何联系？下面将证明利用前面的结果可将压电方程改写成黄昆方程的形式，同时也对文献[12]作一些修正。

再次从基本波动方程 3.7 出发。将之展开：

$$\begin{aligned} & \sum_q (-C_{44}^E q^2) u(q) e^{i(qz - \omega t)} - \sum_q \rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} [u(q) e^{i(qz - \omega t)}] \\ &= \sum_m i e_{15} f_m (G_m + k) E_{20} e^{i[(G_m + k)z - \omega t]}. \end{aligned} \quad 3.30$$

利用准相位匹配条件 3.12，由上式可得

$$\begin{aligned} & (-C_{44}^E G_m^2) [u(G_m) e^{i(kz - \omega t)}] - \rho \frac{\partial^2}{\partial t^2} [u(G_m) e^{i(kz - \omega t)}] \\ &= i e_{15} f_m G_m [E_{20} e^{i(kz - \omega t)}]. \end{aligned} \quad 3.31$$

令

$$U_2 = u(G_m) e^{i(kz - \omega t)}. \quad 3.32$$

则有

$$\frac{\partial^2 U_2}{\partial t^2} = -\omega_m^2 U_2 + \frac{e_{15} f_m G_m}{i \rho} E_2. \quad 3.33$$

此外，由压电方程及应变-位移关系可得：

$$\begin{aligned} P_2 &= e_{15}(z) \frac{\partial u_2}{\partial z} + \epsilon_0 (\epsilon_{11}^S - 1) E_2 \\ &= e_{15} f(z) \sum_{q=k \pm G_m} i q u(q) e^{i(qz - \omega t)} + \epsilon_0 (\epsilon_{11}^S - 1) E_2 \\ &= i e_{15} G_m [u(G_m) e^{iG_m z} f(z) - u(-G_m) e^{-iG_m z} f(z)] e^{i(kz - \omega t)} \\ &\quad + \epsilon_0 (\epsilon_{11}^S - 1) E_2. \end{aligned} \quad 3.34$$

同样，利用长波近似下的空间平均，有

$$\begin{aligned} u(G_m) \langle e^{iG_m z} f(z) \rangle &= u(G_m) f_{-m}, \\ u(-G_m) \langle e^{-iG_m z} f(z) \rangle &= u(-G_m) f_m. \end{aligned} \quad 3.35$$

利用 3.13，可以证明 $u(-G_m) f_m = -u(G_m) f_{-m}$ 。因此，

$$P_2 = 2ie_{15}f_{-m}G_m U_2 + \epsilon_0(\epsilon_{11}^S - 1)E_2. \quad 3.36$$

由方程 3.33 和 3.36 所构成的方程组即形似黄昆方程。为了将其写成更加对称的形式，可采用如下的变换：

$$W_2 = i\sqrt{2\rho} e^{iG_m d/2} U_2. \quad 3.37$$

将上述变换代入 3.33 及 3.36，最终得到：

$$\begin{aligned} \ddot{W}_2 &= b_{11} W_2 + b_{12} E_2, \\ P_2 &= b_{21} W_2 + b_{22} E_2. \end{aligned} \quad 3.38$$

其中，

$$\begin{aligned} b_{11} &= -\omega_m^2, & b_{22} &= \epsilon_0(\epsilon_{11}^S - 1), \\ b_{12} &= b_{21} = \frac{4e_{15}}{\Lambda} \sqrt{\frac{2}{\rho}} \sin(mD\pi). \end{aligned} \quad 3.39$$

对于电磁波与纵向超晶格振动相耦合的情形，上述的推导过程同样适用。另外，当占空比为 0.5 且 $m=1$ 时， $b_{12} = b_{21} = 2\sqrt{2}e_{15}/\sqrt{\rho}d$ 。而文献[12]中则少了一个 $\sqrt{2}$ 因子，这也是其中带隙宽度被低估的原因。

在考查方程 3.38 之前，先看一下 W_2 与正负畴壁相对位移 Δu 的关系，其中 $\Delta u|_{z=n\Lambda} = u_2(z+d, t) - u_2(z, t)$ 。由方程 3.10 可得

$$\begin{aligned} \Delta u &= \sum_{\pm m} u(G_m)(e^{iG_m d} - 1) \cdot e^{i(kz - \omega t)} \\ &= 2u(G_m)(e^{iG_m d} - 1) \cdot e^{i(kz - \omega t)} \\ &= 2(e^{iG_m d} - 1)U_2. \end{aligned} \quad 3.40$$

其中第二步利用 3.13 容易证明。再利用 3.37，得

$$W_2 = \sqrt{\rho/8} \sin^{-1}(mD\pi) \Delta u. \quad 3.41$$

可见， W_2 的引入实际上反映了相邻畴壁之间的相对运动情况。值得注意的是，上式也对文献[12]作了修正。当占空比为 0.5 且 $m=1$ 时， $W_2 = \sqrt{\rho/8} \Delta u$ ，而非文献中的 $W_2 = \sqrt{\rho/4d} \Delta u$ 。

方程 3.38 是压电方程与声场方程的结合形式，亦可称为压电超晶格中的黄昆方程。方程的第一式为电磁场的作用下超晶格的受迫振动方程；第二式表示除了电场导致的极化以外，还存在着由于超晶格振动所引起的极化效应。可以看出，由于压电效应，超晶格中将产生一个宏观的电极化强度（ $p = b_{21}W_2$ ），其大小等于表面的束缚电荷密度。一方面，该电极化强度与相邻畴壁之间的相对运动有关，这类似于离子晶格。另一方面，该电极化又正比于压电系数及 Fourier 系数；当 Fourier 系数为零时，平均的束缚电荷密度也为零，因而无极化激元产生。此外，利用方程的第一式，还可以写出电极化强度 p 的动力学方程：

$$\frac{d^2 p}{dt^2} + \omega_m^2 p + \gamma \frac{dp}{dt} = b_{12}^2 E_2. \quad 3.42$$

其中， $\gamma dp/dt$ 为考虑材料的阻尼所引入的耗散项。由 3.42 解得

$$p = \frac{b_{12}^2}{\omega_m^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} E_2. \quad 3.43$$

正是由于该电极化强度与电磁波的强烈耦合，从而导致声子极化激元。

§ 3.3 异常极化激元及耦合效应

§ 3.3.1 寻常与异常极化激元

我们知道，晶体在光学特性上的一个显著特点是存在双折射现象，即入射到晶体中的光波将在两个相互垂直的方向上偏振且具有不同的速度。借助于折射率椭球，这两个偏振方向可根据光的传播（波矢）方向来确定。比如，对于单轴晶体，当光波沿着 x 轴传播时，两个偏振方向便是 y 和 z 方向。入射光的电矢量将在这两个特定的方向上分解，且对应的两种偏振光分别被称为寻常光和异常光。在可见光波段，上述晶体中的光波实为电磁波与电子激发的耦合态。

在远红外波段，除了电子极化以外，离子极化也将参与作用：电磁波与晶格振动的耦合产生声子极化激元。与上述情形相类似，电磁波的传播对应于两种耦合模式[22]。其一，光电场和离子位移都垂直于由波矢和光轴所构成的主截面，这种传播模式被称为寻常极化激元（其传播速度与波矢方向无关）；其二，光电

场和离子位移皆平行于主截面，这种传播模式则被叫作异常极化激元（其速度依赖于波的传播方向）。

表 3.1 几种特殊情况下的极化激元类型

波矢方向	偏振方向	超晶格振动		极化激元
		LiTaO ₃	LiNbO ₃	
x	y	纵向	纵向	寻常
	z	无耦合	纵向	异常
y	x	横向	横向	寻常
	z	无耦合	准横/纵	异常
z	x	横向	横向	寻常
	y	横向	横向	寻常

可以想象，在压电超晶格中，依赖于光电场的偏振方向，声子极化激元也应有寻常和异常之分。但由于压电效应的各向异性，实际情况并不完全相同（耦合的结果与波矢量的方向有关）。为简单起见，下面假定电磁波沿着主轴方向传播。并且约定，偏振方向垂直于光轴的耦合模叫作寻常极化激元，而偏振方向平行于光轴的耦合模则叫异常极化激元（严格来讲，这样的称呼并不确切）。表 3.1 所示为几种特殊情况下的超晶格振动及极化激元激发的类型。（一）LiTaO₃ 压电超晶格（压电系数 $e_{31}=0$ ）当波矢量平行于 y 轴时，x-偏振波与横向超晶格振动相耦合并导致寻常极化激元；而当波矢量平行于 x 轴时，y-偏振波与纵向超晶格振动耦合形成寻常极化激元。在上述两种情况中，z-偏振波与超晶格振动并不产生耦合，因而无异常极化激元。（二）LiNbO₃ 压电超晶格（ $e_{31} \neq 0$ ）寻常与异常极化激元都能够存在（其中寻常极化激元同上）。当波矢量平行于 y 轴时，z-偏振波与准横向或准纵向声振动相耦合，产生异常极化激元；而当波矢量平行于 x 轴时，z-偏振波与纵向声振动的耦合也将导致异常极化激元。然而，对于后者，

由于寻常与异常极化激元都源于偏振波与纵振动的耦合，故通过纵振动的媒介，两种极化激元之间还存在着一定的耦合作用。

§ 3.3.2 一种异常极化激元的色散

在上节，我们已经推导了寻常极化激元的色散方程。为使情况完整，这里将给出一种异常极化激元的色散关系。从表 3.1 可知，对于 LiNbO_3 压电超晶格，当电磁波沿着 y 方向传播（铁电畴在 y 方向上作周期排列）且偏振为 z 方向时，准横或准纵向超晶格振动将被激发并发生耦合作用。此时的压电方程为：

$$\begin{aligned} T_2 &= C_{11}^E S_2 - C_{14}^E S_4 - e_{31}(y) E_3, \\ T_4 &= -C_{14}^E S_2 + C_{44}^E S_4, \\ D_3 &= e_{31}(y) S_2 + \epsilon_0 \epsilon_{33}^S E_3. \end{aligned} \quad 3.44$$

其中， $S_2 = \partial u_2 / \partial y$ ， $S_4 = \partial u_3 / \partial y$ ， u_2 及 u_3 分别为纵向和横向的位移分量。

利用声场方程 $\partial T_2 / \partial y = \rho \partial^2 u_2 / \partial t^2$ 及 $\partial T_4 / \partial y = \rho \partial^2 u_3 / \partial t^2$ ，可得

$$\begin{aligned} C_{11}^E \frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2} - C_{14}^E \frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2} - \rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} &= \frac{\partial}{\partial y} [e_{31}(y) E_3], \\ C_{14}^E \frac{\partial^2 u_2}{\partial y^2} - C_{44}^E \frac{\partial^2 u_3}{\partial y^2} + \rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} &= 0. \end{aligned} \quad 3.45$$

设电磁波和弹性波有如下解的形式

$$\begin{aligned} E_3(y, t) &= E_{30} e^{i(ky - \omega t)}, \\ u_{2,3}(y, t) &= \sum_q u_{2,3}(q) e^{i(qy - \omega t)}. \end{aligned} \quad 3.46$$

将 3.46 式代入方程 3.45，得到（ $q = k + G_m \approx G_m$ ）：

$$\begin{aligned} (\rho \omega^2 - C_{11}^E G_m^2) u_2(G_m) + C_{14}^E G_m^2 u_3(G_m) &= i e_{31} f_m G_m E_{30}, \\ C_{14}^E G_m^2 u_2(G_m) + (\rho \omega^2 - C_{44}^E G_m^2) u_3(G_m) &= 0. \end{aligned} \quad 3.47$$

由上式解得

$$u_2(G_m) = \frac{i e_{31} f_m G_m (\omega^2 - \omega_A^2)}{\rho (\omega_L^2 - \omega^2) (\omega_S^2 - \omega^2)} E_{30}. \quad 3.48$$

其中, $\omega_A = G_m \sqrt{C_{44}^E / \rho}$, $\omega_L = G_m v_L$ 为准纵向超晶格振动的谐振频率, $\omega_S = G_m v_S$ 为准横向振动的谐振频率, 而 v_L 和 v_S 分别为准纵和准横向声振动的传播速度:

$$\begin{aligned} v_L &= \sqrt{[C_{11}^E + C_{44}^E + \sqrt{(C_{11}^E - C_{44}^E)^2 + 4(C_{14}^E)^2}] / 2\rho}, \\ v_S &= \sqrt{[C_{11}^E + C_{44}^E - \sqrt{(C_{11}^E - C_{44}^E)^2 + 4(C_{14}^E)^2}] / 2\rho}. \end{aligned} \quad 3.49$$

由方程 3.47 容易验证, 当 $\omega = \omega_L$ 时, $u_2(G_m)/u_3(G_m) \approx (C_{44}^E - C_{11}^E)/C_{14}^E$, 准纵波共振激发; 当 $\omega = \omega_S$ 时, $u_2(G_m)/u_3(G_m) \approx C_{14}^E/(C_{11}^E - C_{44}^E)$, 则准横波被共振激发。

将 3.46、3.48 式代入压电方程, 并取空间平均, 得

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{33}^S + \sum_{m>0} \frac{\Omega^2(\omega_A^2 - \omega^2)}{(\omega_L^2 - \omega^2)(\omega_S^2 - \omega^2)}. \quad 3.50$$

其中, $\Omega^2 = (32e_{31}^2 / \rho\epsilon_0\Lambda^2) \sin^2(mD\pi)$ 。再利用 Maxwell 方程, 即可求得极化激元的色散关系

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \epsilon_{33}^S + \sum_{m>0} \frac{\Omega^2(\omega_A^2 - \omega^2)}{(\omega_L^2 - \omega^2)(\omega_S^2 - \omega^2)}. \quad 3.51$$

实际上, 对于 LiNbO_3 压电超晶格, 由于 $C_{14}^E \ll C_{11}^E - C_{44}^E$, 则 $\omega_A \approx \omega_S$ 。因此, 准横波对极化激元没有特别的贡献, 或者说在准横向振动的谐振频率附近并无极化激元产生。这一点也可以从压电方程得知, 因为这里横向的电极化只与纵向的位移分量有关。另外, 由于电磁波与准纵向声振动的强烈耦合, 在频率区间 $(\omega_L, \sqrt{1+\sigma}\omega_L)$ 产生一个能隙, 其中 $\sigma = 8K_L^2 D^2 \sin^2(mD\pi)$, $K_L^2 = e_{31}^2 / \rho v_L^2 \epsilon_0 \epsilon_{33}^S$ 。该能隙的相对宽度可用 3.19 式来表示。若占空比为 0.5 且 $m=1$, 则相对宽度为 0.03%。无疑, 这比寻常极化激元的带隙宽度要小得多。

§ 3.3.3 寻常与异常极化激元的耦合

对于 LiNbO_3 压电超晶格 (设铁电畴在 x 方向上作周期排列), 当电磁波平行于 x 轴传播时, 纵向超晶格振动能够被激发并导致两种极化激元之间的耦合。该

耦合效应由下面的压电方程来描述：

$$\begin{aligned} T_1 &= C_{11}^E S_1 + e_{22}(x) E_2 - e_{31}(x) E_3, \\ D_2 &= -e_{22}(x) S_1 + \epsilon_0 \epsilon_{11}^S E_2, \\ D_3 &= e_{31}(x) S_1 + \epsilon_0 \epsilon_{33}^S E_3. \end{aligned} \quad 3.52$$

其中， E_2 和 E_3 分别为电磁波在 y 、 z 轴上的电场分量。

方程 3.52 暗示，纵向超晶格振动将为入射电磁波所激发，且两种偏振都能产生作用。另外，由于压电效应，超晶格振动将导致电极化并辐射电磁场。一方面，纵振动经压电效应在 y 方向产生电极化，而该电极化又间接地包含着 z 方向电场的贡献。另一方面，纵振动也能在 z 方向引起电极化；同样， z 向电极化也包含着 y 方向电场的贡献。因而，通过纵向超晶格振动，两个正交的电场分量之间将建立起间接的耦合效应。这也为极化激元的激发带来新的特点。

利用声场方程 $\partial T_1 / \partial x = \rho \partial^2 u_1 / \partial t^2$ 及 $S_1 = \partial u_1 / \partial x$ ，得

$$\rho \frac{\partial^2 S_1}{\partial t^2} - C_{11}^E \frac{\partial^2 S_1}{\partial x^2} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} [(e_{22} E_2 - e_{31} E_3) f(x)]. \quad 3.53$$

将上式中的结构函数作 Fourier 展开，即 $f(x) = \sum_m f_m e^{iG_m x}$ 。在长波近似下（超晶格的周期远远小于电磁波的波长），可得

$$C_{11}^E \frac{\partial^2 S_1}{\partial x^2} + \rho \omega^2 S_1 = \sum_m f_m G_m^2 (e_{22} E_2 - e_{31} E_3) e^{iG_m x}. \quad 3.54$$

方程 3.54 类似于受迫振动方程，其解如下：

$$S_1 = \sum_m \frac{f_m G_m^2}{\rho \omega^2 - C_{11}^E G_m^2} (e_{22} E_2 - e_{31} E_3) e^{iG_m x}. \quad 3.55$$

可见，纵向超晶格振动确实与两个方向的电场分量都有关；另外，它的共振频率为 $\omega_m = G_m v_L$ ，其中 $v_L = \sqrt{C_{11}^E / \rho}$ 为纵波的传播速度。

电磁波与纵振动的耦合作用还体现在材料的介电响应上。将 3.55 式代入压电方程 3.52，并利用空间平均，得到

$$\begin{pmatrix} D_2 \\ D_3 \end{pmatrix} = \epsilon_0 \begin{pmatrix} \epsilon_{22}(\omega) & \epsilon_{23}(\omega) \\ \epsilon_{23}(\omega) & \epsilon_{33}(\omega) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_2 \\ E_3 \end{pmatrix}. \quad 3.56$$

其中,

$$\begin{aligned} \epsilon_{22}(\omega) &= \epsilon_{11}^S + \frac{32e_{22}^2}{\rho\epsilon_0\Lambda^2} \sum_{m>0} \frac{\sin^2(mD\pi)}{\omega_m^2 - \omega^2}, \\ \epsilon_{23}(\omega) &= -\frac{32e_{22}e_{31}}{\rho\epsilon_0\Lambda^2} \sum_{m>0} \frac{\sin^2(mD\pi)}{\omega_m^2 - \omega^2}, \\ \epsilon_{33}(\omega) &= \epsilon_{33}^S + \frac{32e_{31}^2}{\rho\epsilon_0\Lambda^2} \sum_{m>0} \frac{\sin^2(mD\pi)}{\omega_m^2 - \omega^2}. \end{aligned} \quad 3.57$$

可见, 由于超晶格振动, 介电张量中将产生非对角元素; 而非对角元的出现则可引起两个正交电场分量间的相互作用。在前一章我们已经知道, 外加的直流电场也可以使介电张量产生非对角元并导致两支偏振波的相互耦合 (见 2.33 式)。那里, 非对角元正比于直流电场且随着电畴的反转而变号 (通常它的数值要远远小于对角元素)。此处, 非对角元与电场强度无关而强烈依赖于波的频率; 而且, 它是超晶格结构材料的集体响应, 与单个电畴的自发极化方向无关。另外, 前者源于电光效应, 而此处则是由于压电效应。

压电耦合所导致的结果之一便是介电椭球发生形变, 使得主轴 y 、 z 绕 x 方向转至 y' 和 z' 轴 (主轴 x 保持不变)。顺着 x 轴观察, 设旋转的角度为 θ , 则

$$\tan 2\theta = \frac{2\epsilon_{23}(\omega)}{\epsilon_{33}(\omega) - \epsilon_{22}(\omega)}. \quad 3.58$$

因此, 旋转角度与波的频率有关 (见图 3.2)。以频率 ω_a 为界, 其依赖关系如下:

当 $\omega < \omega_a$ 时, θ 为正并随着频率的增加而增大 (在共振频率 ω_m 附近, $\theta \approx e_{31}/e_{22}$, 约为 4.6°); 当 $\omega > \omega_a$ 时, θ 为负且其绝对值随着频率的增加而减小; 而当 $\omega \rightarrow \omega_a$ 时, θ 将达到最大值 $\pm 45^\circ$ 。这里, ω_a 由方程 $\epsilon_{33}(\omega) - \epsilon_{22}(\omega) = 0$ 确定, 则有

$$\omega_a = \sqrt{1 + 8K_a^2 D^2 \sin^2(mD\pi)} \omega_m. \quad 3.59$$

其中, $K_a^2 = (e_{22}^2 - e_{31}^2)/C_{11}^E \epsilon_0 (\epsilon_{11}^S - \epsilon_{33}^S)$ 。若 $m=1$ 且 $D=0.5$, 则 $\omega_a = 1.09 \omega_1$ [23]。

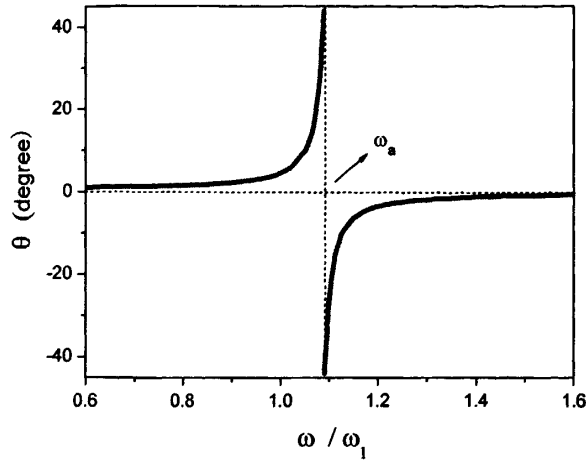


图 3.2 旋转角度对频率的依赖关系

利用变换矩阵 A ，在新的坐标系下，介电张量可表示为 ($\epsilon' = A\epsilon A^T$):

$$\epsilon' = \begin{pmatrix} \epsilon_+(\omega) & 0 \\ 0 & \epsilon_-(\omega) \end{pmatrix}. \quad 3.60$$

其中,

$$\epsilon_{\pm}(\omega) = \frac{\epsilon_{22}(\omega) + \epsilon_{33}(\omega)}{2} \pm s(\omega) \sqrt{\left(\frac{\epsilon_{22}(\omega) - \epsilon_{33}(\omega)}{2}\right)^2 + \epsilon_{23}^2(\omega)}. \quad 3.61$$

这里, $s(\omega)$ 为符号函数: 当 $\epsilon_{22}(\omega) > \epsilon_{33}(\omega)$, 即 $\omega < \omega_m$ 或 $\omega > \omega_a$ 时, $s(\omega) = 1$; 当 $\epsilon_{22}(\omega) < \epsilon_{33}(\omega)$, 即 $\omega_m < \omega < \omega_a$ 时, $s(\omega) = -1$ 。

耦合效应所带来的另一个结果则是它极大地改变了波的传播特性。此时, 波的偏振方向不再是 y 和 z 方向, 而是新的 y' 和 z' 轴方向。前者对应于寻常极化激元, 而后者对应于异常极化激元。换句话说, 由于压电效应, 两种极化激元的偏振方向都发生了一定的旋转。另外, 利用介电函数, 极化激元的色散关系可表示为 (k_+ 和 k_- 分别代表寻常和异常极化激元):

$$c^2 k_{\pm}^2 / \omega^2 = \epsilon_{\pm}(\omega). \quad 3.62$$

因此, 耦合波的传播行为由介电函数 $\epsilon_{\pm}(\omega)$ 决定。对于寻常极化激元, $\epsilon_{+}(\omega)$ 随频率变化较为强烈, 并且在共振频率附近将取得负值。令 $\epsilon_{+}(\omega) < 0$, 则由 3.57 和 3.61 两式解得 $\omega_m < \omega < \omega_o$, 这里

$$\omega_o = \sqrt{1 + 8K_o^2 D^2 \sin^2(mD\pi)} \omega_m. \quad 3.63$$

其中, $K_o^2 = K_2^2 + K_3^2$, $K_2 = e_{22} / \sqrt{C_{11}^E \epsilon_0 \epsilon_{11}^S}$ 及 $K_3 = e_{31} / \sqrt{C_{11}^E \epsilon_0 \epsilon_{33}^S}$ 为机电耦合系数。当 $m=1$ 且 $D=0.5$ 时, $\omega_o = 1.03\omega_1$ 。显然, 在频率区间 (ω_m, ω_o) 内, k_{+} 为纯虚数, 因而耦合波的强度随着传播距离呈指数规律衰减。这一频率范围即为寻常极化激元所对应的禁带宽度。对于异常极化激元, $\epsilon_{-}(\omega)$ 随频率变化较为缓慢, 且在所研究的频率范围之内它总是正值 (不等式 $\epsilon_{-}(\omega) < 0$ 无解)。从而, k_{-} 为正实数, 耦合波能够传播。因此, 寻常和异常极化激元有着不同的传播特性, 前者有导带和禁带之分, 而后者则无禁带。这一点和前面讨论的情况并不相同。

上面的考虑实基于无阻尼近似, 即材料中不存在能量的损耗。这是一种理想的情形, 当然, 自然界也不存在这样的材料。下面将考虑阻尼存在的情况, 以及超晶格中的电场分布与能流密度。实际上, 只要将 3.57 式分母上的 $\omega_m^2 - \omega^2$ 都改写成 $\omega_m^2 - \omega^2 - i\gamma\omega$ 便可计入材料的阻尼, 而方程 3.56 依然成立。这一点也可以从压电方程 3.52 推得, 即只需将弹性系数 C_{11}^E 替换为 $C_{11}^E - i\eta\omega$ 就可得到, 其中 η 为阻尼常数[20]。将方程 3.56 代入 Maxwell 方程, 可得

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 E_2}{\partial x^2} = -k_0^2 [\epsilon_{22}(\omega)E_2 + \epsilon_{23}(\omega)E_3], \\ \frac{\partial^2 E_3}{\partial x^2} = -k_0^2 [\epsilon_{23}(\omega)E_2 + \epsilon_{33}(\omega)E_3]. \end{cases} \quad 3.64$$

其中, $k_0 = \omega/c$ 为真空中的波矢。方程 3.64 可进一步化为 ($n=2, 3$):

$$\frac{\partial^4 E_n}{\partial x^4} + p \frac{\partial^2 E_n}{\partial x^2} + q E_n = 0. \quad 3.65$$

这里, $p = k_0^2 [\varepsilon_{22}(\omega) + \varepsilon_{33}(\omega)]$, $q = k_0^4 [\varepsilon_{22}(\omega)\varepsilon_{33}(\omega) - \varepsilon_{23}^2(\omega)]$ 。设方程解的形式为 $E_n = E_{n0} \exp i(kx - \omega t)$, 则有色散关系 $c^2 k_{\pm}^2 / \omega^2 = \varepsilon_{\pm}(\omega)$, 其中

$$\varepsilon_{\pm}(\omega) = \frac{\varepsilon_{22}(\omega) + \varepsilon_{33}(\omega)}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{\varepsilon_{22}(\omega) - \varepsilon_{33}(\omega)}{2}\right)^2 + \varepsilon_{23}^2(\omega)}. \quad 3.66$$

可以看出, 3.66 式对应于前文 3.61 式 (只差一符号函数 $s(\omega)$), 不过这里所表现的是复数而非实数关系。

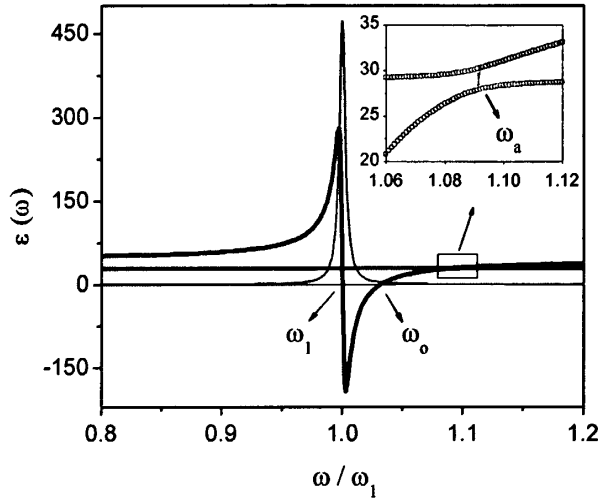


图 3.3 一阶极化激元的介电函数曲线

图 3.3 所示为一阶极化激元的介电函数曲线 ($m=1$)。这里, 占空比选为 0.5 且阻尼因子设为 $\gamma = 0.006\omega_1$ 。图中, 蓝色的粗实线和细实线分别代表介电函数 $\varepsilon_+(\omega)$ 的实部和虚部; 而红色的粗实线和细实线分别表示 $\varepsilon_-(\omega)$ 的实部和虚部。右上角的插图则显示了邻近 ω_0 的介电函数 (实部) 随频率的变化趋势。结果表明, 在阻尼存在的情况下, 介电函数的实部依然保留了前述无阻尼情形的特征。即, 对于 $\varepsilon_+(\omega)$, 其实部在频率区间 (ω_1, ω_0) 内取值为负; 对于 $\varepsilon_-(\omega)$, 其实部在研究范围内取值为正。相对于无阻尼情形, 阻尼带来的一个重要差异在于介电函数的虚部。对于 $\varepsilon_+(\omega)$, 其虚部在共振频率处取得最大值, 对应着一个吸收峰 (呈

Lorentz 线型)；而对于 $\varepsilon_-(\omega)$ ，其虚部则远远小于实部，即其吸收可忽略不计。

相应地，图 3.4 为一阶极化激元的色散关系曲线 ($k_{\pm} = k'_{\pm} + ik''_{\pm}$)。其中，蓝线和红线分别表示 k_+ 和 k_- 的实部；其虚部则示于右下角的插图中。可见，对于寻常极化激元，在带隙附近其波矢有着较大的虚部，因而其传播被禁止；对于异常极化激元，其虚部亦远小于其实部，则衰减可忽略不计。因此，即使考虑到材料的吸收，两种耦合模式也有着不同的传播特性。这和前面的结论相一致。

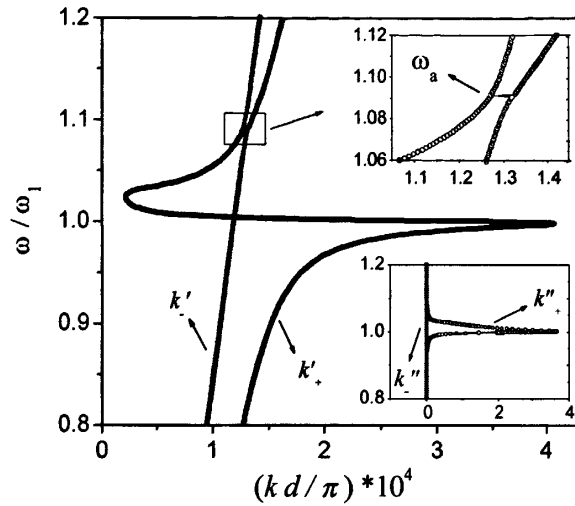


图 3.4 一阶极化激元的色散关系曲线

这样，在压电超晶格中，电磁场可表示为两种耦合模的线性叠加。利用方程 3.64 及 Maxwell 方程，可得（忽略因子 $e^{-i\omega t}$ ）：

$$\begin{aligned}
 E_2 &= ae^{ik_+x} + be^{ik_-x}, \\
 H_3 &= \varepsilon_0 c \sqrt{\varepsilon_+(\omega)} ae^{ik_+x} + \varepsilon_0 c \sqrt{\varepsilon_-(\omega)} be^{ik_-x}, \\
 E_3 &= \frac{\varepsilon_{23}(\omega)}{\varepsilon_{22}(\omega) - \varepsilon_-(\omega)} ae^{ik_+x} + \frac{\varepsilon_{23}(\omega)}{\varepsilon_{22}(\omega) - \varepsilon_+(\omega)} be^{ik_-x}, \\
 H_2 &= \varepsilon_0 c \frac{\varepsilon_{23}(\omega) \sqrt{\varepsilon_+(\omega)}}{\varepsilon_-(\omega) - \varepsilon_{22}(\omega)} ae^{ik_+x} + \varepsilon_0 c \frac{\varepsilon_{23}(\omega) \sqrt{\varepsilon_-(\omega)}}{\varepsilon_+(\omega) - \varepsilon_{22}(\omega)} be^{ik_-x}.
 \end{aligned} \tag{3.67}$$

其中 $k_{\pm} = (\omega/c) \sqrt{\varepsilon_{\pm}(\omega)}$ 。系数 a 、 b 由起始条件决定，若 $E_2(0) = E_{20}$ ， $E_3(0) = E_{30}$ ，

则有

$$\begin{aligned} a &= \frac{\varepsilon_{22}(\omega) - \varepsilon_-(\omega)}{\varepsilon_+(\omega) - \varepsilon_-(\omega)} E_{20} + \frac{\varepsilon_{23}(\omega)}{\varepsilon_+(\omega) - \varepsilon_-(\omega)} E_{30}, \\ b &= \frac{\varepsilon_+(\omega) - \varepsilon_{22}(\omega)}{\varepsilon_+(\omega) - \varepsilon_-(\omega)} E_{20} - \frac{\varepsilon_{23}(\omega)}{\varepsilon_+(\omega) - \varepsilon_-(\omega)} E_{30}. \end{aligned} \quad 3.68$$

耦合波的平均能流密度应包括两部分：一是纵向超晶格振动的能流密度 $\bar{P}_{SL} = (-1/2) \text{Re}(\vec{v}_1 \cdot \vec{T}_1)$ ，其中 $v_1 = \partial u_1 / \partial t$ 是媒质的振动速度；二是电磁场的能流密度 $\bar{P}_{EM} = \bar{P}_2 + \bar{P}_3$ ，其中 $\bar{P}_2 = (1/2) \text{Re}(\vec{E}_2 \times \vec{H}_3)$ ， $\bar{P}_3 = (1/2) \text{Re}(\vec{E}_3 \times \vec{H}_2)$ 。利用声场方程及压电方程 3.52，可以证明，

$$\vec{v}_1 \cdot \vec{T}_1 = -2i\rho\omega^3 G_m \left| \frac{f_m(e_{22}E_2 - e_{31}E_3)}{\rho(\omega_m^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \right|^2 \sin G_m(d - 2x). \quad 3.69$$

即纵振动的复坡印廷矢量为纯虚数，因此平均能流密度 $\bar{P}_{SL}$ 等于零。这和前面所说的超晶格振动为驻波的特征相一致。

电磁场的平均能流密度可利用 3.67 式进行计算。当激发频率相对地远离共振频率（位于带隙之外）时，介电函数及波矢量的虚部都可忽略，即视为实数。此时， $\bar{P}_2(x)$ 与 $\bar{P}_3(x)$ 随长度作周期为 $2\pi/(k_+ - k_-)$ 的振荡；而且，在传播方向上，总的平均能流密度保持守恒，即

$$\begin{aligned} \bar{P}_{EM} &= \frac{\varepsilon_0 c / 2}{\sqrt{\varepsilon_+(\omega)} + \sqrt{\varepsilon_-(\omega)}} \left\{ [\varepsilon_{22}(\omega) + \sqrt{\varepsilon_+(\omega)\varepsilon_-(\omega)}] E_{20}^2 \right. \\ &\quad \left. + [\varepsilon_{33}(\omega) + \sqrt{\varepsilon_+(\omega)\varepsilon_-(\omega)}] E_{30}^2 + 2\varepsilon_{23}(\omega) E_{20} E_{30} \right\}. \end{aligned} \quad 3.70$$

若能忽略耦合效应（远离共振区），则 $\varepsilon_+(\omega) = \varepsilon_{22}(\omega) \approx \varepsilon_{11}^S$ ， $\varepsilon_-(\omega) = \varepsilon_{33}(\omega) \approx \varepsilon_{33}^S$ 且 $\varepsilon_{23}(\omega) \approx 0$ 。此时，上式退化为 $\bar{P}_{EM} = (\varepsilon_0 c / 2)(\sqrt{\varepsilon_{11}^S} E_{20}^2 + \sqrt{\varepsilon_{33}^S} E_{30}^2)$ 。如果激发频率靠近共振频率（比如位于带隙之内），则能量的衰减需要虑及。忽略异常极化激元的介电函数及波矢量的虚部，当传播距离足够大时，则有

$$\bar{P}_{EM} = (\varepsilon_0 c / 2) |b|^2 \sqrt{\varepsilon_-(\omega)} \left[1 + \left| \frac{\varepsilon_{23}(\omega)}{\varepsilon_{22}(\omega) - \varepsilon_+(\omega)} \right|^2 \right]. \quad 3.71$$

可见，在共振频率附近，仍有一部分能量能够透过超晶格结构。

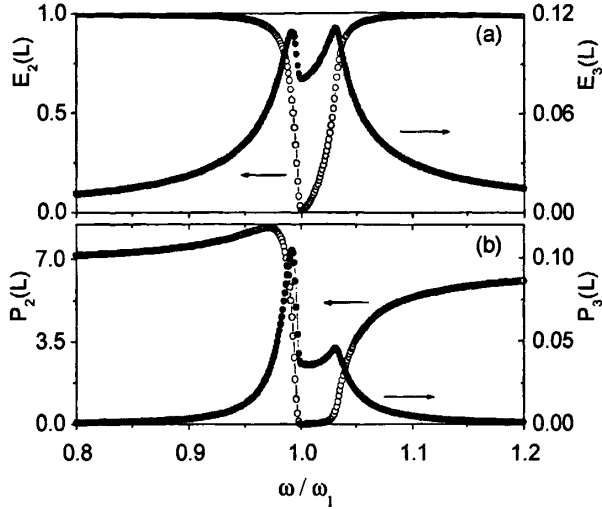


图 3.5 电场与能流密度对频率的依赖关系

图 3.5 所示为入射偏振沿着 y 轴时的电场强度与能流密度对频率的依赖关系（即 $E_2(0) = E_{20}$, $E_3(0) = 0$ ；其它情况可作类似的计算）。这里，晶体的长度设为 $L = 4000d$ ； $E_{2,3}(L)$ 和 $P_{2,3}(L)$ 已分别对 E_{20} 和 $(\epsilon_0 c/2)E_{20}^2$ 作了归一化处理。前面我们已经知道，对于 LiTaO_3 压电超晶格， y 偏振的电磁波将导致寻常极化激元；在带隙附近，其传播被禁止。然而此处，对于 LiNbO_3 压电超晶格，超晶格振动将产生 z 向电极化和电场分量。从而，寻常与异常极化激元能够同时出现。并且，在共振频率附近，两支耦合模中的一支依然能够传播。

最后提到的是，在前面的讨论中，有一种情况应该被排除在外。即入射电场满足如下的关系： $E_{30}/E_{20} = e_{22}/e_{31}$ 。在此情况下，由压电方程 3.52 或方程 3.55 可知，超晶格振动不能被激发。因而，即使在共振频率附近也无极化激元产生。此时，电磁波能够自由地通过压电超晶格而无耦合效应。

§ 3.4 本章小结

本章对压电超晶格中声子极化激元的产生规律及耦合效应进行了总结和理论研究。与离子晶体相似，压电超晶格中的声子极化激元源于电磁波（微波）与超晶格振动所引起的电极化之间的强烈耦合。与离子晶体不同，由于压电效应的各向异性，压电超晶格中的声子极化激元又有其独特的特点。

从超晶格振动的方向来看，压电超晶格中的声子极化激元主要有横向和纵向（极化激元）之分。后者在离子晶体中并不存在。从推导极化激元的色散关系入手，本章研究了超晶格振动的特征及极化激元的能量构成；从压电方程和声场方程出发，首次对压电超晶格中的黄昆方程给出了理论推导，并对文献中的结果进行了一些修正。

从电场的偏振方向来看，压电超晶格中的声子极化激元又可分为寻常和异常极化激元。本章研究了两种情况。一种是电磁波与准横/纵波耦合形成的异常极化激元的色散关系；一种是纵向超晶格振动所导致的两种极化激元之间的耦合效应。对于后者，耦合使得极化激元的偏振方向发生旋转；同时，两种耦合模式有着不同的传播特性，即在共振频率附近，一支能够传播而另一支则被禁止。

参考文献

- [1] 孙慷、张福学, 压电学, 国防工业出版社, 1984.
- [2] Y. Y. Zhu, N. B. Ming, W. H. Jiang et al., Appl.Phys.Lett. 53, 1381 (1988).
- [3] Y. Y. Zhu, N. B. Ming, W. H. Jiang et al., Appl.Phys.Lett. 53, 2278 (1988).
- [4] Y. Y. Zhu, N. B. Ming, and W. H. Jiang, Phys.Rev.B 40, 8536 (1989).
- [5] N. B. Ming, Y. Y. Zhu, and D. Feng, Ferroelectrics 106, 99 (1990).
- [6] Y. Y. Zhu and N. B. Ming, J.Appl.Phys. 72, 904 (1992).
- [7] Y. Y. Zhu and N. B. Ming, Ferroelectrics 142, 231 (1993).
- [8] S. D. Cheng, Y. Y. Zhu, Y. L. Lu et al., Appl.Phys.Lett. 66, 291 (1995).
- [9] Y. Y. Zhu, S. N. Zhu, Y. Q. Qin et al., J.Appl.Phys. 79, 2221 (1996).
- [10] Z. L. Wan, Q. Wang, Y. X. Xi et al., Appl.Phys.Lett. 77, 1891 (2000).
- [11] A. Bousfia, E. H. El Boudouti, D. Bria et al., J.Appl.Phys. 87, 4507 (2000).
- [12] Y. Q. Lu, Y. Y. Zhu, Y. F. Chen et al., Science 284, 1822 (1999).
- [13] K. Huang, Proc.Roy.Soc.A 208, 352 (1951).
- [14] J. J. Hopfield, Phys.Rev. 112, 1555 (1958).
- [15] C. H. Henry and J. J. Hopfield, Phys.Rev.Lett. 15, 964 (1965).
- [16] J. Chen and J. B. Khurgin, Appl.Phys.Lett. 81, 4742 (2002).
- [17] Y. Y. Zhu, X. J. Zhang, Y. Q. Lu et al., Phys.Rev.Lett. 90, 053903 (2003).
- [18] X. J. Zhang, R. Q. Zhu, J. Zhao et al., Phys.Rev.B 69, 085118 (2004).
- [19] X. J. Zhang, Y. Q. Lu, Y. Y. Zhu et al., Appl.Phys.Lett. 85, 3531 (2004).
- [20] B. A. Auld, Acoustic Fields and Waves in Solids (Wiley, New York, 1973).
- [21] W. Zhang, Z. Liu, and Z. Wang, Phys.Rev.B 71, 195114 (2005).
- [22] D. L. Mills and E. Burstein, Rep.Prog.Phys. 37, 817 (1974).
- [23] LiNbO_3 晶体: $\rho = 4.64 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $C_{11}^E = 2.03 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, $\epsilon_{11}^S = 44$, $\epsilon_{33}^S = 29$,
 $e_{22} = 2.5 \text{ C/m}^2$, $e_{31} = 0.2 \text{ C/m}^2$ (见文献[20]).

第四章 金属的表面等离子极化激元

§ 4.1 引言

众所周知,金属是一种不同于电介质的重要材料;其差异不仅在于导电性能,还体现在光学性质上。对于金属,自由电子振荡对其性质带来了极大的影响:当电磁频率低于等离子振荡频率时,金属的介电函数为负值。由于这一独特的介电响应,若干年来,金属尤其是微结构的金属材料已引起人们极大的研究兴趣。

以金属部分或全部地替代电介质,可制作新型的光子带隙材料[1-12]。对于通常的介电光子晶体,其带隙位于 Brillouin 区边界附近,决定于晶格常数的大小;而带隙宽度则依赖于材料介电常数的对比及填充率,通常较小[13]。而对于金属-介电光子晶体,在一定的情况下,电磁波的传播将存在一截止频率[4-6, 10-12]。当频率低于截止频率(直至长波极限)时,波的传播被禁止。因而,带隙宽度被极大地延展。另外,由于空间周期可远小于电磁波长,这对于器件的微型化具有重要的实际意义。

第二个研究热点是关于左手材料(或负折射材料)的制备和研究[14-24]。左手材料是一种新型的光子材料,其中的介电常数和磁导率同为负值。一个基本的方案是基于电负和磁负材料的复合结构:电负材料由周期排列的金属线组成[5],而磁负材料则由开口金属环(等价于 LC 振荡回路)所架构[19-21]。为此,大量的理论和实验工作已经展开。由于电磁波长需远大于晶格常数(以保证有效媒质近似得以成立),因而如何在更短的波长实现左手性能成为一个重要的挑战。此外,有关左手材料的超透镜效应也引起了人们的广泛关注和激烈争论[22-24]。

近年来,金属表面等离子极化激元的研究也成为一个新的热点[25-30]。通常情况下,金属中传输电子,而电介质则是光子的导体(反之不可)。在一定的条件下,由于场与金属表面电子振荡的耦合,电磁波能够局域并行行走于金属界面[28]。这一独特的性能已经产生了基于表面等离子极化激元的光子学,或称为 plasmonics [30]。我们知道,光子作为信息的载体优于电子,而光子元件($\sim \mu m$)在集成上却输于电子元件($\sim nm$)。Yablonovitch 等人一度以为,光子晶体与传统电子学

的结合将代表着光电集成的最终方向[31]。不过，光子晶体的尺寸亦至少为若干个微米，因其周期在波长量级。而利用表面等离极化激元，则可将光场限制在更小的尺度范围。可见，plasmonics 既有光子元件的长处（容量大），又有电子器件的优点（尺寸小）；同时，光电信号又都能以同一金属回路进行传输。因此，plasmonics 为未来的光电集成提供了一个新的途径[30]。当然，如何减小损耗并增大传输距离仍是当前面对的困难。此外，利用表面等离极化激元，在表面增强的 Raman 散射、二次谐波产生以及生物检测等方面都有着重要的应用[32-34]。

§ 4.2 表面等离极化激元

§ 4.2.1 金属中的元激发

在金属晶体中，由于 Bragg 反射，周期性势场将导致电子的能带结构。相应的，电子有传导和非传导之分；而金属的主要特性则由前者来决定。由于长程的 Coulomb 作用，传导电子内部将建立起一定的元激发。为此常采用如下的简化模型（凝胶模型）：将空间分立的正离子近似看作是均匀抹平了的连续电荷分布，传导电子则在此正电荷背景上运动。在宏观尺度上，整个系统保持着电中性；在微观尺度上，系统内又存在着电子密度的起伏。由于电子间的 Coulomb 力以及惯性的作用，局域的密度起伏也将导致电子气相对于正电背景的振荡（纵振动）。这一振荡形式被称为等离子集体振荡。在长波近似下，其振荡频率为[35]

$$\omega_p = \sqrt{ne^2 / m\epsilon_0}. \quad 4.1$$

其中， n 为传导电子密度， m 为电子的质量。在固体物理学中，等离子集体振荡量子 $\hbar\omega_p$ ($\sim 10\text{eV}$)，叫做等离激元 (plasmons)。

其次，在金属表面附近也存在着电子密度的振荡。由于界面媒质的影响，其振荡频率与体等离子集体振荡频率有所不同。如果在界面两侧分别求解 Laplace 方程，则可得到空间场的分布[36]。结果表明，在与表面平行和垂直的方向上都有电场的分量。而且，在界面两侧，电场强度又都随着距离的增加而呈指数规律衰减。若进一步利用边界条件，则能得到 $\epsilon_m + \epsilon_d = 0$ 。其中， ϵ_m 和 ϵ_d 分别为金

属和电介质的介电常数。最后再代入金属的介电函数方程（见下文），就可求得表面等离子集体振荡的频率：

$$\omega_{sp} = \omega_p / \sqrt{1 + \epsilon_d}. \quad 4.2$$

同样，其振荡量子 $\hbar\omega_{sp}$ 被称为表面等离激元（surface plasmons）。

除了集体激发以外，金属中还存在着电子的个别激发。由于 Coulomb 斥力，每个电子都力图排开周围的电子，从而形成正电荷的屏蔽壳层（它伴随着电子一起运动）。人们把电子与屏蔽电荷的整体称为准电子。准电子间的相互作用以屏蔽 Coulomb 势 $U(r)$ 来描述，其中 $U(r) = (e^2 / 4\pi\epsilon_0 r) \exp(-r/r_c)$ ， r_c 为屏蔽半径（ $\sim A$ ）。可见，当 $r > r_c$ 时，电子间的相互作用可忽略不计。实际上，这也是单电子近似能够被采用的原因。

§ 4.2.2 金属的介电常数

1900 年，Drude 基于自由电子气近似成功地推导出了金属的介电函数方程。在宏观的外加电场的作用下，金属中传导电子的运动将遵从 Newton 定律：

$$m\ddot{\mathbf{r}} = -e\mathbf{E} - m\dot{\mathbf{r}}/\tau. \quad 4.3$$

其中， τ 为一时间常数，称为驰豫时间。假设外场为周期性的交变电场（比如光电场） $\mathbf{E} \propto \exp(-i\omega t)$ ，则有 Ohm 定律 $\mathbf{J} = -nev = \sigma \mathbf{E}$ ，其中电导率为

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{1 - i\omega\tau}, \quad \sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}. \quad 4.4$$

若考虑到周期性势场对电子的散射作用，则电子质量 m 应变为有效质量 m^* 。

根据 Maxwell 方程，易得（对于金属，极化强度项可忽略）：

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{H} &= \epsilon_0 \partial \mathbf{E} / \partial t + \mathbf{J} \\ &= \partial (\epsilon_0 \mathbf{E} - \sigma \mathbf{E} / i\omega) / \partial t \\ &= \partial \mathbf{D} / \partial t. \end{aligned} \quad 4.5$$

利用 $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_m \mathbf{E}$ ，则 $\epsilon_m = 1 + i\sigma / \epsilon_0 \omega$ 。再将 4.4 式代入，可得

$$\epsilon_m = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad 4.6$$

其中, ω_p 为 4.1 式所表示的等离子集体振荡频率, $\gamma = 1/\tau$ 为电子的碰撞频率。上式即为金属的介电函数方程, 或称为金属介电函数的 Drude 模型。实际上, 它也可看成 Lorentz 模型在共振频率趋于零时的极限情形。

通常, 我们感兴趣的是可见和近红外光频率。在此波段, $\gamma \ll \omega$; 且由 Drude 模型可知, $\epsilon_m \approx 1 - \omega_p^2/\omega^2$ 。因此, 当频率低于等离子振荡频率时, 金属的介电常数为负值。即使考虑到 Ohm 损耗, 介电常数的实部也是一个较大的负数, 且虚部远远小于实部。这一特点为表面等离极化激元的存在创造了条件。

§ 4.2.3 极化激元的色散和性质

电磁波在体块金属中的传播与其它的情形 (如介电材料中的传播) 相类似, 区别仅在于介电常数的不同。设入射波的频率为 ω , 波矢量为 k , 则其色散关系可由 Maxwell 方程获得[36]:

$$k = \frac{\omega}{c} \sqrt{\epsilon_m} = \frac{\omega}{c} \sqrt{1 - \omega_p^2/\omega^2}. \quad 4.7$$

为简单起见, 这里已忽略了金属的损耗。上式还可表达为 $\omega^2 = \omega_p^2 + c^2 k^2$ 。可见, 当 $\omega > \omega_p$ (对应紫外频率) 时, k 为实数, 因而光在金属中能够传播。这就是所谓的“金属紫外透明”的缘故。实际上, 金属中传播的光波正是电磁波与自由电子振荡的耦合; 广义而言, 它也可视作体块材料中的等离极化激元 (BPP)。另外, 当 $\omega < \omega_p$ 时, k 为纯虚数, 因而金属中光的传播被禁止。

然而, 通常要考虑的情形恰好对应于后者。那么, 在此情况下, 是否就意味着金属不支持光的传播且毫无“商量”的余地呢? 让我们考虑下面的情形。假定有一半无限大金属和电介质所构成的二维界面 (如图 4.1 所示), 其中金属和电介质的介电常数分别为 ϵ_m 和 ϵ_d 。如果在界面附近存在电磁场, 则由 Maxwell 方程可知 $k_x^2 + k_y^2 = k_0^2 \epsilon_m$ 。这里, $k_0 = \omega/c$ 为真空中的波矢, k_x 和 k_y 分别为金属中 x

和 y 方向的波矢分量。因此, $k_x = \sqrt{k_0^2 \epsilon_m - k_y^2}$ 。如果 k_y 为纯虚数且 $|k_y| > k_0 \sqrt{|\epsilon_m|}$, 则 k_x 为实数, 即电磁波可以沿着金属界面而传播。当然, 为了使波具有非辐射特性, 还需保证 $k_x > k_0 \sqrt{\epsilon_d}$ 。那么, 金属能支持这样的电磁模吗?

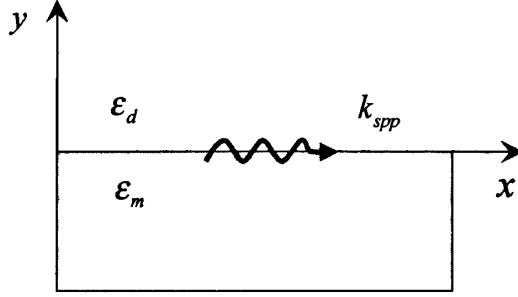


图 4.1 半无限大金属与电介质所构成的二维界面

早在 1902 年, Wood 发现, 当用 TM 偏振的入射光照射金属制成的反射光栅时, 反射光谱中将会出现异常的吸收现象[37]。这一现象引起了包括 Rayleigh 在内的许多科学家的注意。1936 年, Fano 发表文章认为, Wood 异常正是由于表面电磁模被激发的缘故[38]。从此, 表面模成为金属光学的重要研究内容。1958 年, Stern 和 Ferrell 进一步指出, 表面电磁波的产生与电磁场和表面等离子激元的耦合有关; 并且, 他们首次给出了表面电磁波的色散关系[39]。

为了揭示表面模的存在条件及其性质, 我们可以写出空间的电磁场分布。对于 TM 偏振 (磁场垂直于 xy 平面), 则有

$$\begin{aligned} H_z^d &= A \exp(-\alpha_d y) \exp i(kx - \omega t), \\ H_z^m &= B \exp(\alpha_m y) \exp i(kx - \omega t). \end{aligned} \quad 4.8$$

利用 Maxwell 方程, 界面两侧的电场分量可表示为

$$\begin{aligned} E_x^d &= \frac{\alpha_d}{i\omega\epsilon_0\epsilon_d} H_z^d, & E_y^d &= \frac{k}{\omega\epsilon_0\epsilon_d} H_z^d; \\ E_x^m &= \frac{i\alpha_m}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} H_z^m, & E_y^m &= \frac{k}{\omega\epsilon_0\epsilon_m} H_z^m. \end{aligned} \quad 4.9$$

其中, α_d 和 α_m 分别满足下面的关系式:

$$k^2 - \alpha_d^2 = k_0^2 \epsilon_d, \quad k^2 - \alpha_m^2 = k_0^2 \epsilon_m. \quad 4.10$$

利用电磁边界条件（即电场和磁场的切向分量连续），可得

$$\alpha_d / \alpha_m = -\epsilon_d / \epsilon_m. \quad 4.11$$

联立方程 4.10 和 4.11，最终解得（ k 记作 k_{spp} ）：

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}. \quad 4.12$$

上式即为表面电磁模或表面等离极化激元（SPP）的色散关系方程。

对于 TE 偏振，类似的计算表明方程并无实解。也就是说，TE 偏振并不能形成表面模。至此可以看出，表面等离极化激元的存在条件有二。首先，为了使电磁场能够局域于金属表面， α_d 和 α_m 应都为正值。根据方程 4.11， ϵ_d 和 ϵ_m 则互为异号。这就要求界面的一侧为具有负介电常数的材料，比如金属材料。其次，为了使电磁场能够沿着金属表面传播， k_{spp} 应为实数。这就要求 $\epsilon_m + \epsilon_d < 0$ ，也就是说电磁频率应低于表面等离激元的本征频率（ $\omega < \omega_{sp}$ ）。

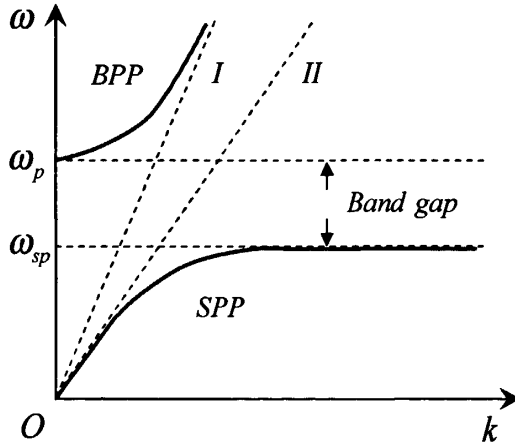


图 4.2 等离极化激元的色散关系曲线

图 4.2 给出了体等离极化激元和表面等离极化激元的色散曲线。其中，斜虚

线 I 和 II 分别代表真空 ($\omega = ck$) 和介质 ($\omega = ck/\sqrt{\epsilon_d}$) 中的光线。可见, BPP 和 SPP 分别位于光线 I 和 II 的两侧。当 $\omega > \omega_p$ 时, 电磁波以体模传播; 当 $\omega < \omega_p$ 时, 电磁波则可以表面模来传播; 而当 $\omega_{sp} < \omega < \omega_p$ 时, 一个带隙随之产生, 其中电磁波既不能以体模、也不能以表面模传播。

现在, 我们将表面等极化激元的性质或特征总结如下:

第一, 表面等极化激元与金属表面自由电子的集体激发有关, 它是电磁波与金属表面自由电子振荡的耦合模。这一点也间接地体现在其存在条件以及金属介电函数的 Drude 模型之中。

第二, 表面等极化激元能够沿着金属界面传播。由图 4.2 可知, 其传播常数要大于介质中的波矢 ($k_{spp} > k_0\sqrt{\epsilon_d}$)。因此, 它不能与介质中的光波直接耦合, 包括激发和辐射过程 (这要求动量匹配)。相应的, 表面极化激元的传播速度也小于介质中的光速。若考虑到金属材料的吸收, 则有 $\epsilon_m = \epsilon_R + i\epsilon_I$ ($|\epsilon_R| \gg \epsilon_I$)。

此时, 极化激元的传播常数可表示为 $k_{spp} = k_R + ik_I$, 其中

$$k_R = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_R \epsilon_d}{\epsilon_R + \epsilon_d}}, \quad k_I = \frac{\epsilon_I \epsilon_d}{2\epsilon_R(\epsilon_R + \epsilon_d)} k_R. \quad 4.13$$

可见, 由于 Ohm 损耗, 极化激元也随着传播距离的增加而衰减。其传播长度为 $\delta_{spp} = 1/2k_I$ 。比如在由空气和金属所构成的二维界面上, $\delta_{spp} \approx \lambda \epsilon_R^2 / 2\pi \epsilon_I$ 。对于银, 当波长为 $\lambda = 632nm$ 时 ($\epsilon_m = -18.0 + 0.7i$), 其传播长度约为 $46.5\mu m$ 。

第三, 表面等极化激元在界面的两侧按指数规律衰减, 因而是消逝波。在电介质一侧, 其衰减长度为 $\delta_d = 1/2\alpha_d \approx \lambda\sqrt{|\epsilon_m|}/4\pi\epsilon_d$; 而在金属一侧, 其衰减长度则为 $\delta_m = 1/2\alpha_m \approx \lambda/4\pi\sqrt{|\epsilon_m|}$ (即趋肤深度)。仍以上述情况为例, 计算可得 δ_d 和 δ_m 约分别为 $213nm$ 和 $12nm$ 。由此可见, 极化激元被强烈地束缚于金属表面附近一个很小的尺度范围。这一点为控制光的传播提供了极大的方便。同时, 我们还能看到, 金属表面附近具有场的增强效应 (界面上为最大)。这一点使得表面

极化激元在增强 Raman 散射、非线性光学效应等方面获得了广泛的应用。

第四, 表面等离极化激元为 TM 波。其磁场平行于界面且垂直于波的传播方向 (H_z)。而电场则有二个分量, 一个沿着传播方向 (E_x), 另一个沿着表面的法线方向 (E_y)。由方程 4.9-4.12 可知, $|E_y^d / E_x^d| = \sqrt{|\epsilon_m| / \epsilon_d}$, $|E_y^m / E_x^m| = \sqrt{\epsilon_d / |\epsilon_m|}$ 。因此, 在介质一侧, 横向电场较强, 而纵向电场较弱。相应的, 平均能流密度为 $S_x^d = (k_{spp} / 2\epsilon_0\epsilon_d\omega) |H_z^d|^2$, 平行于波的传播方向。而在金属一侧, 情况刚好相反: 电场的横向分量要弱于纵向分量; 同时, 平均能流密度 $S_x^m = (k_{spp} / 2\epsilon_0\epsilon_m\omega) |H_z^m|^2$ 也反转方向, 且在数值上要比前者小得多。

上面以半无限大金属和电介质所构成的二维界面为例, 探讨了表面等离极化激元的特征。但实际情况并不限于此。比如, 对于一块金属薄膜结构, 当其厚度小至趋肤深度时, 两侧的表面极化激元将发生耦合[40]。这一耦合改变了极化激元的色散关系及其传播特性(可形成“长程”表面等离极化激元)。其色散关系类似的可通过 Maxwell 方程和边界条件来确定, 兹不赘述。

§ 4.2.4 极化激元的激发与表征

表面等离极化激元的激发需要同时满足能量和动量的守恒。由于其色散关系位于光线的右侧, 因而极化激元不能由入射光直接来激发。1968 年, Otto 采用衰减全反射(ATR)的方法首次实现了光波与表面极化激元的耦合[41]。当入射光在棱镜内发生全反射时, 透射光为消逝波($k_{//} > k_0$)。若能满足动量守恒($k_{//} = k_{spp}$), 则 SPP 被激发并能观察到反射光强的削弱。随后, Otto 方式被 Kretschmann 作了进一步的改进(Kretschmann 方式), 并获得了广泛的运用[42]。上述两种激发方式可统称为棱镜耦合法。第二种激发方式叫做波导耦合[34]。将金属薄膜做在光波导的一侧; 当导模的传播常数与 SPP 相匹配时, 金属外侧面的极化激元波即可被共振激发。第三种常用的激发方式就是光栅耦合法[29]。当光波入射到金属光栅的表面时, 由于散射和干涉的作用, 衍射波得以产生(其切向波矢分量由光栅的倒格矢来提供)。在特定的波长处, 若某一阶衍射波刚好与

SPP 相匹配, 则表面极化激元能够被有效地激发。除此之外, SPP 的激发还有其它的方法, 如利用近场光学显微镜、金属表面的缺陷结构等[29]。

由于表面等离子极化激元的非辐射特性, 这使得对它的直接观测变得相对困难。传统的光学显微镜置于远场区域, 通常无能为力。扫描探针技术尤其是近场光学显微镜的发明[43]使得情况有了极大的改观。利用扫描探针可以在距离金属表面数十纳米处采集光场的信号, 并加以逐点扫描。这样, 表面极化激元的近场分布特性就能够得到, 并且可突破衍射极限, 取得亚波长的分辨率。但这项工作做起来费时费力。另外一种方法是借助于传统的光学显微镜[44, 45]。由于金属表面的随机粗糙度(纳米量级), 表面极化激元在传播的过程中将受到它们的散射。部分散射光能够逸出金属表面并为光学显微镜所探测。这样也能获得 SPP 的近场分布特征。近来, 一种基于荧光成像的检测方法也被提了出来[46]。在金属薄膜上覆盖一层荧光分子, 并用入射光来激发表面等离子极化激元。在极化激元强场的作用下, 分子发出荧光并由 CCD 来成像。利用这样的方法, 表面极化激元的反射、分束以及干涉等现象已被成功地加以观测[47]。

§ 4.3 表面阻抗边界条件

§ 4.3.1 近似的边界条件

通常, 我们在处理空间的电磁场以及 SPP 的色散关系时, 往往要在空间的各个部分(包括金属和电介质)求解 Maxwell 方程, 并利用严格的电磁边界条件。然而, 在一定的条件下, 我们可以采用一种近似的处理方法, 即使用金属表面阻抗边界条件(SIBC) [48, 49]。SIBC 可给出金属外表面切向电场和切向磁场之间的定量关系。因此, 我们无需求解金属内部的电磁场而代之以 SIBC 就可定出所需空间的场分布。这给问题的解决带来了极大的方便。

为此, 我们从 Maxwell 方程出发。考虑到金属的带电情况(在宏观上, 其内部为电中性)以及其介电响应特征, 金属内的 Maxwell 方程可表示为

$$\begin{aligned}\nabla \cdot E &= 0, \quad \nabla \times E = -\partial B / \partial t; \\ \nabla \cdot H &= 0, \quad \nabla \times H = \partial D / \partial t.\end{aligned}\tag{4.14}$$

其中, $B = \mu_0 H$, $D = \varepsilon_0 \varepsilon_m E$ 。对于理想金属 ($\varepsilon_m \rightarrow -\infty$), 其内部电磁场为零; 而对于实际情况, 电磁场则可稍稍透入其内。不难得知, 电磁场能够浸入金属的长度约为趋肤深度 $\delta_m = \lambda / 4\pi \sqrt{|\varepsilon_m|}$ (若 $\omega \ll \omega_p$, 则 $\delta_m = c / 2\omega_p$)。对于常用的贵金属金和银, 在可见和近红外光波段, 这一穿透深度大概在 10nm (能量衰减) 或 20nm (场强衰减) 左右。

现考虑一金属-介电材料所构成的表面。如果表面的曲率半径以及表面的尺寸远远大于趋肤深度, 那么对于这约束在趋肤深度内的电磁场而言, 该金属表面可视为一无限大的平面 (仍以图 4.1 为例)。另外, 如果介电常数 $|\varepsilon_m| \gg 1$, 则趋肤深度 $\delta_m \ll \lambda$ 。那么, 场在内表面法向上的变化速率将比切向大得多; 也就是说, 场的法向导数远远大于切向导数。因此, 我们在计算时只需考虑法向导数 (这对于金属内侧, 外侧不可)。由电场的散度方程 $\nabla \cdot E \approx \partial E_y / \partial y = 0$ 可知, $E_y \approx 0$; 同样, 由磁场的散度方程可得 $H_y \approx 0$ 。由此可见, 在金属表面内侧, 电场和磁场近似地沿着表面的切线方向。

假定在金属表面内侧磁场的取向为 z 方向。则根据旋度方程可得

$$\partial^2 H_z / \partial y^2 + k^2 H_z = 0 \quad (y < 0). \quad 4.15$$

其中, $k = (\omega/c)\sqrt{\varepsilon_m}$ 。上述方程的解为 $H_z = H_0 \exp(-iky - i\omega t)$; 不过, 这里要求金属的厚度应足够大, 以确保另一个解能够舍去。再利用磁场的旋度方程, 即可求得切向电场和切向磁场的关系 $E_x = (k / \varepsilon_0 \varepsilon_m \omega) H_z$ 。考虑到电磁边界条件 (界面上, 切向的电磁场保持连续), 则金属外表面应满足如下关系:

$$E_{||} = Z \hat{n} \times H_{||}, \quad Z = \mu_0 c / \sqrt{\varepsilon_m}. \quad 4.16$$

其中, $\hat{n}$ 代表金属表面的法线方向 (指向金属外侧), Z 称为金属的表面阻抗。上式即为金属的表面阻抗边界条件。

综上所述, SIBC 也有一定的适用条件。首先, 金属的几何参数 (如金属厚度、表面曲率半径及表面尺寸) 应远远大于金属的趋肤深度; 其次, 金属的介电

常数应为负值且足够大。在可见和近红外光波段，后者是能够满足的。

§ 4.3.2 近似边界条件的运用

下面将举出两个例子以运用 SIBC。一个例子是求解二维金属-介电平面上 SPP 的色散关系。当 SPP 沿着 x 方向传播时（见图 4.1），金属外侧的磁场为

$$H_z^d = A \exp(-\alpha y) \exp i(k_{spp} x - \omega t). \quad 4.17$$

其中， $k_{spp}^2 - \alpha^2 = k_0^2 \epsilon_d$ 。利用 Maxwell 方程可得切向电场 $E_x^d = (\alpha / i \epsilon_0 \epsilon_d \omega) H_z^d$ 。

考虑到 SIBC（方程 4.16），则有 $\alpha = i k_0 \epsilon_d / \sqrt{\epsilon_m}$ 。因此，SPP 的色散关系为

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d(\epsilon_m^2 - \epsilon_d^2)}{\epsilon_m(\epsilon_m + \epsilon_d)}}. \quad 4.18$$

需要强调的是，上式是利用 SIBC 近似所得到的结果。由于 $\epsilon_m^2 \gg \epsilon_d^2$ ，上式与严格推导所得到的结论（4.12 式）是一致的。此外，对于 TE 偏振，类似的求解并不能给出传播常数的实数解，即 TE 偏振不能导致 SPP 模。

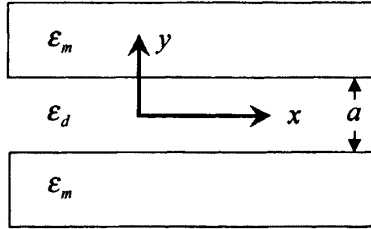


图 4.3 对称金属包覆介质波导

另外一个例子是关于金属包覆介质波导的问题（如图 4.3 所示）。设狭缝的宽度为 a ，其中电介质的介电常数为 ϵ_d ；波的传播方向为 x 轴方向。对于 TM 偏振（磁场沿着 z 方向），狭缝中的波场可表示为

$$\begin{aligned} H_z &= \sum_n (A_n \cos \alpha_n y + B_n \sin \alpha_n y) \exp i(q_n x - \omega t), \\ E_x &= \sum_n \frac{i \alpha_n}{\epsilon_0 \epsilon_d \omega} (B_n \cos \alpha_n y - A_n \sin \alpha_n y) \exp i(q_n x - \omega t). \end{aligned} \quad 4.19$$

其中, $\alpha_n^2 + q_n^2 = k_0^2 \epsilon_d$ 。在狭缝的上下表面 ($y = \pm a/2$) 分别利用 SIBC, 可得

$$\begin{aligned} A_n (\cos \frac{\alpha_n a}{2} - \eta \sin \frac{\alpha_n a}{2}) - B_n (\sin \frac{\alpha_n a}{2} + \eta \cos \frac{\alpha_n a}{2}) &= 0, \\ A_n (\cos \frac{\alpha_n a}{2} - \eta \sin \frac{\alpha_n a}{2}) + B_n (\sin \frac{\alpha_n a}{2} + \eta \cos \frac{\alpha_n a}{2}) &= 0. \end{aligned} \quad 4.20$$

其中, $\eta = i\alpha_n \sqrt{\epsilon_m} / k_0 \epsilon_d$ 。容易看出, 上述方程共有两组解, 即

$$B_n = 0, \quad \tan \frac{\alpha_n a}{2} = \frac{k_0 \epsilon_d}{i\alpha_n \sqrt{\epsilon_m}}; \quad 4.21$$

或

$$A_n = 0, \quad \tan \frac{\alpha_n a}{2} = \frac{\alpha_n \sqrt{\epsilon_m}}{ik_0 \epsilon_d}. \quad 4.22$$

前者称为对称模, 而后者被称为反对称模。方程 4.21 和 4.22 各有无穷多个解。

对于理想金属, 则有 $\alpha_n^S = 2n\pi/a$, $\alpha_n^A = (2n+1)\pi/a$ 。此时, $\alpha_0^S = 0$ 对应于 TEM 模 (无截止), 而其它的高阶模则有截止频率。对于实际金属, 情况有所差异。

此时, α_0^S 为纯虚数: $\alpha_0^S = i\sqrt{2k_0 \epsilon_d / a\sqrt{|\epsilon_m|}}$ ($a \ll \lambda$) 或 $\alpha_0^S = ik_0 \epsilon_d / \sqrt{|\epsilon_m|}$ ($a \gg \lambda$)。

可见, 电磁场被束缚在两个金属界面上 (它能够沿着波导方向自由地传播)。实际上, 这正是由于 (波导中) 电磁波与表面电子振荡耦合而形成的 SPP 模。在

$a \ll \lambda$ 的情况下, SPP 模的有效折射率可表示为 $n_{eff} \equiv q_0 / k_0 = n_d \sqrt{1 + \lambda / \pi a \sqrt{|\epsilon_m|}}$,

其中 n_d 为介质的折射率。另外, 对于 α_0^A , 其传播行为与两个特征长度有关, 即

截止宽度 $a_c = (\lambda / \pi \sqrt{\epsilon_d}) \arctan \sqrt{|\epsilon_m| / \epsilon_d}$ 和临界宽度 $a_s = \lambda \sqrt{|\epsilon_m|} / \pi \epsilon_d$ 。当 $a < a_c$ 时,

α_0^A 为实数且传播常数 q_0 为纯虚数, 波的传播被禁止; 当 $a_c < a < a_s$ 时, α_0^A 及 q_0 都

为实数, 波能够自由传播; 而当 $a > a_s$ 时, α_0^A 为纯虚数且 q_0 为实数, 这对应于波

导中反对称的 SPP 模。这些与严格解[40]所能得到的结果相一致。

对于 TE 偏振 (电场沿着 z 方向), 我们可作类似的求解。此时, 狭缝中的电磁场可表示为

$$\begin{aligned}
 E_z &= \sum_n (A_n \cos \alpha_n y + B_n \sin \alpha_n y) \exp i(q_n x - \omega t), \\
 H_x &= \sum_n \frac{\alpha_n}{i\mu_0 \omega} (B_n \cos \alpha_n y - A_n \sin \alpha_n y) \exp i(q_n x - \omega t).
 \end{aligned}
 \tag{4.23}$$

相应的，在狭缝的上下表面分别利用 SIBC，可得如下的两组解：

$$B_n = 0, \quad \tan \frac{\alpha_n a}{2} = \frac{k_0 \sqrt{\epsilon_m}}{i\alpha_n}; \tag{4.24}$$

及

$$A_n = 0, \quad \tan \frac{\alpha_n a}{2} = -\frac{i\alpha_n}{k_0 \sqrt{\epsilon_m}}. \tag{4.25}$$

如果忽略金属的吸收，则方程 4.24 和 4.25 所给出的解皆为实数。因而电磁场并非局域于金属的表面，这与 SPP 模不同。同时，当波长足够长时，它们沿波导方向的传播被禁止，这也与前述的 SPP 模不同。

§ 4.4 本章小结

本章对金属中电子运动的物理图像以及金属的介电响应特征作了简单的介绍；对金属表面等离子极化激元的性质作了较详细的分析。此外，我们也着重讨论了表面阻抗边界条件及其运用。这些为下面进一步分析和理解金属微结构材料的其它物理效应作了有益的准备。

参考文献

- [1] A.R. McGurn and A.A. Maradudin, *Phys.Rev.B* 48, 17576 (1993).
- [2] D.R. Smith, S. Shultz, N. Kroll et al., *Appl.Phys.Lett.* 65, 645 (1994).
- [3] E.R. Brown and O.B. McMahon, *Appl.Phys.Lett.* 67, 2138 (1995).
- [4] M. M. Sigalas, C. T. Chan, K. M. Ho et al., *Phys.Rev.B* 52, 11744 (1995).
- [5] J.B. Pendry, A.J. Holden, W.J. Stewart et al., *Phys.Rev.Lett.* 76, 4773 (1996).
- [6] D.F.Sievenpiper, M.E.Sickmiller, and E.Yablonovitch, *Phys.Rev.Lett.* 76, 2480 (1996).
- [7] S. Fan, P.R. Villeneuve, and J.D. Joannopoulos, *Phys.Rev.B* 54, 11245 (1996).
- [8] K.A.McIntosh, L.J.Mahoney, K.M.Molvar et al., *Appl.Phys.Lett.* 70, 2937 (1997).
- [9] D.F.Sievenpiper, E.Yablonovitch, J.N.Winn et al., *Phys.Rev.Lett.* 80, 2829 (1998).
- [10] N.Garcia, E.V.Ponizovskaya, and J.Q.Xiao, *Appl.Phys.Lett.* 80, 1120 (2002).
- [11] J.M.Fleming, S.Y.Lin, I.El-kady et al., *Nature* 417, 52 (2002).
- [12] N.Garcia, E.V.Ponizovskaya, H.Zhu et al., *Appl.Phys.Lett.* 82, 3147 (2003).
- [13] J.J.Joannopoulos, R.D.Meade, and J.N.Winn, *Photonic Crystals* (Princeton Univ. Press, Princeton, NJ, 1995).
- [14] D.R. Smith, W.J. Padilla, D.C. Vier et al., *Phys.Rev.Lett.* 84, 4184 (2000).
- [15] R.A. Shelby, D.R. Smith, and S. Schultz, *Science* 292, 77 (2001).
- [16] D.R. Smith, S. Shultz, P. Markos et al., *Phys.Rev.B* 65, 195104 (2002).
- [17] C.G.Parazzoli, R.B.Greigor, K.Li et al., *Phys.Rev.Lett.* 90, 107401 (2003).
- [18] S.Foteinopoulou, E.N.Economou, and C.M.Soukoulis, *Phys.Rev.Lett.* 90, 107402 (2003).
- [19] J.B.Pendry, A.J.Holden, D.J.Robbins et al., *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* 47, 2075 (1999).
- [20] T.J. Yen, W.J. Padilla, N. Fang et al., *Science* 303, 1494 (2004).
- [21] S. Linden, C. Enkrich, M. Wegener et al., *Science* 306, 1351 (2004).
- [22] J.B. Pendry, *Phys.Rev.Lett.* 85, 3966 (2000).
- [23] P.M. Valanju, R.M.Walser, and A.P.Valanju, *Phys.Rev.Lett.* 88, 187401 (2002).
- [24] N. Garcia and M. Nieto-Vesperinas, *Phys.Rev.Lett.* 88, 207403 (2002).
- [25] H. Raether, *Surface plasmons* (Springer-Verlag, Berlin, 1988).

- [26] S.C.Kitson, W.L.Barnes, and J.R.Sambles, *Phys.Rev.Lett.* 77, 2670 (1996).
- [27] W.L.Barnes, T.W.Preist, S.C.Kitson et al., *Phys.Rev.B* 54, 6227 (1996).
- [28] W. L. Barnes, A. Dereux, and T. W. Ebbesen, *Nature* 424, 824 (2003).
- [29] A.V. Zayats, I.I. Smolyaninov, and A.A. Maradudin, *Phys.Rep.* 408, 131 (2005).
- [30] E. Ozbay, *Science* 311, 189 (2006).
- [31] Yablonovitch, *Scientific American* (Dec 2001): 48.
- [32] M. Moskovits, *Rev.Mod.Phys.* 57, 783 (1985).
- [33] J.L.Coutaz, M.Neviere, E.Pic et al., *Phys.Rev.B* 32, 2227 (1985).
- [34] J. Homola, *Anal Bioanal Chem.* 377, 528 (2003).
- [35] 李正中, 固体理论, 高等教育出版社, 2002.
- [36] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed. (Wiley, New York, 1986).
- [37] R.W. Wood, *Phil.Mag.* 4, 396 (1902).
- [38] U. Fano, *Phys.Rev.* 50, 573 (1936) & 51, 288 (1937) & *J.Opt.Soc.Am.* 31, 213 (1941).
- [39] R.A. Ferrell, *Phys.Rev.* 111, 1214 (1958).
- [40] 曹庄琪, 导波光学中的转移矩阵方法, 上海交通大学出版社, 2000.
- [41] A. Otto, *Z.Physik* 216, 398 (1968).
- [42] E. Kretschmann, *Z.Physik* 248, 313 (1971).
- [43] D.W. Pohl, W. Donk, and M. Lanz, *Appl.Phys.Lett.* 44, 651 (1984).
- [44] B. Lamprecht, J.R. Krenn, G. Schider et al., *Appl.Phys.Lett.* 79, 51 (2001).
- [45] A. Bouhelier, T. Huser, H. Tamaru et al., *Phys.Rev.B* 63, 155404 (2001).
- [46] H. Ditlbacher, J.R. Krenn, N. Felidj et al., *Appl.Phys.Lett.* 80, 404 (2002).
- [47] H. Ditlbacher, J.R. Krenn, G. Schider et al., *Appl.Phys.Lett.* 81, 1762 (2002).
- [48] 朗道、栗弗席兹, 连续媒质电动力学, 人民教育出版社, 1963.
- [49] H. Lochbihler, *Phys.Rev.B* 50, 4795 (1994).

第五章 穿孔金属膜中的增强透射效应

§ 5.1 引言

实际上,除了表面等离极化激元(光沿着金属表面的传播)以外,光垂直于金属表面的传播(光的透射效应)也是一个有趣的研究课题。通过这一课题的研究有可能发现新的物理现象并导致潜在的应用。然而,在可见和近红外波段,光在金属中的穿透距离也仅为趋肤深度而已。因此,当金属薄膜的厚度远大于趋肤深度时,光的透射被禁止。通常,解决这一问题的途径主要有两个:一是减小金属薄膜的厚度,二是在薄膜上引入小孔结构。对于前者,当薄膜的厚度小至能与趋肤深度相当时,光的透射可由于 SPP 的激发而增强[1, 2];同时,超分辨率成像亦能获得[3]。

不过,采取在金属薄膜上钻孔的办法则更为有效。这一点来源于人们对亚波长光源的迫切需求。我们知道,在透镜成像的过程中,由于衍射效应的存在,物点所成的像实为一衍射光斑(Airy 斑)。这一光斑的大小约为波长的二分之一,这就是通常所谓的“分辨极限”。为突破衍射极限,早在 1928 年,英国的 Synge 就提出了一个新型显微镜(即如今的近场光学显微镜)的构想[4]。在其构造中,需要在不透明的薄膜上制备一个直径约为 10nm 的小孔,以作为入射光源。这样,当小孔与待测表面足够靠近时,该显微镜的分辨率即可达到 10nm。无独有偶,在当今盛行的光学信息存储技术中,光的衍射效应也从根本上限制了存储密度的进一步提高。这是由于,在使用透镜对半导体激光束进行聚焦以实现数据的读写时,光斑的大小至少也有数百纳米之多。一个可行的办法也是直接采用亚波长的小孔。但是,孔与记录材料的距离应小于一个波长,这便是近场光存储[5]。

然而,上述办法也并不完美。除了衍射引起的光斑尺寸随着传播距离的增加而迅速增长以外,光的透射效率也是一个重要的问题(即要求孔要小、光要强)。在孔径比光的波长大得多的情况下, Fraunhofer 衍射的结果表明,光斑是 Airy 斑且透射效率近似于一[6]。如果孔径小于光的波长,则情况较为复杂。1944 年, Bethe 针对理想导电且又无限薄的金属屏上的亚波长小孔,推导出了一个确切的

透射率的表达式（正入射）[7]：

$$T = (64\pi^2 / 27)(d/\lambda)^4. \quad 5.1$$

其中， d 为小孔的直径， λ 为入射波的波长。可见，透射率与 d/λ 的四次方成正比；当 $d \ll \lambda$ 时，透射率将趋于零。不仅如此，当薄膜的厚度为有限厚时，透射率还将进一步随着厚度的增加而呈指数规律衰减[8]。如此低的透射效率为可能的实际应用设置了巨大的障碍。那既然如此，又能奈之何呢？

§ 5.2 增强光学透射效应

§ 5.2.1 异常的透射现象

1998 年，Ebbesen 等人研究发现，如果在金属薄膜中引入亚波长小孔阵列，则在特定的波长处将产生增强透射效应[9]。实验上，他们首先在石英衬底上沉积一层 200nm 厚（远大于趋肤深度，~20nm）的金属银膜；然后利用聚焦离子束（FIB）系统在薄膜上制备正方点阵的亚波长小孔；最后，再将入射光垂直照射在穿孔的金属薄膜上，并用光谱仪来记录零阶透射谱。图 5.1 给出了一个典型的实验结果[9]，其中正方点阵的晶格常数为 $a_0 = 900\text{nm}$ ，圆孔的直径为 $d = 150\text{nm}$ 。另外，薄膜两侧的介电材料的折射率分别为 1.0（空气）和 1.47（石英）。

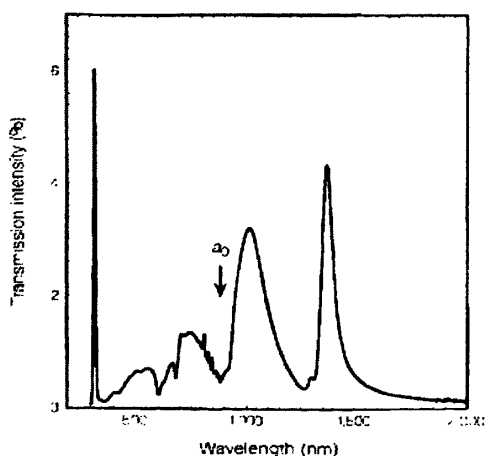


图 5.1 穿孔金属膜的零阶透射谱（*Nature* 391, 667（1998））

可以看出,一个明显的特征是,透射谱中出现了一系列的峰、谷结构。除了位于紫外 ($\lambda = 326\text{nm}$, 对应于体 plasmon 频率) 的透射峰以外,在长波长的范围内还有两组突出的透射极大 (1000nm 、 1370nm) 和透射极小 (900nm 、 1270nm)。尤其让人感到惊奇的是,后一个透射峰位于 1370nm ; 此波长约为小孔直径的 10 倍。而且,其透射效率为 4.4%; 如果对小孔的占空比 (2.2%) 进行归一化,则相对透射率将达到 2。这意味着,将有两倍于直接入射到小孔上的光能够被透射; 或者说,有一部分光即使没有入射到小孔上也能被透射。而根据 Bethe 的理论 (方程 5.1), 这样大的小孔,其透射效率充其量也不过 3.4×10^{-3} 。据此可知,小孔阵列能够产生近 600 倍的透射增强[9]。

此外,他们还测试了透射谱对一些参数 (如周期、孔径、膜厚及金属材料等) 的依赖关系,并发现了一些共同的特征[9]。如,透射峰的位置决定于周期,而与孔径、膜厚及金属的种类无关; 透射峰的宽度决定于孔径与膜厚的比,孔径越大、膜厚越小,则峰越宽; 而且,透射峰的高度依赖于膜厚,膜越厚,则峰越低。另外,至关重要的一点是,薄膜必须为金属膜; 如果是非金属材料,则无透射增强效应 (这一点有争议)。

应该指出,早期的实验数据以及结论未必全都可信。这在很大程度上与测量所带来的误差大小有关,也与当时实验资料的占有程度有关。比如,后来的工作就表明,透射峰的位置不仅与周期有关,而且还与孔的大小、形状有关[10, 11]。近来,原作者之一 Thio 撰文指出[12],上面的增强因子被严重高估。原因在于,实际所用的孔径比名义上的数值 ($d = 150\text{nm}$) 要大得多。翻开他们同一年在 PRB 上发表的文章 (见原文[13]中的图 1) 就可发现,小孔的直径差不多要有 300nm 。这样一来,增强因子 ($G = 27 a_0^2 \lambda_p^4 / 16 \pi^3 d^6$, 其中 λ_p 和 T_p 分别为透射峰的位置和高度) 就从 600 减为区区的不到 10 了!

尽管如此,增强透射效应依然存在,并且被不同的实验所证实[10-13]。同时,鉴于其潜在的应用价值,它也引起了人们广泛的研究兴趣。比如,利用其透射率对波长的依赖性,可制成新型的滤波器[14]; 利用孔的形状对透射偏振的影响,可制成新型的偏振器[15]。而且,进一步的研究发现,增强透射效应还可能在亚波长光刻技术[16]、非线性光学[17]以及量子信息处理[18, 19]等方面获得应用。

此外,值得一提的是,人们在研究透射现象的过程中发展出了一种新的光子微结构(即“牛眼”结构):金属膜的中心是单个的亚波长小孔,而周围则是一系列的同心圆环(凹槽)[20]。这种结构既能增强光的透射(“牛眼”位于入射面),又能有效地抑制出射光的衍射效应(“牛眼”位于出射面)。因而,它的出现有望一举解决前面所提到的难题。

§ 5.2.2 物理机制的争论

实际上,人们对增强透射效应的研究热情还来源于其理论价值。是什么原因导致如此高的透射效率呢?这一点由 Bethe 的理论无从得知。在 1998 年的文章中[9, 13], Ebbesen 等人认为,透射谷源于 Wood 异常,而透射峰则对应于 SPP 的激发。这也不难理解。当入射光照射在金属表面时,由于亚波长小孔的散射以及波的干涉效应,衍射波得以有效地产生。其中一部分可以传播并离开表面,而余下的则为消逝波,束缚于界面附近。当 Wood 异常发生时,某一阶衍射波刚好与金属表面相切[21],从而导致透射极小。此时有(正入射)

$$G_{mn} = 2\pi n_d / \lambda. \quad 5.2$$

其中, $G_{mn} = (2\pi / a_0) \sqrt{m^2 + n^2}$ 为倒格矢(m, n 为整数), n_d 为介质的折射率。如果某一阶衍射波刚好与 SPP 动量匹配,则 SPP 被共振激发。此时

$$G_{mn} = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}}. \quad 5.3$$

我们知道, SPP 的激发可导致金属表面附近场的极大增强;自然,这一增强的电磁场就会引起异常的透射效应。

诚然, Ebbesen 等人的观点既合乎常理,又能解释部分实验事实。尤其是 SPP 在其中起着至关重要的作用,这不能不让人感到兴奋。因而, SPP 模型得到广泛的认同和接受[22-26]。不过,在解释一些实验事实上, SPP 却遇到了困难[27]。比如,理论所预言的透射峰的位置与实验测量并不相符(通常要小 10%左右);而且,透射峰的宽度也比 SPP 共振大得多;另外,理论研究还表明,穿孔的理想金属膜(或非金属膜)也能产生类似的增强透射现象,而它却不支持 SPP。这

样, SPP 模型受到了一些人的强烈反对。为此, 双方展开了激烈的争论。

首先, Treacy 发表文章认为[28], 金属光栅中的增强透射效应可完全依据动力学衍射理论来解释; SPP 仅仅是衍射波场的固有组成部分, 因而不起任何独立的作用。他对一维金属光栅作了理论计算并得到了类似的透射特征, 但结果未能与实验比较。2002 年, Cao 等再次指出[29], 在一维金属光栅的透射中, SPP 实际上起着负效应。这一点与 Lochbihler 在较早时提出的观点一致[30]; 且 Ebbesen 等人也在 1998 年的文章中予以承认[9]。

2004 年, Barnes 等人对增强透射效应再次作了实验研究[31]。他们测量了透射、反射谱, 并由此计算了光的吸收谱; 研究发现, 透射极大对应于反射极小以及吸收极大。因此, 他们坚信增强透射源于 SPP 的激发。同一年, Pendry 等人对穿孔的理想金属膜(不支持 SPP)作了理论研究[32]。他们认为, 在长波近似下, 穿孔的理想金属膜可视为一有效媒质, 其介电响应类似于实际的金属材料。因而, 它可模拟实际的 SPP 并导致同样的共振效应。

也在 2004 年, Lezec 和 Thio 针对增强透射现象提出了一个新的模型, 即消逝波模型[27]。当入射光照射在表面时, 每一个小孔(或狭缝)都将发射消逝波; 这些消逝波在表面则进行相干叠加。他们认为, 在小孔(或狭缝)的入口处, 如果消逝波干涉加强, 则可导致透射极大; 如果干涉相消, 则对应于透射极小。这样可解释金属或非金属材料中所发现的增强透射现象(后者要弱得多)。同时, 他们也针锋相对地认为, SPP 在增强透射中的作用可忽略不计[12]。

近来, 又有人提出, 穿孔金属膜中 SPP 的色散关系与未穿孔的无限大平面并不相同; 这导致透射峰的偏离[33]。对此类观点, Lezec 等也曾加以评述[27]。比如, 对于一维金属光栅, 实验测得的色散关系与理论值相差不超过 1%; 以此难以理解透射峰 10% 以上的偏离。更何况, 数值计算得到的所谓色散关系实与全部的衍射波相联系[33], 因而不能简单地归功于 SPP。另外, 还有人认为, 除了金属表面的 SPP, 小孔中局域的 SPP 模也将对增强透射产生贡献[34, 35]。他们以矩形小孔作为实验对象, 研究了不同偏振的情况下透射峰的移动, 并以此来作为局域 SPP 模的证据。但实际上, 即使金属是理想的导电材料, 也会产生类似的结果。因此, 局域 SPP 模的存在和贡献也受到了质疑[36]。

§ 5.3 透射机制与极化激元

现在看来, 将增强透射的物理机制归于 SPP 确实证据不足。一方面, 在实验上, SPP 模型与实验结果并不相符。即使 Barnes 等人将透射极大对应于吸收极大作为 SPP 的明证[31], 这同样值得商榷。他们所得到的吸收谱实源于间接测量; 而且, 这样的“吸收”发生于任意波长处且数值可观(并非仅在透射极大)。这意味着还存在其它的吸收机制, 因而不能简单地归于 SPP。另一方面, 在理论上, SPP 也没有得到明确的指认。曾经的解析计算给出了一个含糊的有关 SPP 机制的解释; 而且, 其理论预言的透射峰的宽度比实验值要小得多[25]。数值计算似乎也不是没有问题。目前吻合最好的数值结果与实验测量也有较大的差异[11, 37]; 况且, 其背后隐藏的物理机制(仅通过数值计算)并不容易获取。至于穿孔的理想金属膜, Pendry 等人的说法[32]则更难以接受。除了他的长波近似并不适用于此外, 穿孔的理想金属膜与一有效的均匀媒质(其有效介电常数为有限的负值)存在着巨大的不同: 前者可支持衍射波, 而后者不能; 前者可产生增强透射, 而后者也不能。

毫无疑问, 在这样的微结构材料中, 衍射波应起着极其重要的作用。没有它, Wood 异常无法产生; 没有它, SPP 也不会激发。但是否就像 Lezec 和 Thio 所讲[27], (消逝波)干涉加强则透射极大、干涉相消则透射极小呢? 问题恐怕也没有这么简单。比如, Wood 异常本质上就是衍射波在金属表面上的干涉加强[21], 而它却导致透射率的下降。而且, 根据波的叠加原理, 消逝波在相遇时其合振动为分振动的矢量和; 而相遇后它们应按照原来的方向继续前进。那么, 何以见得干涉加强就能改变波的传播方向并导致透射极大呢? 此外, 他们的计算结果依赖于拟合参数的选择[27]; 同时, 很多影响因素并未考虑在内。因而, 其理论模型难以对透射特性做出比较全面的、准确的描述。

在我们看来, 除了衍射波的重要作用以外, 金属材料的介电响应也应该予以考虑。在一定的情况下, 金属表面的电子振荡能够被激发并和电磁场发生强烈的耦合。这些 SPP 模, 无论起着是正焉或负的效应, 都将参与作用并在透射谱中标记出其存在的“烙印”。实际上, 除了金属表面的 SPP 模, 这里还将涉及到小孔内部的 SPP。在增强透射过程中, 电磁场被强烈地束缚于亚波长的小孔, 而后

者则作为光子隧穿的唯一通道。因而，电磁波将和小孔金属壁上的电子发生强烈的耦合，并导致局域的 SPP 模（下面称之为 CSP 模）。

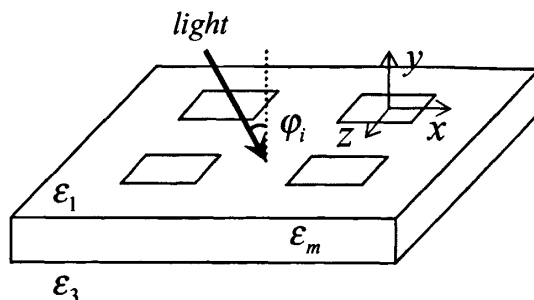


图 5.2 穿孔金属膜的结构示意图

根据前面的讨论，下面将对穿孔金属膜中的增强透射效应进行理论和实验的研究；并以此来揭示其中的物理机制以及表面等离子极化激元的作用。图 5.2 为所要研究的结构示意图。其中，金属薄膜的厚度为 h （远大于趋肤深度）；两侧为半无限大的电介质，其介电常数分别为 ϵ_1 和 ϵ_3 。为了解析计算的方便，假定边长为 $a \times b$ （ x 方向为 a 、 z 方向为 b ）的矩形小孔在金属薄膜上排成正方点阵，且晶格常数为 d 。入射光（TM 偏振）从媒质 I（ $y > 0$ ）照射在金属薄膜上，并经透射进入媒质 III（ $y < -h$ ）。这里， xy 平面为入射面且 ϕ_i 为入射角。在理论处理上，我们可以写出空间三个区域的电磁场，并利用边界条件来确定透射效率[38]。具体而言，薄膜两侧的场分布仍借助于常用的 Rayleigh 展开[30, 39]；而调制区域则只需考虑小孔中的电磁场。至于金属界面则一律采用表面阻抗边界条件。

§ 5.3.1 小孔中的电磁场 — CSP 模

这里，开在金属薄膜上的亚波长小孔实际上就是一个个的矩形波导。在金属为理想导电的情况下，波导中的电磁场容易求解（通常这样处理[25, 32, 36]）。这时，场为 TM 模或 TE 模或它们的叠加，且最低阶的传播模式为 TE_{10} （或 TE_{01} ）模。但是，如果金属的电导率为有限大（这对应于实际金属），则情况相对地比较复杂。此时，电磁场既非 TM 模也非 TE 模（而在三个坐标轴方向都有场的分

量)。为此,下面将采用一定的近似方法来处理这样的问题。

由经典电动力学可知,在一定的频率下,小孔中的电磁场将满足 Helmholtz 方程 $\nabla^2 H + k_h^2 H = 0$ 。其中, $k_h = k_0 \sqrt{\epsilon_h}$, ϵ_h 为小孔中电介质的介电常数。利用分离变量法,我们可得到如下场的表达式:

$$H_z = (\cos \alpha x + u \sin \alpha x)(\cos \beta z + v \sin \beta z)(A_0 e^{-iq_0 y} + B_0 e^{iq_0 y}). \quad 5.4$$

其中, u, v, A_0, B_0 为四个待定系数, α, β 为 x, z 方向上的波矢分量, q_0 为波导(小孔)中的传播常数,且

$$q_0 = \sqrt{k_h^2 - \alpha^2 - \beta^2}. \quad 5.5$$

考虑到入射波的偏振方向(磁场沿着 z 轴方向),小孔中所激发的波场应具有如下特点:平行于 xz 平面, H_z 和 E_x 将起支配作用;而 H_x 和 E_z 则可忽略不计($H_x, E_z \approx 0$)。利用 Maxwell 方程和上述近似,可得

$$\begin{aligned} E_y &= \frac{i\alpha}{\epsilon_0 \epsilon_h \omega} (\sin \alpha x - u \cos \alpha x)(\cos \beta z + v \sin \beta z)(A_0 e^{-iq_0 y} + B_0 e^{iq_0 y}), \\ E_x &= \mu_0 c \sigma (\cos \alpha x + u \sin \alpha x)(\cos \beta z + v \sin \beta z)(A_0 e^{-iq_0 y} - B_0 e^{iq_0 y}), \\ H_y &= \frac{i\beta \sigma}{k_0} (\cos \alpha x + u \sin \alpha x)(\sin \beta z - v \cos \beta z)(A_0 e^{-iq_0 y} - B_0 e^{iq_0 y}). \end{aligned} \quad 5.6$$

其中, $\sigma = (k_0/q_0)(1 - \alpha^2/k_h^2)$ 。注意,这一近似要求 $|\alpha^2/k_h^2| \ll 1$ 。

若在小孔的金属壁上($x = \pm a/2, z = \pm b/2$)分别利用 SIBC,则可进一步确定波场的传播特性。这里仅考虑最低阶的波模(称为单模近似);因高阶模式在 y 方向上能够更快地衰减,从而可忽略其对增强透射的贡献。这样,我们可以得到 $u = v = 0$, 且

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha a}{2} = \frac{k_0 \epsilon_h}{i\alpha \sqrt{\epsilon_m}}, \quad \operatorname{tg} \frac{\beta b}{2} = \frac{k_0 \sqrt{\epsilon_m}}{i\beta}. \quad 5.7$$

现在,我们对小孔中波场的特性进行分析。当金属为理想导体材料时,方程 5.7 给出 $\alpha = 0$ 且 $\beta = \pi/b$ 。此时,小孔中的波模即退化为 TE_{01} 模。但是,

当考虑实际金属材料时, ε_m 为一有限的负值 (忽略其虚部)。容易看出, 此时, α 为纯虚数 ($\alpha \approx i\sqrt{2k_0\varepsilon_h/(-\varepsilon_m)^{1/2}}a$) 且 β 仍为实数 ($\beta < \pi/b$)。可见, 小孔中的电磁场在 z 方向是传播的, 但在 x 方向却是消逝的。这意味着, 波场被束缚于小孔两侧的金属壁上 ($x = \pm a/2$), 且其强度随着离开金属壁的距离而衰减。这种局域于小孔内壁的表面模正源于电磁波与金属表面电子振荡的耦合, 故可称为小孔中的 SPP 模 (或 CSP 模)。顺带说一句, 如果磁场的偏振方向沿着 x 方向, 则电磁波将被束缚于另外两侧的金属壁上 ($z = \pm b/2$)。不过, 如果磁场平行于矩形小孔的长边, 则对透射效率的提高更为有益。

CSP 模的存在将对电磁波的透射特征带来较大的影响。由方程 5.5 可知, 由于 α 为纯虚数且 $\beta < \pi/b$, 则波导的截止波长将被有效地增大 (与理想金属波导相比)。如果电磁波的波长大于截止波长 (在增强透射过程中常常如此), 则传播常数 q_0 为纯虚数。与电子的隧穿效应 (电子能量小于势垒的高度, 且 de Broglie 波矢为纯虚数) 相似, 这里, 光子的隧穿效应也必然会发生。不过, 由于 CSP 模的存在, $|q_0|$ 将变小且光子也更容易穿过亚波长的小孔 (与理想金属相比)。毫无疑问, 这种 CSP 模辅助的且又增强的光子隧穿效应将有助于光的透射。

最后, 这里再强调一下上述处理的适用条件。首先, 小孔不能太小。由前面所提到的要求 ($|\alpha^2/k_h^2| \ll 1$) 可知, 这需要 $a \gg \lambda/\pi\sqrt{|\varepsilon_m|}$ 。当 $\omega \ll \omega_p$ 时, 则有 $a \gg 2c/\omega_p \approx 45\text{nm}$ 。其次, 小孔也不能太大 ($b < \lambda/2$)。否则, 单模近似不能成立。一般情况下, 上面的要求是能够达到的。

§ 5.3.2 零阶透射谱 — 解析计算

解决了小孔的问题, 下面再来看金属薄膜两侧的衍射波场。由于金属表面的周期性结构, 衍射波场可利用 Fourier 级数来展开。根据 Helmholtz 方程, 可得

$$\begin{aligned} H_z^I &= e^{ik_0(\gamma_0 x - u_0 y)} + \sum_{mn} R_{mn} e^{ik_0(\gamma_m x + \kappa_n z + u_{mn} y)}, \\ H_z^{III} &= \sum_{mn} T_{mn} e^{ik_0[\gamma_m x + \kappa_n z - v_{mn}(y+h)]}. \end{aligned} \quad 5.8$$

其中, $\gamma_m = \sqrt{\epsilon_1 \sin^2 \varphi_i + G_m / k_0}$, $\kappa_n = G_n / k_0$, G_m (或 G_n) 为周期结构所提供的倒格矢 ($G_m = 2\pi m / d$); $u_{mm} = \sqrt{\epsilon_1 - \gamma_m^2 - \kappa_n^2}$, $v_{mm} = \sqrt{\epsilon_3 - \gamma_m^2 - \kappa_n^2}$; R_{mm} 和 T_{mm} 分别代表反射和透射波场的幅度。可见, 衍射波场由一系列分立的 (或间断的) 衍射阶所组成: 其中既包含可以传播出去的平面波 (少部分), 也包含束缚于金属表面的消逝波 (这与 SPP 并不等价)。当然, 上述展开实际上已经将波的衍射和干涉效应考虑在内。

由 5.8 式可以推知, 在一般情况下, 磁场在其它的方向上还有分量; 否则不能满足 Maxwell 方程。然而, 对于我们所考虑的情形, 入射波场为 TM 偏振 (磁场仅沿着 z 方向)。这就要求 $\kappa_n = 0$ ($n = 0$); 也就是说, 在这样的偏振下, $n \neq 0$ 的衍射波并不能被有效地激发。为此, 下面将略去 5.8 式中的 n 。另外, 利用 5.8 式, 我们还可以写出空间的电场表达式:

$$\begin{aligned} E_x^I &= (\mu_0 c / \epsilon_1) [u_0 e^{ik_0(\gamma_0 x - u_0 y)} - \sum_m R_m u_m e^{ik_0(\gamma_m x + u_m y)}], \\ E_x^{III} &= (\mu_0 c / \epsilon_3) \sum_m T_m v_m e^{ik_0[\gamma_m x - v_m(y+h)]}. \end{aligned} \quad 5.9$$

现在, 我们就可以计算金属薄膜的透射效率。可供利用的边界条件之一是: 在小孔的开口处, 磁场切向连续。即当 $-a/2 \leq x \leq a/2$ 且 $-b/2 \leq z \leq b/2$ 时,

$$\begin{aligned} H_z^I(x, 0^+, z) &= H_z^{II}(x, 0^-, z), \\ H_z^{II}(x, -h^+, z) &= H_z^{III}(x, -h^-, z). \end{aligned} \quad 5.10$$

能够被利用的边界条件之二是: 当 $-d/2 \leq x, z \leq d/2$ 时,

$$\begin{aligned} (E_x^I - Z H_z^I)_{y=0^+} &= (E_x^{II} - Z H_z^{II})_{y=0^-}, \\ (E_x^{III} + Z H_z^{III})_{y=-h^-} &= (E_x^{II} + Z H_z^{II})_{y=-h^+}. \end{aligned} \quad 5.11$$

其中, $Z = \mu_0 c / \sqrt{\epsilon_m}$ 为金属的表面阻抗。实际上, 后一条件包括两个内容: 在小孔的开口处, 电磁场切向连续; 而在金属的外表面, 则满足 SIBC (金属内表面的场无需计算, 仅设置为零)。

将 5.4、5.8 式代入方程 5.10, 并利用空间的平均, 可得:

$$\begin{aligned}
(A_0 + B_0) \sin c \frac{\alpha a}{2} \sin c \frac{\beta b}{2} &= g_0 + \sum_{m=-\infty}^{\infty} g_m R_m, \\
(A_0 e^{iq_0 h} + B_0 e^{-iq_0 h}) \sin c \frac{\alpha a}{2} \sin c \frac{\beta b}{2} &= \sum_{m=-\infty}^{\infty} g_m T_m.
\end{aligned} \tag{5.12}$$

其中, $g_m = \sin c(k_0 \gamma_m a/2)$ 。再将电磁场的表达式代入方程 5.11, 且两边同乘以 $e^{-ik_0 \gamma_n x}$ 。利用空间平均及正交关系 $(1/d) \int_{-d/2}^{d/2} e^{ik_0(\gamma_m - \gamma_n)x} dx = \delta_{mn}$, 得到

$$\begin{aligned}
R_n &= \frac{u_0 - \varepsilon_1 \varepsilon_m^{-1/2}}{u_0 + \varepsilon_1 \varepsilon_m^{-1/2}} \delta_{n0} - \frac{w \varepsilon_1 s_n \sin c(\beta b/2)}{u_n + \varepsilon_1 \varepsilon_m^{-1/2}} [\sigma(A_0 - B_0) - \varepsilon_m^{-1/2}(A_0 + B_0)], \\
T_n &= \frac{w \varepsilon_3 s_n \sin c(\beta b/2)}{v_n + \varepsilon_3 \varepsilon_m^{-1/2}} [\sigma(A_0 e^{iq_0 h} - B_0 e^{-iq_0 h}) + \varepsilon_m^{-1/2}(A_0 e^{iq_0 h} + B_0 e^{-iq_0 h})].
\end{aligned} \tag{5.13}$$

其中, $w = ab/d^2$ 为小孔面积所占的比例, $s_n = (1/a) \int_{a/2}^{\sigma/2} \cos(\alpha x) e^{-ik_0 \gamma_n x} dx$ 。

将方程 5.13 代入 5.12, 计算可得

$$A_0 = \frac{\eta_1 F(\lambda)}{\sin c(\beta b/2)}, \quad B_0 = \frac{\eta_2 F(\lambda)}{\sin c(\beta b/2)}. \tag{5.14}$$

其中, $\eta_1 = \rho(\theta_3^- + 1)$, $\eta_2 = \rho(\theta_3^+ - 1)e^{2iq_0 h}$, $\rho = 2g_0 u_0 / (u_0 + \varepsilon_1 \varepsilon_m^{-1/2}) \sin c(\alpha a/2)$; 且

$$F(\lambda)^{-1} = (1 + \theta_1^-)(1 + \theta_3^-) - (1 - \theta_1^+)(1 - \theta_3^+) e^{2iq_0 h}. \tag{5.15}$$

另外, $\theta_j^\pm$ ($j=1, 3$) 由下式给出:

$$\theta_j^\pm = \frac{\sigma \pm \varepsilon_m^{-1/2}}{\sin c(\alpha a/2)} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \frac{w \varepsilon_j g_n s_n}{(\varepsilon_j - \gamma_n^2)^{1/2} + \varepsilon_j \varepsilon_m^{-1/2}}. \tag{5.16}$$

再利用 5.14 式, 我们即可求得反射和透射系数:

$$R_n = p_0 \delta_{n0} - \frac{p_1 s_n}{u_n + \varepsilon_1 \varepsilon_m^{-1/2}} F(\lambda), \quad T_n = \frac{p_3 s_n}{v_n + \varepsilon_3 \varepsilon_m^{-1/2}} F(\lambda). \tag{5.17}$$

这里, 系数 $p_0 = (u_0 - \varepsilon_1 \varepsilon_m^{-1/2}) / (u_0 + \varepsilon_1 \varepsilon_m^{-1/2})$, $p_1 = w \varepsilon_1 [\sigma(\eta_1 - \eta_2) - \varepsilon_m^{-1/2}(\eta_1 + \eta_2)]$,

且 $p_3 = 2w \varepsilon_3 \rho \sigma e^{iq_0 h}$ 。

实际上,我们主要对零阶透射率感兴趣。因其可作远场探测,且又表现出异常的透射特征。利用能流关系,可得 $t_0 = \sqrt{\varepsilon_1/\varepsilon_3} |T_0|^2$ 。在垂直入射的情况下,零阶透射效率可简化为:

$$t_0 = \sqrt{\varepsilon_1 \varepsilon_3} |\tau F(\lambda)|^2. \quad 5.18$$

其中,

$$\tau = \frac{4w\sigma e^{i\phi_0 h}}{(1 + \varepsilon_1^{1/2} \varepsilon_m^{-1/2})(1 + \varepsilon_3^{1/2} \varepsilon_m^{-1/2})}. \quad 5.19$$

下面将利用 5.18 式来计算穿孔金属膜的零阶透射谱,并与实验进行比较。

§ 5.3.3 理论计算与实验结果的比较

在实验上,我们制备了一批样品并进行了透射谱的测试。首先,将一根单模光纤(数值孔径为 0.1)切断,并通过溅射的方法在其端面上镀上一层金属薄膜(金或银)。然后,利用聚焦离子束系统(strata FIB 201, FEI company, 30 keV Ga ions)在薄膜上制备出周期的纳米孔阵列(这里小孔为正方形,且孔阵的大小为 $14\mu m \times 14\mu m$)。图 5.3 (a) 所示为经过镀膜的单模光纤,其端面的中心区域即为小孔点阵;图 5.3 (b) 为一正方形小孔点阵的扫描电镜图。在测试的过程中,入射光经耦合进入单模光纤并(可近似地认为)垂直照射在金属薄膜上。零阶透射谱由一光谱分析仪(ANDO AQ-6315A)来记录。

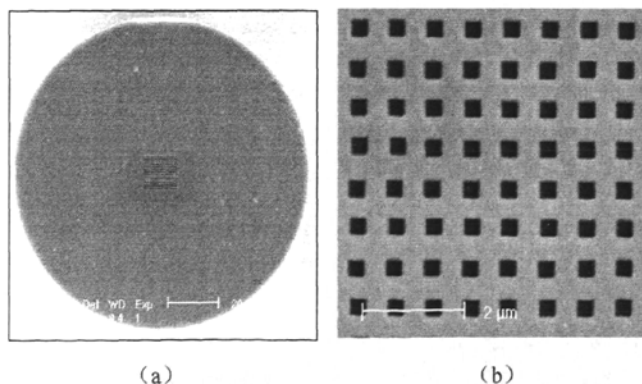


图 5.3 (a) 单模光纤的端面; (b) 亚波长方孔点阵

下面将以三个样品的测试和计算结果为例（不限于此），来具体说明有关的情况。第一个样品制作于金膜（Au）上：薄膜的厚度为 $h=220\text{nm}$ ，点阵的周期为 $d=580\text{nm}$ ，且正方形小孔的边长为 $a=b=265\text{nm}$ 。图 5.4 中，红色的圆圈和蓝色的实线分别代表实验和计算所得到的零阶透射谱。在计算过程中，光纤面和空气面的折射率分别设为 1.46 和 1.0（即 $\varepsilon_1=2.1316$, $\varepsilon_3=1.0$ ）；而金膜的介电常数（ $\varepsilon_m = \varepsilon_R + i\varepsilon_I$ ）则由下面的方程给出（由文献[40]中的数值拟合得到）：

$$\varepsilon_R = a_1(1 - e^{-a_2\lambda})^{a_3}, \quad \varepsilon_I = b_1 + b_2\lambda + b_3\rho^{\lambda}. \quad 5.20$$

其中，系数 $a_1 = -128.4231$, $a_2 = 2.2138$, $a_3 = 8.6838$; $b_1 = -11.4226$, $b_2 = 14.3676$, $b_3 = 90.3912$, $\rho = 0.0062$; λ ($0.5 \sim 1.6\mu\text{m}$) 为真空中的波长。

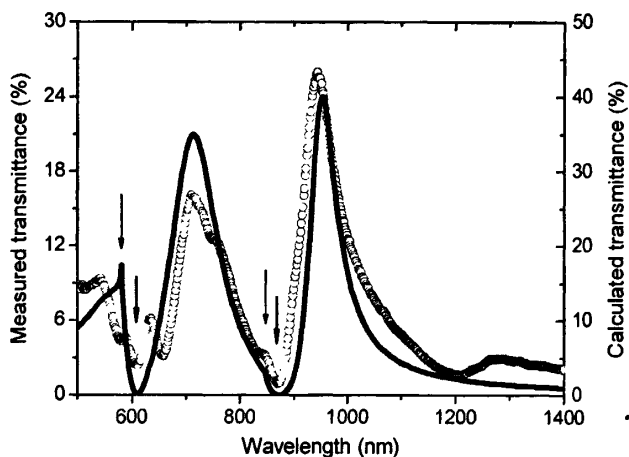


图 5.4 穿孔金属膜的零阶透射谱：实验（圆圈）& 理论（实线）

Au 膜： $h=220\text{nm}$, $d=580\text{nm}$, $a=b=265\text{nm}$

由图 5.4 可以看出，理论和实验结果能够很好的吻合；这不仅包括透射谱的形状，还在于透射峰以及透射谷的位置。在实验上，两个主要的透射极小分别位于 606nm 和 870nm；这非常接近于理论上的 608nm 和 874nm（位于 658nm 的透射谷源于倒格矢 $G_{1,1}$ ，理论未予考虑）。同时，实验观察到的两个主要的透射峰则位于 710nm 和 945nm，这也与理论值 714nm 及 952nm 基本一致。不仅如此，良

好的吻合还能被进一步推广到透射峰（或透射谷）的宽度，这一点由图也不难得知。在以往的解析计算中[25]，理论所预言的透射峰的宽度仅有实验值的 10%；即使是目前最好的数值结果[11]，其给出的峰的位置（及宽度）与实验相差也有约 80nm（及 40%）。与之相比，上述的结果无疑要好得多。另外，Wood 异常（细箭头）以及 SPP 共振（粗箭头）的位置已分别在图中作了标记。结果表明，SPP 共振对应于透射极小；而 Wood 异常却与之相邻：在理论上，它对应于一个小的台阶或小的透射峰。

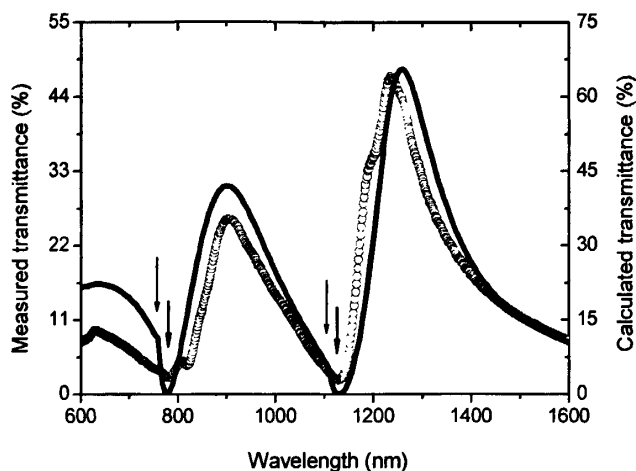


图 5.5 穿孔金属膜的零阶透射谱：实验（圆圈）& 理论（实线）

Au 膜： $h=220\text{nm}$ ， $d=761\text{nm}$ ， $a=b=383\text{nm}$

图 5.5 所示为第二个样品的理论和实验结果。该样品也是做在金膜上，且薄膜的厚度也为 $h=220\text{nm}$ 。不过，点阵的周期为 $d=761\text{nm}$ ，正方形小孔的边长则为 $a=b=383\text{nm}$ 。可见，与前者（样品一）相比，由于周期和孔径的变化，峰和谷的位置都发生了移动。然而，理论和实验结果再次取得了良好的一致。第三个样品的理论和实验结果示于图 5.6 中。这次采用的是银膜：其厚度为 $h=420\text{nm}$ ，点阵周期为 $d=600\text{nm}$ ，且正方形小孔的边长为 $a=b=270\text{nm}$ 。这里，银的介电常数仍以方程 5.20 来进行计算：其中， $a_1 = -1303.6078$ ， $a_2 = 0.3243$ ， $a_3 = 2.6134$ ； $b_1 = -2878.5803$ ， $b_2 = 260.7128$ ， $b_3 = 2884.3145$ ， $\rho = 0.9086$ 。由图可知，由于金

属薄膜厚度的增加，透射效率发生了显著的下降（尤其是对于长波长的透射峰）。这一点在理论和实验上都得到了明确而且一致的反映。

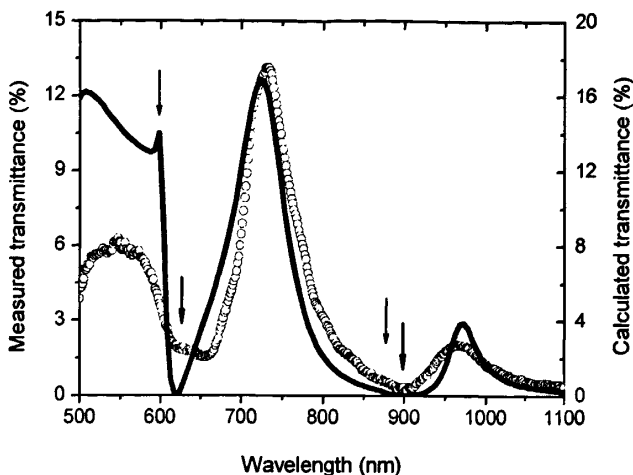


图 5.6 穿孔金属膜的零阶透射谱：实验（圆圈）& 理论（实线）

Ag 膜： $h=420\text{nm}$ ， $d=600\text{nm}$ ， $a=b=270\text{nm}$

从上面的三个例子不难看出，理论计算和实验结果确实存在着漂亮的吻合。至于其差异，则可归为诸如实验中的不确定度、所引用的介电常数（金属）与真值的偏离，以及理论中所采用的近似。尤其是在短波长区域（ $\lambda < d$ ）；此时，CSP 模往往能够传播且高阶模亦能产生贡献，故单模近似未能被很好地满足。但总体上来讲，理论还是很好地（定量）抓住了透射的特征；因而也揭示了其潜在的物理机制以及表面等离极化激元的作用。

§ 5.3.4 潜在机制与极化激元的作用

方程 5.18 告诉我们，在截止波长之外，穿孔金属膜的零阶透射谱主要决定于 $F(\lambda)$ （这里称之为共振因子；在截止波长以内，CSP 模的传播将发挥其作用）。图 5.7 示出了 $|F(\lambda)|$ 对波长的依赖关系（圆圈）。这里，结构参数设为 $h=250\text{nm}$ ， $d=1000\text{nm}$ ，且 $a=b=400\text{nm}$ ；金膜的介电常数则粗略地采用了 Drude 模型[41]。从透射谱（实线）可以看出，透射峰和谷的位置分别对应于 $|F(\lambda)|$ 的极大和极小

值。现在，我们再回到方程 5.15 和 5.16。如果方程 5.16 分母中的某项趋于零，即 $(\epsilon_j - \gamma_n^2)^{1/2} + \epsilon_j \epsilon_m^{-1/2} = 0$ ，则 $\theta_j^+ \rightarrow \infty$ 且 $F(\lambda) \rightarrow 0$ 。这必然导致透射极小。上述方程可重新表述为：

$$k_0 \sqrt{\epsilon_1} \sin \varphi_i + G_n = \pm k_{spp}. \quad 5.21$$

其中，

$$k_{spp} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_j(\epsilon_m^2 - \epsilon_j^2)}{\epsilon_m(\epsilon_m + \epsilon_j)}} \approx \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_j}{\epsilon_m + \epsilon_j}}. \quad 5.22$$

方程 5.22 正是（基于 SIBC 近似所得到的）SPP 的色散关系；这与前一章给出的结果（方程 4.18）完全一致。相应的，方程 5.21 则为我们所熟知的 SPP 的共振条件。由此可见，金属薄膜表面的 SPP 的激发将产生透射极小（可称为 SPP 极小）；这与 Ebbesen 等人的观点[9, 13]恰好相反。

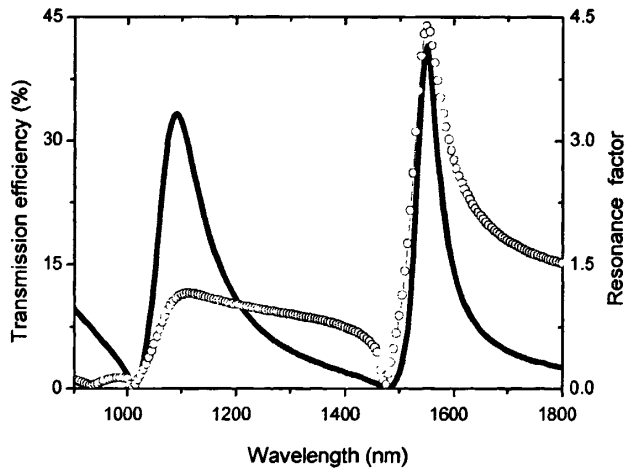


图 5.7 共振因子 $|F(\lambda)|$ （圆圈）和透射率（实线）对波长的依赖关系

Au 膜：h=250nm，d=1000nm，a=b=400nm

至于色散关系被修正一说[33]，我们这样认为：如果色散关系确实被修正，则（透射谱中）原来 SPP 被激发的位置处应无明显的特征，即不会产生透射峰也不会产生透射谷。然而，理论计算精确地表明，当共振条件（方程 5.21）被满足时，透射谱中即产生透射极小；这一点又一再地为实验所证实。这些结果强烈

地暗示，金属表面（未穿孔）的 SPP 模——这一固有的表面电磁共振，依然“存活”并起作用于穿孔的金属薄膜上（即残余的金属表面）。

实际上，SPP 的负作用并非难以理解。当入射面 SPP 的共振条件满足时（ $F(\lambda) \approx 0$ ），某一阶衍射波与 SPP 发生强烈的耦合并导致表面场的增强；而其它的衍射阶则被极大地抑制。这一点由方程 5.17 可以看出（其中分母上有一项趋于零；此外，零阶反射率也同时达到最大值）。然而，SPP 模的存在只限于金属表面，而小孔的开口处则无半点优势。其根本的原因在于 SPP 模源于电磁场与表面电子振荡的耦合。更何况，SPP 的能流平行于金属表面，且金属膜的厚度又远大于趋肤深度。故 SPP 模并不能引起任何有效的透射效应。至于出射面的 SPP 共振，则同样可抑制其它的衍射阶，其中也包括零阶透射。

理论所预言的另一个重要的结果是 Wood 异常并不产生透射极小，这与传统的观点也不相同[13]。当 $\varepsilon_j - \gamma_n^2 = 0$ 时（对应于 Wood 异常），由于 $|\varepsilon_j \varepsilon_m^{-1/2}| \ll 1$ ，透射效率虽低却并不为零（如前面图中的细箭头所示）。在物理上，当 Wood 异常发生时，相应的衍射阶刚好与金属表面相切且不能透射。不过，其它的衍射阶并未完全被抑制。因而，它们能够与 CSP 模相耦合并导致一个微弱的透射。实际上，Wood 异常的位置总是稍稍小于透射谷（或 SPP 共振）的位置：在垂直入射的情况下，前者位于 $\lambda_w = \sqrt{\varepsilon_j} d$ ，而后者则位于 $\lambda_s = \sqrt{\varepsilon_m \varepsilon_j / (\varepsilon_m + \varepsilon_j)} d$ 。只有当金属为理想的导电材料时，两者才趋于一致。需要说明的是，在理论上 Wood 异常对应于小的台阶或透射峰，但实验上并不容易观测。在许多情况下（依赖于结构参数），理论预言的 Wood 异常效应并不十分明显（如图 5.7）。而且在实验过程中，实际参数的偏离有可能造成台阶的弱化甚至抹平这一效应。因而，对 Wood 异常精细结构的观测可能需要更为严格的实验条件。

理论结果还表明（见方程 5.14），小孔中的波场或 CSP 模也正比于共振因子 $F(\lambda)$ 。因而，当 SPP 被共振激发时，CSP 模却受到极大的抑制。但是，如果入射波长远离 SPP 共振，则衍射波（主要是消逝波）与 CSP 模的耦合就能有效地产生。此时，衍射波能够沿着整个表面而传播，其中也包括小孔开口处的非金属界面。这样，入射面的衍射波将辐射光子，后者则通过 CSP 模来隧穿并和出射

面的衍射波相联系（反之亦然）。同时，经过亚波长小孔的散射，出射面的衍射波进一步产生远场辐射。从而，空间的波场（以及透射峰）既依赖于薄膜两侧的衍射波，又依赖于小孔中的 CSP 模。在特定的条件下，这一耦合也能发生强烈的共振。如果忽略方程 5.15 右边的第二项（波长大于截止值时），则共振条件可简化为 $1 + \theta_1^- = 0$ 或 $1 + \theta_3^- = 0$ ，这分别对应于 CSP 模与两侧衍射波的强烈耦合（在方程 5.16 中，关于 n 的求和即计入了有关的衍射波）。两者都可引起 CSP 模以及两侧消逝波的增强。值得注意的是，这里两侧消逝波的增强与 SPP 共振不同：后者是某一衍射波与 SPP 耦合并发生共振，而这里是所有衍射波（除零阶反射外）的增强且 SPP 并无激发。此时，小孔中的能流密度可近似为

$$S_h \propto \text{Im}(\eta_1 \eta_2^*) \cdot |F(\lambda)|^2. \quad 5.23$$

可见，当 CSP 模发生共振时，一个较强的能流能够沿着亚波长小孔而传播（即垂直于金属表面，这一点与 SPP 共振也不同）。因而，入射光的能量也随之发生有效的转移并导致异常的透射效应。

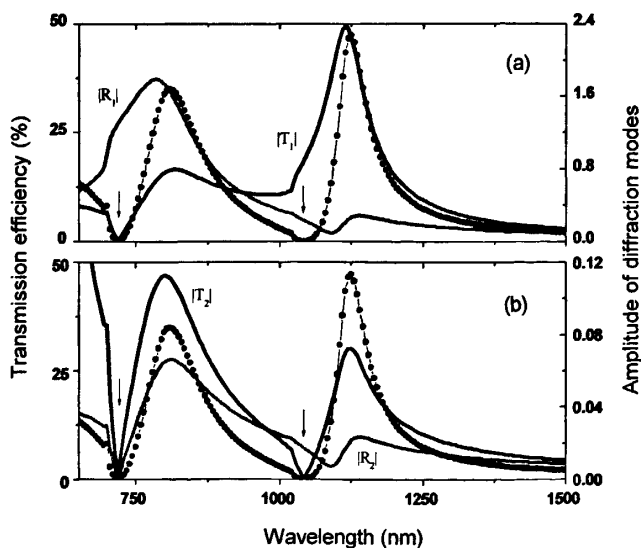


图 5.8 穿孔金属膜的零阶透射谱及衍射波场（玻璃衬底）

Au 膜: $h=200\text{nm}$, $d=700\text{nm}$, $a=b=300\text{ nm}$

为定量起见，图 5.8 给出了部分衍射阶幅度的计算结果。其中，空气面为入

射面，圆点代表零阶透射谱（箭头指向 SPP 共振）。可以看到，在透射极大和透射极小的位置，衍射波都有可能得到一定的增强。比如，对于透射极小（720nm 或 1045nm），由于空气面或玻璃面 SPP 的激发，一阶消逝波（ R_1 或 T_1 ）发生较大的增强。而对于透射极大（810nm 或 1125nm），各阶衍射波都有增强效应；不过相对而言，高阶模式要弱得多。这些既验证了上面的定性分析，同时也表明，仅凭消逝波的增强还不足以对透射机制作出正确的判断。

另外，我们还对穿孔理想金属膜的透射效应作了理论计算（图 5.9：实线）。此时，SPP 和 CSP 模并不出现（前者与 Wood 异常简并，后者退化为 TE_{01} 模）。然而，透射极大和极小依然存在。这表明金属的表面等离极化激元并非增强透射所必需。不过，实际金属（圆圈）与理想金属的透射谱也确实存在差异。一方面，透射谷从 Wood 异常移到 SPP 共振的位置（SPP 的贡献）。另一方面，透射峰发生了较大的红移，且峰的宽度也得到了进一步的增大（CSP 的贡献）。而且，理论计算还表明，当薄膜的厚度进一步增大时，实际金属的透射效率要比理想金属大得多。这无疑也要归功于 CSP 模的积极作用。

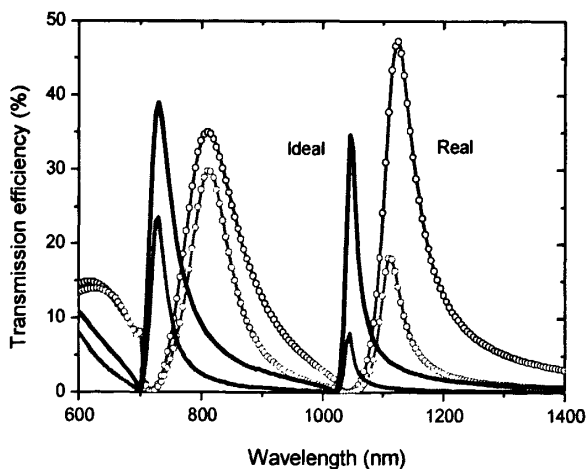


图 5.9 理想（实线）与实际（圆圈）金属膜的透射谱（玻璃衬底）

Au 膜： $d=700\text{nm}$ ， $a=b=300\text{nm}$ ， $h=200$ （蓝）、 300 （红）nm

总之，在光的透射过程中，衍射波和表面极化激元都能起到一定的作用。具体来讲，在一定的条件下，它们之间存在着强烈的耦合效应：衍射波与 SPP 的

强烈耦合将导致透射极小，而与 CSP 的强烈耦合则产生透射极大。这样也进一步摆正了它们在透射中的地位：衍射波处于主导的驱动地位，而 SPP 和 CSP 模则处于平等的被驱动地位。相应的，表面极化激元既非起着绝对的正效应，也非起着绝对的负效应（或无任何效应），而是起着一个双重的作用。

尽管上面的实验和讨论仅基于矩形的亚波长小孔，然而，其潜在的物理机制以及表面等离极化激元的作用却并不因此而改变。

§ 5.3.5 关于其它

现在我们再回到方程 5.18 和 5.19。方程 5.18 和 5.19 显示了一个优美的对称性，即 ϵ_1 和 ϵ_3 的对易并不改变其结果。也就是说，入射光无论从空气面还是玻璃面入射，所得到的透射效率是相同的。这一点与实验结果一致[9, 13]。此外，还有几点需要说明，分述如下。

第一，方程 5.18 和 5.19 表明，光的透射效应与亚波长小孔的尺寸有关。这不仅在于透射峰的高度和宽度，还体现在峰的位置上。后者由方程 5.16 可以看出（其中，CSP 模的传播常数也与孔的尺寸有关）。为了清楚地表明这一点，我们在图 5.10 中给出了不同孔径下的透射谱（系理论计算）。其中，正方点阵的周

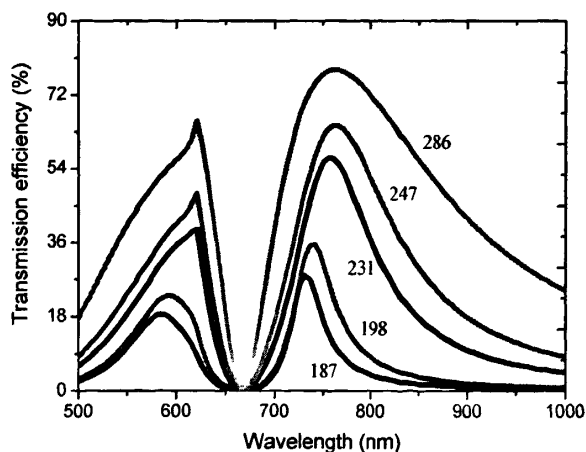


图 5.10 穿孔金属膜的零阶透射谱（玻璃衬底）

Au 膜: $h=200\text{nm}$, $d=425\text{nm}$, $a=b=(187, 198, 231, 247, 286)\text{nm}$

期为 425nm，金膜的厚度为 200nm，且正方形小孔的边长依次为 187、198、231、247 和 286nm。这些数据全部取自文献中的实验结果[10]。

由图 5.10 可以看出，随着小孔尺寸的增加，透射峰的高度和宽度也随之而增大。与此同时，透射峰的位置发生了显著的红移。不过，当孔的尺寸足够大时，峰的移动也趋于饱和。另外还可以看到，透射谷的位置始终固定于 667nm；它只决定于点阵的周期（SPP 共振），而与小孔的尺寸无关。这些与实验结果[10]能够很好的吻合。

如果小孔的形状为长方形，那么情况又会怎样呢？实验表明[11]，即使减小短边的边长（长边固定），透射峰也会发生红移（磁场平行于长边的方向）！在此，我们也进行理论计算。这里，点阵周期依然为 425nm，金膜厚度为 200nm；有两种矩形小孔：一种尺寸为 $150 \times 225 \text{ nm}^2$ ，另一种为 $75 \times 225 \text{ nm}^2$ [11]。计算结果示于图 5.11（a）中（小孔的尺寸已在图中作了标注）。

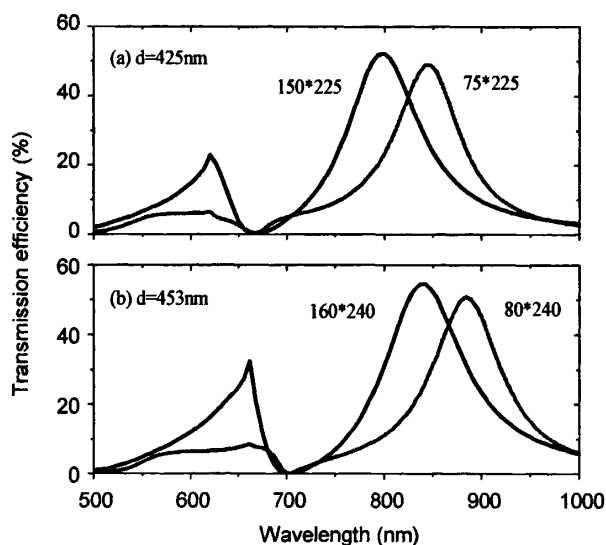


图 5.11 穿孔金属膜的零阶透射谱（玻璃衬底）

Au 膜：h=200nm，(a) d=425nm，(b) d=453nm

尽管小孔的边长并非远远大于 45nm（正如前面的近似所要求），解析计算仍然给出了一个很好的结果。对于短边长为 150nm 的小孔，两个透射峰分别位于

(620nm, 798nm); 而短边长为 75nm 的小孔, 透射峰则位于 (620nm, 845nm)。可见, 随着小孔面积的减小, 位于长波长的透射峰却发生了 47nm 的红移。文献[11]中数值计算的结果分别为 (650nm, 800nm) 以及 (646nm, 843nm)。两者基本吻合, 但都与实验结果 (644nm, 838nm) 及 (663nm, 920nm) 有一定的差距。另外, 一个重要的差异是, 我们所预言的透射谷位于 667nm; 这与实验值 ~705nm 直接不同!

然而, 最近的两篇文献对我们的结果颇为有利。一篇是上面曾经提到过的文献[10] (与文献[11]来自同一单位)。其中, 孔阵的周期也是 425nm, 但实验给出的透射谷却位于 ~670nm。在另外一篇文献中[37], 作者对上述第二种小孔结构也作了数值计算。结果再次证实, 透射谷在 667nm; 同时, 两个透射峰分别位于 (617nm, 836nm)。这与我们的结果一致。由此可以推断, 文献[11]中周期的实际值应大于名义上的 425nm。适当的调节周期和孔径 ($\times 1.066$) 后所得到的结果示于图 5.11 (b) 中。此时, 透射谷位于 704nm, 两组透射峰则分别位于 (663nm, 838nm) 以及 (663nm, 886nm)。这与实验结果能够更好地一致。

透射峰发生红移的物理机制则与传播常数有关。当孔的短边边长逐渐缩小时, 两侧金属壁上极化激元之间的耦合也逐渐增强。因而 $|\alpha|$ 增大且 $|q_0|$ 减小, 这使得光子的隧穿能力得到进一步的增强。由共振条件及方程 5.16 可知, 透射峰将会红移。另外, 当短边固定而增加长边的边长时 (磁场平行于长边), 也会发生类似的效应 (β 减小)。因而, 小孔开口的长宽比越大, 峰的红移也越显著。

第二, 方程 5.18 和 5.19 表明, 光的透射效应与金属膜的厚度有关。从图 5.9 可以看出, 随着膜厚的增加, 谷的位置固定不动, 而峰的位置仅发生微小的移动。然而, 峰的高度和宽度却随厚度的增加而减小, 尤其是后一个峰变化更大。这与实验所观察到的特征相吻合[9]。实际上, 这些都很容易从方程 5.15 和 5.19 获得解释。当 $e^{2iq_0h} \ll 1$ 时, CSP 模的共振条件表明, 透射峰的位置几乎与膜的厚度无关。由于零阶透射率正比于 e^{2iq_0h} , 因而当金属薄膜变厚时, 透射峰的高度将发生指数衰减 (这伴随着峰宽的减小)。此外, 传播常数 $|q_0|$ 也随着波长的增加而增大。相应的, 位于长波长的透射峰则变化得更为剧烈。

第三, 方程 5.18 和 5.19 表明, 光的透射效应与参数 $\sigma \propto q_0^{-1}$ 有关。那么就存在着一种特殊的情况, 即 $q_0 \approx 0$ (这对应于 CSP 模的截止波长)。由于 $t_0 \propto |\sigma|^2$, 这是否意味着在截止波长处就能得到透射峰呢? 答案是否定的。由方程 5.15 和 5.16 可知, 当 $q_0 \rightarrow 0$ 时, 共振因子 $F(\lambda)$ 也将趋于零。因而, 截止波长处既非透射极大也非透射极小。

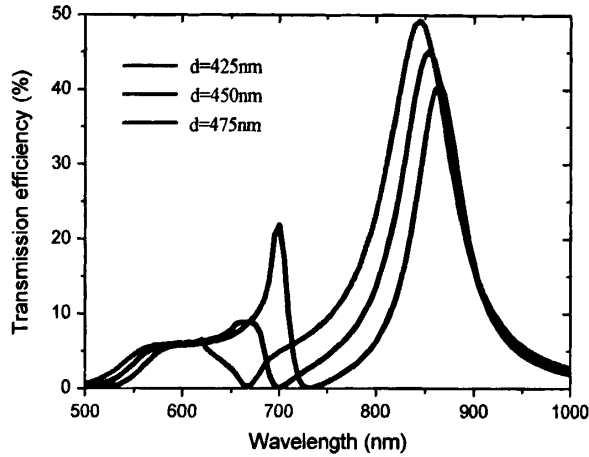


图 5.12 穿孔金属膜的零阶透射谱 (玻璃衬底)

Au 膜: $h=200\text{nm}$, $a=75\text{nm}$, $b=225\text{nm}$, $d=425、450、475\text{nm}$

然而, 在文献[37]中, 作者认为, 位于长波长的透射峰应源于局域的波导共振且共振频率为波导的截止频率 (短波长的峰则是 SPP 共振)。他们作了数值计算并声称, 当只改变点阵的周期时 (小孔尺寸固定为 $75 \times 225 \text{ nm}^2$, 周期依次为 425、450 及 475nm), 短波长的透射峰发生了较大的变化而长波长的峰则几乎未动 (见其图 4)。实际上, 在他们的图中 (其横坐标为频率, 因而波长并不均匀), 靠近 836nm 的峰已经发生了不小的移动 (类似的实验结果[35]也表明了这一点)。为了清楚地看出这一点, 我们也把解析计算的结果示于图 5.12 中 (横坐标改为波长)。经比较可知, 我们的解析结果与文献[37]的数值计算几乎完全吻合。当周期从 425nm 变为 450 及 475nm 时, 一个峰从 620nm 逐渐移动到 655 和 697nm (文献的结果为 617、653 和 694nm)。同时, 位于长波长的峰也从 845nm 变化到 854 和 865nm。若进一步增大周期或媒质的折射率, 则此透射峰还要移动!

不仅如此，我们还对 CSP 模的传播常数 q_0 作了理论计算（见图 5.13 (a)）。其中， $\text{Re}(q_0)$ 和 $\text{Im}(q_0)$ 分别代表传播常数的实部和虚部。可以看到，对于这样的小孔尺寸，其截止波长约为 725nm，远小于长波长的透射峰 845~865nm。因而，这一结果也直接否定了文献[37]的结论。此外，另一透射峰（620~697nm）却位于截止波长的范围内；但这并不是增强透射的关键。在图 5.13 (b) 中，我们给出了另一个结构的计算结果（其中 $d=1000\text{nm}$ ， $a=b=400\text{nm}$ ， $h=250\text{nm}$ ）。此时，截止波长约为 940nm。然而，两个透射峰分别位于 1095 和 1560nm，即都在截止波长之外。这样的情况并不少见，尤其是对于周期较大的情形。

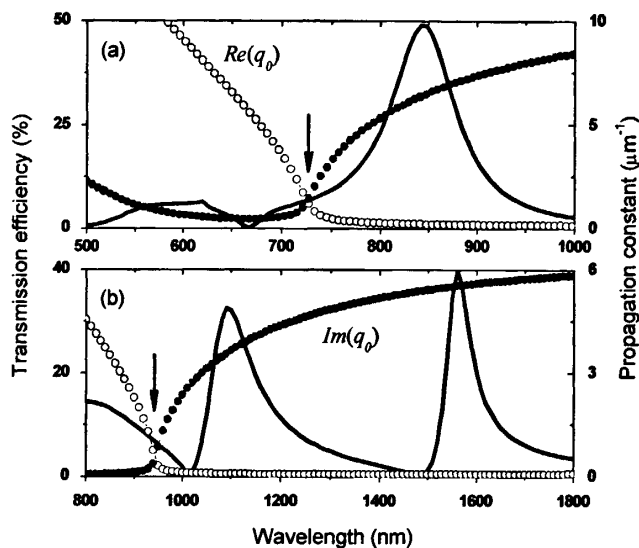


图 5.13 穿孔金属膜的透射谱和传播常数（玻璃衬底）

Au 膜: (a) $h=200$, $d=425$, $a=75$, $b=225\text{nm}$; (b) $h=250$, $d=1000$, $a=b=400\text{nm}$

第四，方程 5.18 和 5.19 还表明，光的透射效应与两侧媒质的折射率有关。图 5.14 为改变一侧折射率所得到的透射谱（另一侧为空气面）。其中，银膜的厚度为 400nm，孔阵周期为 500nm，矩形小孔的尺寸为 $200 \times 260 \text{ nm}^2$ ；一侧媒质的折射率依次为 1.0、1.5 和 2.0。可见，随着折射率的增大，一个峰将分裂为两个。而且，第二个峰和谷都朝向长波长方向移动；同时，峰的高度也急剧下降。因而，两侧对称的情形有利于提高光的透射效率，这与实验所得到的结论[25]一

致（这一点也可以从方程 5.15 得知）。另外，图 5.14 中的透射谱（ $\epsilon = 1.0$ ）与文献[35]中的实验结果相吻合（见其中图 6）。

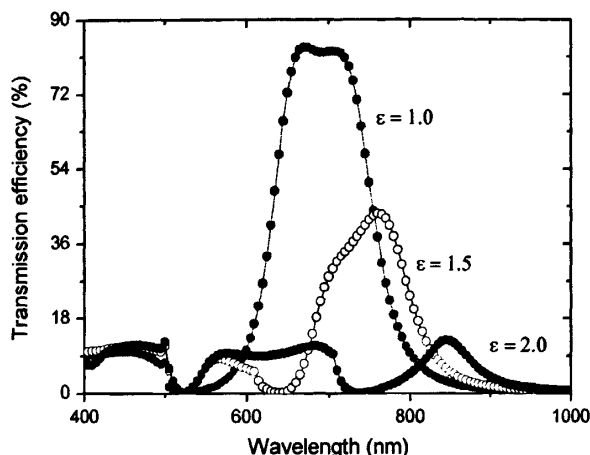


图 5.14 穿孔金属膜的零阶透射谱

Ag 膜: $h=400$, $d=500$, $a=200$, $b=260\text{nm}$; $\epsilon = 1.0, 1.5, 2.0$

第五，由于透射效应伴随着金属表面场的增强，因而也将导致能量的吸收。图 5.15 为计算得到的零阶反射、透射和吸收谱，其中 (a)、(b) 分别为从空气面和玻璃面入射的结果。可以看出，透射极大对应于反射极小以及吸收极大，而透射极小则对应于反射极大和吸收极小（短波长处吸收的增长源于金属介电常数虚部的增大）。这一点与实验结果[31]一致。毫无疑问，SPP 可引起能量的吸收；不过，这一吸收主要发生于金属薄膜的（上或下）表面。而在增强透射过程中，薄膜两侧的消逝波以及小孔内部的 CSP 模都能得到一定的增强。相应的，它们将产生更大的能量损耗。由此可见，能量的吸收并不一定意味着 SPP 共振。另外从图中还可以看出，从空气和玻璃面入射所得到的反射或吸收谱并不相同（透射谱一致）。这一点（即反射谱的非对易性）已有文献作了报导[42, 43]。特别是从玻璃面入射时，位于长波长（1125nm）的吸收更为强烈。这实际上也与金属表面消逝波的增强效应有关。

最后，我们想对文献[24]中的结果作一些说明。通过对薄膜表面以及小孔内壁蒸镀不同的金属材料（Ag 和 Ni），该文研究了透射谱的有关特征。他们发现，

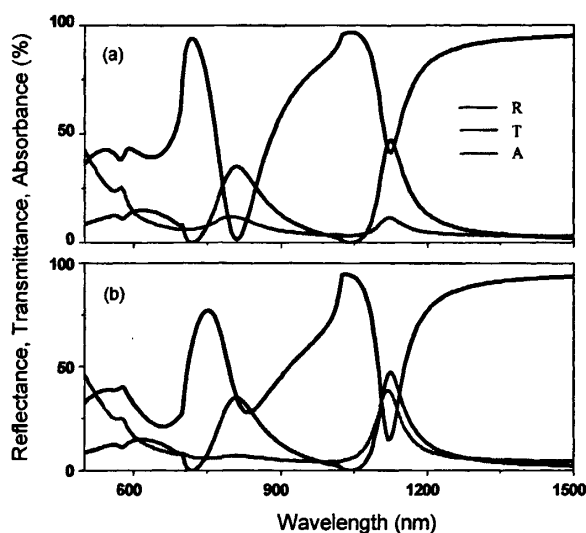


图 5.15 穿孔金属膜的零阶反射、透射及吸收谱

Au 膜: $h=200\text{nm}$, $d=700\text{nm}$, $a=b=300\text{nm}$; 入射面: (a) 空气面, (b) 玻璃面

当薄膜表面为 Ag 时, 其透射效率比 Ni 膜大得多 (见其图 2); 当小孔内壁为 Ag 时, 其透射效率则与 Ni 壁差不多 (薄膜表面都为 Ag, 见其图 3)。因此他们得出结论, 增强透射只与薄膜表面有关, 而与小孔内壁无关。这意味着, 透射只与 SPP 有关, 而与 CSP 模无关。实际上, Ag 和 Ni 二者同为金属 (后者介电常数的虚部较大), 且二者都能支持 SPP 或 CSP 模。由其中的图 2 可知, Ag 膜和 Ni 膜有着相似的谱的特征 (峰、谷的移动并不显著), 这表明金属的种类对 SPP 模 (以及衍射波) 并无太大的影响。后者透射率较低仅缘于其较大的表面吸收 (该吸收并不一定是 SPP)。由其中的图 3 可知, Ag 壁和 Ni 壁也有着相似的谱的特征, 这表明金属的种类对 CSP 模也无太大的影响。尽管如此, 金属壁的不同也导致了透射峰的红移和展宽。这实际上也暗示了 CSP 模的存在和作用。

§ 5.4 透射谷的抑制效应

从前面的讨论可知, 在光的透射过程中, 衍射波起着极其重要的作用。衍射阶在水平方向的波矢分量由周期结构提供的倒格矢来决定。这样, 无论是 Wood

异常还是 SPP 共振，都与倒格矢有关。通常，倒格矢的 Fourier 系数又至关重要。比如，在光子带隙材料中，光子的能带结构与介电常数的 Fourier 系数直接相关[44]。再比如，在准相位匹配材料中，谐波的产生效率强烈地依赖于 Fourier 系数的大小；如果 Fourier 系数为零，则可产生所谓的消光现象[45]。那么，在增强透射过程中，Fourier 系数的作用又体现在哪里呢？

实际上，在方程 5.16 中，关于 n 的求和就涉及到一个系数 g_n 。它反映了各个衍射阶在透射中所做的贡献。在垂直入射的情况下， $g_n \propto (1/n\pi)\sin(nD\pi)$ ，其中 $D = a/d$ 为小孔边长的占空比。可见， g_n 正代表着 Fourier 系数的大小。为了更加清楚地看出这一点，可假定金属为理想金属且小孔为正方形，则方程 5.16 可化为 $\theta_j = (k_0 \varepsilon_j / 4q_0) \sum_m f_m^2 / \sqrt{\varepsilon_j - (G_m/k_0)^2}$ ，其中 $f_m = (2/m\pi)\sin(mD\pi)$ 。因而，每个倒格矢及其 Fourier 系数都对光的透射过程产生一定的作用；这种集体的作用将直接影响到透射峰的位置和高度。前面曾经提到，如果方程 5.16 分母中的某一项趋于零（发生 SPP 共振），则将导致透射极小（ $\theta_j^+ \rightarrow \infty, F(\lambda) \rightarrow 0$ ）。那么自然要问，如果相应的 Fourier 系数也为零，情况又会怎样呢？

照此来分析，答案则很简单。那就是， θ_j^+ 不会趋于无穷， $F(\lambda)$ 也不会趋于零。这就意味着，原有的透射谷将会发生消失！然而，这样的奇异现象我们并没有见过。它究竟会不会发生，这需要实验的验证。不过，对于通常的正方点阵，这一点实践起来还有些困难（高阶倒格矢的 Fourier 系数较小，现象不显著）。为此，我们将采用复式点阵结构，即一个元胞中包含多个亚波长小孔。

首先，我们来给出倒格矢的 Fourier 系数。当入射光垂直照射于金属表面时，亚波长的小孔可视为镶嵌在金属背景上的有效的散射体。散射光的幅度则与金属的表面结构函数有关；后者在 Wigner-Seitz (WS) 原胞之内可定义为

$$f(\vec{r}) = \begin{cases} 1 & (r \leq d/2) \\ 0 & (r > d/2) \end{cases} \quad 5.24$$

这里假定小孔为亚波长的圆孔， d 为小孔的直径， r 为离开小孔圆心的距离。利用 Fourier 变换，则倒格矢的 Fourier 系数可表示为

$$f_{mn} = (1/S) \int_{WS} f(\vec{r}) e^{-i\vec{G}_{mn} \cdot \vec{r}} ds. \quad 5.25$$

其中, S 为 WS 原胞的面积, $\vec{G}_{mn}$ 为周期结构所提供的倒格矢; 积分则在整个 WS 原胞之内进行。

设计的第一种结构为普通的 (SGA) 以及调制的 (GGA) 石墨结构 (见图 5.16)。前者在一个 WS 原胞内有两个“格点”(小孔), 其中孔间距为 $d=1200\text{nm}$; 后者则在每一个 SGA 原胞的中心再插入一个相同尺寸的小孔。这里, 金膜的厚度为 $h=230\text{nm}$, 小孔的半径为 $R=240\text{nm}$ 。在这两种情况下, 利用方程 5.25, 倒格矢的 Fourier 系数分别为:

$$\begin{aligned} f_{mn}^{SGA} &= 2f \cos[(m-n)\pi/3], \\ f_{mn}^{GGA} &= f \{1 + 2\cos[(m-n)\pi/3]\}. \end{aligned} \quad 5.26$$

其中, $f = (4\pi R^2/3\sqrt{3}d^2)J_1(G_{mn}R)/(G_{mn}R)$, $J_1(G_{mn}R)$ 为一阶第一类 Bessel 函数, 且 $G_{mn} = (4\pi/3d)\sqrt{m^2 + n^2 + mn}$ 为周期结构的倒格矢。表 5.1 所示为部分倒格矢的 Fourier 系数, 以及 SPP 激发所导致的透射谷的位置。对于 $(m, n) = (\pm 2, 0)$ 或 $(0, \pm 2)$, SGA 和 GGA 的 Fourier 系数分别是 -0.033 和 0。

表 5.1 倒格矢的 Fourier 系数及透射谷的位置 (理论值)

倒格矢	Fourier系数		透射谷 (nm)	
(m, n)	SGA	GGA	$n_d=1$	$n_d=1.46$
(1, 1)	0.074	0.110	1049	1535
(2, 0)	-0.033	0	912	1332
(2, 1)	0.024	0.048	701	1017
(3, 0)	-0.038	-0.019	635	903

图 5.16 为 SGA 和 GGA 的零阶透射谱。简单地说, 两者具有相似的谱结构, 这主要体现在谱的形状、部分透射谷和峰的位置上。这并不奇怪, 因为 SGA 和 GGA 具有相同的倒空间结构。对于 SGA , 实验观察到的透射谷的位置与理论值

吻合较好。然而，对于 GGA，一个很大的不同就是对应于倒格矢 $G_{42,0}$ 的透射谷（~1332nm）消失了！同时，伴随其后的透射峰（~1380nm）也被掩盖。毫无疑问，这一效应证实了先前的猜想。可见，透射谷的出现不仅与倒格矢有关，而且还与其 Fourier 系数有关。如果 Fourier 系数为零，则对应的透射谷将缺失（位于 912nm 的透射谷本应消失，然而倒格矢 $G_{43,0}$ 在此附近产生了一透射极小）。

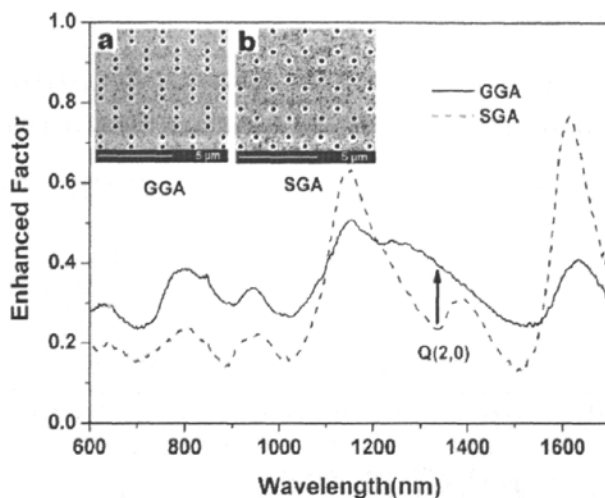


图 5.16 穿孔金属膜的零阶透射谱

Au 膜: $h=230\text{nm}$, $d=1200\text{nm}$, $R=240\text{nm}$

另外一种结构为普通的 (SRA) 以及调制的 (GRA) 长方点阵结构 (见图 5.17)。前者在两个正交方向的点阵常数分别为 $a=1000\text{nm}$ 和 $b=800\text{nm}$ 。后者可视为在前者每个小孔的两侧再分别插入一个小孔，且其坐标分别为 $(a/3, \epsilon)$ 及 $(-a/3, -\epsilon)$ (这里, ϵ 为远小于 b 的任意值; 实验中约为 $b/5$)。此外, 金膜的厚度仍为 230nm , 小孔的半径为 100nm 。对于上述的两个长方点阵结构, 其倒格矢为 $G_{mn} = 2\pi\sqrt{(m/a)^2 + (n/b)^2}$ 。相应的, GRA 的 Fourier 系数为:

$$f_{mn}^{GRA} = f[1 + 2\cos(2\pi m/3 + 2\pi n\epsilon/b)]. \quad 5.27$$

其中, f 为 SRA 的 Fourier 系数。与 SRA 不同, 当 $(m, n) = (\pm 1, 0)$ 时, GRA 所对应的 Fourier 系数为零。图 5.17 为实验测量的零阶透射谱; 与 SRA 相比, 后者

透射谷的抑制效应也显而易见（见 $A(1,0)$ 及 $Q(1,0)$ ）。

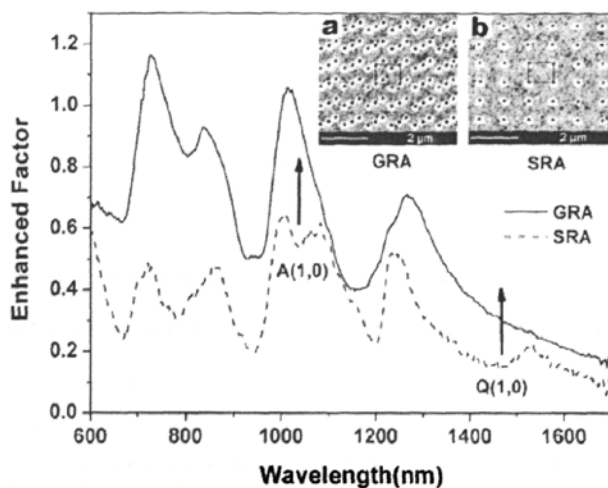


图 5.17 穿孔金属膜的零阶透射谱

Au 膜: $h=230\text{nm}$, $a=1000\text{nm}$, $b=800\text{nm}$, $R=100\text{nm}$

实际上,光的透射效应与倒格矢及其 Fourier 系数的关系非常复杂,这也是其中的规律难以被揭示的原因。通常,透射谷对应于 Fourier 系数较大的倒格矢。Fourier 系数越大, SPP 共振越强,透射谷也越明显(相应的,随后出现的透射峰也较强)。现在看到的一个极端是,如果 Fourier 系数为零,则透射谷被抑制。这一点并不难理解。Fourier 系数不为零,则对应的衍射阶能够出现并在特定的波长处导致 Wood 异常以及 SPP 激发(SPP 共振时,其它的衍射阶较弱),此即透射谷。反之,则对应的衍射阶消失,因而 SPP 也不能激发(能量被重新分配到其它的衍射阶中)。此时,余下的衍射波与 CSP 模相耦合并导致一定的透射效率,此即透射谷的抑制。另外值得一提的是,随着 Fourier 系数的调制,主峰的位置也发生了显著的变化。比如,对于 SRA,倒格矢 $G_{\pm 1,0}$ 有着最大的 Fourier 系数。相应的,主峰位于长波长处($\sim 1000\text{nm}$)。而对于 GRA,最大的 Fourier 系数对应于倒格矢 $G_{1,-1}$,则主峰位于短波长处($\sim 720\text{nm}$)。因而,通过原胞结构或 Fourier 系数的设计,光的透射特性能够被调制。同时,这一方法也为进一步研究光的透射效应提供了新的途径。

§ 5.5 本章小结

穿孔金属膜的增强透射效应是一个非常复杂而又有趣的研究课题。这一效应与许多的物理和几何参数相关,比如:介电常数(金属、两侧介质及小孔中的填充材料)、薄膜的厚度、点阵的对称性、点阵的周期、小孔的形状和大小,等等。除了其潜在的应用价值以外,增强透射效应的物理机制以及表面等离极化激元的作用也受到了广泛的关注和激烈的争论。

本章以矩形的亚波长小孔为研究对象,对增强透射效应作了理论和实验的研究。这样有利于获得解析解,并从根本上澄清其中的物理机制(不同的结构,其潜在的机制却是一般的)。在理论上,我们既考虑了衍射波(周期结构所固有),也考虑了表面等离极化激元(金属材料所固有);既考虑了薄膜表面的极化激元(SPP),也考虑了小孔内部的极化激元(CSP)。由此,我们获得了透射效率的解析表达式。在实验上,我们利用 FIB 在金属薄膜上制备了多个亚波长的小孔阵列,并作了透射谱的测试。理论和实验结果的比较表明,两者能够极好地吻合(到目前为止,这种吻合是最好的)。而且,理论计算还与文献中的实验测量进行了比较,结果再次表明了这一点。

基于此,我们有理由相信理论计算的正确性。解析的结果表明,在光的透射过程中,衍射波和表面极化激元都将参与作用。或者说,透射过程是衍射波和极化激元的一种集体效应。衍射波与 SPP 的强烈耦合将导致透射极小,而与 CSP 的强烈耦合则产生透射极大。这表明极化激元实际上起着一个双重的作用。SPP 模型与此不同,他们把增强透射完全归功于 SPP 共振[13]。然而, SPP 共振仅决定于点阵的周期,因而无法解释小孔的大小对透射峰的位置所带来的影响。CDEW 模型[27]也与此不同,他们把透射的增强或抑制完全归功于衍射波的干涉效应(即干涉加强或减弱)。然而,他们也无法解释为什么小孔的大小对透射峰有作用,而对透射谷的位置却并无影响。可见,要充分理解这一复杂的物理效应,需要对问题作全面的考虑;偏向任何一面都将产生问题。关于光的本性的争论已经为此提供了深刻的教训。

参考文献

- [1] R. Dragila et al., *Phys.Rev.Lett.* 55, 1117 (1985).
- [2] P. Andrew and W.L. Barnes, *Science* 306, 1002 (2004).
- [3] N. Fang, H. Lee, C. Sun et al., *Science* 308, 534 (2005).
- [4] E.H. Synge, *Phil.Mag.* 6, 356 (1928).
- [5] D.G. Crowe, *Appl.Opt.* 30, 4480 (1991).
- [6] J.D. Jackson, *Classic Electrodynamics*, Wiley, 1975.
- [7] H.A. Bethe, *Phys.Rev.* 66, 163 (1944).
- [8] A. Roberts, *J.Opt.Soc.Am. A* 4, 1970 (1987).
- [9] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. F. Ghaemi et al., *Nature* 391, 667 (1998).
- [10] K.L. van der Molen, F.B. Segerink, N.F. van Hulst et al., *Appl.Phys.Lett.* 85, 4316 (2004).
- [11] K.J. Klein Koerkamp, S. Enoch, F.B. Segerink et al., *Phys.Rev.Lett.* 92, 183901 (2004).
- [12] T. Thio, *American Scientist* 94, 40 (2006).
- [13] H.F. Ghaemi, T. Thio, D.E. Grupp et al., *Phys.Rev.B* 58, 6779 (1998).
- [14] J.R. Sambles, *Nature* 391, 641 (1998).
- [15] R. Gaudon, A.G. Brolo, A. McKinnon et al., *Phys.Rev.Lett.* 92, 037401 (2004).
- [16] W. Srituravanich, N. Fang, C. Sun et al., *Nano.Lett.* 4, 1085 (2004).
- [17] A. Nahata, R.A. Linke, T. Ishi et al., *Opt.Lett.* 28, 423 (2003).
- [18] E. Altewischer, M.P. van Exter, and J. P. Woerdman, *Nature* 418, 304 (2002).
- [19] S. Fasel, F. Robin, E. Moreno et al., *Phys.Rev.Lett.* 94, 110501 (2005).
- [20] H.J. Lezec, A. Degiron, E. Devaux et al., *Science* 297, 820 (2002).
- [21] R.W. Wood, *Phil.Mag.* 4, 396 (1902) & *Phys.Rev.* 48, 928 (1935).
- [22] U. Schroter and D. Heitmann, *Phys.Rev.B* 58, 15419 (1998).
- [23] J.A. Porto, F.J. Garcia-Vidal, and J.B. Pendry, *Phys.Rev.Lett.* 83, 2845 (1999).
- [24] D.E. Grupp, H.J. Lezec, T. W. Ebbesen et al., *Appl.Phys.Lett.* 77, 1569 (2000).
- [25] L. Martin-Moreno, F.J. Garcia-Vidal, H.J. Lezec et al., *Phys.Rev.Lett.* 86, 1114

- (2001) & A. Krishnan, T. Thio, T.J. Kim et al., *Opt.Comm.* 200, 1 (2001).
- [26] A. Barbara, P. Quemerais, E. Bustarret et al., *Phys.Rev.B* 66, 161403 (2002).
- [27] H.J. Lezec and T. Thio, *Opt. Express* 12, 3629 (2004).
- [28] M.M.J. Treacy, *Appl.Phys.Lett.* 75, 606 (1999) & *Phys.Rev.B* 66, 195105 (2002).
- [29] Q. Cao and P. Lalanne, *Phys.Rev.Lett.* 88, 057403 (2002).
- [30] H. Lochbihler, *Phys.Rev.B* 50, 4795 (1994).
- [31] W.L. Barnes, W.A. Murray, J. Dintinger et al., *Phys.Rev.Lett.* 92, 107401 (2004).
- [32] J.B. Pendry, L. Martin-Moreno, and F.J. Garcia-Vidal, *Science* 305, 847 (2004).
- [33] P. Lalanne, J.C. Rodier, and J.P. Hugonin, *J.Opt.A: Pure Appl.Opt.* 7, 422 (2005).
- [34] A. Degiron, H.J. Lezec, N. Yamamoto et al., *Opt.Comm.* 239, 61 (2004).
- [35] A. Degiron and T.W. Ebbesen, *J.Opt.A: Pure Appl.Opt.* 7, S90 (2005).
- [36] F.J. Garcia-Vidal, E. Moreno, J.A. Porto et al., *Phys.Rev.Lett.* 95, 103901 (2005).
- [37] Z. Ruan and M. Qiu, *Phys.Rev.Lett.* 96, 233901 (2006).
- [38] H.P. 赫尔齐克, 微光学元件、系统和应用, 国防工业出版社, 2002.
- [39] L. Rayleigh, *Proc.R.Soc.A* 79, 399 (1907).
- [40] E.D. Palik, *Handbook of optical constants in solids* (Academic, Boston, 1991), Vol. 1.
- [41] I. El-Kady, M.M. Sigalas, R. Biswas et al., *Phys.Rev.B* 62, 15299 (2000).
- [42] E. Altewischer, M.P. van Exter, and J.P. Woerdman, *Opt.Lett.* 28, 1906 (2003).
- [43] M. Sarrazin and J.P. Vigneron, *Phys.Rev.B* 70, 193409 (2004).
- [44] C.M. Soukoulis, *Photonic Band Gap Materials* (Kluwer, Dordrecht, 1996).
- [45] S.N. Zhu, Y.Y. Zhu, Y.Q. Qin et al., *Phys.Rev.Lett.* 78, 2752 (1997).

第六章 二维金属腔中的电磁共振效应

§ 6.1 引言

早在 1920 年, Rayleigh 曾经指出, 如果在刚性平面上引入深度合适的圆孔阵列, 则在特定波长处可产生声共振现象[1]。在共振条件下, 小孔内的声场将得到极大的增强。同时他预言, 类似的现象也能够发生于光波的情形。

近来的纳米制备技术为在光频观测这样的效应提供了可能。1998 年, Lopez-Rios 等人对此预言作了理论和实验的验证[2]。不过, 他们并非采用小孔阵列, 却取而代之以研究一维的金属槽结构(槽的深度约为数百纳米, 比常用的一维金属光栅[3]要深得多)。研究的结果表明, 类似的电磁共振现象确实存在。对于深度一定的金属槽, 在发生共振时, 其中的电磁场也能够得到极大的增强。同时, 在反射谱上, 这对应于反射极小(或者谷)的出现。

与微结构材料中的声共振相比, 金属中的电磁共振有着不同的特点。比如, 由于表面等离子极化激元的存在, 谱结构能够表现出更加丰富的物理内容。然而, 上述的一维金属槽结构实际上并不能真正地代替二维的小孔阵列[4, 5]。原因在于, 前者(狭槽或狭缝)中的电磁场能够传播, 而后者则存在着截止波长(对于声波, 最低阶模并无截止)。当入射波长大于截止波长时, 小孔内的电磁波将是消逝波。那么, 在此情况下, 小孔阵列还能产生电磁共振现象吗?

§ 6.2 解析计算

为了研究上面所提出的问题, 我们将考察如下的二维金属腔结构(图 6.1)。设有一块平面金属板(其厚度大于腔的深度), 其上侧覆盖有半无限大的电介质。其中, 金属和电介质的介电常数分别为 ϵ_m 和 ϵ_d 。现在, 假定边长为 $a \times b$ (x 方向上长为 a , z 方向上长为 b)、深为 h 的矩形金属腔在平板上排成正方点阵, 且点阵常数为 d 。入射光(TM 偏振)从电介质一侧($y > 0$)照射在金属板上, 并经反射返回电介质。其中, xy 平面为入射面, φ_i 为入射角, 且磁场平行于 z 方

向。值得注意的是，与上一章所研究的不同，这里金属腔的一端为封闭结构。

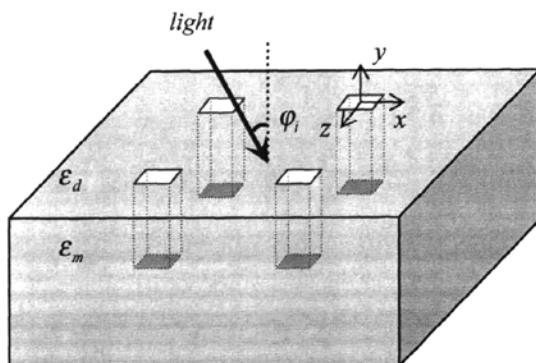


图 6.1 二维金属腔的结构示意图

遵循上一章的讨论，金属腔内的电磁场（水平分量）可表示为：

$$\begin{aligned} H_z &= \cos(\alpha x) \cos(\beta z) (A_0 e^{-iq_0 y} + B_0 e^{iq_0 y}), \\ E_x &= \mu_0 c \sigma \cos(\alpha x) \cos(\beta z) (A_0 e^{-iq_0 y} - B_0 e^{iq_0 y}). \end{aligned} \quad 6.1$$

其中， $\sigma = (k_0/q_0)(1 - \alpha^2/k_h^2)$ ， $k_h = k_0 \sqrt{\epsilon_h}$ ， ϵ_h 为腔内所填充介质的介电常数；

$q_0 = \sqrt{k_h^2 - \alpha^2 - \beta^2}$ 为腔模的传播常数； α 和 β 由方程 5.7 来决定，即

$$\operatorname{tg} \frac{\alpha a}{2} = \frac{k_0 \epsilon_h}{i \alpha \sqrt{\epsilon_m}}, \quad \operatorname{tg} \frac{\beta b}{2} = \frac{k_0 \sqrt{\epsilon_m}}{i \beta}. \quad 6.2$$

可见，腔模仍为 CSP 模，它被局域于腔内两侧的金属壁上（ $x = \pm a/2$ ）。另外，

如果在金属腔的底部（ $y = -h$ ）运用 SIBC，则可得到

$$B_0 / A_0 = e^{2iq_0 h} (\sigma \epsilon_m^{1/2} - 1) / (\sigma \epsilon_m^{1/2} + 1). \quad 6.3$$

在金属腔的开口处以及金属-介质界面上（ $y = 0$ ）运用电磁边界条件，我们可进一步确定空间场的分布。对于金属腔，则有

$$A_0 = \frac{2g_0 u_0 / (1 - \sigma \epsilon_m^{1/2}) (u_0 + \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2})}{\sin c(\alpha a/2) \sin c(\beta b/2)} F(\lambda). \quad 6.4$$

其中,

$$F(\lambda)^{-1} = \frac{1+\theta_-}{1-\sigma\epsilon_m^{1/2}} - \frac{1-\theta_+}{1+\sigma\epsilon_m^{1/2}} e^{2iq_0h}. \quad 6.5$$

且

$$\theta_{\pm} = \frac{\sigma \pm \epsilon_m^{-1/2}}{\sin c(\alpha a/2)} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \frac{w\epsilon_d g_n s_n}{u_n + \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2}}. \quad 6.6$$

另外, $w = ab/d^2$ 为金属腔开口面积所占的比例; $s_n = (1/a) \int_{-a/2}^{a/2} \cos(\alpha x) e^{-ik_0 \gamma_n x} dx$, $g_n = \sin c(k_0 \gamma_n a/2)$, 且 $u_n = \sqrt{\epsilon_d - \gamma_n^2}$; $\gamma_n = \sqrt{\epsilon_d} \sin \varphi_n + G_n/k_0$, $G_n = 2\pi n/d$ 为周期结构所提供的倒格矢。

对于衍射波场, 第 n 阶衍射波的相对 (磁场) 幅度为:

$$R_n = \kappa_0 \delta_{n0} - \tau_n F(\lambda). \quad 6.7$$

其中, $\kappa_0 = (u_0 - \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2}) / (u_0 + \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2})$, 且

$$\tau_n = \frac{2w g_0 u_0 s_n \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2} (e^{2iq_0h} - 1)}{(u_0 + \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2})(u_n + \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2}) \sin c(\alpha a/2)}. \quad 6.8$$

相应的, 零阶反射率为 $r_0 = |R_0|^2$, 即

$$r_0 = |\kappa_0 - \tau_0 F(\lambda)|^2. \quad 6.9$$

其中,

$$\tau_0 = \frac{2w g_0 u_0 s_0 \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2} (e^{2iq_0h} - 1)}{(u_0 + \epsilon_d \epsilon_m^{-1/2})^2 \sin c(\alpha a/2)}. \quad 6.10$$

在垂直入射的情况下, 上式可进一步简化为

$$\tau_0^{\perp} = \frac{2w(e^{2iq_0h} - 1)}{(1 + \epsilon_d^{-1/2} \epsilon_m^{1/2})(1 + \epsilon_d^{1/2} \epsilon_m^{-1/2})}. \quad 6.11$$

下面, 我们将根据方程 6.9、6.10 (或 6.11) 来讨论零阶反射谱的特征, 并借以揭示二维金属腔中可能存在的电磁共振效应。

§ 6.3 结果与讨论

§ 6.3.1 零阶反射谱

为考察可能存在的电磁共振效应，我们对零阶反射谱作了理论计算（见图 6.2）。这里假定所用的金属材料为 Au，电介质为空气，入射角度为零度（除特别说明的以外）。涉及的二维金属腔结构有三：点阵常数均为 $d=800\text{nm}$ ，腔的深度为 $h=300\text{nm}$ ，开口的大小分别为 $300\times 300\text{nm}^2$ 、 $300\times 360\text{nm}^2$ 及 $200\times 360\text{nm}^2$ 。从图中可以看出，反射谱呈现出一系列的反射极小（这里仅给出其中的位于长波长的两组）。这表明，在反射过程中，电磁波与二维金属腔结构之间存在着强烈的相互作用；这种相互作用导致反射谱（以及空间电磁场分布）的调制。以波长 $\lambda=d$ 为界，两组反射极小分别位于 800nm 的两侧。不过，它们的具体位置却依赖于金属腔开口的大小。对于结构 (a)，其反射极小分别位于 658nm 和 868nm 。当固定短边 a 而增加长边 b 时，两组反射谷都发生了红移。比如，对于结构 (b)，其反射极小则位于 706nm 和 918nm 。当固定长边 b 而减小短边 a 时，两组反射谷也发生了红移。对于结构 (c)，其反射极小则移至 735nm 和 932nm 。与此同时，我们还能看到，反射谷的深度也相应的发生了变化。这些特征与前面所说的穿孔金属膜的透射谱相类似。

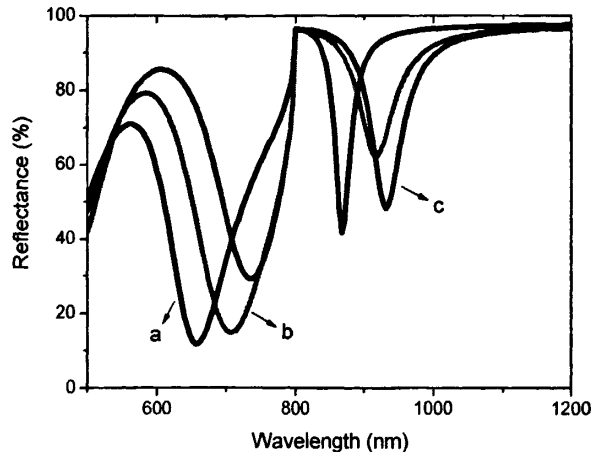


图 6.2 二维金属腔的零阶反射谱

$d=800, h=300$, (a) $a=b=300$; (b) $a=300, b=360$; (c) $a=200, b=360\text{nm}$

为了进一步揭示反射谱的特征，我们又研究了其它的物理和几何参数（比如腔的深度、入射角度、电介质等）对谱结构的影响。图 6.3 为固定其它的参数（ $d=1000\text{nm}$ ， $a=300\text{nm}$ ， $b=400\text{nm}$ ）而改变腔的深度（ $h=400、600、800\text{nm}$ ）所得到的结果。容易看到，随着深度的增加，位于 $\lambda < d$ 的反射谱显示出更加复杂的谱结构且谷的位置也发生了红移。然而，位于 $\lambda > d$ 的反射极小却几乎保持不变（这包括其位置、大小和宽度），特别是在腔的深度较大的情况下。这说明，其中的一种电磁共振效应强烈地依赖于腔的深度，而另一种则与之不同。

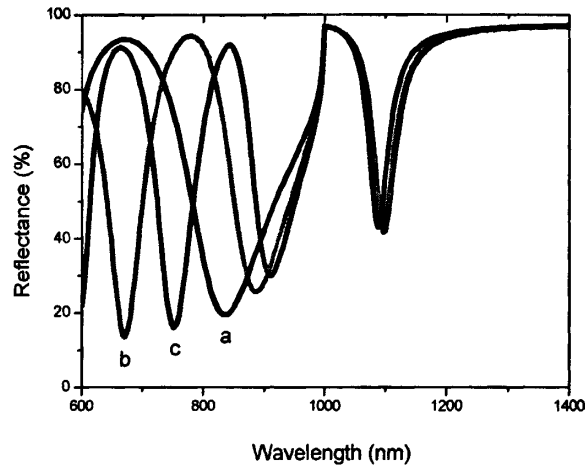


图 6.3 二维金属腔的零阶反射谱

$d=1000$ ， $a=300$ ， $b=400$ ， $h=400$ (a)、 600 (b)、 800 (c) nm

图 6.4 为改变介质的介电常数或入射角所得到的结果。这里，点阵常数设为 800nm ，腔的长、宽和深度皆为 300nm 。其中，图 (a) 为正入射，且介质的介电常数分别为 $1.0、1.5$ 和 2.0 ；在图 (b) 中，入射角度分别为 $0^\circ、20^\circ$ 和 40° （介质为空气）。容易看到，图 (a) 和图 (b) 有着相类似的结果。即随着介质或入射角的变化，位于短波长的反射极小仅发生微小的移动；与之相比，位于长波长的反射极小却产生了较大的红移。这一点与图 6.3 刚好相反。而且，介电常数或入射角度越大，则红移越剧烈。这说明，其中的一种共振效应对金属外侧的电介质以及入射角度非常敏感，而另一种则不然。这些结果表明，在二维金属腔中存在着两种类型的共振效应，它们有着不同的起源和特性。

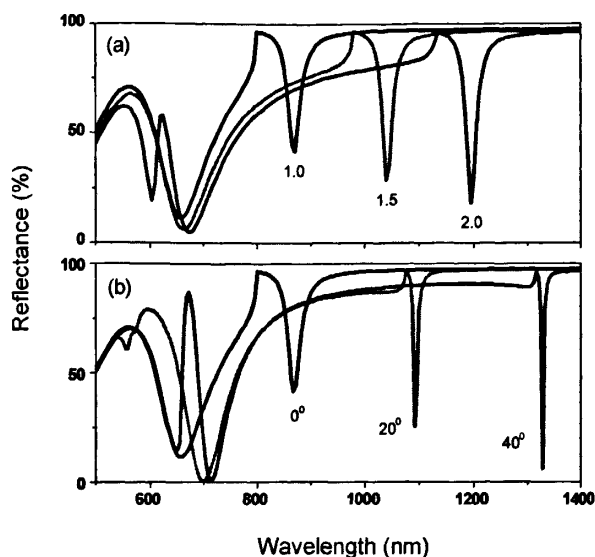


图 6.4 二维金属腔的零阶反射谱

$d=800$, $a=b=h=300\text{nm}$, (a) $\varepsilon_d = 1.0, 1.5, 2.0$; (b) $\varphi_i = 0^\circ, 20^\circ, 40^\circ$

§ 6.3.2 两种共振机制

从以上的结果我们已经清楚地看到, 反射谱的结构与一系列的物理和几何参数相关。但关键的一点在于, 腔的深度在区分这两种共振效应上起着极其重要的作用 (图 6.3)。现在, 我们回到方程 6.9 和 6.10。容易看出, 零阶反射率决定于 τ_0 和 $F(\lambda)$; 而前者又正比于 $(e^{2iq_0h} - 1)$ 或 $\sin(q_0h)$ 。这里值得注意的是, 当 $h=0$ 时, 零阶反射率即退化为 $r_0 = |\kappa_0|^2$; 此即一金属平面的反射效率[6]。图 6.5 给出了 $\text{Re}(e^{2iq_0h})$ (红线) 以及 $|F(\lambda)|$ (蓝线) 对波长的依赖关系。其中, 箭头所指的位置为截止波长。可见, 在截止波长以内, 零阶反射率主要由 τ_0 或 e^{2iq_0h} 支配; 而在截止波长之外, 则改由 $F(\lambda)$ 来决定。

具体来讲, 在截止波长以下 (q_0 的实部大于或远大于其虚部), $\text{Re}(e^{2iq_0h})$ 随着波长的变化 (传播常数) 作余弦振荡, 且振荡曲线与零阶反射谱有着相似的结构特征。当 $e^{2iq_0h} \approx 1$ 或 $2q_0h \approx 2m\pi$ (m 为整数) 时, 反射率取得极大值; 而当

$e^{2iq_0h} \approx -1$ 或 $2q_0h \approx (2m+1)\pi$ 时, 反射率取得极小值。实际上, 这正对应于通常的干涉加强或减弱条件: 由金属表面 ($y=0$) 和腔的底部 ($y=-h$) 所反射的电磁波, 若其相位差为 π 的偶数倍, 则反射加强 (此即反射极大); 若相位差为 π 的奇数倍, 则反射相消 (此即反射极小)。显然, 这一共振条件与腔的深度有关。对于某一入射电磁波长 (或传播常数), 反射极小所对应的腔的深度的最小值为 $h_{\min} \approx \pi/2q_0$ 。随着深度的增加, 对于同一阶反射极小, 其位置将发生红移 (q_0 减小)。这与图 6.3 的结果一致。另外, 这一共振条件与传播常数有关。当改变腔的大小时 (h 固定), 传播常数以及谱的位置也会发生变化。短边 (即 a) 越小、长边 (b) 越长, 则 $|\alpha|$ 越大、 β 越小。相应的, 同一阶反射谷的移动也越强烈 (q_0 不变)。这与图 6.2 一致。顺便指出的是, 由于前面的处理基于单模近似, 因而它存在适用波长的下限。由理想金属来估算, 波长应大于电磁 (1, 1) 模及 (0, 2) 模的截止波长, 即 $\lambda > b$ & $2ab/\sqrt{a^2+b^2}$ 。以图 6.5 的参数为例, 波长应不小于 480nm。考虑到实际金属的情况, 适用波长还要稍稍增大。

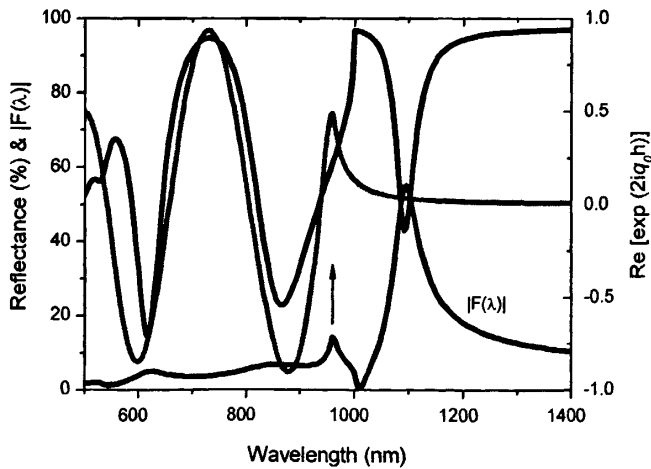


图 6.5 $|F(\lambda)|$ & $\exp(2iq_0h)$ 对波长的依赖关系

$d=1000\text{nm}$, $a=300\text{nm}$, $b=400\text{nm}$, $h=500\text{nm}$

在截止波长之上 (q_0 的虚部大于或远大于其实部), e^{2iq_0h} 随着波长的增加而

指数衰减,并最终趋于零。然而, $F(\lambda)$ 却存在着一个极大值,它导致反射极小的产生。显然,这一极小不能简单地利用前面的相位关系来解释。由方程 6.5 (其中右边的第二项可忽略)可以看出, $F(\lambda)$ 存在极大值的条件为 $1+\theta_- \approx 0$ (截止波长除外)。这一条件与前面所述的增强透射条件相类似,它实际上反映了衍射波(尤其是消逝波)与 CSP 模的相互作用。反射极小的位置既非决定于衍射波,也非决定于 CSP 模,而是由两者共同来支配。由方程 6.6 可进一步看出,上述条件的成立要求 q_0 及 u_n 同为纯虚数;也就是说, CSP 模以及(某一阶或若干阶)衍射波都是消逝波。此时,它们被局域于金属的表面以及腔的开口附近,并发生强烈的耦合作用(这导致场的增强效应)。由于上述的共振条件与腔的深度并无依赖关系,故有图 6.3 所示的计算结果。然而,金属腔开口大小、入射角度以及电介质的变化,都将对 CSP 模或衍射模带来影响,从而改变反射极小的位置(图 6.2 和 6.4)。当然,在金属腔内填充材料也能产生同样的效应。

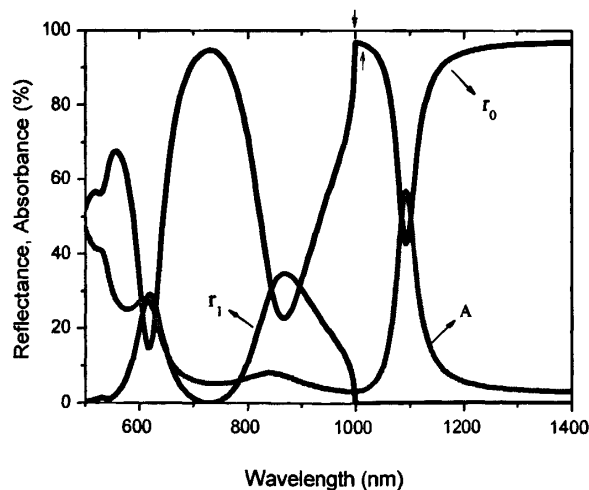


图 6.6 二维金属腔的零阶、一阶反射及吸收谱

$d=1000\text{nm}$, $a=300\text{nm}$, $b=400\text{nm}$, $h=500\text{nm}$

除了上述的机制不同以外,两种共振效应所导致的结果也不尽相同。图 6.6 给出了二维金属腔的零阶(黑线)、一阶(蓝线)反射以及吸收(红线)谱。可以看到,在截止波长以下,零阶反射极大对应一阶反射及吸收极小;而零阶反射

极小则对应一阶反射极大以及（近似地）吸收极大。比如，在反射极小 620nm 和 868nm 处，正负一阶的反射效率之和将分别达到 58.5% 及 69.7%；仅有 26.6% 及 7.4% 的能量被吸收。可见，大部分的能量仍以反射波的形式被传播出去。然而，在波长 $\lambda > d$ 时，一阶反射波为消逝波（即除零阶外别无反射）。因而，零阶反射的减小完全对应于能量的吸收；并且，反射极小对应于吸收的极大。在波长 1094nm 处，这一吸收将达到 57.1%。毫无疑问，这一能量的吸收与金属表面及腔内场的增强效应有关，也与金属的介电响应有关。金属介电常数的虚部越大，吸收越强烈，反射也越小。一个自然的推论是，如果忽略金属的吸收（介电常数的虚部为零），则此反射极小将不再出现（场的增强效应依然存在）。

另外一个问题是关于金属表面的 Wood 异常以及 SPP 共振在反射中的作用问题。我们知道，Wood 异常和 SPP 共振在反射谱中的位置非常靠近，尤其是电介质为空气的情形。以图 6.6 为例，两者分别位于 1000nm 及 1012nm（图中箭头所示）。实际上，它们都能引起腔外（某一阶衍射波）场的增强；然而，腔内的 CSP 模却受到极大的抑制（ $F(\lambda) \approx 0$ ）。与此同时，零阶反射率也将达到最大值（见方程 6.9）。不过与 Wood 异常相比，SPP 共振所引起的能量损耗稍大，因而在反射效率上也略低于前者。这与传统的即认为 SPP 共振将产生反射极小的观点截然不同（在文献[2]的图 2 中，箭头所指实为 Wood 异常，它与槽的深度无关）。

§ 6.3.3 场的增强效应

上面已经提到，在反射极小时，要么反射波产生干涉相消，要么衍射波与腔模发生强烈的耦合。这些都将导致腔内场的增强；而且，后者还能引起金属表面衍射波的增强。为了对此有个定量的认识，我们对一阶衍射以及腔模的强度（即 $|R_1|^2$ 和 $|E_h/E_m|^2$ ， E_h 和 E_m 分别代表金属腔开口中心及入射光的电场强度）作了计算；结果示于图 6.7 中。可以看到，在 $\lambda < d$ 的情况下，反射极小确实对应着 CSP 模的增强（蓝线）。比如，在波长 620nm 和 868nm 处，CSP 模的相对强度将分别达到 46 和 35。更为重要的是，在 $\lambda > d$ 的情况下，CSP 模能够产生近 440 倍的增强（1094nm）。这无疑要比前者大得多。同时，一阶衍射模的强度（红线）也达到最大值。从图中我们还能看到，SPP 共振对应着 CSP 模的抑制；此时 CSP

模的相对强度仅为 0.05。另外，尽管 Wood 异常和 SPP 共振也能使得 $|R_1|^2$ 产生一定的增强（约为 0.78 和 1.37），但与峰值（~21）相比要弱得多。

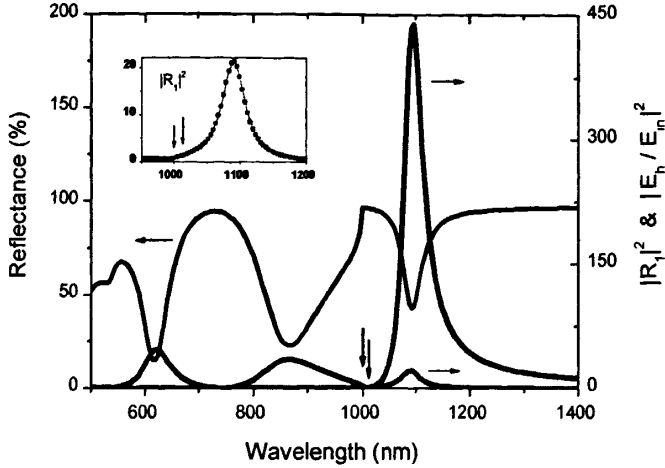


图 6.7 衍射模与腔模的增强效应

$d=1000\text{nm}$, $a=300\text{nm}$, $b=400\text{nm}$, $h=500\text{nm}$

图 6.8 给出了 CSP 模的最大增强倍数对金属腔开口大小的依赖关系（注：不同的开口尺寸，其最大增强倍数所对应的波长也不相同）。这里，点阵的周期和腔的深度分别设为 1000nm 和 500nm；短边的边长分别为 $a=200$ 、300 和 400nm。可以看到，当长边 b 固定时，短边越小，则场的增强效应越显著。这是由于磁场平行于长边； a 越小，则两边金属壁上 SPP 的耦合越强烈。不过，当固定短边 a 而改变 b 时，情况有所不同。起初，随着 b 的增大，增强倍数亦增大。当 b 的大小达到某一数值时，增强效应也达到极大值。此后，增强倍数随着 b 的增大而减小。这一趋势对于三条曲线都存在。对于 $a=400\text{nm}$ ，当 $b=330\text{nm}$ 时，增强倍数为最大值 308；对于 $a=300\text{nm}$ ，当 $b=340\text{nm}$ 时，增强倍数达到最大 486；而当 $a=200\text{nm}$ ， $b=360\text{nm}$ 时，增强倍数则取得最大值 851。可见，场的增强效应可通过金属腔开口的尺寸而优化。另外，在金属腔开口的边缘（ $x=\pm a/2$ ），场的强度比中心还要稍大（即为中心的 $|\cos(\alpha a/2)|^2$ 倍）。以 $a=200\text{nm}$ 、 $b=360\text{nm}$ 为例（反射极小位于 1062nm），开口边缘的增强倍数约为 $851 \times 1.082=921$ 。不过，在

金属腔开口以下，场的增强效应要减弱（近似存在 $|\sin q_0(y+h)|^2$ 的依赖关系）。

仍以上述情况为例，当 $y=-h/2$ 时，增强倍数则减为 $851 \times 0.101 = 86$ 。

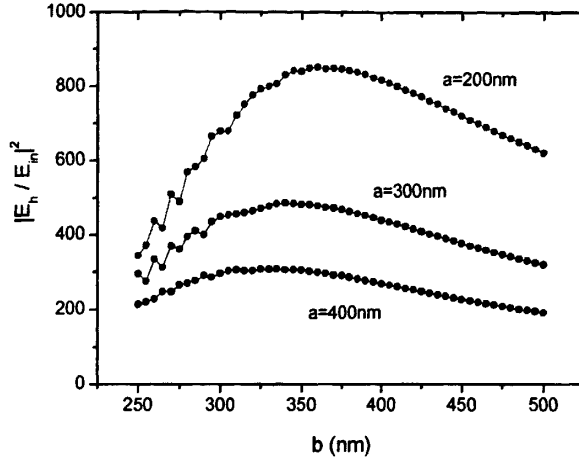


图 6.8 增强效应与金属腔开口大小的关系

$d=1000\text{nm}$, $h=500\text{nm}$, $a=200, 300, 400\text{nm}$

最后，我们来看场的增强效应对金属腔内填充介质的依赖关系。图 6.9 (a) 所示为不同介电常数下的最大增强倍数及其对应的波长。容易看到，随着介电常数的增大，增强峰值（或反射极小）的位置发生了显著的红移。与此同时，增强的倍数也有所减小。值得注意的是，介电常数的变化将改变腔的截止波长。可以计算，腔的截止波长可近似为 $\lambda_c^n = n\lambda_c^1$ ，其中 $n = \sqrt{\epsilon_h}$ 为腔内介质的折射率， λ_c^1 为腔内未填充介质时的截止波长。比如对于 $\epsilon_h = 2.5$ ，由此计算可得 $\lambda_c^n = 1518\text{nm}$ （实际值为 1535nm ； $\lambda_c^1 = 960\text{nm}$ ，见图 6.5）。以此应不难理解增强峰值位置的移动。而且，当 ϵ_h 足够大时（大于 1.6），截止波长将超出增强峰值的位置。此时，CSP 的传播也将发挥作用并对场的增强效应带来影响。图 6.9 (b) 为 $\epsilon_h = 2.5$ 时的反射谱以及腔模的增强情况。与未填充介质的情况（图 6.7）相比，这里除了出现两个共振峰（在 1000nm 以上）以外，反射的效率更低且能量的吸收也更强。而且，在场的增强效应上，增强峰的宽度也更大。这些为在实验上增强分子的荧

光效应提供了可能。当然，上述情况还值得进一步的理论和实验研究。

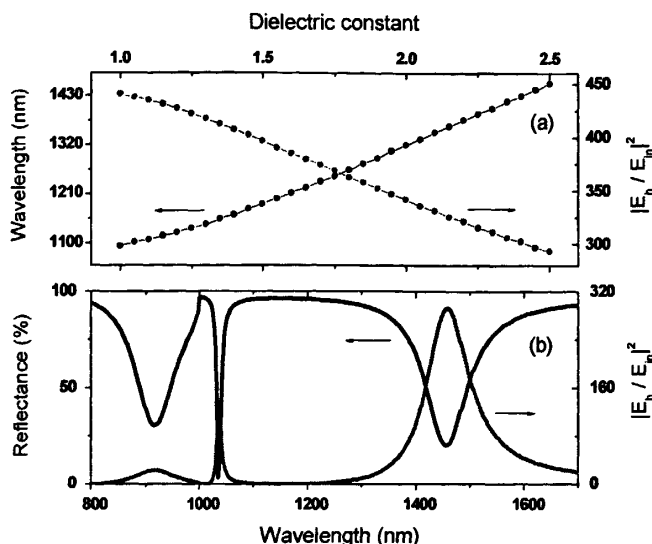


图 6.9 (a) 增强效应与腔内填充介质的关系, (b) $\epsilon_h = 2.5$

$d=1000\text{nm}$, $a=300$, $b=400\text{nm}$, $h=500\text{nm}$

§ 6.4 本章小结

近来穿孔金属膜的透射效应引起了极大的研究兴趣[7-9]; 与之相比, 微结构金属材料的反射效应却少有关。在研究透射效应时, 人们先是研究一维的狭缝阵列[10, 11], 继而是二维的小孔点阵[7, 12], 并强调了两者之间存在的差异。然而在研究反射效应时, 目前仅有一维金属槽的结果, 而二维阵列却鲜有报导。

本章对二维金属腔的反射谱以及其中存在的电磁共振效应作了理论研究。一方面在截止波长以下, 由于反射波的干涉效应, 反射谱中将产生反射极小。另一方面在截止波长以上, 由于衍射波与 CSP 模 (包括入射和反射分量) 的耦合效应, 反射谱中也会出现极小。尤其是对于后者, 耦合效应导致能量的强烈吸收; 同时, CSP 模也获得极大的增强。因而, 二维金属腔结构为研究和利用场的增强效应提供了一个良好的实验环境。

参考文献

- [1] L. Rayleigh, *Phil.Mag.* 39, 225 (1920).
- [2] T. Lopez-Rios, D. Mendoza, F.J. Garcia-Vidal et al., *Phys.Rev.Lett.* 81, 665 (1998).
- [3] P. Sheng, R.S. Stepleman, and P.N. Sanda, *Phys.Rev.B* 26, 2907 (1982).
- [4] E. Popov, M. Nevriere, S. Enoch et al., *Phys.Rev.B* 62, 16100 (2000).
- [5] A. Barbara, P. Quemerais, E. Bustarret et al., *Phys.Rev.B* 66, 161403 (2002).
- [6] 尹真, 电动力学, 科学出版社, 2005.
- [7] T.W. Ebbesen, H.J. Lezec, H.F. Ghaemi et al., *Nature* 391, 667 (1998).
- [8] R. Gaudon, A.G. Brolo, A. McKinnon et al., *Phys.Rev.Lett.* 92, 037401 (2004).
- [9] Z. Ruan and M. Qiu, *Phys.Rev.Lett.* 96, 233901 (2006).
- [10] H. Lochbihler, *Phys.Rev.B* 50, 4795 (1994).
- [11] J.A. Porto, F.J. Garcia-Vidal, and J.B. Pendry, *Phys.Rev.Lett.* 83, 2845 (1999).
- [12] L. Martin-Moreno, F.J. Garcia-Vidal, H.J. Lezec et al., *Phys.Rev.Lett.* 86, 1114 (2001).

第七章 极性分子系中的极化激元

§ 7.1 引言

在固体物理中，晶格振动将以格波的形式来传播；这是大量原子所参与的一种集体运动[1]。作为典型，一维单原子链的格波解为人们所熟知。对于一维双原子链，情况有所不同：其振动有声学模和光学模之分。在长波极限下，前者对应于两种原子质心的运动，而后者则为两种原子之间的相对振动（质心不变）。如果这两种原子带有异号的电荷（如离子晶体），则它们间的横向相对运动将产生电偶极矩，从而可以和电磁波发生相互作用[2]。这一耦合作用由黄昆方程来描述；并且，电磁波与横向光学声子的耦合模被称为声子极化激元。

一个有趣的问题是，如果一维链并非由正负离子而是由极性分子所组成（如分子晶体），则它们又会如何运动呢？由于极性分子具有固有的电偶极矩，因而它们也能与电磁波发生相互作用。在分子光谱学中，分子的转动和振动光谱是它的一个重要的研究内容。对于一个自由的极性分子，由量子描述可知，其转动能量是量子化的。如果入射光的频率刚好等于相邻两个转动能级的能量差，则可导致转动跃迁以及光的吸收[3]。另一个有趣的问题是，如果极性分子在转动过程中受到回复力矩的作用，它们又是如何与电磁波相互作用呢？

§ 7.2 一维极性分子链的转动模

现在考虑一个无限长的一维双原子分子链（如图 7.1 所示）。设分子的排列方向为 x 方向且其周期（即相邻分子质心的距离）为 d ；分子的固有电偶极矩为 $p_0 = ql$ ，其中 q 为电荷中心的荷电量， $l = l_+ + l_-$ 为正负电荷中心的距离（ l_+ 和 l_- 分别为正负电荷中心到质心的距离）。这里再假定分子为刚性分子，因而我们只需考虑分子在转动面（设为 xy 平面）内的转动效应。对于任意一个分子 n ，在初始的平衡状态下，它与 x 轴的夹角为零；在作小角度转动时，其角位移记作 θ_n （逆时针方向为正）。下面将利用分子的转动方程来研究其运动的规律。

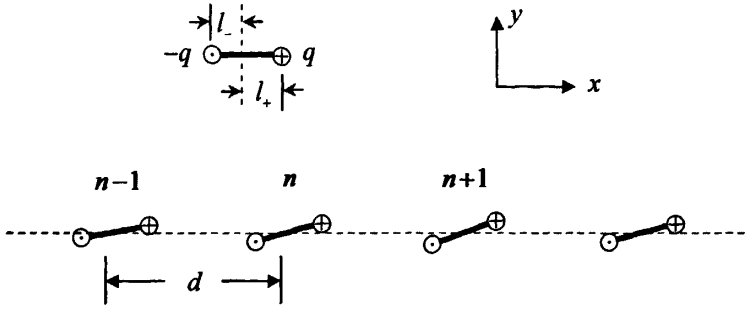


图 7.1 一维双原子分子链

现在来考察第 n 个分子的转动。由于分子具有固有的电偶极矩，因而其它的每一个分子都将对分子 n 施加 Coulomb 力和力矩的作用。为简单起见，我们只考虑最近邻之间的相互作用。这里，左侧的第 $n-1$ 个分子对 n 的作用力矩为

$$m_n^L = -C_1 \theta_{n-1} - C_2 \theta_n. \quad 7.1$$

右侧的第 $n+1$ 个分子对 n 的作用力矩为

$$m_n^R = -D_1 \theta_{n+1} - D_2 \theta_n. \quad 7.2$$

其中，

$$\begin{aligned} C_1 = D_1 &= \frac{p_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{2dl_+l_-(d^2 + 3l^2)}{(d^2 - l^2)^3 l^2} + \frac{l_+^2 + l_-^2}{d^3 l^2} \right\}, \\ C_2 &= \frac{p_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{d(3d^2 + l^2)}{(d^2 - l^2)^3} + \frac{(l_- - l_+)(6d^4 - 3d^2 l^2 + l^4)}{(d^2 - l^2)^3 d^2} \right\} - C_1, \\ D_2 &= \frac{p_0^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \frac{d(3d^2 + l^2)}{(d^2 - l^2)^3} - \frac{(l_- - l_+)(6d^4 - 3d^2 l^2 + l^4)}{(d^2 - l^2)^3 d^2} \right\} - D_1. \end{aligned} \quad 7.3$$

因此，分子 n 所受到的合力矩为 $m_n = m_n^L + m_n^R$ 。利用转动方程 $m_n = I d^2 \theta_n / dt^2$ (I 为分子相对于质心的转动惯量)，可得

$$I \ddot{\theta}_n = -C_1 (\theta_{n-1} + \theta_{n+1}) - (C_2 + D_2) \theta_n. \quad 7.4$$

类似于晶格振动，上述方程具有如下形式的解，即

$$\theta_n = \theta_0 \exp i(nqd - \omega t). \quad 7.5$$

将方程 7.5 代入 7.4, 可得色散关系:

$$I\omega^2 = C_0 - 4C_1 \sin^2(qd/2). \quad 7.6$$

其中,

$$C_0 = \frac{p_0^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{2d(3d^2 + l^2)}{(d^2 - l^2)^3}. \quad 7.7$$

可见, 由于分子之间的相互作用, 分子转动将以波的形式在一维链中传播。与一维原子链相似, 其色散曲线只有一支; 与一维原子链又不同, 当 q 趋于 0 时, 其频率 $\omega \rightarrow \sqrt{C_0/I}$ 。这一色散曲线与一维双原子链的光学支相类似。

另外, 如果沿着分子链的方向 (x 方向) 施加一直流电场 E_0 , 则转动方程 7.4 将变化为:

$$I\ddot{\theta}_n = -C_1(\theta_{n-1} + \theta_{n+1}) - (p_0 E_0 + C_2 + D_2)\theta_n. \quad 7.8$$

相应的, 利用方程 7.5, 其色散关系为

$$I\omega^2 = p_0 E_0 + C_0 - 4C_1 \sin^2(qd/2). \quad 7.9$$

因而, 转动模的色散关系曲线可利用外加的直流电场进行调制。

§ 7.3 电磁波与分子转动的耦合

在色散关系图上, 上述色散曲线的一个重要特点表现为它能够与光线的色散相交。这意味着, 电磁波能够与分子的转动模相耦合。实际上, 电磁波可以通过其电场来激发极性分子的转动; 反过来, 极性分子的转动将伴随着电偶极矩的变化, 从而辐射电磁波。在共振频率附近, 这一强烈的耦合效应将导致极化激元的产生并改变电磁波的传播特性。下面将给出其耦合方程。

假定电磁波沿着 x 方向传播且其偏振为 y 方向。另外, 在 x 方向上仍然施加一直流电场 E_0 (在极性分子所组成的液体或气体中, 直流电场既有利于分子的

定向排列，又能部分地起到产生回复力矩的作用)。此时，作用在分子上的有效电场应包括两部分：一是外加的宏观电场，二是固有电矩以及原子极化所产生的电场。在 x 方向上，其有效电场可表示为：

$$E_{eff}^x = E_0 + (\alpha / \epsilon_0) P_x. \quad 7.10$$

其中， α 为比例系数， P_x 为 x 方向的极化强度。这里， P_x 既包括分子的固有电矩，也包括原子在电场作用下的极化。在小角度转动的情况下，有

$$P_x = n p_0 + \epsilon_0 \chi E_{eff}^x. \quad 7.11$$

其中， n 为分子的密度， $\chi = n\chi_0$ 为单位体积内分子或原子的极化率之和（ χ_0 为单个分子的极化率）。由方程 7.10 和 7.11，得

$$E_{eff}^x = (E_0 + n\alpha p_0 \epsilon_0^{-1}) / (1 - \alpha \chi). \quad 7.12$$

类似地，在 y 方向上，分子中的有效电场可表示为：

$$E_{eff}^y = E + (\beta / \epsilon_0) P. \quad 7.13$$

其中， E 为入射的宏观电磁场， P 为 y 方向上的极化强度（ β 为比例系数）。显然，除了原子的极化以外， P 还包含着分子的固有电矩在 y 方向上投影的分量。在长波近似下，所有的极性分子都有着几乎相同的角位移。因而有

$$P = n\tau p_0 \theta + \epsilon_0 \chi E_{eff}^y. \quad 7.14$$

这里， τ ($0 < \tau < 1$) 是人为引入的修正系数（在实际的液体或气体中，并非所有的极性分子都能取得一致的角位移）。由方程 7.13 和 7.14，可得

$$E_{eff}^y = \frac{n\tau\beta p_0}{\epsilon_0(1-\beta\chi)}\theta + \frac{1}{1-\beta\chi}E. \quad 7.15$$

有了上述的有效电场，我们就能建立分子的转动方程。在长波近似下，可以只用一个物理量 θ 来描述其运动：

$$I\ddot{\theta} = -p_0 E_{eff}^x \theta + p_0 E_{eff}^y. \quad 7.16$$

这里, x 和 y 方向的有效电场都将对分子的转动产生贡献。将方程 7.12 和 7.15 代入方程 7.16, 容易得到

$$\ddot{\theta} = -\frac{p_0}{\epsilon_0 I} \left[\frac{\epsilon_0 E_0 + n\alpha p_0}{1-\alpha\chi} - \frac{n\tau\beta p_0}{1-\beta\chi} \right] \theta + \frac{p_0}{(1-\beta\chi)I} E. \quad 7.17$$

另外, 由方程 7.14 和 7.15, 我们还能得到

$$P = \frac{n\tau p_0}{1-\beta\chi} \theta + \frac{\epsilon_0 \chi}{1-\beta\chi} E. \quad 7.18$$

方程 7.17 和 7.18 即为描述电磁场与极性分子相互作用的基本方程。为了将其写成更加对称的形式, 可选择如下的变量作替换, 即

$$\Theta = \sqrt{n\tau I} \theta. \quad 7.19$$

这样, 方程 7.17 和 7.18 可化为

$$\begin{aligned} \ddot{\Theta} &= b_{11} \Theta + b_{12} E, \\ P &= b_{21} \Theta + b_{22} E. \end{aligned} \quad 7.20$$

其中,

$$\begin{aligned} b_{11} &= -\left\{ \frac{p_0 E_0 / I}{1-\alpha\chi} + \frac{n p_0^2}{\epsilon_0 I} \left(\frac{\alpha}{1-\alpha\chi} - \frac{\beta\tau}{1-\beta\chi} \right) \right\}, \\ b_{12} = b_{21} &= \frac{p_0}{1-\beta\chi} \sqrt{n\tau I}, \quad b_{22} = \frac{\epsilon_0 \chi}{1-\beta\chi}. \end{aligned} \quad 7.21$$

可以看出, 方程 7.20 与离子晶体中的黄昆方程具有相同的形式。因而, 这一方程也可称为极性分子中的黄昆方程。实际上, 如果极性分子并非排成周期的点阵而是在空间作随机的分布 (只需定向排列), 上述方程也不是不能成立。比如, 在由极性分子所组成的液体或气体中, 只要电磁波的波长远远大于分子之间的平均距离[4, 5], 我们仍然可以利用方程 7.20 来研究其耦合作用。

§ 7.4 极化激元的带隙

耦合方程 7.20 清楚地表明, 电磁波可激发分子的转动, 而分子的转动则产生电极化并辐射电磁波。因而, 两者将发生强烈的耦合效应。此时, 传播模式既

非纯的电磁模也非纯的转动模，而是电磁波与分子转动的耦合模。这种耦合模即为极性分子中的极化激元。由耦合方程可以得到 $P = [b_{22} - b_{12}^2 / (\omega^2 + b_{11})]E$ ，再利用 $P = \epsilon_0 [\epsilon(\omega) - 1]E$ 即可求出介电函数：

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0^{-1} b_{12}^2}{\omega_o^2 - \omega^2}. \quad 7.22$$

这里， $\epsilon_\infty = 1 + b_{22}\epsilon_0^{-1}$ 为高频介电常数， $\omega_o = \sqrt{-b_{11}}$ 为分子转动的共振频率。利用方程 7.22 及 Maxwell 方程，可得极化激元的色散关系：

$$\frac{c^2 k^2}{\omega^2} = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0^{-1} b_{12}^2}{\omega_o^2 - \omega^2}. \quad 7.23$$

容易发现，当电磁波的频率落在频率区间 (ω_o, ω_p) 时，介电函数为负值且波矢量为纯虚数 ($\omega_p = \sqrt{\omega_o^2 + \epsilon_0^{-1} \epsilon_\infty^{-1} b_{12}^2}$)。此时，电磁波的传播被禁止。这一频率范围即为极化激元的带隙，且其相对宽度为 $\eta = (\omega_p - \omega_o) / \omega_o$ 。

为了对上述的带隙范围有个定量的了解，我们以极性气体分子 (HCl) 为例。当直流电场 $E_0 \gg np_0 / \epsilon_0$ 时，我们可忽略系数 b_{11} 中的第二项。此时，气体分子转动的共振频率可简化为 ($\chi \approx 0$)：

$$\omega_o = \sqrt{p_0 E_0 / I}. \quad 7.24$$

相应的，极化激元的相对带隙宽度可表示为：

$$\eta = \sqrt{1 + \frac{np_0 \tau}{\epsilon_0 E_0}} - 1. \quad 7.25$$

当直流电场较大时， $\eta \approx np_0 \tau / 2\epsilon_0 E_0$ 。这里，系数 τ 与外加的直流电场有关：电场越强，它就越接近于 1。为简单起见，在下面的讨论中将假定 $\tau = 0.6$ 。对于 HCl 气体分子，在温度为 300K 且压强为 10Pa 的状况下，有 $n = 2.45 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$ ， $p_0 = 3.43 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ， $I = 2.69 \times 10^{-47} \text{ kg} \cdot \text{m}^2$ （此时， E_0 应大于 0.95V/mm）。图 7.2

给出了 $E_0 = 3V/mm$ 时的介电函数以及极化激元的色散关系曲线。其中，共振频率 $f_o = \omega_o/2\pi = 3.11GHz$ ，相对带隙宽度为 $\eta = 9.1\%$ 。也就是说，在大约 $3.11 \sim 3.39GHz$ 的范围内（微波频率），电磁波都不能通过。另外在带隙中，波的传播距离约为 $L = 1/2\text{Im}(k)$ ，其中 $\text{Im}(k)$ 为波矢 k 的虚部。比如当 $f = 1.05f_o = 3.27GHz$ 时， $\text{Im}(k) = 20\pi m^{-1}$ 且有 $L = 8.0mm$ 。可见，仅需很小的直流电压（ $E_0 L = 24V$ ）

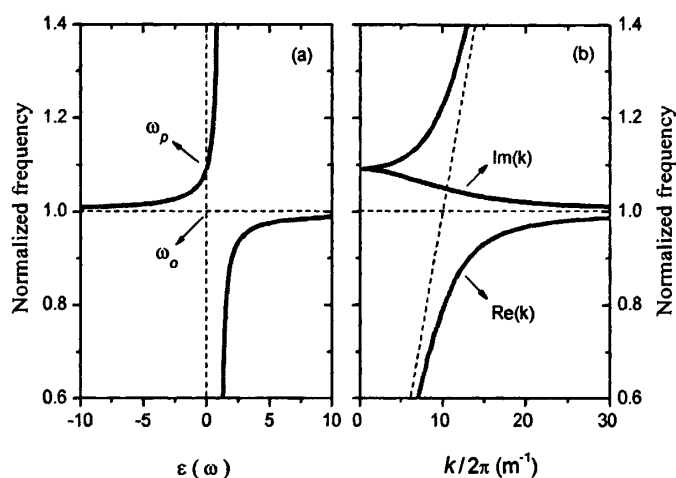


图 7.2 介电函数 (a) 及色散关系 (b) 曲线

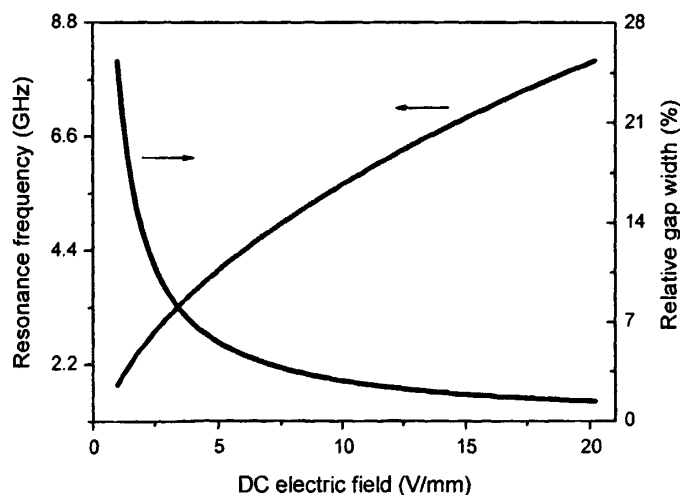


图 7.3 HCl 气体分子中的带隙效应

就能实现微波的通与断。这一点为可能的实际应用带来了极大的方便。

此外, 由方程 7.24 和 7.25 可知, 共振频率和带隙宽度都与外加的直流电场有关。对于不同的电场强度, 其对应的共振频率以及带隙宽度示于图 7.3 中。当直流电场从 1V/mm 逐渐增加到 20V/mm 时, 共振频率将从 1.80GHz 增为 8.04GHz 。同时, 相对的带隙宽度也从 25.3% 减小为 1.4% 。因而, 通过直流电场的调制, 我们可方便地控制电磁波的耦合过程以及其传播特性。

§ 7.5 本章小结

作为理论兴趣, 本章对一维极性分子链的运动情况作了简单的讨论。由于分子之间的相互作用, 分子转动将以波的形式在链中传播。相应的, 其色散关系与一维双原子链的光频支类似。这使得电磁波与分子转动模的耦合成为可能。

基于此, 本章对上述的耦合效应进行了理论研究, 并给出了描述这一效应的黄昆方程 (其结果并不限于一维分子链)。结果表明, 电磁波与分子转动的耦合将形成新的传播模式, 即极性分子中的极化激元。同时, 由于耦合所导致的带隙效应, 电磁波在一定的频率范围内不能传播。这一频率范围依赖于外加的直流电场 (对应于微波频率), 因而我们可通过外加电场来控制微波的传播。另外值得一提的是, 在共振频率附近, 电磁波与分子转动的强烈耦合将引起能量的吸收。因此, 上述的耦合效应也为发展新的微波吸收材料提供了可能。

参考文献

- [1] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 6th ed. (Wiley, New York, 1986).
- [2] 黄昆、韩汝琦, 固体物理学, 高等教育出版社, 1988.
- [3] 吴国祯, 分子振动光谱学原理与研究, 清华大学出版社, 2001.
- [4] U. Fano, Phys.Rev. 103, 1202 (1956).
- [5] D.L. Mills and E. Burstein, Rep.Prog.Phys. 37, 817 (1974).

第八章 结 论

本文对人工微结构材料中电磁波的传播进行了理论及部分实验研究。所涉及的人工材料主要包括微结构非线性光学材料、微结构压电材料以及微结构金属材料等。主要结论如下：

（一）光学超晶格与非线性频率转换

在光学超晶格中，光与非线性极化波的强烈耦合可导致准相位匹配的频率转换。文章研究了一维周期异质结构中的非线性光学效应，其中存在着同步的线性和非线性系数的调制。由于线性调制为准相位匹配提供的附加自由度，这一简单的周期结构也能实现级联的参量过程。文中以三次谐波产生为例，推导了耦合波方程并进行了数值模拟。结果表明，有效的三次谐波能够产生。通常，半导体材料具有较大的非线性光学系数以及成熟的制备工艺，因而这一结果也为半导体异质结构中多参量过程的实现提供了可能。

研究了畴反转结构中电光效应对级联参量过程的作用。对于三次谐波产生（外电场平行于光轴），由于电光效应所引入的准相位失配（正比于外电场），三次谐波输出可被人为地进行调制。结果表明，无论是对于周期（非对称占空比）或准周期的结构，在不同的泵浦强度下，三次谐波都能得到一定的增强。另外，对于二次谐波产生（外电场垂直于光轴），由于同步的非线性和电光系数的调制，可实现频率转换和模式转换过程的耦合。这一过程也依赖于外电场。故通过电光效应，可实现对二次谐波的幅度以及偏振态的调节。

（二）压电超晶格与声子极化激元

在压电超晶格中，电磁波与超晶格振动引起的线性极化波的强烈耦合可导致声子极化激元。从超晶格振动的方向来看，压电超晶格中的声子极化激元主要有横向和纵向极化激元之分（后者在离子晶体中并不存在）。从推导极化激元的色散关系入手，研究了超晶格振动的特征以及极化激元的能量构成；从压电方程和声场方程出发，首次对压电超晶格中的黄昆方程给出了理论推导，并对文献中的结果进行了修正。

从电场的偏振方向来看,压电超晶格中的声子极化激元又可分为寻常和异常极化激元。文章研究了两种情况。一种是电磁波与准横/纵波耦合形成的异常极化激元的色散关系,另一种是纵向超晶格振动所导致的两种极化激元之间的耦合效应。对于后者,耦合效应使得极化激元的偏振方向发生旋转。同时,两种耦合模式有着不同的传播特性:在共振频率附近,一支能够传播而另一支则被禁止。

(三) 微结构金属与表面等离子极化激元

在微结构金属材料中,电磁波与金属表面电子振荡的耦合产生表面等离子极化激元。文章对其性质作了分析,并讨论了表面阻抗边界条件及其运用。

文中以矩形的亚波长小孔作为研究对象,对增强透射效应作了理论和实验的研究。在理论上,我们既考虑了衍射波,也考虑了表面等离子极化激元(即金属薄膜表面的 SPP 以及小孔内部的 CSP 模)。由此获得了透射效率的解析表达式。在实验上,利用 FIB 在金属薄膜上制备了多个亚波长的小孔阵列,并作了透射谱的测试。理论和实验结果能够极好地吻合。研究的结果表明,在光的透射过程中,衍射波和表面等离子极化激元都将参与作用:衍射波与 SPP 的强烈耦合将导致透射极小,而与 CSP 模的强烈耦合则产生透射极大。这表明极化激元实际上起着一种双重的作用。这些为我们进一步理解这一异常的透射效应提供了帮助。

文中还对二维金属腔的反射谱以及其中存在的电磁共振效应作了理论研究。特别是在截止波长以上,由于衍射波与 CSP 模的强烈耦合,反射谱中将会出现反射极小。耦合效应可导致能量的强烈吸收,同时, CSP 模也获得极大的增强。因而,这一金属微结构为研究和利用场的增强效应提供了良好的环境。

(四) 极性分子与极化激元

文章对电磁波与极性分子的耦合效应进行了理论研究,并给出了描述这一效应的黄昆方程。结果表明,电磁波与分子转动的耦合将导致极性分子中的极化激元。尤其重要的是,耦合所产生的带隙(对应于微波频率)强烈地依赖于外加的直流电场。因而,我们可通过外加的直流电场来控制微波的传播。同时,这一耦合效应也为开发新型的微波吸收材料提供了可能。

攻读博士学位期间发表和待发表的论文

- 1). *"Piezoelectric-induced polariton coupling in a superlattice"*,
Cheng-ping Huang and Yong-yuan Zhu
Phys.Rev.Lett. 94, 117401 (2005);
- 2). *"Effect of electro-optic modulation on coupled quasi-phase-matched frequency conversion"*,
Cheng-ping Huang, Yue-hua Wang, and Yong-yuan Zhu
Appl.Opt. 44, 4980 (2005);
- 3). *"Cascaded frequency doubling and electro-optic coupling in a single optical superlattice"*,
Cheng-ping Huang, Qian-jin Wang, and Yong-yuan Zhu
Appl.Phys.B 80, 741 (2005);
- 4). *"Third harmonic generation in a periodic structure with simultaneous linear and nonlinear modulation"*,
Cheng-ping Huang and Yong-yuan Zhu
Phys.Stat.Sol. (B) 242, 1694 (2005);
- 5). *"Generation of three primary colours with a 1064 nm pump wave in a single optical superlattice"*,
Cheng-ping Huang and Yong-yuan Zhu
J.Phys.: Condens.Matter 15, 4651 (2003);
- 6). *"Generation of three primary colours through coupled quasi-phase-matched processes"*,
Cheng-ping Huang and Yong-yuan Zhu
J.Phys.: Condens.Matter 14, 13899 (2002);

- 7). *"Suppression of transmission minima and maxima with structured metal surface"*,
Qian-jin Wang, Cheng-ping Huang, Jia-qi Li, and Yong-yuan Zhu
Appl.Phys.Lett. 89, 221121 (2006);
- 8). *"Enhanced optical transmission through metal films with rotation-symmetrical hole arrays"*,
Qian-jin Wang, Jia-qi Li, Cheng-ping Huang, Chao Zhang, and Yong-yuan Zhu
Appl.Phys.Lett. 87, 091105 (2005);
- 9). *"Dual effect of surface plasmons in the light transmission through perforated metal films"*,
Cheng-ping Huang, Qian-jin Wang, and Yong-yuan Zhu
In review (also see <http://cn.arxiv.org: physics/0612023>);
- 10) *"Comment on 'Enhanced transmission through periodic arrays of subwavelength holes: the role of localized waveguide resonances'"*,
Cheng-ping Huang and Yong-yuan Zhu
In submission;
- 11) *"Electromagnetic resonance in two-dimensional metallic cavities"*,
Cheng-ping Huang and Yong-yuan Zhu
In preparation;
- 12) *"Tunable and new type of polariton in molecular dipoles"*,
Cheng-ping Huang and Yong-yuan Zhu
In preparation.

致 谢

不知不觉之中，已临近毕业了。五年的光阴，转瞬即逝。几年来，辗转于工作、学习和家庭之中，不免觉得有些艰难。然而，正是由于老师、同学、朋友和家人关心、鼓励和帮助，使得我度过难关。在此，谨表达我衷心的感谢。

衷心地感谢我的导师朱永元教授。朱老师长期从事光电功能材料的微结构设计及其物理效应的研究，做出了许多重要的工作。作为导师，他留给我的印象首先是一位敦厚的长者。他胸怀宽阔，平易近人。在日常的生活和学习中，他给予了我无尽的关心和爱护。他知识渊博，又治学严谨。老师不求名利和权位，一心沉于研究工作。在多年的科研工作中，他取得了突出的成就。他不断创新进取，孜孜不倦。除了先前的介电超晶格材料，他还指导研究诸如光子带隙材料、负折射材料、微结构金属等材料及其物理效应，从而扩大了研究阵地。他经常关注于学科的前沿动态，为我们及时提供了许多重要的参考资料和指导意见。记得在鼓楼医院，他曾卧于病床之上为我批阅文章。他的乐观和坚强也使我深受感动。在此，谨向朱老师表示我深深的敬意！

衷心地感谢本课题组的王前进、李家奇等同学，他们在实验上给我提供了许多的帮助。衷心地感谢我的同事和朋友张勇、黄礼胜、璜璜、张国兵、孔令宝等，他们对我的工作给予了许多的关心和鼓励。

衷心的感谢还要送给我的可亲可敬的父母——一对淳朴而又善良的农民。他们养育了我，如今还要为我的孩子而操心。感谢我的妻子，她为家庭付出了许多。同时，感谢我的女儿黄亦殊，她的出生为我带来了许多的欢乐。

本论文得到了国家重点基础研究发展计划（973 计划）项目（No. 2004CB619003）、国家自然科学基金项目（No. 60378017、10474042 及 10523001）的支持，得到江苏省自然科学基金项目（No. BK2004209）及江苏省研究生创新计划的资助，在此一并表示感谢！