arXiv:2303.03087v1 [physics.optics] 6 Mar 2023

表面等离激元极化激元波放大与衰减中的热滞后

Tom G.Mackay*爱丁堡大学数学学院和麦克斯韦数学科学研究所，英国爱丁堡 *EH9 3FD*和*NanoMM*——纳米工程超材料组，宾夕法尼亚州立大学工程科学与力学系，美国宾夕法尼亚州大学公园市，*PA 16802–6812*

Tran VinhSon加拿大蒙特利尔康考迪亚大学物理系，*H3G 1M8*

Alain Hach´e*D´*蒙克顿大学物理与天文学系，*E1A 8T1*，加拿大

Akhlesh Lakhtakia*NanoM*——纳米工程超材料组，宾夕法尼亚州立大学工程科学与力学系，美国宾夕法尼亚州大学公园市，*PA 16802–6812*

摘要

研究了表面等离激元极化激元（SPP）波在金属与介电材料平面界面处的传播，该介电材料具有强烈依赖温度的本构性质。金属为银，介电材料为浸渍了多种活性染料的多氧化钒。根据多氧化钒的体积分数，可以实现SPP波的衰减或放大；衰减或放大的程度强烈依赖于温度以及温度是在升高还是降低。在多氧化钒的中间体积分数下，对于固定温度，当温度升高时，SPP波可能发生衰减；而当温度降低时，则可能发生放大。

关键词：热滞后；多氧化钒；Bruggeman均匀化形式；表面-等离激元-极化激元波

1 引言

等离激元材料与介电材料的平面界面可引导表面等离激元极化激元（SPP）波的传播 [1–3]。由于SPP波的传播对所涉及的等离激元材料和介电材料的本构特性极为敏感，因此这类表面波被广泛用于

*电子邮箱：T.Mackay@ed.ac.uk。

光学传感应用中 [4]。利用本构特性强烈依赖温度的介电材料，有望进一步拓展SPP波在可重构多功能器件中的应用 [5–8]。

在可见光波长下，二氧化钒是一种耗散介电材料，其本构性质在 25 °C–80 °C范围内对温度极为敏感 [9–13]。事实上，二氧化钒的晶体结构在低于 58 °C的温度下为单斜晶系，在高于 72 °C的温度下为四方晶系 [14], ，而在中间温度范围内，单斜晶系和四方晶系晶体共存。此外，温度诱导的单斜晶系到四方晶系的相变具有滞后性。二氧化钒的电磁响应由其（复值）相对介电常数 $\varepsilon_{\mathrm{VO}}$表征，其中在可见光波长下，$\mathrm{Re}\left\{\varepsilon_{\mathrm{VO}}\right\} > 0$和$\mathrm{Im}\left\{\varepsilon_{\mathrm{VO}}\right\} > 0$ 。 $\varepsilon_{\mathrm{VO}}$ 的数值取决于温度；此外，在25 °C–80 °C范围内，它还取决于材料是在升温还是降温。顺带一提，二氧化钒在自由空间波长$\lambda_0 > 1100$ nm下表现出的耗散介电材料到金属的相变 [14] [15] 与我们的研究无关。

对于光学应用，通常可能需要二氧化钒薄膜 [16,17]。此类薄膜可通过气相沉积工艺方便地制备。然而，根据加工条件和薄膜厚度的不同，沉积工艺可能会导致此类薄膜中存在相当比例的二氧化钒以外的钒氧化物。因此，在缺乏明确化学计量证据的情况下，我们将这些薄膜称为由钒多氧化物组成。

钒多氧化物的耗散特性所导致的损耗，可能会对光学应用造成阻碍。然而，通过将钒多氧化物与有源材料混合，可以克服这些损耗。罗丹明染料提供了一类适用的有源材料，通常用于克服其他耗散性超材料在光学波长下的损耗 [18, 19]。利用有源材料放大表面等离激元极化激元波是一种成熟的做法 [20–23]。

因此，以下我们研究由以下两者的界面引导的表面等离激元极化激元波的温度依赖性：(i) 钒多氧化物与罗丹明染料的均匀化混合物，以及 (ii) 取为银的等离激元材料。特别地，我们探讨放大和衰减的表面等离激元极化激元波的热滞后。我们考虑如下典型边值问题：表面等离激元极化激元波由界面引导 $z = 0$；等离激元材料占据半空间 $z < 0$，介电材料占据半空间 $z > 0$。

2 支撑材料的相对介电常数

遵循先前的研究 [18,19], ，我们考虑由 110 mM 罗丹明6G和 25 mM 罗丹明800组成的混合物。该混合物的相对介电常数通过以下公式估算

$$\varepsilon_{\mathrm{rho}} = \varepsilon_r + \frac{1}{\varepsilon_0}\left(\frac{\sigma_{a1}\Delta N_1}{\omega^2 - \omega_{a1}^2 + i\omega\Delta\omega_{a1}} + \frac{\sigma_{a2}\Delta N_2}{\omega^2 - \omega_{a2}^2 + i\omega\Delta\omega_{a2}}\right), \tag{1}$$

其中，参考相对介电常数为 $\varepsilon_r = 2.25$，角频率为 ω，下标“1”和“2”分别表示罗丹明6G和罗丹明800。耦合强度为 $\sigma_{a1} = 6.55 \times 10^{-8}\,\mathrm{C}^2/\mathrm{kg}$ 和 $\sigma_{a2} = 1.71 \times 10^{-7}\,\mathrm{C}^2/\mathrm{kg}$；中心发射频率为 $\omega_{a1} = 2\pi f_{a1}$ with $f_{a1} = 526\mathrm{THz}$ 和 $\omega_{a2} = 2\pi f_{a2}$ with $f_{a2} = 422\,\mathrm{THz}$；频率线宽为 $\Delta\omega_{a1} = 2\pi\Delta\nu_{a1}$ with $\Delta\nu_{a1} = 27.7$ THz 和 $\Delta\omega_{a2} = 2\pi\Delta\nu_{a2}$ with $\Delta\nu_{a2} = 15.9\mathrm{THz}$。因子

$$\Delta N_\ell = \frac{\left(\tau_{21}^{(\ell)} - \tau_{10}^{(\ell)}\right)\Gamma_{\mathrm{pump}}^{(\ell)}}{1 + \left(\tau_{32}^{(\ell)} + \tau_{21}^{(\ell)} + \tau_{10}^{(\ell)}\right)\Gamma_{\mathrm{pump}}^{(\ell)}}\bar{N}_0^{(\ell)}, \qquad \ell = 1, 2 \tag{2}$$

由能级衰减率、罗丹明6G和罗丹明800的浓度以及外部泵浦速率决定。具体而言，衰减率为 $\tau_{(1)21} = 3.99\,\mathrm{ns}$、$\tau_{(1)10} = \tau_{32}^{(1)} = 100$ fs 和$\tau_{(2)21} = 500\,\mathrm{ps}$ $\tau_{(2)10} = \tau_{(2)32} = 100\,\mathrm{fs}$；浓度为 $\bar{N}_0^{(1)} = 65 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$和 $\bar{N}_0^{(2)} = 15 \times 10^{18}\,\mathrm{cm}^{-3}$；泵浦速率为 $\Gamma_{\mathrm{pump}}^{(1)} = 1.5 \times 10^9\,\mathrm{s}^{-1}$ 和 $\Gamma_{\mathrm{pump}}^{(2)} = 6.5 \times 10^9\,\mathrm{s}^{-1}$。 $\varepsilon_{\mathrm{rho}}$的实部和虚部

绘制为相对于 $\lambda_0 \in [500\,\text{nm}, 800\,\text{nm}]$ 的函数，如图1所示。Im $\{\varepsilon_{\text{rho}}\}$ 的最小值出现在 $\lambda_0 = 710\,\text{nm}$。为了最大限度地抵消多氧化钒中的耗散损耗，在本研究余下部分中，我们将自由空间波长固定为这一数值。

图2给出了温度范围为 T 至 $[25\,℃\ 80\,℃]$ 时 ε_{VO} 的实部和虚部。这些数值是根据参考文献 [24] 所述方法，对加热和冷却阶段在 $\lambda_0 = 800$ nm 处测得的实验值进行外推得到的；同时采用了椭偏测量在 25℃ 和 95℃ 下测得的 $\lambda_0 = 710$ nm 处的数值。图2所示的滞后现象在 $25\,℃$ 至 $< T < 75\,℃$ 的范围内均出现在 Re $\{\varepsilon_{\text{VO}}\}$ 和 Im $\{\varepsilon_{\text{VO}}\}$ 中；在此范围内，加热阶段的 Re $\{\varepsilon_{\text{VO}}\}$ 大于冷却阶段，而冷却阶段的 Im $\{\varepsilon_{\text{VO}}\}$ 大于加热阶段。加热和冷却阶段之间 Re $\{\varepsilon_{\text{VO}}\}$ 的最大差值约为 0.9，Im $\{\varepsilon_{\text{VO}}\}$ 的最大差值约为 0.11。

由多氧化钒（其相对介电常数为 ε_{VO} 、体积分数为 f_{VO}）和罗丹明染料混合物（其相对介电常数为 ε_{rho}、体积分数为 $f_{\text{rho}} = 1 - f_{\text{VO}}$）组成的均匀化混合物占据半空间 $z > 0$。均匀化混合物的相对介电常数，即 ε_{mix}，使用Bruggeman均匀化形式 [25, 26]进行估算。因此，从布鲁格曼方程中提取出 ε_{mix}

$$f_{\text{rho}} \frac{\varepsilon_{\text{rho}} - \varepsilon_{\text{mix}}}{\varepsilon_{\text{rho}} + 2\varepsilon_{\text{mix}}} + f_{\text{VO}} \frac{\varepsilon_{\text{VO}} - \varepsilon_{\text{mix}}}{\varepsilon_{\text{VO}} + 2\varepsilon_{\text{mix}}} = 0. \tag{3}$$

假设多氧化钒的电磁响应特性不受罗丹明染料中增益的影响，但前述方程清楚地表明，增益会影响多氧化钒与罗丹明染料混合物的电磁响应特性。

图3给出了 ε_{mix} 的实部和虚部随温度变化的曲线， f_{VO} =0.2,0.5和0.8分别对应加热和冷却阶段。对于所考虑的所有体积分数， ε_{mix} 的实部在整个温度范围内均为正值。当 $f_{\text{VO}} = 0.2$时，在整个温度范围内 Im $\{\varepsilon_{\text{mix}}\} < 0$ ；因此，对于$f_{\text{VO}} = 0.2$，均匀化混合物实际上是有源介电材料。当 $f_{\text{VO}} = 0.8$时，在整个温度范围内Im $\{\varepsilon_{\text{mix}}\} > 0$ ；因此，对于 $f_{\text{VO}} = 0.8$，均匀化混合物实际上是耗散介电材料。当 $f_{\text{VO}} = 0.5$时，在低温下（加热阶段低于 $63\,℃$、冷却阶段低于 $32\,℃$），Im $\{\varepsilon_{\text{mix}}\} < 0$ ，而在高温下Im $\{\varepsilon_{\text{mix}}\} > 0$ 。因此，对于 $f_{\text{VO}} = 0.5$，均匀化混合物在低温下实际上是有源材料，在高温下实际上是耗散材料。

占据半空间 $z < 0$ 的等离激元材料银的相对介电常数取为 $\varepsilon_{\text{Ag}} = -23.40 + 0.39i$。请注意， ε_{Ag} 在 $\lambda_0 = 710\,\text{nm}$ 处对温度的敏感性很低，在 $25\,℃$ 至 $< T < 80\,℃$ 的温度范围内，其温度依赖性可以忽略不计 [27]。

3 表面等离激元极化激元波

For 对于典型边值问题，SPP波的波数为

$$q = k_0 \sqrt{\frac{\varepsilon_{\text{VO}} \varepsilon_{\text{Ag}}}{\varepsilon_{\text{VO}} + \varepsilon_{\text{Ag}}}}, \tag{4}$$

其中， $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ 为自由空间波数。 q 的实部与SPP波的相速度成反比，而 q 的虚部表示SPP波的衰减率，其中 Im $\{q\} < 0$ 表示放大，Im $\{q\} > 0$ 表示衰减。图4绘出了加热和冷却阶段中，温度范围 $[25\,℃\ 80\,℃]$ 内 q 的实部和虚部随温度的变化。所考虑的体积分数为 $f_{\text{VO}} = 0.2$,0.5 和 0.8。在所考虑的所有体积分数下，q 的实部在整个温度范围内均为正值。由于在每个温度下，加热阶段的 Re $\{q\}$均大于冷却阶段的 Re $\{q\}$，因此加热阶段的SPP波相速度低于冷却阶段。当 $f_{\text{VO}} = 0.2$时，整个温度范围内 Im $\{q\} < 0$

均如此；因此，对于 $f_{\mathrm{VO}}=0.2$ ，SPP波在所有温度下均会放大，且温度升高时的放大程度大于温度降低时。当 $f_{\mathrm{VO}}=0.8$时，整个温度范围内 $\mathrm{Im}\{q\}>0$ 均如此；因此，对于 $f_{\mathrm{VO}}=0.8$ ，SPP波在所有温度下均会衰减，且温度降低时的衰减程度大于温度升高时。当 $f_{\mathrm{VO}}=0.5$时，低温下（加热阶段低于 $63\,^{\circ}\mathrm{C}$，冷却阶段低于 $32\,^{\circ}\mathrm{C}$）$\mathrm{Im}\{q\}<0$，而高温下 $\mathrm{Im}\{q\}>0$ 。因此，对于 $f_{\mathrm{VO}}=0.5$，在给定温度下，SPP波是放大还是衰减，取决于温度是在升高还是降低。具体而言，在 $f_{\mathrm{VO}}=0.5$时，若温度升高，则在 (i) $T=63\,^{\circ}\mathrm{C}$；若温度降低，则在 (ii) $T=32\,^{\circ}\mathrm{C}$，SPP波既不衰减也不放大。

4 结束语

通过选择本构性质强烈依赖于温度且浸渍了活性染料的介电材料，可以利用温度控制平面金属/介质界面处表面等离激元极化激元波的传播。具体而言，若介电材料是多氧化钒与罗丹明染料的均匀化混合物，且金属为银，则可根据多氧化钒的体积分数，实现表面等离激元极化激元波的衰减或放大。衰减或放大的程度强烈取决于温度，以及温度是升高还是降低。在多氧化钒体积分数处于中间值时，对于固定温度，若温度正在升高，SPP波可能会衰减；若温度正在降低，则可能会放大。表面等离激元极化激元波放大与衰减中的这种热滞后，可有效用于可重构多功能器件以及温度传感等应用。

致谢： TGM获得了英国工程与自然科学研究委员会资助（项目编号EP/V046322/1）。AL获得了美国国家科学基金会资助（项目编号DMS-1619901），以及宾夕法尼亚州立大学Charles Godfrey Binder捐赠基金的支持。

参考文献

[1] Boardman A D（编）1982 电磁表面模（英国萨里郡奇切斯特：Wiley）[2] Pitarke J M、Silkin V M、Chulkov E V 和 Echenique P M 2007 表面等离激元与表面等离激元极化激元理论 《物理学报告》 **70** 1–87[3] Polo J A Jr、Mackay T G 和 Lakhtakia A 2013 电磁表面波：现代视角（美国马萨诸塞州沃尔瑟姆：爱思唯尔）[4] Homola J（编）2006 基于表面等离激元共振的传感器（德国柏林：施普林格）[5] Wang Q、Rogers E T、Gholipour B、Wang C-M、Yuan G、Teng J 和 Zheludev N I 2016 基于相变材料的光学可重构超表面与光子器件 《自然·光子学》**10**60–65[6] Maguid E、Yulevich I、Yannai M、Kleiner V、Brongersma M L 和 Hasman E，2017 多功能交错几何相位介质超表面 《光：科学与应用》 **6** e17027[7] Huang W、Yin X、Huang C、Wang Q、Miao T 和 Zhu Y 2010 通过温度控制实现超材料的光学开关 《应用物理快报》**96** 261908

[8] Waseer W I 和 Lakhtakia A 2022 热滞后影响的表面等离激元极化激元波传播 Mater. Lett. 324 132648[9] Seo G、Kim B、Lee Y W 和 Kim H 2012 利用两端 VO_2 器件中的莫特转变实现光辅助双稳态切换 《应用物理快报》100 011908[10] Cueff S、John J、Zhang Z、Parra J、Sun J、Orobtchouk R、Ramanathan S 和 Sanchis P 2020 VO_2纳米光子学 APL Photon. 5 110901[11] Lu H、Clark S、Guo Y 和 Robertson J 2021 二氧化钒中的金属-绝缘体相变及其应用 J. Appl. Phys. 129 240902[12] Shi R、Shen N、Wang J、Wang W、Amini A、Wang N 和 Cheng C 2019 二氧化钒制备策略、相变调控及先进应用的最新进展 Appl. Phys. Rev. 6 011312[13] Cormier P、Son T V、Thibodeau J、Doucet A、Truong V-V 和 Hach´e A 2017 二氧化钒作为控制可见光和近红外光偏振的材料 Opt. Commun. 382 80–85[14] Morin F J 1959 在 Néel（原文如此）温度下发生金属-绝缘体转变的氧化物 Phys. Rev. Lett. 3 34–36[15] Kepič P、Ligmajer F、Hrtoň M、Ren H、de S. Menezes L、Maier S A 和 Šikola T 2021 用于可见光超表面的光学可调米氏共振 VO_2 纳米天线 《ACS光子学》8，1048–1057[16] Hodgkinson I J 和 Wu Q h 1997 双折射薄膜与偏振元件（新加坡：世界科技出版公司）[17]Lakhtakia A 和 Messier R 2005 雕塑薄膜：纳米工程形貌与光学（美国华盛顿州贝灵厄姆：SPIE出版社）[18] Sun L、Yang X 和 Gao J 2013 具有增益介质的损耗补偿宽带近零介电常数超材料 《应用物理快报》103 201109[19] Campione S、Albani M 和 Capolino F 2011 等离激元纳米壳三维阵列中的复模与近零介电常数：利用增益实现损耗补偿 Opt. Mater. Exp. 1 1077-1089[20] Seidel J、Grafstr¨om S 和 Eng L 2005 银薄膜与光泵浦染料溶液界面处的表面等离激元受激发射 Phys. Rev. Lett. 94 177401[21] T¨orm¨a P 和 Barnes W L 2015 表面等离激元极化激元与发射体之间的强耦合：综述 《物理学报告》78 013901[22] Liu S-Y、Li J、Zhou F、Gan L 和 Li Z-Y 2011 增益辅助金纳米棒的高效表面等离激元放大 Opt. Lett. 36 1296–1298[23] Berini P 和 De Leon I 2012 表面等离激元极化激元放大器与激光器 《自然·光子学》6 16–24[24] Son T V、Bulmer K、Hach´e A 和 Bisson J-F 2023 二氧化钒相变期间 n-k 空间中不存在滞后 Opt. Commun. 530 129130[25] Ward L 2000 《块体材料与薄膜的光学常数》，第2版（英国布里斯托尔：IOP出版社）[26] Mackay T G 和 Lakhtakia A 2020 《利用 Mathematica 进行现代解析电磁均匀化》，第2版（英国布里斯托尔：IOP出版社）[27] Ferrera M、Magnozzi M、Bisio F 和 Canepa M 2019 银的温度依赖介电常数及其对热塑性材料的影响 Phys. Rev. Mat. 3 105201

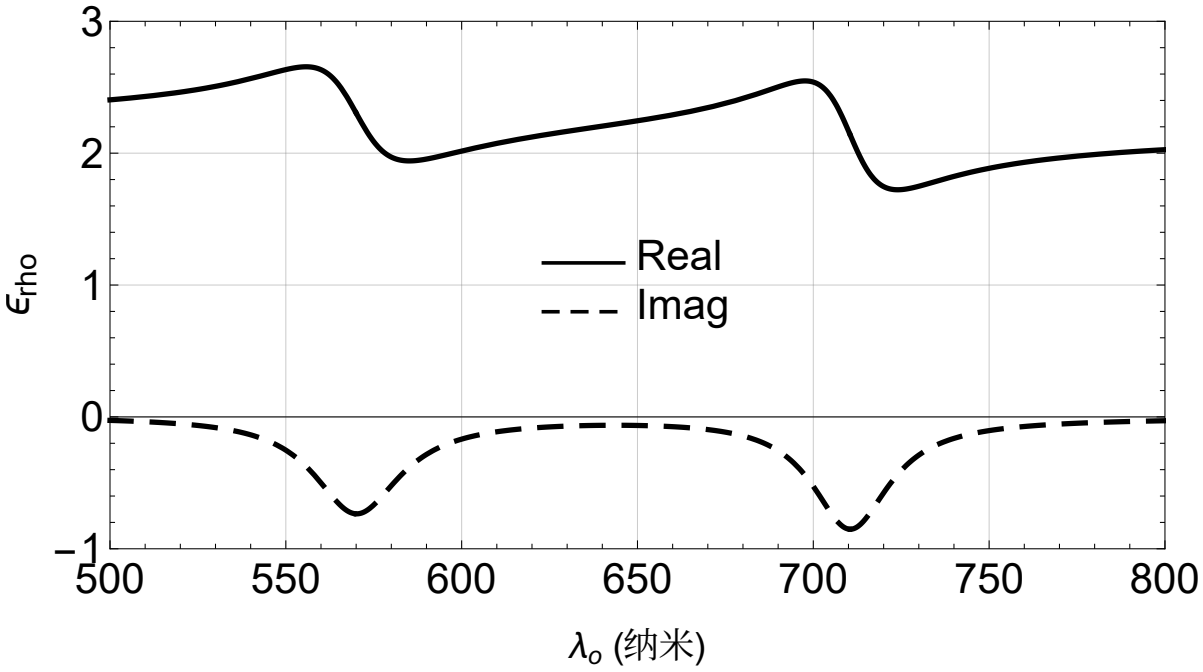

图1：根据公式（1）确定的 $\varepsilon_{\mathrm{rho}}$ 实部和虚部与 λ_0的关系图。

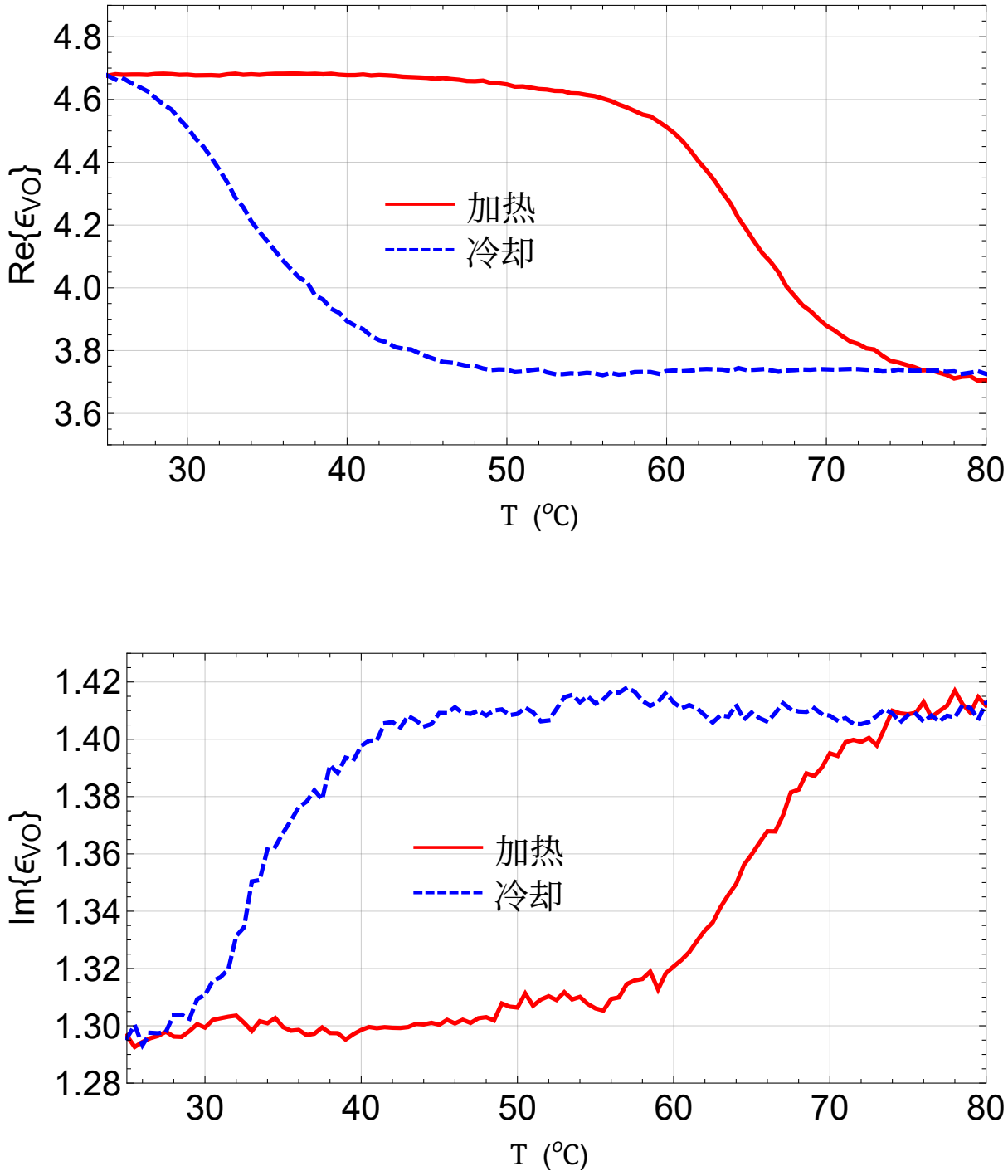

图2：由实验值 [24] 得出的 $\varepsilon_{\mathrm{VO}}$ 的实部和虚部随 T 的变化关系，涵盖加热和冷却阶段。

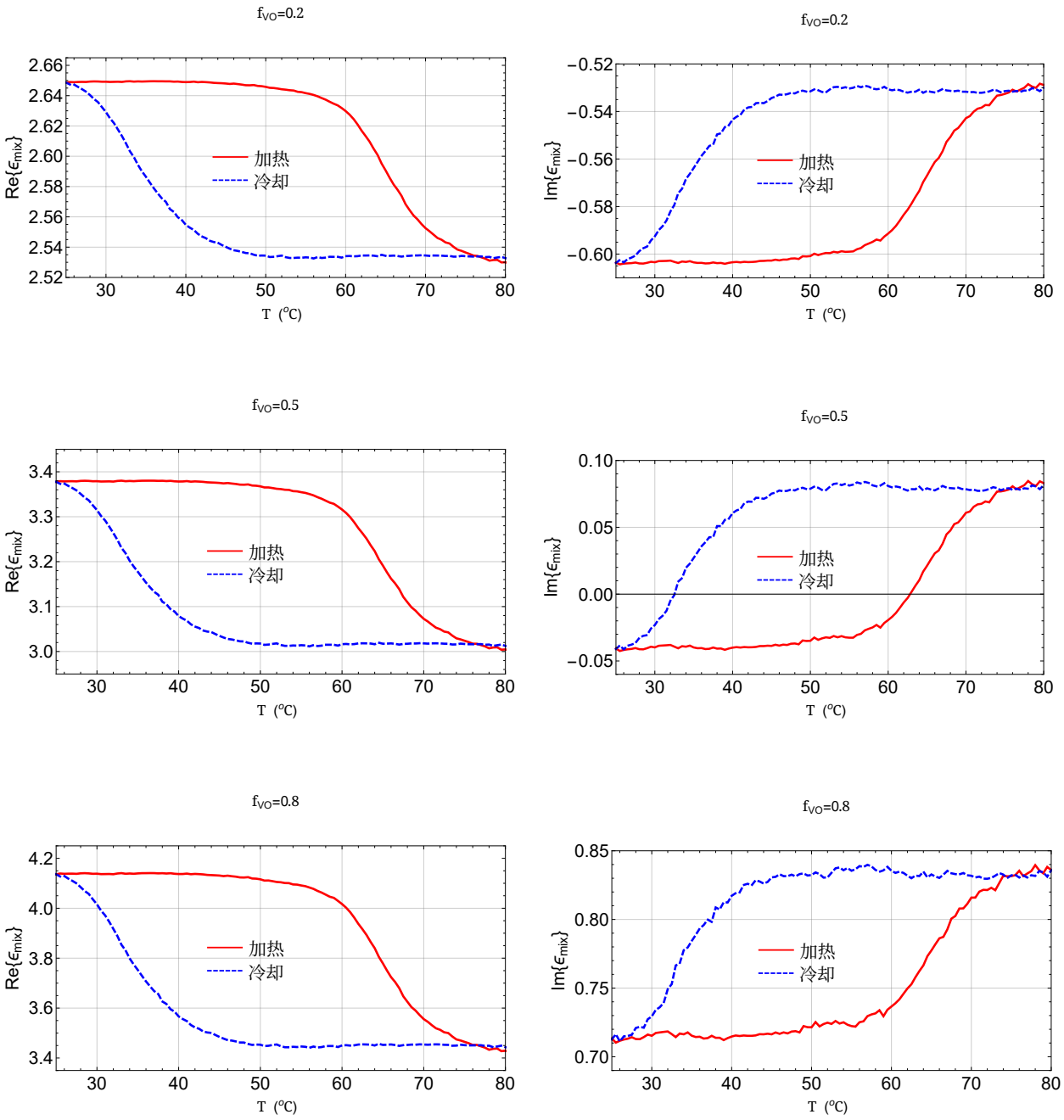

图3：根据布鲁格曼方程（3）确定的 $\varepsilon_{\mathrm{mix}}$ 实部和虚部随 T 的变化，分别对应 $f_{\mathrm{VO}}=0.2$、0.5 和 0.8 时的加热阶段和冷却阶段。

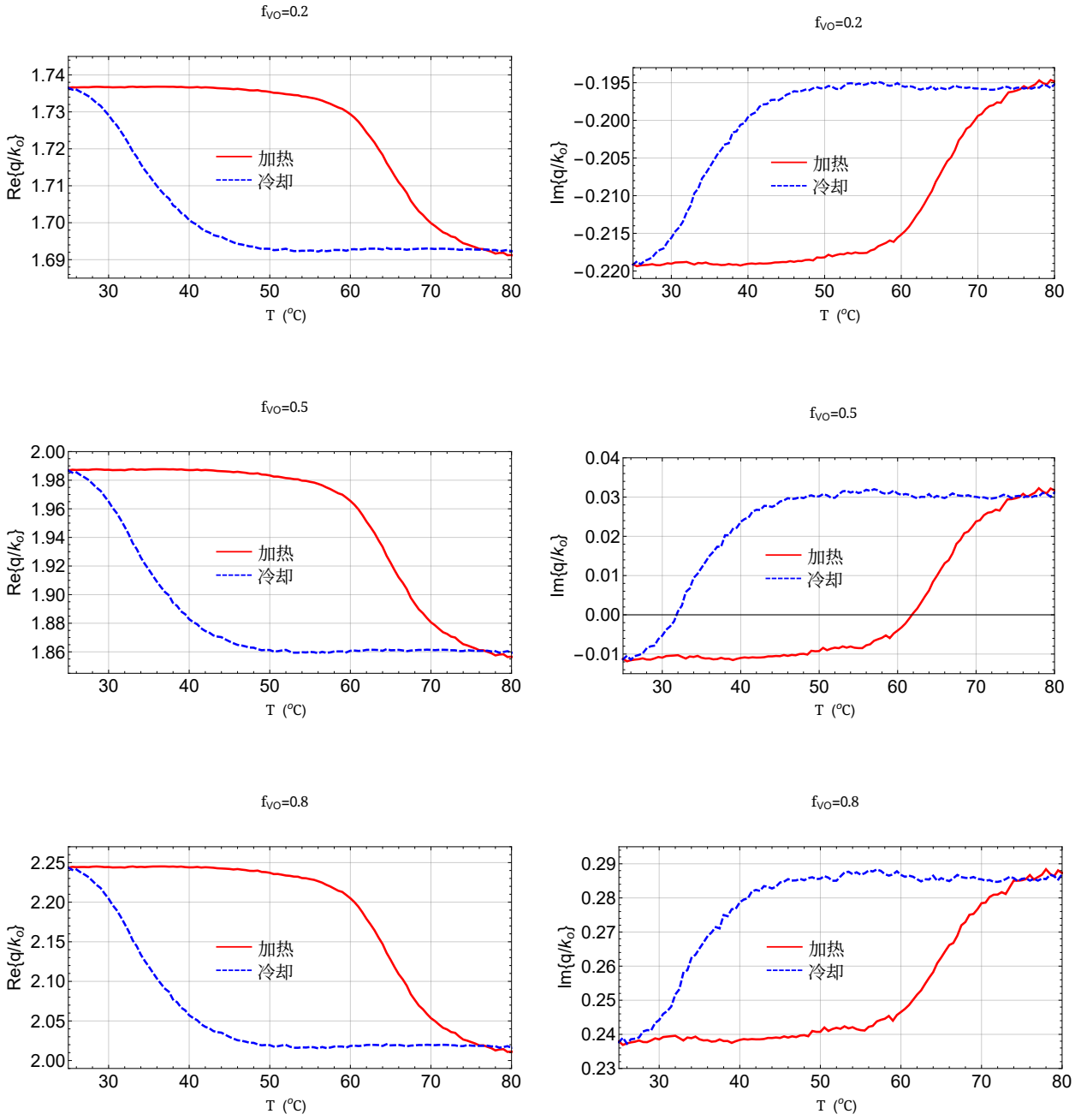

图4：根据公式（4）确定的加热和冷却阶段中， q/k_0 的实部和虚部随 T 的变化关系，参数 $f_{\mathrm{VO}}=0.2$分别取0.5和0.8。