

冷积银膜的二次谐波研究*

李 乐 俞公达** 刘杨华 王文澄 章志鸣

(复旦大学物理系, 上海)

Study on cold-evaporated silver film with second-harmonic generation

Li Le, Yu Gongda, Liu Yanghua, Wang Wencheng, Zhang Zhiming

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

提要:冷积金属膜在退火过程中对外场的二次谐波响应,理论预计可同时观察到局域的和非局域的表面等离子体激光(SPP)对二次谐波的增强。在超高真空环境下和120~400 K退火范围内观察到了冷积银膜表面这两种SPP激发,讨论了它们与入射场的角度关联特性。

关键词:冷积银膜,二次谐波产生,超高真空

表面增强喇曼散射机理。

一、引 言

由于冷积金属膜具有非常大的喇曼散射截面,因而研究它的退火特性的兴趣越来越广泛,但由于冷积膜的表面具有极不规则的微细结构,简单的理论模型不能正确描述冷积膜对外光场的响应。最近,Ushioda及其合作者^[1]发表了应用衰减全反射(ATR)法研究冷积银膜退火特性的实验结果。

作为与ATR方法的比较,我们提出用另一种表面非线性光学方法——表面二次谐波产生(SHG)法,研究冷积银膜的退火特性,描述冷积膜在退火过程中对外场的二次谐波响应,并直接给出表面等离子体激光激发的实验证据。对冷积金属膜在外场作用下的二次谐波响应的一般特性作了简单的理论描述,给出测量结果,并将它用于解释冷积膜的

二、理论考虑

散射信号的增强效应主要产生于金属表面粗糙度,电化学粗糙表面以及冷积金属膜的粗糙表面所具有的表面几何微结构,如表面尖端颗粒及窄小的孔洞等。这里结合冷积金属膜具体情况,讨论它对表面二次谐波信号的增强贡献。

首先定性描述冷积膜表面几何微结构在退火过程中的变化行为。与一般金属膜不同,冷积金属膜表面异常粗糙。镀膜时,将基板处于低温状态,从蒸发源出来的金属原子簇

收稿日期:1988年3月3日。

* 本文被“The Topical Meeting on Laser Material and Laser Spectroscopy 88”录用

** 苏州大学物理系

团被“冷冻”在其板表面，形成粗糙表面。这种膜的粗糙度在退火过程中随膜温而变。图1给出这种变化的示意图。当冷积膜处于初始低温时，膜表面几何结构形状异常尖锐，粗糙度最高，退火过程中温度升高，尖锐的表面几何结构逐渐变平坦，粗糙度也逐渐降低，如图1(a)→(c)的过程。当膜温足够高时，粗糙的膜表面将趋于平滑。反之，当膜温升高后再降低，膜表面的几何微结构不会自动尖锐起来，粗糙度也不会自动提高，我们将这种膜温度由低(高)到高(低)，然后再由高(低)到低(高)这样一个变化过程称为该膜的一个退火圈。显然，对冷积膜，其表面粗糙度在退火过程中是不可逆的。

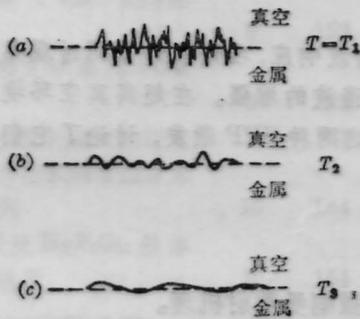


图1 冷积膜表面几何微结构随退火温度 T 的变化情况

其中 $T_1 < T_2 < T_3$ ，虚线表示粗糙面的统计平均平面

下面考虑冷积膜二次谐波在退火过程中的响应特性以“真空-金属介质”界面为例。对于平滑表面，产生的二次谐波信号可表达成

$$E(2\omega) \propto [\chi_s^{(2)} \cdot |E(\omega)|^2] \quad (1)$$

这里 $\chi_s^{(2)}$ 为表面二阶非线性极化张量， $E(\omega)$ 为表面基频场。在我们讨论冷积金膜银膜情况下，由于表面粗糙度的引入，(1)式中的基频场可唯象地写成三个量之和，于是

$$E(2\omega) \propto [\chi_s^{(2)} \cdot |E_t(\omega) + E_i(\omega) + E_n(\omega)|^2] \quad (2)$$

式中 $E_t(\omega)$ 为光滑金属表面的基频场， $E_i(\omega)$ 表示在冷积膜情况下由于尖锐的表面几何结构顶端在外场作用下诱发的强电场，即尖端场效应，由此引起的对二次谐波信号的

增强称为局域 SPP 激发的增强效应。值得指出，这些尖锐的表面几何微结构对非局域的 SPP 具有强衰减^[2]，表现在将已被激发起的非局域 SPP (如用 ATR 法在表面激发非局域 SPP) 局域在这些尖锐几何结构的顶部。在冷积膜的退火过程中，随着温度的升高，由于表面几何结构尖锐程度降低， $E_i(\omega)$ 项对二次谐波的增强贡献减小，甚至消失。最后， $E_n(\omega)$ 代表由于表面粗糙度引起在表面激发非局域 SPP 波场，它对表面二次谐波的增强称为非局域 SPP 激发增强效应。它的激发原理可简述如下：根据傅里叶分析原理，粗糙表面可等效成一系列具有不同光栅常数 d_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) 的光栅组合。设某一分量的光栅常数为

$$d_i = t = f(T) \quad (i = i_0) \quad (3a)$$

这里 T 为冷积膜温度。由于膜表面几何结构尺寸在退火过程中随温度升高而变大，导致该光栅常数为膜温的函数，且有

$$\frac{\partial t}{\partial T} > 0 \quad (3b)$$

在外光场(频率为 Ω ，波矢为 k)作用下，要在此光栅上激发起频率为 ω 沿表面(设为 x 方向)传播波矢为 q_x 的非局域 SPP 波，须同时满足能量和动量守恒定律

$$\hbar\omega = \hbar\Omega \quad (4a)$$

$$q_x = k \sin \theta + \frac{2\pi n}{t} \quad (4b)$$

式中 θ 为基频光的入射角， n 为正整数。(4)式被满足时可望二次谐波信号在某个温度点上由于激发了非局域的 SPP 而出现一个增强峰。于是可将(1)式中的 $E_n(\omega)$ 写成

$$E_n(\omega) = \delta E_0(\omega) \quad (5)$$

其中 δ 函数为

$$\delta = \begin{cases} 1, & q_x = k \sin \theta + \frac{2\pi n}{t} \text{ (有非局域 SPP 激发)} \\ 0, & \text{其他 (无非局域 SPP 激发)} \end{cases} \quad (6)$$

对其他分量的光栅也可作如此讨论。

综上所述,冷积膜的二次谐波退火谱具有以下特征:低温下,由于尖端场效应占优,二次谐波信号的增强表现为局域 SPP 激发的贡献。当温度升高时,尖端场效应减弱,二次谐波信号单调下降。另一方面,当某一分量的光栅与入射光在某一温度上产生角度匹配,由于激发了非局域 SPP 而在谱上出现信号峰,需指出,非局域 SPP 激发的二次谐波峰可在退火的任一温度点上出现,只要满足角度匹配条件(4)即可。所以局域 SPP 激发与基频光入射角无关而非局域 SPP 激发却与入射角有关。这是区分两种 SPP 激发的重要标志。进一步还可讨论非局域 SPP 激发与膜温度和入射角之间的关系。微分(4)式,得

$$0 = k \cos \theta \Delta \theta - \frac{2\sigma n}{t^2} \Delta t \quad (7)$$

(7)式表示,温度越高,光栅常数越大,与非局域 SPP 激发对应的入射角也越大。

三、实验

实验中以冷积银膜为研究对象,所有实验均在真空度为 3×10^{-10} Torr 的超高真空中进行。设气体分子在表面上的粘附系数为 1,由气体分子吸附动力学原理,在样品表面布满一单分子层约需时间 10^4 s(约 3 h)。一般记录一张典型的二次谐波谱约需 2 小时,因此可保证样品表面在测量过程中是清洁的。

图 2 给出了超高真空系统及测量装置图。超高真空室由钛离子溅射泵抽空,真空室配有一套俄歇电子谱仪(AES),可对样品表面进行成份分析,氩离子枪(AG)用来对样品表面作清洁处理。蒸发源为一钼皮制成的钼舟,内中盛有纯度为 99.99% 的银粒。该蒸发源置于一屏蔽筒内。真空室两边的大观察窗分别让入射光和信号光通过。样品架具有三维调节自由度,通入液氮式通电加热,可将样品冷却到约 120 K 或升温到 400 K。样品温度由一铜-康铜热电偶测量。基板为纯度 99.99% 的抛光银块。镀膜前,先用氩离子

对基板轰击半小时($P_{Ar} = 1 \times 10^{-4}$ Torr,氩离子能量约 1400 eV),继而基板高温(400K)退火 3 小时。如此循环五次,以清除基板表面杂质成份。制备冷积膜时,先将基板温度降至 120 K 左右,然后通电加热蒸发源进行镀膜,镀膜速率为 0.25~0.5 nm/s。膜厚控制在 10 nm 左右。镀膜时,系统真空度不超过 5×10^{-8} Torr。通过测量不同位置上的二次谐波信号,来控制膜的均匀性。

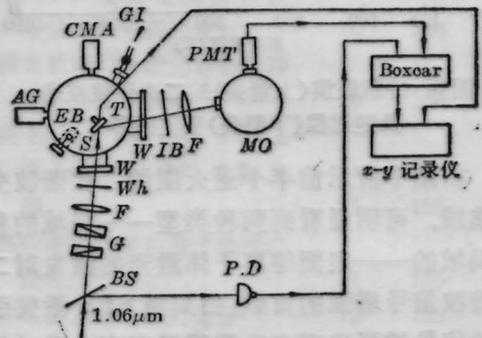


图 2 超高真空系统测量装置图

G—格兰棱镜,F—透镜,Wh—白光片,W—窗,EB—蒸发舟,S—样品,AG—Ar 离子枪 T—热电偶,CMA—柱面反射镜分析器,IB—红外片,MO—单色仪,PMT—光电倍增管,PD—光电倍增管,GI—气体入口

调 Q-YAG 激光器输出的 P 偏振 1.06 μm 脉冲基频光以 θ 角入射到样品表面。脉冲重复率为 10 次/s,脉宽为 10 ns。调节格兰棱镜 G,使每个脉冲能量在 1~4 mJ 之间可调。光斑在样品上尺寸约为 1 mm²。在反射方向接收波长为 532 nm 的谐波信号。为减少杂光影响,整个测量系统置一黑箱内,入射光路中的黑玻璃隔去光路中的杂散光,而出射光路中的隔热玻璃吸收经样品反射后的残余基频光。为进一步提高信噪比,接收光路用一单色仪,其出缝调在 532 nm 波长位置。二次谐波信号经光电倍增管接收后送至 Boxcar 积分器取积分平均,最后在 x-y 记录仪上记录。对信号真伪的判别另文描述^[2]。

图 3 所示为冷积银膜(厚度约为 10 nm)的典型二次谐波退火谱。本文退火过程均指冷积膜的前半个退火圈,即膜温由初值(120

K)升到高温(400 K)这一过程。测量时,基频光的入射角为 41° , 单个脉冲能量为 3mJ 。冷积膜的退火升温速率约为 0.04K/s 。

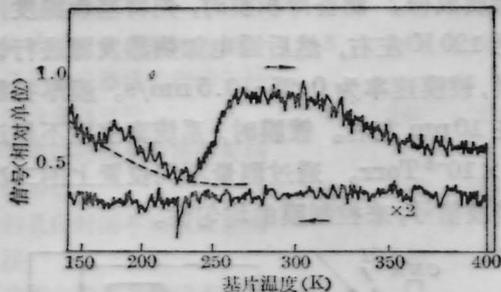


图3 冷积银膜(上箭头)的二次谐波波谱及逆过程(下箭头)变化情形

由图中所示前半个退火圈的二次谐波变化曲线,可明显看到两种类型——局域的和非局域的——表面等离子体激光的激发对二次谐波信号增强的贡献。由局域 SPP 激发引起的信号增强表现在冷积膜温度刚上升时信号强度随膜温以类指数形式单调下降(如图中虚线所示);而非局域 SPP 激发的贡献则表现在在此下降信号上又叠加有数个二次谐波信号峰(见图中 $T \approx 175\text{K}$ 和 $T \approx 280\text{K}$ 两处温度点上的峰),为检验信号的增强确是来源于冷积银膜对基板作了相同测量,结果发现在整个退火圈中谐波信号保持常量。

由前节讨论可知,作为反映表面形貌的二次谐波信号在退火中的变化也应是非可逆的。实验中,当该冷积银膜完成了前半个退火圈后,即将膜温由高降低,同时监测膜的二次谐波信号其结果如图中下部曲线所示。这时谐波信号随温度变化为一常量,且等于膜在退火的高端温度(400 K)下的值。于是证实了它的非可逆性。

从图3所示的前半个退火圈的谐波曲线,不难看出,在较低温度($T \approx 175\text{K}$)下激发的非局域 SPP 强度小于较高温度下($T \approx 280\text{K}$)激发的非局域 SPP 强度,说明低温下冷积膜对非局域的 SPP 衰减大于该膜在高温下对此 SPP 的衰减,与文献[1]的结果类同。

实验中对同一厚度($d \approx 10\text{nm}$)的冷积膜选取了六个不同的入射角($\theta = 35.9^\circ$ 、 39.0° 、 41.0° 、 45.6° 、 50.0° 和 53.0°),测量了它们的二次谐波退火谱,而将其他实验条件(如镀膜速率,脉冲能量等)保持不变。角度的测量误差不大于 0.1° ,图4给出了测量结果。由图显见,由于入射角的变化,谱图中二次谐波峰确实发生了移动。正如理论所预期的那样,对某一固定的非局域 SPP 激发峰,增大入射角,谱峰位置向高温方向移动。由此证明二次谐波信号峰是由于非局域 SPP 的贡献。然而,在低温区($120\text{K} \leq T \leq 230\text{K}$),不同入射

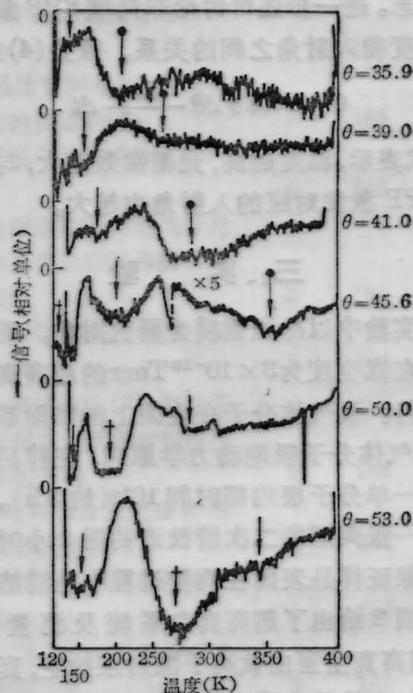


图4 冷积银膜退火二次谐波谱在六种入射角情况下的峰值位移(由箭头指示)

角度下的谐波信号变化行为几乎相同,都作类指数的单调下降,且总是终止于某一特定温度($T \approx 230\text{K}$)附近,尽管在其间可能出现某个非局域 SPP 激发峰。这一结果表明局域 SPP 的激发与入射场的入射角无关。

参 考 文 献

- 1 C. E. Reed *et al.*, *Phys. Rev.*, **B31**, 1873 (1985)
- 2 李乐 *et al.*, *光学学报*, **7**(7), 603 (1987)