

关于媒质层厚度对表面二次谐波的影响*

陈 湛 郑家骝 王文澄 章志鸣
(复旦大学物理系)

提 要

本文探讨了表面二次谐波的增强效应与活性媒质层厚度之间的关联,用实验方法证实了最大的增强效应对应于表面等离子振荡极化激元(Surface Plasmon Polariton)在最佳媒质层厚度条件下的激发,从而与所产生的较高表面场强有关。

一、引 言

近年来,对于表面的非线性光学效应曾经引起了较多的讨论,并且认为有可能发展成为研究表面物理的一种新的补充手段。在这类非线性效应中,尤以表面增强效应更是受到人们的注意。目前已普遍承认表面增强效应的本质主要是电磁性的,其中包括表面等离子振荡激元波(Surface Plasmon Wave,简称SPW)受到共振激发,使得表面范围内的场强增大所致^[1]。Simon等人曾以自由电子模型的观点分析了非线性的二次谐波产生(SHG)的增强,认为入射的基频光被耦合到活性媒质层的表面上以激发SPW,使表面附近的迅衰电磁场大幅度地增强而导致较大的极化场的产生,从而可以得到大大增强的表面SHG信号。但是由于在界面附近存在着基频激发场的衰减及SPW的阻尼,两者的综合作用,使得活性媒质的金属层存在着一个最佳厚度。在这一最佳厚度下可以得到SPW的最强激发,从而获得最大的增强SHG信号;并且以碱金属为例,从理论上计算了增强信号随活性媒质层厚度变化的规律^[2]。Simon等人曾通过SPW的激发对银-石英界面的SHG作了测量^[3]。但就我们所知,关于活性媒质层厚度与SHG增强效应之间的实验研究,迄今未见到有过报道。

本文报道了用实验方法探求不同厚度银层样品的SPW激发特性与相应SHG信号之间的关联。实验结果表明:SHG增强信号随匹配角变化曲线的半宽度与活性媒质复介电常数 ϵ^* 的虚部有关,其峰值位置则与 ϵ^* 的实部相关,SHG增强信号的最大值对应于最佳的SPW的共振激发。对应银膜而言,获得SPW最佳激发的厚度约在500Å左右,此时银膜中的表面场强有了较大的增强。

二、测量原理

SPW的共振激发及其测量是采用Kretschmann装置的衰减全反射(ATR)技术进行的。在折射率为 $n_p = \sqrt{\epsilon_p} = 1.701$ 的重火石等边棱镜的一个边面上蒸镀一薄层银(见图1

收稿日期:1984年4月23日;收到修改稿日期:1984年6月22日

* 本文是中国科学院科学基金资助课题的一项工作。

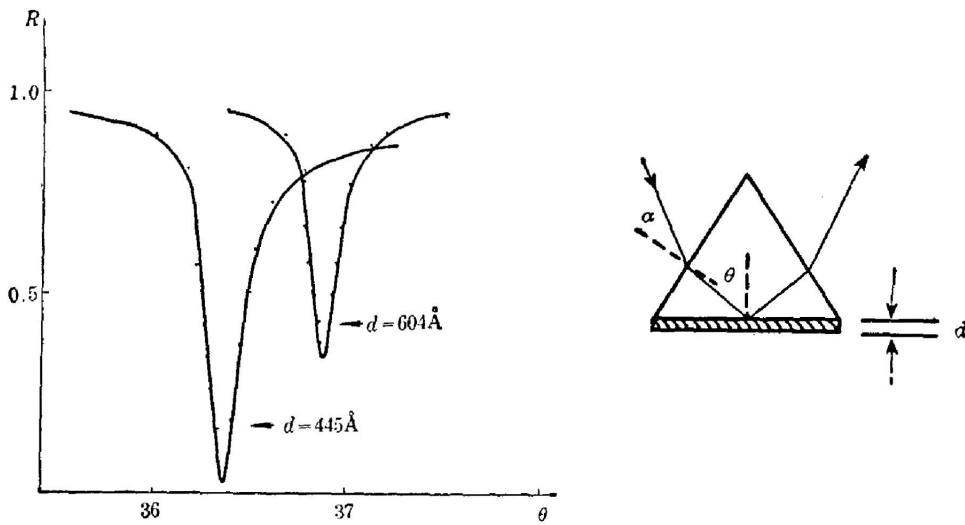


图 1 两种不同厚度 Ag 层的典型 ATR 谱
Fig. 1 Typical ATR spectra of Ag film

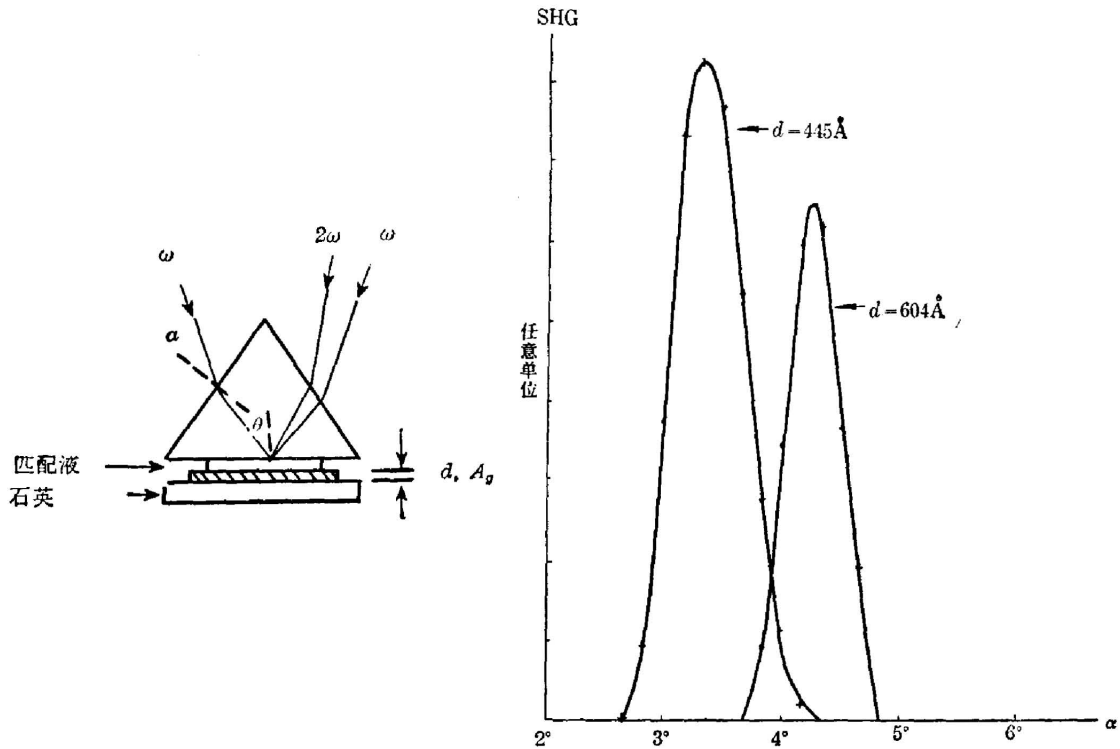


图 2 石英基板上两种不同厚度 Ag 层的典型 SHG 谱
Fig. 2 Typical SHG spectra of Ag film on quartz substrate (arbitrary unit)

中的插图), 若以在入射面内偏振的 P 偏振光在棱镜内入射到棱镜-银层界面上, 在入射角大于临界角的条件下, 其迅衰场将延伸到银层-空气界面上。若入射光束的波矢沿银层表面的分量与银层-空气界面上的 SPW 波矢相匹配时, 迅衰场就可以激励 SPW 而使入射的光能流耦合到沿银层-空气界面传播的 SPW 中去, 因而全反射的光强将不再是与入射光强相等而是受到衰减, 从而得到 ATR 谱。并视是改变入射角还是改变入射光波长去实现波矢

匹配而分为角度扫描 ATR 谱或波长扫描 ATR 谱。本实验是采取角度扫描法。利用理论的反射光强公式对 ATR 谱曲线进行计算拟合, 可以求得活性媒质银层的复介电常数 ϵ^* ($\epsilon^* = \epsilon_1 + i\epsilon_2$) 及其厚度 $d^{[4]}$ 。

SHG 信号是用 YAG 激光在棱镜-银-石英系统中测量的, 样品见图 2 中的插图。实验装置及详情见作者以前的工作^[5]。实验中通过改变入射角 θ 测得 SHG 增强信号的响应曲线。

三、实验及结果分析

银膜是在 10^{-5} Torr 的真空中蒸镀的, 每次都同时蒸镀在一块玻璃棱镜及一块石英基板上以保证这两块样品上有相同银层厚度及介电常数。蒸镀的监厚方法采用透射率控制法, 蒸发速率是 $10 \text{ \AA}/\text{sec}$ 。总共蒸镀了从 $150 \sim 700 \text{ \AA}$ 左右的六种不同厚度的银膜, 用镀制在棱镜上的银膜作 ATR 谱的测量, 用镀制在石英基板上的银膜作 SHG 信号的测量。

在角度扫描法 ATR 谱的测量中, 角度的定位精度为 0.01° , 所用光源的波长是 He-Ne 激光器的 6328 \AA 。图 1 是两种不同厚度银层的典型 ATR 谱。从 ATR 谱上确定 SPW 共振激发的耦合角 θ_{ATR} , 共振峰的角半宽 $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{ATR})}$ 及最小反射率 R_{min} 。由图中可以看出, 对应于不同厚度的银膜, θ_{ATR} 、 $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{ATR})}$ 及 R_{min} 这三个参量变化很大, 这表示 SPW 的特性对银膜的厚度是灵敏的。对实验曲线作计算拟合求得相应银膜的厚度 d 及复介电常数的实、虚部分 ϵ_1 、 ϵ_2 。

SHG 信号的测量是用 YAG 激光器的 $1.06 \mu\text{m}$ 作为基频光, 脉宽为 6 ns , 能量小于 4 mJ 。蒸镀在石英基板上的银膜用匹配液与棱镜相贴合, 此装置角度扫描的定位精度为 $20''$ 。 5320 \AA 的 SHG 信号是用光电倍增管接收, 并馈入到信号平均器 Boxcar 中。从 SHG 的信号响应曲线可确定耦合角 α_{SHG} 及角半宽度 $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{SHG})}$ 。图 2 给出了石英基板上两种不同厚度银层的典型 SHG 谱。

测量所得的数值已列在表 1 和表 2 中。表 1 是银膜介电常数的实部 ϵ_1 与 θ_{ATR} 、 α_{SHG} 随不同厚度 d 的变化规律, 图 3 绘出了这些变化的曲线。从图中可以看出当银膜厚度在 $\sim 500 \text{ \AA}$ 左右时, 这三个参量均达到极值, 说明在 SPW 最佳激发的条件下, SHG 增强信号也最大。表 2 是银膜介电常数的虚部 ϵ_2 、ATR 谱及 SHG 信号响应曲线的角半宽度 ($\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{ATR})}$)、

表 1 ϵ_1 , θ_{ATR} 与 α_{SHG} 随 Ag 层厚度 d 的变化

Table 1 The effects of d on ϵ_1 , θ_{ATR} and α_{SHG}

膜 厚 $d(\text{\AA})$	655	604	445	401	330	150
介电常数实部 ϵ_1	-13.546	-12.556	-18.053	-10.510	-8.899	
ATR 峰位置 θ_{ATR} (度)	36.71	36.86	36.35	37.22	33.98	
SHG 峰位置 α_{SHG} (度)	3.67	4.33	3.50	3.83	4.76	4.83

表 2 ϵ_2 , $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{ATR})}$ 与 $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{SHG})}$ 随 Ag 层厚度 d 的变化

Table 2 The effects of d on ϵ_2 , $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{ATR})}$ and $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{SHG})}$

膜 厚 $d(\text{\AA})$	655	604	445	401	330	150
介电常数虚部 ϵ_2	0.0419	0.179	0.593	0.727	1.066	
ATR 曲线角半宽 $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{ATR})}$ (度)	0.30	0.39	0.52	1.08	8.67	
SHG 曲线角半宽 $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{SHG})}$ (度)	0.50	0.67	1.00	1.17	1.67	2.83

$\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{SHG})}$) 与银膜厚度 d 的关联。图 4 是对应的曲线。从图中可以看出, 响应曲线的角半宽度随 d 的增加而递减, 并且与 ϵ_2 的变化趋势相一致。

从这些结果表明, 银层的复介电常数 ϵ^* 的实部与 ATR 谱的吸收峰及 SHG 增强信号的峰值密切相关; 而 ϵ^* 的虚部、ATR 谱吸收峰的角半宽度及 SHG 增强信号的角半宽度均随厚度 d 有相一致的变化趋势。银层厚度在 500 \AA 左右时, ATR 谱具有最深凹陷, 即 SPW 获得了最佳的激发。实验也发现, 在兼顾信号噪声比及响应曲线半宽度的情况下, 银膜厚度 $d \sim 500 \text{\AA}$ 时, SHG 的检测最佳。由此可见, 利用通过 SPW 激发产生 SHG 增强信号作为表面光学性质的分析手段时, 作为活性媒质的银层应该选 500 \AA 左右为宜。

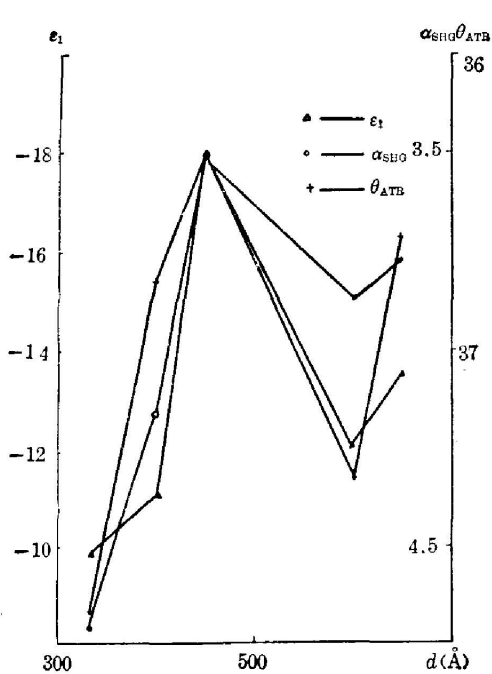


图 3 ϵ_1 , θ_{ATR} 与 α_{SHG} 随 Ag 层厚度 d 的变化
Fig. 3 The effects of d on ϵ_1 , θ_{ATR} and α_{SHG}

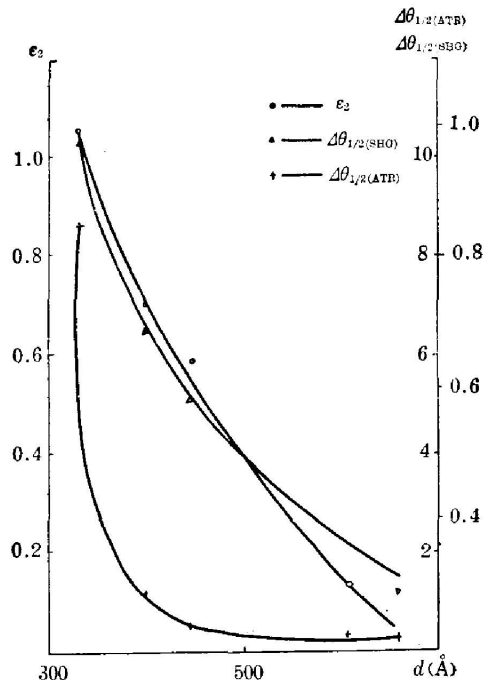


图 4 ϵ_2 , $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{ATR})}$ 与 $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{SHG})}$ 随 Ag 层厚度 d 的变化
Fig. 4 The effects of d on ϵ_2 , $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{ATR})}$ and $\Delta\theta_{\frac{1}{2}(\text{SHG})}$

四、结 论

本实验是首次利用 ATR 技术分析表面 SHG 信号增强效应与活性媒质的复介电常数之间的关联,得到了较好的统一,并且讨论了 SPW 的激发对 SHG 增强特性的影响。

实验结果表明 SHG 增强曲线的峰值位置及角半宽度均与银膜的复介电常数有关,而复介电常数与银膜的厚度有关,这与 Simon 的理论分析一致。可以认为利用表面增强的 SHG 信号及 SPW 的检测,对于研究表面的非线性及线性光学特性是一个有用的工具。

参 考 文 献

- [1] S. S. Jha; in "Surface Enhanced Raman Scattering", R. K. Chang and T. E. Furtak eds., (Plenum, N. Y., 1982), 129.
- [2] H. J. Simon *et al.*; *Opt. Comm.*, 1975, **13**, 294.
- [3] H. J. Simon *et al.*; *Opt. Comm.*, 1977, **23**, 245.
- [4] W. P. Chen and J. M. Chen; *J. O. S. A.*, 1981, **71**, 189.
- [5] 陈湛等;《科学通报》; 1983, **15**, 905.

The effect of thickness of the medium on second harmonic generation at surface

CHEN ZHAN ZHENG JIABIAO WANG WENCHENG AND ZHANG ZHIMING

(Department of Physics, Fudan University)

(Received 23 April 1984; revised 22 June 1984)

Abstract

The correlation between the thickness of the active medium with the enhancement of the second harmonic generation signals on surface is studied. It is identified by experimental method that the maximum enhancement of the second harmonic signal corresponds to the optimum thickness of the active medium where in fact that surface plasmon polariton has been well excited and hence closely related to the strong enrichment of the field generated at the surface.