

# 表面等离子激元波的光学 二次谐波效应及应用\*

## I. 长程等离子激元波的二次谐波效应

陈湛 郑家骝 王文澄 章志鸣

(复旦大学物理系)

### 提 要

运用光束传播方法推导了长程表面等离子激元波产生的二次谐波场强公式, 并首次在银膜与各向同性的均匀介质的多层膜结构中观察到长程表面等离子激元波产生的二次谐波增强效应。理论分析与实验结果基本一致。

### 一、前 言

众所周知, 在金属与介质界面处可以激发表面等离子激元波 (Surface Plasmon Wave 简称 SPW), 它沿表面传播而在垂直界面方向指数衰减。在包含有金属膜的多层结构中可以有多个 SPW 被激发。如果金属膜夹在具有相同光学常数的介质中间, 并且金属膜厚度减小到可以使两个界面处同时被激发起来的两个 SPW 互相耦合的话, 这个耦合了的 SPW 波可以退简并成电场对称分布和反对称分布的两个模式<sup>[1,2]</sup>。近年来, Sarid 等人进一步研究了上述两个模式的传播情况<sup>[3]</sup>, 指出电场反对称分布的模式在界面可以传播较长的距离, 称之为长程表面等离子激元波 (Long Range Surface Plasmon Wave 简称 LRSPW)。并对介质-金属-介质结构中激发 LRSPW 的可能性作了详细分析, 提出了结合 Otto-ATR (Attenuated Total Reflection) 结构和 Kretschmann-ATR 结构而实现 LRSPW 激发的现实性<sup>[4]</sup>。另一方面, 当 SPW 被激发时, 表面二次谐波 (SHG) 信号会大大增强, 这一现象已为人们所熟知<sup>[5,6]</sup>。对 LRSPW 也有同样的现象。Simon 等人借助于非线性的  $\omega$  切石英晶体观察到 LRSPW 结构中二次谐波信号的增强效应<sup>[7]</sup>。但  $\omega$  切石英晶体的非线性信号掩盖了金属膜本身的谐波信号。就金属膜本身来说, 二次谐波信号是由于膜层两个表面的表面电流及电磁波渗透深度内体电流引起的非线性极化而产生的。可以应用多层介质中光学方法求出由上述电流引起的反射二次谐波信号随激发光束入射角的变化关系。本文用这种分析方法, 从理论上阐述了在 LRSPW 被激发时金属膜表面及体内产生的二次谐波增强信号与入射角的关系。并用实验验证了理论分析的结论, 取得令人满意的结果。

收稿日期: 1985年3月4日; 收到修改稿日期: 1985年4月30日

\* 本工作得到中国科学院科学基金会资助。

## 二、理论分析

为了能分析金属表面电流及体电流的非线性作用，我们在介质-金属-介质结构中选择各向同性的均匀介质。激发 LRSPW 的样品结构如图 1 所示，其中图 1(a) 为实际样品结构，图 1(b) 则是为了理论分析方便，使等效于表面电流的偶极矩薄层处于界面处厚度可以忽略不计的真空薄层内，并分别以  $3'$  和  $3''$  表示。图中介质 1 是棱镜，其基频光折射率为  $n_1$ ，谐波折射率为  $N_1^*$ ，介质 2 对应于各向同性的介质膜，膜厚为  $d_2$ ，折射率为  $n_2$  及  $N_2$ ，介质 3 是银膜，厚度为  $d_3$ ，复介电常数为  $\epsilon_3(\omega) = \epsilon_3'(\omega) + i\epsilon_3''(\omega)$  及  $\epsilon_3(2\omega) = \epsilon_3'(2\omega) + i\epsilon_3''(2\omega)$ ，介质 4 是与介质 2 有相同光学特性的介质。入射光频率为  $\omega$ ，从棱镜中入射到 1-2 界面，其强度为  $E_1^+(-d_2, \omega)$ 。 $E_1^-(-d_2, 2\omega)$  为反射的二次谐波信号强度。由光束传播矩阵可以求得金属膜层中基频光场强为

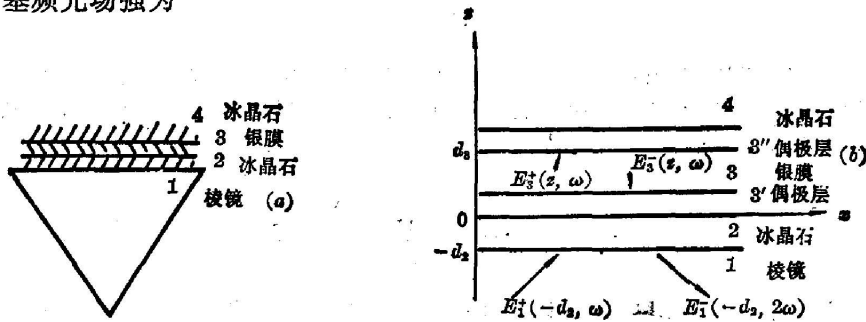


图 1 样品结构图

Fig. 1 Structure of sample

$$\begin{aligned}
 E_3(z, \omega) &= E_3^+(0, \omega) \exp(ik_3 z) + E_3^-(0, \omega) \exp(-ik_3 z) \\
 &= \frac{t_{12}t_{13}E_1^+(-d_2, \omega)}{1 + r_{12}r_{23}^2 - r_{12}^2 - r_{23}^2} \{ [r_{12}r_{23} \exp(-ik_2 d_2) + \exp(ik_2 d_2) \\
 &\quad - r r_{23} \exp(-ik_2 d_2) - r r_{12} \exp(ik_2 d_2)] \\
 &\quad \times \exp(ik_3 z) P_3^+(\omega) - [r_{12} \exp(-ik_2 d_2) + r_{23} \exp(ik_2 d_2) \\
 &\quad - r \exp(ik_2 d_2) - r r_{12} r_{23} \exp(ik_2 d_2)] \exp(-ik_3 z) P_3^-(\omega) \}, \\
 r &= \frac{r_{12} + r_{23} \exp(2ik_2 d_2) + r_{34} \exp[2i(k_2 d_2 + k_3 d_3)] + r_{12} r_{23} r_{34} \exp(2ik_3 d_3)}{1 + r_{12} r_{23} \exp(2ik_2 d_2) + r_{23} r_{34} \exp(2ik_3 d_3) + r_{12} r_{34} \exp[2i(k_2 d_2 + k_3 d_3)]},
 \end{aligned} \tag{1}$$

式中  $P_i^\pm(\omega) = (k_{iz}/k_i) z \mp (k_{ix}/k_i) x$  为基频波传播矢量， $k_i$  为第  $i$  层介质中波矢。 $r_{ij}$  及  $t_{ij}$  为基波振幅反射及透射的非涅耳因子。此光场在金属膜中产生的非线性极化满足<sup>[8]</sup>

$$P^{NL}(z) = -\frac{e}{8m\omega^2} \left[ \frac{\epsilon_3(\omega) - 1}{4\pi} \right] \nabla [E(z, \omega) \cdot E(z, \omega)]. \tag{2}$$

在金属表面产生的偶极矩密度为

$$\left. \begin{aligned}
 Q^a(z) &= \mp \frac{eb}{2m\omega^2} \frac{\epsilon_3(\omega) - 1}{4\pi} E^a(z, \omega) E^a(z, \omega), \\
 Q^z(z) &= \mp \frac{ea}{4m\omega^2} \frac{\epsilon_3(\omega) - 1}{4\pi} [E^z(z, \omega)]^2,
 \end{aligned} \right\} \tag{3}$$

\* 用小写字母对应基频光常数，大写字母对应谐波常数，这一规律沿用在本文中不另作说明了。

式中  $a, b$  为唯象参数,  $e, m$  分别为电子的电量和质量。由(2)、(3)式极化源项产生的二次谐波信号的谐波方程特解为\*

$$\left. \begin{aligned} E(z, 2\omega) &= \int \vec{G}(z-z') \cdot P^{NL}(z') dz' = \vec{G}(z-z') \cdot \theta(z') \delta(z-z'), \\ \vec{G}(z-z') &= \left(\frac{2\omega}{c}\right)^2 \frac{2\pi i}{K_{iz}} \{ [SS + P_i^+(2\omega)P_i^+(2\omega)] \exp[iK_{iz}(z-z')] \theta(z-z') \\ &\quad + [SS + P_i^-(2\omega)P_i^-(2\omega)] \exp[-iK_{iz}(z-z')] \theta(z-z') \}, \\ S &= K \times z, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中  $\theta(z)$  为阶梯函数。

借助格林函数得到的谐波特解, 是入射波不断激发的结果, 此解应随入射波的不断激发而不断产生, 它在多层介质结构中的传播应满足光学菲涅耳公式所表达的客观实际。因此只要考虑到光束在多层介质结构中多次反射及透射的结果, 并让它们相干叠加就可以求得谐波的一般解, 此解也一定满足边界条件的连续性。用这种方法求得的谐波解物理意义明确, 计算直观。特别在介质层数较多的情况下更可使计算方便。

### 1. 金属-介质界面情况求解

如上述所述, 在外场照射下, 金属表面电流产生的二次谐波信号等效于表面外真空中一个偶极层辐射的二次谐波, 此偶极层厚度  $d_{II}$  仅为几个 Å, 这就意味着, 我们可以把金属-介质界面情况看作图 2 所示的金属-真空极化层-介质的三层体系。应用通常的薄膜光学理论, 就能进行一般的光学处理。在本系统中非线性极化后产生的二次谐波特解信号是由于不断入射的基频场激发的, 并且二次谐波信号嵌在系统的极化薄层中, 此场在系统中各界面多次反射及透射后相干叠加, 即产生实际的二次谐波场。由(4)式求出的二次谐波波动方程的特解包含  $E^+(2\omega)$  及  $E^-(2\omega)$  两部分, 其中  $E^+(2\omega)$  是表示极化层中沿  $P^+$  方向传播的二次谐波电场, 而  $E^-(2\omega)$  为沿  $P^-$  方向传播的二次谐波电场分量。

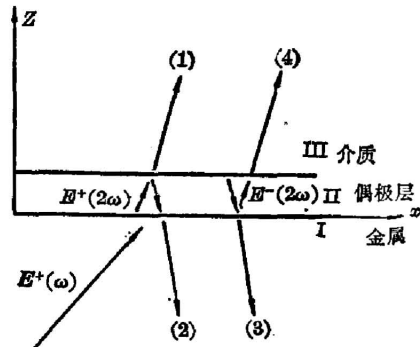


图 2 金属-偶极层-介质结构  
Fig. 2 Metal-dipole sheet-dielectric structure

二次谐波场的两个分量, 经过各界面多次反射和透射, 在金属中负  $z$  方向传播的透射量相干叠加形成反射二次谐波信号, 介质中  $z$  方向透射量叠加成透射场。

具体分析如下:

(1)  $E^+(2\omega)$  场透射到介质 III 中的部分为

$$\frac{T_{IIIII}}{1 + R_{III}R_{II}} E^+(2\omega); \quad (5)$$

(2)  $E^+(2\omega)$  经过极化层-介质界面反射后透射到金属 I 中的部分为

$$R_{III} \frac{T_{II}}{1 + R_{III}R_{II}} E^+(2\omega); \quad (6)$$

(3)  $E^-(2\omega)$  透过极化层-金属界面部分为

\* 本文中大写字母对应于谐波场各量, 小写字母对应于基频场各量。

$$\frac{T_{\text{II I}}}{1+R_{\text{III II}}R_{\text{II I}}} E^-(2\omega); \quad (7)$$

(4)  $E^-(2\omega)$  经过极化层-金属界面反射后透射到介质 III 中的部分为

$$R_{\text{II I}} \frac{T_{\text{II III}}}{1+R_{\text{I II}}R_{\text{II III}}} E^-(2\omega)。 \quad (8)$$

上面各式中下标 I 对应于金属, II 对应于真空中的极化层, III 对应于介质。(5)、(8)式相干叠加结果就是透射到介质中的二次谐波信号; (6)、(7)式相干叠加结果就是反射到金属中的二次谐波信号。上述各式考虑到光束在多层介质中多次传播及相干叠加, 它既避免了直接利用边界条件连续性的复杂求解方法, 又明确给出了各量的物理意义, 在实际应用中是可行的。此外, 再就一定厚度的金属膜来说, 其体效应也有类似的分析: 金属体的二次谐波的产生主要由电四极矩及磁偶极矩等高阶极化而引起, 此极化如 (2) 式所示。结合 (4) 式就可求出金属膜中沿  $P_+$  及  $P_-$  方向传播的二次谐波场, 重复上述步骤, 反射及透射的二次谐波信号便可得到。

## 2. 介质-金属-介质样品结构求解

沿用上述方法, 结合图 1 的具体情况通过 (4) 式求出各项极化源产生的特解, 在棱镜中  $z=-d_2$  处沿  $-z$  方向传播的分量即反射二次谐波信号, 具体讨论如下:

(1) 金属层 3 与介质 2 界面处产生的反射二次谐波信号: 在 3、2 介质间,  $z=0$  处夹着的偶极层 3' 中产生的谐波特解为

$$E_{z=3'}^+(0, 2\omega) = 2\pi i \frac{2\omega}{c} [K_{3'2} K_{3'2}^{-1} Q^+(0) \mp Q^-(0)], \quad (9)$$

式中  $K_{3'2}$ 、 $K_{23'}$  对应于真空中谐波波矢分量。(8) 式表示的谐波可以分成四项出射到棱镜 1 中。其分别为

(i)  $E^+(0, 2\omega)$  光束通过 3'-3 界面再经过 3-4 界面反射后出射到棱镜中为

$$\frac{T_{3'3}}{1+R_{23'}R_{3'3}} \exp(2iK_{3'2}d_3) R_{34} \frac{T_{321}}{1+R_{43}R_{321} \exp(2iK_{3'2}d_3)} E^+(0, 2\omega); \quad (10)$$

(ii)  $E^+(0, 2\omega)$  由 3'-3 界面反射后透过 2 介质出射部分为

$$R_{3'3} \frac{T_{3'21}}{1+R_{433'}R_{3'21}} E^+(0, 2\omega); \quad (11)$$

(iii)  $E^-(0, 2\omega)$  透过 2 介质之出射部分为

$$\frac{T_{3'21}}{1+R_{433'}R_{3'21}} E^-(0, 2\omega); \quad (12)$$

(iv)  $E^-(0, 2\omega)$  光束经过 3'-2 界面反射, 透过 3 介质再由 3-4 界面反射后出射到棱镜中的部分为

$$R_{3'2} \frac{T_{3'3}}{1+R_{23'}R_{3'3}} \exp(2iK_{3'2}d_3) R_{34} \frac{T_{321}}{1+R_{43}R_{321} \exp(2iK_{3'2}d_3)} E^-(0, 2\omega)。 \quad (13)$$

合并 (10)~(13) 式并整理得到  $z=0$  处偶极层对反射二次谐波的贡献为

$$E_1^-( -d_2, 2\omega )|_{3'} = 2\pi i \frac{2\omega}{c} \left\{ \frac{T_{3'21}}{1 + R_{433'}R_{3'21}} [K_{3'z}K_{3'z}^{-1}Q^e(0)(1 + R_{3'3}) + (1 - R_{3'3})Q^e(0)] \right. \\ \left. + \frac{T_{321}}{1 + R_{43}R_{321}\exp(2iK_{3z}d_3)} \frac{T_{3'3}}{1 + R_{23'}R_{3'3}} \exp(2iK_{3z}d_3) R_{43} \right. \\ \left. \times [K_{3'z}K_{3'z}^{-1}(1 + R_{3'2})Q^e(0) - (1 - R_{3'2})Q^e(0)] \right\}. \quad (14)$$

(2) 同样的分析适用于  $z=d_3$  处的偶极薄层, 可以求得它对反射二次谐波的贡献为

$$E_1^-( -d_2, 2\omega )|_{3''} = 2\pi i \frac{2\omega}{c} \frac{T_{3'3}}{1 + R_{43''}R_{3''3}} \frac{T_{321}\exp(iK_{3z}d_3)}{1 + R_{43}R_{321}\exp(2iK_{3z}d_3)} \\ \times [(1 + R_{3''4})K_{3''z}K_{3''z}^{-1}]Q^e(d_3) + (1 - R_{3''4})Q^e(d_3)]. \quad (15)$$

(3) 对金属膜层产生的反射二次谐波信号计算时, 非线性极化源项如(2)式所示, 其产生的反射二次谐波场为

$$E_1^-( -d_2, 2\omega )|_3 = -\frac{ie[\epsilon_3(\omega) - 1]}{4c^2mK_{3z}} [E_3^+(d_3, 2\omega) + E_3^-(0, 2\omega)], \\ E_3^+(d_3, 2\omega) = \frac{K_{3z}}{K_3} \left\{ [E_3^+(0, \omega)\exp(ik_{3z}d_3) + E_3^-(0, \omega)\exp(-ik_{3z}d_3)]^2 \right. \\ \left. - \exp(iK_{3z}d_3) [E_3^+(0, \omega) + E_3^-(0, \omega)]^2 \right. \\ \left. - \frac{4k_{3z}^2}{k_3^2} E_3^+(0, \omega)E_3^-(0, \omega) [1 - \exp(iK_{3z}d_3)] \right\} \\ \times \frac{R_{34}T_{321}\exp(iK_{3z}d_3)}{1 + R_{43}R_{321}\exp(2iK_{3z}d_3)}, \\ E_3^-(0, 2\omega) = \frac{K_{3z}}{K_3} \left\{ \exp(iK_{3z}d_3) [E_3^+(0, \omega)\exp(ik_{3z}d_3) \right. \\ \left. - E_3^-(0, \omega)\exp(-ik_{3z}d_3)]^2 - [E_3^+(0, \omega) - E_3^-(0, \omega)]^2 \right. \\ \left. + \frac{K_{3z}^2}{k_3^2} E_3^+(0, \omega)E_3^-(0, \omega) [\exp(iK_{3z}d_3) - 1] \right\} \\ \times \frac{T_{321}}{1 + R_{43}R_{321}\exp(2iK_{3z}d_3)}, \\ T_{ijk} = \frac{T_{ij}T_{jk}\exp(iK_{jz}d_j)}{1 + R_{ij}R_{jk}\exp(2iK_{jz}d_j)}, \quad R_{ijk} = \frac{R_{ij} - R_{jk}\exp(2iK_{jz}d_j)}{1 + R_{ij}R_{jk}\exp(2iK_{jz}d_j)}. \quad (16)$$

总和(14)~(16)式就可求出反射二次谐波场强, 在 LRSPW 激发时, 介质 2 与 4 有完全相同的光学常数。定义谐波反射率为

$$R(2\omega) = \frac{E(2\omega)}{[E(\omega)]^2},$$

则有

$$R(2\omega) = \frac{E_1^-( -d_2, 2\omega )|_{3'} + E_1^-( -d_2, 2\omega )|_{3''} + E_1^-( -d_2, 2\omega )|_3}{[E_1^-( -d_2, \omega )]^2}. \quad (17)$$

$R(2\omega)$  是基频光入射角的函数。利用已知的各层物质的光学常数就可以分析出反射二次谐波信号的变化特性。

### 三、实验结果

实验光路如图 3 所示。激发 LRSPW 的基频光是调 Q YAG 激光输出的  $1.06 \mu\text{m}$  激光

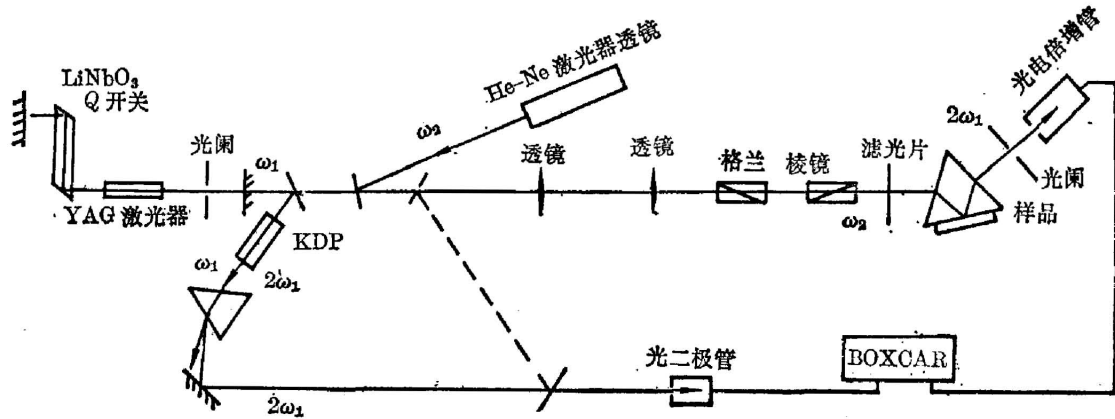


图 3 实验装置及光路

Fig. 3 Experimental setup and optical path

束, 其脉宽为 6 ns。为防止样品的损伤, 光束能量小于 8 mJ。耦合激发 LRSPW 的棱镜是重火石棱镜, 它的折射率为  $n_1(\omega) = 1.7014$ ,  $N_1(2\omega) = 1.7359$ , 各膜层用真空蒸镀的方法交替镀在与棱镜同样材料制成的平行平板上, 平板与棱镜用折射率匹配液贴在一起。制镀样品的真空度是  $10^{-5}$  Torr。先镀一层厚度为 18000 Å 的冰晶石, 再镀上 450 Å 的银膜, 然后再镀上一层厚度大于 30000 Å 的冰晶石。冰晶石的折射率为  $n(1.06 \mu\text{m}) = 1.33$ ;  $N(0.53 \mu\text{m}) = 1.38$ ; 银膜的介电常数为  $\epsilon(1.06 \mu\text{m}) = -53 + 2.2i$ ,  $\epsilon(0.53 \mu\text{m}) = -10.5 + 0.4i$ 。此数据是由同时镀制的银膜样品的 ATR 谱拟合所得。

理论曲线如图 4 所示, 图中峰值在  $52.7^\circ$  的曲线是用上述常数计算的, 普通 SPW 产生的二次谐波增强曲线, 其理论与实验的一致性已被证实<sup>[5, 6, 9]</sup>, 这里仅给出理论计算值。可以看到, 在 LRSPW 结构中, 二次谐波信号增强峰的位置从  $52.7^\circ$  平移到  $52.1^\circ$ , 并且峰的半宽度也由  $0.2^\circ$  减小到  $0.07^\circ$ , 这为利用 LRSPW 作为表面探针的测量提高了精度。

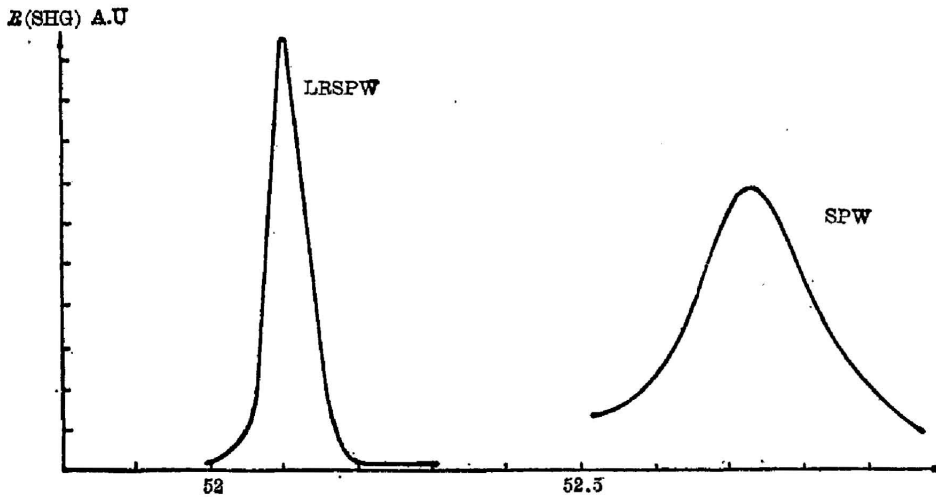


图 4 二次谐波理论曲线

Fig. 4 Theoretical intensity curves of SHG by LRSPW and SPW

实验曲线如图 5 所示,在二次谐波增强位置及曲线形状上与理论曲线基本一致,由于光束发散性,实验曲线半宽度略大于理论值。

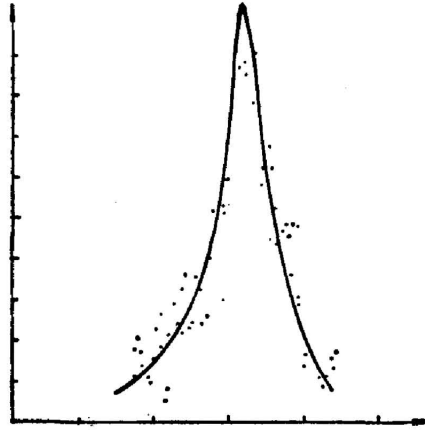


图 5 二次谐波实验曲线

Fig. 5 Experimental intensity curve of SHG by LRSPW

#### 四、结 论

本文报道了首次在各向同性介质-金属-各向同性介质结构中观察到二次谐波增强信号的实验,验证了在多层结构中用光束传播方法求解反射二次谐波信号方法的正确性。因 LRSPW 激发而产生的二次谐波信号增强曲线的半宽度比 SPW 产生的二次谐波窄,它使运用 SPW 作为表面探针的实验精度得到提高。

作者曾与谢希德教授作了有益的讨论,在此表示感谢。

#### 参 考 文 献

- [1] H. Boersch *et al.*; *Phys. Lett.*, 1966, **22**, No. 2 (Aug), 146.
- [2] J. B. Swan *et al.*; *Phys. Status Solidi*, 1967, **23**, No. 1 (Sep), 171.
- [3] Dror Sarid; *Phys. Lett.*, 1981, **47**, No. 26 (Dec), 1927.
- [4] R. T. Deck, Dror Sarid; *J. O. S. A.*, 1982, **72**, No. 12 (Dec), 1613.
- [5] Y. R. Shen *et al.*; *Opt. Lett.*, 1979, **4**, No. 12 (Dec), 393.
- [6] H. J. Simon *et al.*; *Amer. Jour. of Phys.*, 1975, **43**, No. 7 (Jul), 630. *Opt. Commun.*, 1977, **23**, No. 2 (Nov), 245.
- [7] J. C. Quail, H. J. Simon; *J. O. S. A. (B)*, 1984, **B1**, No. 2 (Apr.), 317. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **50**, No. 25 (Jun), 1987.
- [8] J. E. Sipe *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1980, **21**, No. 10 (May), 4389. J. Rudnick *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1971, **4**, No. 12 (Dec), 4274.
- [9] 陈湛等;《科学通报》, 1983, **28**, No. 15 (Aug), 905.

**Optical second-harmonic generation by surface plasmon  
waves and its application\***

**I. Second-harmonic generation by long-range surface plasmon waves**

CHEN ZHAN ZHENG JIABIAO WANG WENCHENG AND ZHANG ZHIMING

*(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)*

(Received 3 March 1985; revised 30 April 1985)

**Abstract**

We have made the first observation of the enhancement of SHG signals produced by long-range surface plasmon waves (LRSPW) in a homogeneous dielectric-Ag film-homogeneous dielectric configuration.

The SHG intensity under excitation of LRSPW has been calculated by means of propagational matrix of light in a multilayer structure. The theoretical analysis agrees well with experimental results.

---

\* Supported by the Scientific Foundation, Academia Sinica.