

金属表面在反射方向产生光学 二次谐波的研究(II)

郑万泉 董抒雁 睢小宇 章志鸣
(复旦大学物理系)

提 要

利用不同偏振态入射光在银和铝表面上产生的光学二次谐波。本实验对这些金属的表面非线性极化源进行了研究。实验结果表明, Rudnick 和 Stern 引入的、描述垂直于金属表面的面谐波电流的唯象参数“ a ”, 应在 -2 和 -7 之间(倍频光波长为 $0.532\mu\text{m}$)。这与过去理论计算及实验测量值都有较大的不同; 实验结果还表明, 参数 a 值随入射角略有变化。本实验还首次验证了, 衡量平行于金属表面的面谐波电流的唯象参数 $b \approx -1$ 的理论计算值。

关键词: 金属表面, 二次谐波, 唯象参数“ a ”、“ b ”。

一、引 言

1971年 Rudnick 和 Stern^[1] 引入了唯象参数“ a ”和“ b ”, 来分别衡量垂直于和平行于金属表面的面谐波电流对表面二次谐波的贡献。本文的第(I)部分^[2] [简称本文(I)] 推导了金属表面在反射方向产生光学谐波的表达式。以此为基础提出了新的实验方法, 它不同于以往测量谐波信号随入射角的变化^[3], 测量了金属表面二次谐波信号随不同入射偏振态的变化, 并由此确定参数“ a ”的值*, 理论数值计算表明, 由不同 a 值引起信号的差别较大, 因此, 这一方法的精确度和可靠性是较高的。

本文报道在厚金属银和钼膜样品上的实验结果。界面情况为金属/玻璃, 这种样品结构的优点是制备、操作简便, 且信号较强, 但玻璃介质可能会对金属表面产生微小的影响。用短脉冲的 YAG 激光基频输出, 测得了银和铝在基频波长为 $1.064\mu\text{m}$ 时的参数 a 为负值, 且 $2 \leq |a| \leq 7$ 。这一结果与过去的实验测量值^[3] (对铝 $a \approx 1.5$, 对银 $a \approx 0.9$) 及流体动力学计算值 ($a = -(2/9)$ ^[6] 或 $|a| \approx 1$ ^[1, 4, 5]), 或者量子理论计算^[6] (对铝 $a \approx -28$, 对银 $a \approx -12$) 都有很大的不同。

经典的流体动力学模型预言^[7], 当入射光频率较低时, ($\lambda = 1.064\mu\text{m}$ 的入射光符合这一条件, 参数 a 的数值基本上不随入射角 θ 的变化而变化, 但在我们的实验测量中发现, 当 θ 从 48° 变至 71° 时, a 值大约改变 60%。

由 s 偏振和 p 偏振倍频信号的比值, 本文也从实验上初步验证了 $-b \leq 1$ 的结论^[4, 5]。

收稿日期: 1988年6月17日; 收到修改稿日期: 1988年10月2日

* 假定 $b = -1$ 的结论成立^[4, 5]。

二、理 论

本文(I)推导了在真空/金属界面的条件下,金属表面产生的反射二次谐波的表达式。这结果很容易推广到现在的界面条件,即棱镜/金属的情况(如图1所示)。金属膜样品的厚度超过 5000 Å, 远大于实验波段的光在其中的衰减深度,因此,金属膜可近似作无穷厚处理。

用 $\epsilon'(\omega)$ 为棱镜玻璃的介电常数, $\epsilon'(\omega) = n^2(\omega)$, $n(\omega)$ 为其折射率,其它符号都与本文(I)相同, $\epsilon(\omega)$ 为金属的介电常数, φ 为入射光偏振方向与入射面之间的夹角; ω_p 为金属的等离子体振荡频率。

为了推广以前的结果,注意到 $n(\omega) = 1$, 会引起菲涅耳系数;棱镜中的波矢和金属中的折射角相应变化,因此,很容易将公式变为如下形式:

$$|E'_{2s}| = \left| \frac{4bn^3(\omega)\omega_p^2 \sin\theta' \cos^2\theta' \sin\varphi' \cos\varphi'}{mc\omega^3 [\epsilon(\omega)]^{1/2} F(\omega) g(\omega) g(2\omega)} E_0^2 \right|, \quad (1)$$

$$|E'_{2p}| = \left| \frac{en^3(\omega)\omega_p^2 \sin\theta' \cos^2\theta' E_0^2}{mc\omega^3 [\epsilon(2\omega)]^{1/2} F'(2\omega) F'^2(\omega)} \left\{ \epsilon(\omega) \left[\cos^2\varphi' + \frac{F^2(\omega)}{g^2(\omega)} \sin^2\varphi' \right] + 2a\epsilon(2\omega) \cos^2\varphi' - 4b \cos^2\varphi' [\epsilon(\omega) - n^2(\omega) \sin^2\theta']^{1/2} \right. \right. \\ \left. \left. \times [\epsilon(2\omega) - n^2(2\omega) \sin^2\theta']^{1/2} \right\} \right|, \quad (2)$$

$$F(\omega) = [\epsilon(\omega)]^{1/2} \cos\theta' + n(\omega) \left[1 - \frac{n^2(\omega) \sin^2\theta'}{\epsilon(\omega)} \right]^{1/2}, \quad (3)$$

$$g(\omega) = n(\omega) \cos\theta' + [\epsilon(\omega) - n^2(\omega) \sin^2\theta']^{1/2},$$

E'_{2s} , E'_{2p} 为棱镜内 s 偏振和 p 偏振的二次谐波反射光场。 E_0 表示棱镜内入射光场, θ' , φ' 则为棱镜内的入射角和偏振角。比较(1)、(2)式和本文(I)的(15)、(20)式,可以看出棱镜/金属结构较真空/金属情况的样品信号,估计约强 $n^3(\omega) \sim n^3(\omega)$ 倍,这是由于光从空气进入棱镜后,波矢 K 变大,而波矢的平行分量将连续地由棱镜传播到金属,同样,电位移矢量的

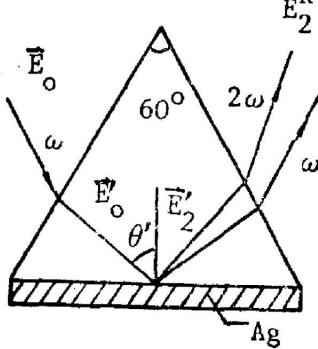


Fig. 1 Schematic diagram of sample

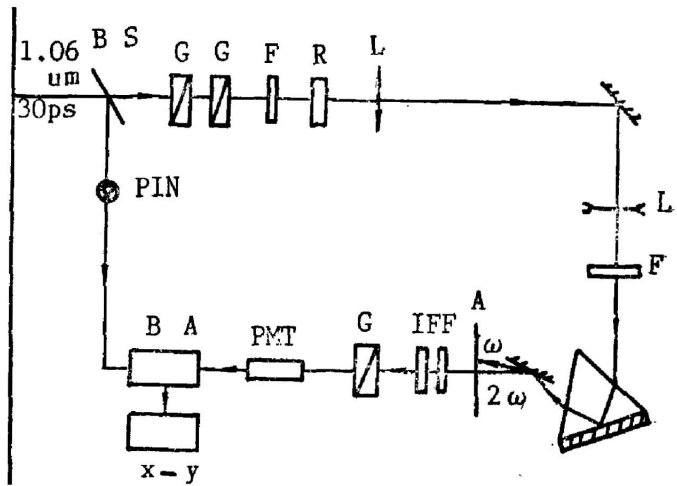


Fig. 2 Experimental setup

B. S.—Beam splitter, G—Glan prism, F—Filter, R—λ/2 wave plate, L—Lens, A—aperture, IFF—Interference Filter, B.A.—Boxcar Averager

垂直分量也是如此,因此棱镜/金属结构的样品在提高信噪比方面是有益的。

为了计算实验测得的信号,还必须考虑光进入和出射棱镜时的透射。即

$$\left. \begin{aligned} E_2^R &= T_2 E_2'^R, \\ E_0' &= T_0 E_0, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

式中 T_2 , T_0 是对应的菲涅耳透射系数。

另外,实验中直接得到的参数为入射光(在进入棱镜前)与金属表面法线的夹角 θ , 及与入射面之间的偏振角 φ , 由 θ 很容易换算到 θ' , φ' 则由下式决定:

$$\tan \varphi' = (T_{\perp}/T_{\parallel}) \tan \varphi, \quad (5)$$

式中 T_{\perp} 和 T_{\parallel} 分别是垂直分量和平行分量的菲涅耳透射系数。

由(2)~(5)式可看出,测量 p 偏振倍频信号随 φ 的变化(θ 固定)可求得 a 值,改变 θ , 则可观察到 a 随 θ 的变化,如果再测得同一入射偏振态下 s 及 p 偏振倍频信号,并利用其比值,就能估计出 b 参数。

三、实验装置

实验装置如图 2 所示,为提高信号强度和信噪比,用 YAG 锁模激光器作为基频光源 ($\lambda=1.064 \mu\text{m}$),脉宽约 30 ps,重复率为 10 pps,入射能量由一对格兰棱镜控制,调在 $\sim 2 \text{ mJ/pulse}$,入射光的偏振态由一可旋转的 $(\lambda/2)$ 波片来调节,其精度为 1° ,光束由一个长焦距透镜会聚后经过凹透镜变为(面积 4 mm 左右的)平行光束,在基频光入射到样品以前,光路上放置了透红外,滤可见光的滤色片,以去除各种光学元件所可能产生的二次谐波,棱镜样品放在一转台上,其改变入射角精度可达 0.1° ,当入射光通过棱镜的一边入射到金属表面。由于棱镜的色散,在另一边出射的倍频光与基频光之间有约 4° 的空间分离角(棱镜外)。这样用一小孔光阑可拦掉绝大部分基频光和杂散光而让信号通过,再加上隔红外滤光片和干涉滤光片等,实验中得到的信噪比超过 10^3 。光电倍增管输出的信号由脉冲积分器(Boxcar)处理。对每一个实验点连续测量约 100 sec 即相当于 1000 个脉冲,结果由 X-Y 记录仪记录。

银、铝膜样品是在 $\sim 10^{-5} \text{ Torr}$ 的条件下蒸镀的,其厚度大于 5000 \AA 。

四、结果和讨论

1. 偏振倍频信号及参数“ a ”

我们测量了银膜样品在入射角 θ' 为 48.9° 至 71.1° 之间时,产生的 p 偏振二次谐波信号随入射偏振角 φ' 的周期性变化(只需测量 $0 \leq \varphi' \leq 90^\circ$; 并将 $\varphi=0$ 时测得的信号最大值归一化)。为了由实验值求得参数 a , 利用(2)、(3)、(4)、(5)式,数值计算和曲线拟合由 Apple II 微机完成,所用的棱镜折射率为 1.7746 ($\lambda=1.064 \mu\text{m}$),厚银膜的介电常数见表 1^[3]。

在(2)式中,有两个参数 a 、 b , 首先假定 $b=-1$ 的理论结果成立^[4, 5], θ' 为 54.4° 及 71.1° 的拟合曲线如图 3、图 4 所示,可以看到理论值与实验值非常吻合,各不同 θ' 的 a 值计算结果见表 2,估计其相对误差约为 20%,所以银的 a 值应在 -2 和 -7 之间,为了和

Table 1 Dielectrical constants of Ag and Al

Metal	1.064 μm	0.532 μm
Ag	$-67.03+i2.44$	$-11.09+i0.33$
Al	$-95.00+i33$	$-33.00+i10$

Table 2 The values of parameter "a" of silver at various incident angles

θ'	48.9°	51.6°	54.4°	57.2°	60.0°	62.8°	65.6°	68.4°	71.1°
-a	3.5	3.8	4.5	4.3	4.4	4.7	5.2	5.7	6.0

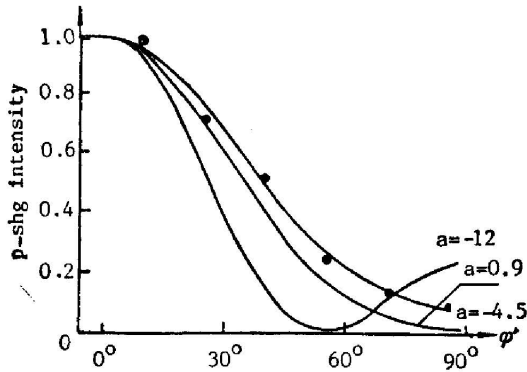


Fig. 3 Normalized P-SHG signal v.s. polarization angle ϕ' , incident angle $\theta'=54.4^\circ$...experimental value, -theoretical value

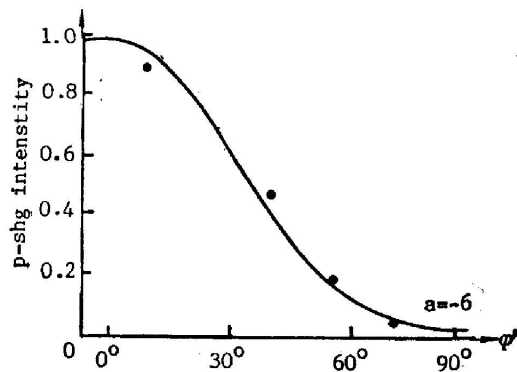


Fig. 4 Normalized P-SHG signal v.s. polarization angle ϕ' , incident angle $\theta'=71.1^\circ$...experimental value, -theoretical value

以往的理论计算^[4,5,6]及实验结果相比较,在图3中,还给出了 $a = -12$ 和 $a = 0.9$ 所对应的

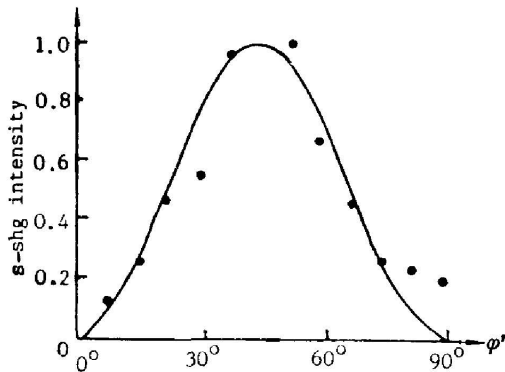


Fig. 5 Normalized S-SHG signal v.s. polarization angle ϕ' , incident angle $\theta'=60^\circ$...experimental value, -theoretical value

曲线,可见, $a = -12$ 显然和我们的结果不符,而 $a = 0.9$ 的曲线也和我们的结果有差别,对误差的数值分析也排除了这种可能性,所以如考虑 20% 的测量误差, a 值应为 -4.5 ± 0.9 。

对铝的实验结果,因为误差较大($\sim 40\%$),这里不再给出对应的曲线,但实验结果表明,其 a 值,在 $48.9^\circ \leq \theta \leq 71.1^\circ$ 范围之内也应在 -2 和 -1 之间,且它的 $|a|$ 略小于银的 $|a|$ 值,而 $|a|$ 随入射角 θ' 的变化趋势与银类似。

关于 a 随入射角的变化(见表2),实际上是电场垂直分量变化时的普遍情况*,变化规律是电场垂直表面分量增大, $|a|$ 也随着增大,这

一实验结果表明经典流体力学模型^[3,7]的局限和建立新理论模型的必要性。

这里,简单回顾一下 Quail 等的实验,他们主要分析了二次谐波信号随入射角 θ' 的变化(入射光为 p 偏振)理论计算表的信号随 θ' 的变化与 a 的取值关系不大(见(2)式)同时 a 还随 θ' 变化,因而那种方法定 a 是较困难的,而本实验则分析了该信号随入射光偏振

* 事实上,测量的 a 值随偏振角 ϕ' 略有变化,这里给出的是其平均值。关于这点的讨论,请见本文(III)。

角 φ' 的变化, 不同 α 值的信号随 φ' 变化的差别非常明显(见图 3), 所以用我们新的方法能更精确、可靠地测出 α 的值, 并能直接观察出 α 随 θ' 的变化。

2. s 偏振倍频信号及参数

在 $\theta' = 60^\circ$ 上, 还测量了 s 偏振的二次谐波信号随入射偏振角 φ' 的变化, 从理论公式(1)可见, $I_s^{\text{SHG}} \propto (\sin 2\varphi)^2$ 。当 $\varphi = 45^\circ$ 时信号最强, 实验结果证实了这一点, 将 $\varphi = 45^\circ$ 时的实验和理论值归一, 得到的实验点和理论曲线如图 5 所示。可以看到实验和理论符合得较好。

在以上计算 α 值的过程中, 假设了 $b = -1$, 虽然流体动力单模型对水平电流分量的计算已得出 $b = -1$ 的结论^[4, 5], 但实验上验证至今尚未见任何报道。这里利用本实验的结果可以对 b 值作一粗略估计, 从(1)、(2)式可以看到, 利用同一 φ' , θ' 下, $|E_{2s}/E_{2p}|^2$ 的值, 及前面的结果, 即可算出 $|b|$, 并推出 b 的值(因为 b 应为负值^[4, 5]), 实验上测得, 当 $\varphi = 45^\circ$ 时, $|E_{2s}/E_{2p}| = 0.0238$, 故求得 $b \approx -0.95$, 可见, 我们可以从实验上得到 $b \approx -1$ 的结论, $|b|$ 略小于 1 表明, 银膜样品并非理想表面^[1, 4]。

本文第(III)部分将报道我们重复参考文献[3]中的实验方法测得 α 值的结果, 但我们的测量范围有所增大, 并用了正确的计算方法, 得到的 α 值与本文的结果相近, 即 $2 \leq -\alpha \leq 7$ 。

五、结 论

用测量 p 偏振和 s 偏振的二次谐波信号随入射基频光偏振态变化的方法, 测得金属银和铝的 α 值应在 -2 和 -7 之间, 因而修正了过去的实验测量值, 并首次验证了 $b = -1$ 的结论。

从以上 α 值的范围及其随 θ' 的变化等实验结果, 证明了流体动力学模型是不完善的, 实际上它对金属表面电子态的近似处理也是很粗略的, 但我们的结果也与某种量子力学的计算^[6]有较大的差别, 所以本实验的结果表明, 应该建立一种更好的理论模型以正确处理金属表面层内电子的特性, 特别是计算 α 值, 而实验则应推广到完全清洁的自由表面, 即超高真空/金属的表面进行, 以排除玻璃介质可能对参数 α 、 b 产生的微小影响。

致 谢

本文的工作得到了本组姜杏梅(已故), 陈刚、王文澄、王恭明等的许多帮助, 郑天水同志提供了样品, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] J. Rudnick, E. A. Stern; *Phys. Rev. (B)*, 1971, **4B**, No. 12 (Dec), 4274~4290.
- [2] 郑万泉, 王恭明等; 《光学学报》, 1989, **9**, No. 4 (Apr), 289~295.
- [3] J. C. Quail, H. J. Simon; *Phys. Rev. (B)*, 1985, **31B**, No. 8 (Apr), 4900~4905.
- [4] J. E. Sipe, V. C. Y. So *et al.*; *Phys. Rev. (B)*, 1980, **21B**, No. 10 (Apr), 4389~4402.
- [5] J. E. Sipe, G. I. Stegeman; in 《Surface Polaritons》, edited by V. M. Agranovich, D. L. Mills (North-Holland, 1982), 661~701.
- [6] M. Weher, A. Liebsch; *Phys. Rev. (B)*, 1987, **35B**, No. 14 (May), 7411~7416.
- [7] M. Corvi, W. L. Schaich; *Phys. Rev. (B)*, 1986, **33B**, No. 6 (Mar), 3688~3695.

The research of reflected second harmonic generation from metal surface (II)

ZHENG WANQUAN, DONG SHUYAN, SUI XIOYU AND ZHANG ZHIMING

(*Physics Department, Fudan University, Shanghai*)

(Received 17 June 1988; revised 2 October 1988)

Abstract

By detecting the Second Harmonic Generation (SHG) from the metal surfaces of Ag and Al via changing the polarization of incident light, we studied the surface nonlinear polarized source of these metals. It is found the phenomenological parameter "a", that Rudnick and Stern introduced in, to describe the contribution of the second order surface current perpendicular to the metal surface, should lie between -2 and -7 (SH wave length, $0.532 \mu\text{m}$). The value is of fairly different from the previous calculated or experimentally measured ones. Our results also demonstrate that the value of "a" changes with the incident angle, and the value of parameter "b", describing the contribution of the parallel surface second order current of the metal, is experimentally proved, for the first time, to be -1 that theoretical calculation tells us.

Key words: metal surface; second harmonic generation; phenomenological parameter "a", "b".