

银表面光学二次谐波参数的研究*

蒋红兵 陈 湛 李 乐 郑万泉 王文澄 郑家骝

(复旦大学物理系激光物理研究室, 上海 200433)

提 要

本文测量了几种玻璃-银膜界面反射二次谐波随入射光偏振角的变化, 测量了超高真空中多晶银基底上冷凝银膜表面退火前后的反射二次谐波, 以及超高真空中纯度为99.99%多晶银表面的反射二次谐波, 计算了垂直和平行表面谐波电流参数 a 、 b , 得到对棱镜-银界面 $b=-0.97$; $a=-2.1$, 多晶银表面 $a=-9$, 冷凝银膜退火前后 a 分别为7和-5。结果表明, a 对表面状况极为敏感。

关键词: 金属表面, 二次谐波。

一、引 言

随着非线性光学作为一种新的表面测试手段为人们所重视, 关于表面非线性光学信号来源及特征的理论 and 实验工作也日益显示其重要性。金属表面二次谐波发生(SHG)的研究始于六十年代。金属表面二次谐波来源于趋肤深度内的“体”谐波电流和几个费米波长厚度内垂直和平行于表面的“面”谐波电流。“体”谐波电流的贡献可运用传统非线性光学方法来分析, 而对“面”电流的分析, 1971年Rudniok和Stern引入了两个唯象参数 a 、 b 来描述^[1], 其中 b 是与平行表面“面”谐波电流有关的参数, 在表面平滑时可证明为-1, 而与垂直表面的“面”电流相关的参数 a 是讨论的热点。早期在金属胶体模型基础上, 应用流体力学给出 $|a|=1$ 的估计。假设入射场为静态场, 运用表面电子密度阶梯分布模型, 流体动力学精确计算得到 $a(0)=-2/9$ ^[2]。近来用量子力学方法处理得到的结论与原先的估计有很大差别^[2]。参数 a 是对表面敏感的, 它与入射光频率及金属表面特性密切相关, 而对表面电子密度分布特别敏感。最近运用时间变化密度泛函近似得到, 银在 $1.06\mu\text{m}$ 波长的入射光作用下, $a=-15-3i$ ^[3, 4], 但与此相关的实验却不多见。1985年Simon用改变入射角的方法, 测量了三种玻璃与蒸镀银膜界面处 $a=0.9$ ^[5]。去年, 郑万泉等人也进行了这方面的工作^[6], 但由于未注意到界面处 $\int_{0^-}^{0^+} Ez(2w)dz \neq 0$ ($z=0$ 为界面), 边界条件上有错误导致理论结果有偏差。本文重新仔细地进行了理论推导和实验测量, 测量了在 $\lambda=1.06\mu\text{m}$ 波长的基频光作用下, 棱镜-金属Ag界面反射 p 偏振态、 s 偏振态二次谐波随入射光偏振角 φ 的变化, 并测量了多晶银表面以及多晶银基底上蒸镀的冷凝银膜在退火前后的情况, 并对结果进行了讨论。

二、理论分析

考虑介质-金属界面情况。设 $z=0$ 为界面, $z>0$ 为介质, $z<0$ 为金属, xz 平面为入射面,

收稿日期: 1990年11月21日; 收到修改稿日期: 1991年3月4日

* 国家自然科学基金资助的项目。

平面基频光 E_0 以 θ 角从介质中入射到金属表面, 此时入射光电场为:

$$\mathbf{E}_0 = [\cos \theta \cos \varphi \mathbf{i} + \sin \varphi \mathbf{j} + \sin \theta \cos \varphi \mathbf{k}] E_0 \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - i\omega t)$$

其中 φ 为入射光偏振角, 在基频光作用下, 体谐波电流为:

$$\mathbf{j}_{2\nu} = -\frac{i\theta}{4\pi m\omega} \cdot \frac{\omega^2}{4\omega} \nabla(\mathbf{E}_1 \cdot \mathbf{E}_1) \quad z < 0. \quad (1)$$

用唯象参数 a 、 b 描述的垂直和平行表面的面电流为:

$$J_{2z} = -\frac{i\theta\omega^2 a}{8\pi m\omega^3} (E_{1z})^2, \quad J_{2y} = -\frac{i\theta\omega^2 b}{4\pi m\omega^3} E_{1z} E_{1y}$$

E_1 表示金属内基频光的场强, 由麦克斯韦方程推出两次谐波满足的波动方程

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E}_2 - \frac{4\omega^2}{c^2} \epsilon(2\omega) \mathbf{E}_2 = \frac{8\pi\omega i}{c^2} \mathbf{j}_{2\nu}$$

$z > 0$ 时, $j_{2r} = 0$; $z < 0$ 时, $j_{2\nu}$ 为(1)式, 再由边界条件

$$\Delta E_{2x} = -4\pi \partial P_z / \partial x, \quad \Delta E_{2y} = -4\pi \partial P_z / \partial y,$$

$$\Delta B_{2x} = -4\pi i \left(\frac{\omega}{c}\right) P_y, \quad \Delta B_{2y} = 4\pi i \left(\frac{\omega}{c}\right) P_x.$$

和波矢水平分量连续性, 可解出反射方向二次谐波场为

$$\begin{aligned} |E_P(2\omega)| = & \left| \frac{n_1^3 \theta \omega^2 E_0^2 \cos \theta \sin \theta n_2}{mc\omega^3 H F \epsilon(\omega)} [\epsilon(\omega) (\cos^2 \varphi + F^2 \sin^2 \varphi / G^2) \right. \\ & \left. + 2an_1^2 \sin^2 \theta \cos^2 \varphi \epsilon(2\omega) - 4b \cos \varphi [\epsilon(\omega) - n_1^2 \sin^2 \theta]^{1/2} \right. \\ & \left. \times [\epsilon(2\omega) - n_1^2 \sin^2 \theta]^{1/2} \right|, \quad (2) \end{aligned}$$

$$|E_S(2\omega)| = \left| \frac{4bn_1^3 \theta \omega^2 E_0 \cos^2 \theta \sin \theta \sin \varphi \cos \varphi n_2^2}{FGmc\omega^3 \epsilon^{1/2}(\omega) [(n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + (\epsilon(2\omega) - n_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}]} \right|. \quad (3)$$

其中:

$$F = \epsilon^{1/2}(\omega) \cos \theta + n_1 [1 - n_1^2 \sin^2 \theta / \epsilon(\omega)]^{1/2},$$

$$G = n_1 \cos \theta + [\epsilon(\omega) - n_1^2 \sin^2 \theta]^{1/2},$$

$$H = n_2^2 [\epsilon(2\omega) - n_1^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + \epsilon(2\omega) [n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \theta]^{1/2}.$$

n_1 、 n_2 为介质对基频、倍频光折射率, $\epsilon(\omega)$ 、 $\epsilon(2\omega)$ 为金属对基频及倍频光的介电常数。上述公式中, 只要简单假设 $n_1 = n_2 = 1$, 就可以反映真空-金属界面情况。在计算棱镜-银界面时, 还要考虑基频光进入棱镜以及倍频光出射棱镜时 p 光、 s 光的透射率。

三、实 验

用调 Q YAG 激光器输出的 $1.06 \mu\text{m}$ 波长的光束。光束通过格兰棱镜后, 用分束片反射约 4% 的光通过一 Z 切石英晶体, 接收其产生的倍频信号作为参考信号。样品表面反射的 p 或 s 偏振光信号由光电倍增管检测后送入 Boxcar 积分器并由 X-Y 记录仪记录下 532 nm 谐波光强。实验装置见图 1。在每一个玻璃-银样品检测后, 在同一位置放另一 Z 切石英晶体, 以其产生的倍频信号来计算银反射二次谐波绝对强度。

实验中所用的棱镜-银样品是在 5×10^{-5} Torr 条件下蒸镀的, 银膜厚度大于 500 nm, 多晶银基底上冷凝银膜是在 3×10^{-10} Torr、120 K 条件下蒸镀, 其厚度大于 300 nm, 其反射二次谐波在常温下测量。在 400 K 温度下退火 12 小时再降至常温测退火后二次谐波信号。多

晶银样品及冷凝银膜样品都是在超高真空室 (13×10^{-10} Torr) 测量的。实验采用固定入射角 θ , 改变入射光偏振角 φ 的方法。对棱镜-银样品, 改变的是入射光进入棱镜前的 φ , 所以计算拟合及图中所给曲线中的 φ 都是这个偏振角。

计算拟合中所用 $n_1, n_2, \epsilon(\omega), \epsilon(2\omega)$ 见表 1。

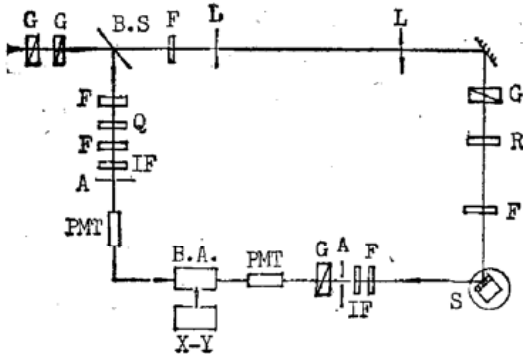


Fig. 1 Experimental setup

B. S, Beam Splitter; G, Glan Prism; F, Filter; IF, Interference Filter; R, $\lambda/2$ Rotator; B. A., Boxcar Averager; L, Lens; Q, Quartz; A, Aperture; PMT, Photomultiplier; X-Y, X-Y Recorder; S, Sample.

Table 1 The optical constants of K-9 and ZF-6 prism and the dielectric constants of silver

WAVELENGTH (Å)	10640	5320
INDEX REFLECTION OF THE PRISM	ZF-6 1.712	K-9 1.518
DIELECTRIC CONSTANTS OF SILVER	-67. +2.44i	-11.9 +0.33i

四、结果和讨论

首先, 为确定棱镜-银界面处 b 值, 用 60° K₉ 玻璃棱镜-银样品在入射角 $\theta = 60^\circ$ 时测量反射 s 偏振态二次谐波随入射偏振角的变化, 用 $|I_{S-SH}/I_{S-1\omega}|$ 值拟合得 $|b| = 0.97$ 。根据理论分析, 表面光滑时, $b = -1$, 而表面粗糙时, $|b|$ 会有所下降, 所以, 这里 $b = -0.97$, 如图 2。图中圆点为实验点, 实线为 $b = -0.97$ 时理论曲线。

为找到棱镜折射率对参数 α 的影响, 测量 60° K₉ 棱镜和 60° ZF₆ 棱镜样品, 在 $\theta = 60^\circ$ 时反射 p 偏振态二次谐波随 φ 变化情况。应用上述实测的 b 值及 (2) 式, 可以拟合出垂直表面电流参数 α 的数值。拟合结果是两种玻璃-银界面的 α 值都为 2.1 ± 0.2 , 如图 3(a)。棱镜折射率和银介电常数见表 1。 α 值与棱镜折射率无关, 此结论与 Simon 结论相同^[5]。

为找到 α 值与入射角 θ 的关系, 测量了 60° K₉ 棱镜-银样品在 $\theta = 60^\circ$ 以及 45° 棱镜-银样品在 $\theta = 45^\circ$ 、 30° 时反射 p 偏振态二次谐波, 发现这三种情况下, α 值都为 2.1 ± 0.2 , α 值与入射角无关, 如图 3(b)。

实验结果 $\alpha = 2.1$, 与 Simon 的结论 $\alpha = 0.9$ ^[5] 不同, 而且与理论差别很大。为找到其原因, 安排了超高真空的几个实验。在计算中发现, b 在 -1 到 -0.97 范围内变化时, 拟合出 α 值变化在 5% 以内。因此, 在超高真空实验中, 用 $b = -1$ 来拟合。首先测量了多晶抛光银表面在入射角为 41.8° 时反射 p 偏振态二次谐波信号, 拟合得 $\alpha = -9$, 如图 4, 因无法在

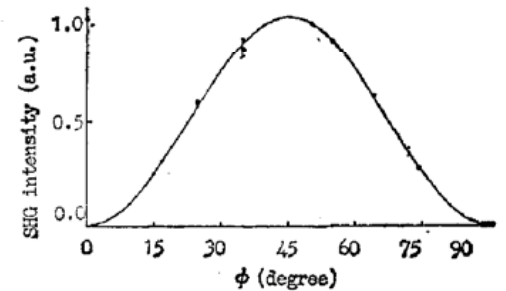


Fig. 2 Reflected S -polarized SHG versus angle of polarization of incident light from K-9 prism-silver interface with $b = -0.97$

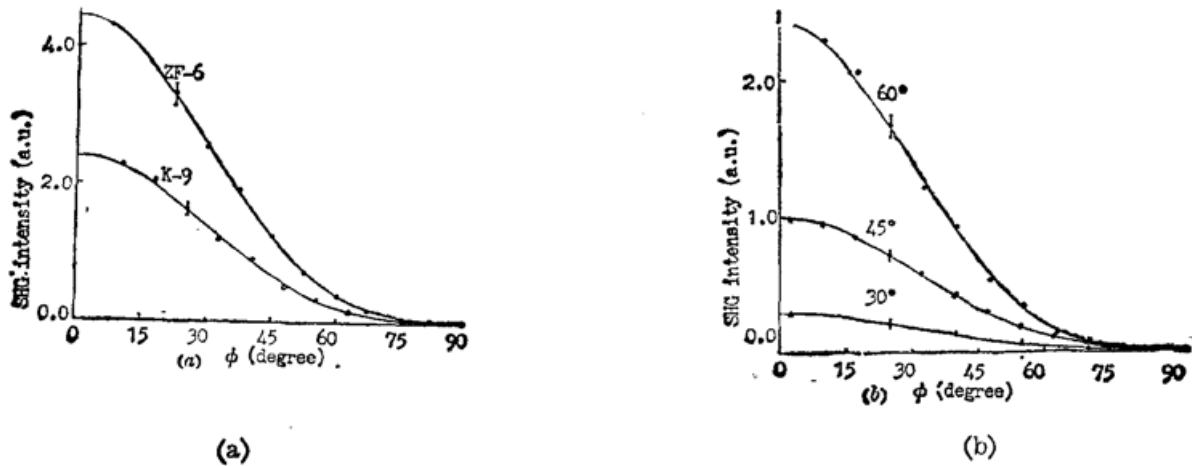


Fig. 3 Reflected *p*-SHG versus angle of polarization of incidence from a) 60° ZF-6 and K-9 glass prism-silver interface at 60° incidence, b) K-9 glass prism-silver interface at 60°, 45° and 30° incidence

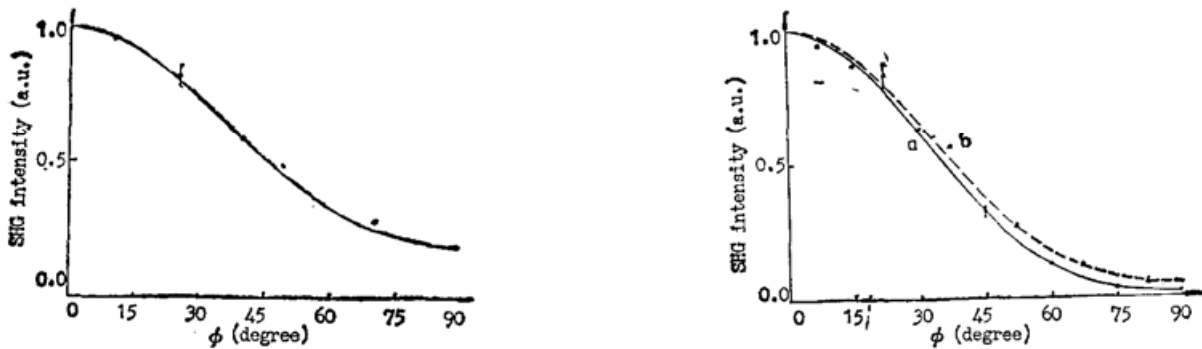


Fig. 4 Normalized reflected SHG vs angle of polarization of incidence from finely polished polycrystalline silver surface at 41.8° incidence

Fig. 5 Normalized reflected SHG versus angle of polarization of incidence from (a) cold-evaporated silver at 44° incidence, (b) annealed cold-evaporated silver at 54.8° incidence

同样位置放石英晶体测其透射二次谐波, 故采用对于 $\varphi = 0^\circ$ 时值来拟合。

在常温下测量了冷凝银膜在 $\theta = 44^\circ$ 时反射 *p* 偏振二次谐波, 拟合结果为 $a = 7$, 如图 5(a), 由于表面粗糙, $|b| < 1$, 实际上 a 值大于 7。测退火后冷凝银膜反射 *p* 偏振二次谐波, 拟合结果为 $a = -5$, 如图 5(b)。

退火后, 冷凝银膜表面 a 值从 7 降至 -5 。退火过程使冷凝银膜表面变得致密, 光滑。比较真空中三样品, 可以发现, a 值随表面光滑程度的提高而下降。多晶银表面最致密, 均匀、光滑, 其 a 值最小, 也最接近理论值 $a = -15 - 3i$; 冷凝银膜表面最疏松, 最粗糙, 其 a 值最高; 退火后的冷凝银膜, 其表面结构介于以上两者之间, 其 a 值也是如此。再看棱镜-银界面, 显然表面情况介于退火前后的冷凝银膜之间, 其 a 值也一样如此。由此可见, 表面粗糙不仅对 b 值有影响, 对 a 值也有影响, 它使 a 值很快增大。

本文中测得的玻璃-银界面 a 值与 Simon 所得^[5] 不同, 可以认为是由于不同的镀膜条件, 即基板不同光洁度, 不同镀膜速度以及 Ag 相品纯度等引起的。在实验中, 由于接受的是光强, 失去了相位信息, 所以用的是实数拟合。

感谢科学基金的资助。

参 考 文 献

- [1] J. Rudnick, E. A. Stern; *Phys. Rev. (B)*, 1971, **4**, No. 4 (Dec), 4274.
- [2] M. Weber, A. Liebsch; *Phys. Rev. (B)*, 1987, **35**, No. 14 (May), 7411.
- [3] A. Liebsch; *Phys. Rev. Lett*, 1988, **61**, No. 10 (Sep), 1233.
- [4] A. Liebsch, W. L. Schaich; *Phys. Rev. (B)*, 1989, **40**, No. 8 (Sep), 5401.
- [5] J. C. Quail, H. J. Simon; *Phys. Rev. (B)*, 1985, **31**, No. 8 (Apr), 4900.
- [6] 郑万泉等;《光学学报》, 1989, **9**, No. 4 (Apr), 289.

Study on the surface phenomenological parameter with optical SHG from silver

JIANG HONGBIN, CHEN ZAN, LI LE, WANG WONCHEN AND ZHENG JIABIAO

(Laboratory of Laser Physics, Department of Physics, Fudan University, Shanghai 200433)

(Received 21 November 1990; revised 4 March 1991)

Abstract

Quantitative measurements of reflected optical second harmonic generation (SHG) of $1.06 \mu\text{m}$ versus the angle of polarization of the incident light from the interface between opaque silver films and several glasses are presented. And we also measured the reflected SHG from the surface of vacuum cold-evaporated thick silver film on a polycrystalline silver substrate in ultra-high vacuum (UHV) chamber before and after annealing the specimen. For comparison, the reflected SHG from 99.99% finely polished polycrystalline silver surface was detected in UHV. We measured that the phenomenological parallel current parameter b is equal to -0.97 and the phenomenological normal current parameter a had a value of 2.1 for glass-silver interface and -9 for polycrystalline silver sample. And that a varied from 7 to -5 for the cold-evaporated silver film on a polycrystalline silver substrate with the sample annealed. The experimental result shows that the parameter a is sensitive to the surface of the silver film.

Key words: metal surface, second harmonic,