

# Гигантская нелинейная рефракция в островковых пленках золота

А. А. Борщ, М. С. Бродин, В. И. Волков<sup>1)</sup>, В. Р. Ляховецкий, Р. Д. Федорович

Институт физики НАН Украины, 03028 Киев, Украина

Поступила в редакцию 18 июля 2006 г.

Экспериментально наблюдалась гигантская нелинейная рефракция в островковых пленках золота. Действительная часть нелинейной восприимчивости третьего порядка  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega)$  достигает величины порядка  $10^{-4}$  ед. CGSE. Механизм нелинейности показателя преломления может быть связан с резонансным усилением фактора локального оптического поля на длине волны накачки вследствие возбуждения поверхностных плазмонов, а также с вкладом разогрева электронов проводимости в ансамбле металлических частиц.

PACS: 42.70.Mр, 78.66.–w

Гигантское усиление нелинейно-оптических явлений таких, как генерация второй гармоники [1] и генерация третьей гармоники [2], наблюдались в островковых пленках серебра. Усиление интенсивности второй гармоники на три порядка и третьей гармоники на два порядка в островковых пленках серебра по сравнению с гладкой поверхностью однородной пленки серебра авторы связывают с резонансным возбуждением локальных поверхностных плазмонов в ансамбле наночастиц металла на длинах волн гармоник и накачки.

Нелинейная восприимчивость третьего порядка  $\chi^{(3)}$  сферической металлической частицы диаметром  $d$  ( $d \ll \lambda$ ) определяется следующим выражением [3]:

$$\chi^{(3)}(\omega) = \mathbf{L}^4(\omega)\chi_m^{(3)}, \quad (1)$$

где  $\chi_m^{(3)}$  – нелинейная восприимчивость металлической капли,  $\mathbf{L}^4(\omega)$  – фактор локального поля, который определяется как  $\mathbf{L}^4(\omega) \sim \varepsilon_d/(\varepsilon_m + 2\varepsilon_d)$ , где  $\varepsilon_m$  и  $\varepsilon_d$  – диэлектрическая проницаемость металлических островков и диэлектрической подложки, соответственно. При частоте возбуждающего света  $\omega$ , близкой к частоте поверхностных плазмонов  $\omega_p$ ,  $\varepsilon'_m(\omega_p) \pm 2\varepsilon_d(\omega_p) \rightarrow 0$ , где  $\varepsilon_m = \varepsilon'_m + i\varepsilon''_m$ , происходит резонансное усиление наведенного электрического поля на поверхности металлической частицы, что, в свою очередь, приводит к значительному усилению нелинейно-оптических эффектов.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования нелинейной рефракции в островковых пленках золота, которые дают основание говорить о “гигантской нелинейной рефракции” (коэффициент нелинейности показателя преломления

$|n_2| = 3.4 \cdot 10^{-4}$  ед. CGSE, что соответствует  $|\chi^{(3)}| = 8.2 \cdot 10^{-5}$  ед. CGSE).

В данных исследованиях применялись известные в нелинейной оптике методики нелинейной рефрактометрии: запись динамических решеток [4], самовоздействие лазерных пучков в нелинейной среде [5], метод нелинейной линзы [6], Z-scan [7]. Источником излучения служил одномодовый YAG:Nd<sup>3+</sup> лазер с удвоением частоты ( $\lambda = 532$  нм,  $\tau_p = 10$  нс,  $E_p = 1$  мкДж, TEM<sub>00</sub>). Морфология пленок изучалась с помощью растрового электронного микроскопа ZEISS ULTRA 55 с разрешением 13 Å производства фирмы “Карл Цейс” Германия.

Пленки островковой структуры были получены путем отжига при высокой температуре тонких сплошных слоев золота, предварительно нанесенных термическим напылением в вакууме на диэлектрические подложки [8].

С этой целью на стеклянные пластинки толщиной 1.3–1.5 мм с хорошо отполированными поверхностями в высоком вакууме при скорости напыления 1.0 нм/с наносилась тонкая сплошная пленка золота, которая имела поликристаллическую структуру. Образцы с оптимальной для исследования структурой были получены отжигом сплошной поликристаллической пленки толщиной 15–25 нм при температуре  $T \sim 740$  К в течение часа. При отжиге пленка диспергировалась и приобретала островковую структуру. Размеры островков зависят от толщины исходной сплошной пленки, температуры и времени отжига.

Пленки изготавливались двух видов с одинаковой массовой толщиной по всей поверхности и с переменной массовой толщиной в виде клина от толстой однородной пленки до пленки с исчезающей толщиной. Такой подход давал возможность получать образцы при едином технологическом процессе, но с различ-

<sup>1)</sup>e-mail: volkov@iop.kiev.ua

ной морфологией островковой структуры на различных участках пленки, то есть с различным размером частиц металла, их поверхностной плотностью, и, как следствие, резонансной частотой локальных плазмонов.

На рис.1 приведены спектры пропускания клиновидного образца в различных точках, разнесенных на

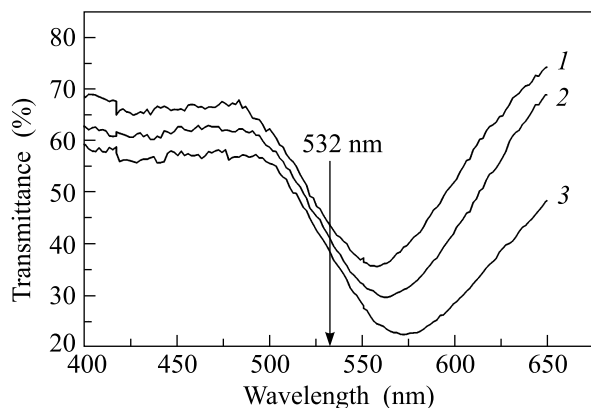


Рис.1. Спектры пропускания островковой пленки золота для различной массовой толщины. Массовая толщина пленки уменьшается при переходе от кривой 1 к кривой 3. Стрелкой показано спектральное положение волны накачки

расстояние от 3 до 5 мм при движении от “толстого” края к “тонкому”. Видно, что пик плазмонного резонанса сдвигается в коротковолновую сторону спектра с увеличением массовой толщины пленки. Стрелкой показано спектральное положение частоты возбуждающего света относительно резонанса.

На рис.2 показан график зависимости дифракционной эффективности динамических голографических решеток от массовой толщины островковой пленки золота, что фактически представляет зависимость фактора локального поля  $L(\omega)$  от массовой толщины пленки золота. Видно, что на длине волны накачки 532 нм наблюдается резонанс фактора локального поля, который проявляется в максимальной эффективности записи фазовых динамических голограмм. Изображение поверхности островковой пленки, полученное с помощью электронного микроскопа, в точках 1, 2, 3, соответствующих указанным на кривой, приведенной на рис.2, показано на рис.3. Рядом с каждой микрофотографией приводится соответствующая гистограмма распределения островков золота по размерам. Наблюдается значительный разброс размеров металлических островков от 10 до 130 нм. Такая структура обычно наблюдается при использовании нами методе получения островковых пленок [8]. Видно также, что с увеличением массовой толщины

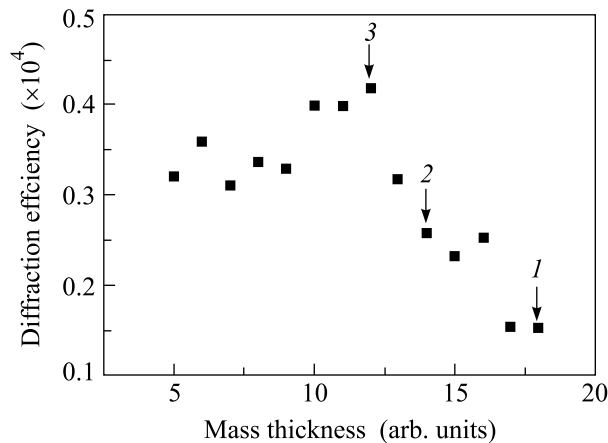


Рис.2. Зависимость дифракционной эффективности динамических решеток, записываемых в островковой пленке золота, от массовой толщины пленки. Стрелками 1, 2, 3 показано положение областей клиновидной пленки, для которой представлены соответствующие кривые пропускания на рис.1

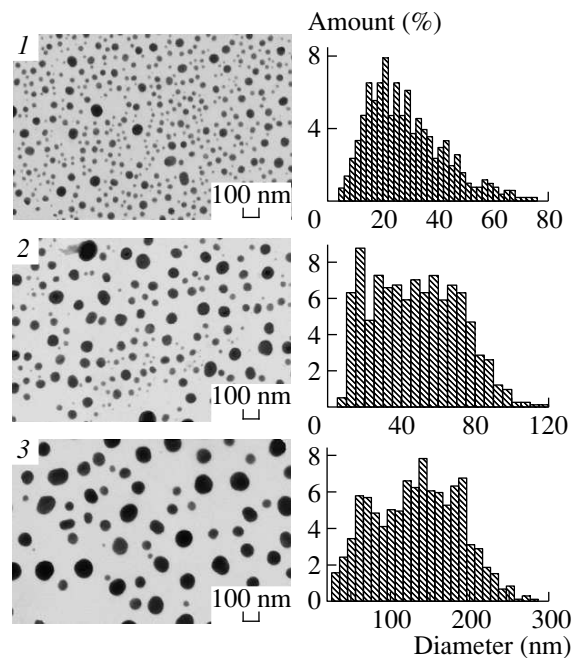


Рис.3. Электронные микрофотоснимки поверхности островковой пленки золота клиновидной формы в точках, соответствующих областям, указанным на рис.2. Рядом приведены соответствующие гистограммы распределения частиц золота по размерам

пленки размер островков уменьшается, а их плотность возрастает.

Величина и знак нелинейно-оптической восприимчивости третьего порядка определялись на основании экспериментальных результатов, полученных с помощью методики *Z-scan* (соответствующий график приведен на рис.4), а также по результатам из-

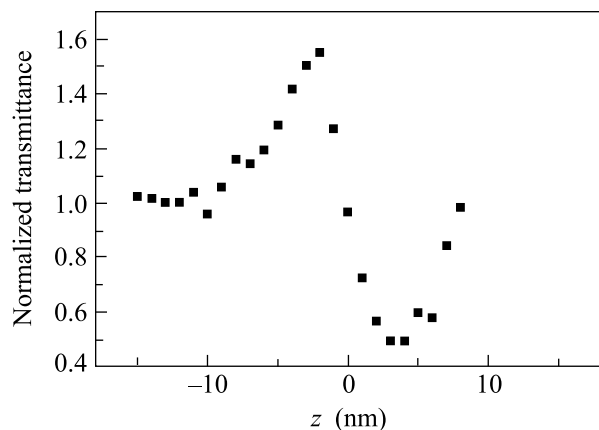


Рис.4. Кривая пропускания островковой пленки золота от интенсивности в точке З, полученная методом Z-scan в случае закрытой диафрагмы. Форма кривой свидетельствует о самодефокусировке излучения импульсного (10 нс) лазерного излучения с длиной волны 532 нм в островковой пленке золота, то есть нелинейное изменение показателя преломления в поле лазерной волны  $\Delta n < 0$

мерения дифракционной эффективности, записываемых в островковых пленках золота динамических решеток. В результате измерений получено следующее значение для коэффициента нелинейности показателя преломления  $n_2 = -3.4 \cdot 10^{-4}$  ед. CGSE и соответствующее значение кубической нелинейной восприимчивости  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) = -8.2 \cdot 10^{-5}$  ед. CGSE. Столь высокая нелинейно-оптическая восприимчивость говорит о том, что основным механизмом нелинейности может быть механизм резонансного усиления локального поля на длине волны накачки в результате возбуждения поверхностных плазмонов в частицах золота. Данный механизм был предложен в работах [9, 10], в которых исследовалось гигантское комбинационное рассеяние на шероховатых поверхностях металлов.

Другим возможным механизмом нелинейной рефракции в островковых пленках золота может быть механизм, связанный с разогревом электронов проводимости [11]. При определенных условиях, когда размеры островков  $d$  удовлетворяют следующим условиям:

$$d < l_f, \quad v/d > \omega_D, \quad (2)$$

где  $l_f$  – длина свободного пробега электрона, которая определяется фононным рассеянием,  $v/d$  – частота колебаний электрона ( $v$  – скорость электрона на поверхности Ферми),  $\omega_D$  – дебаевская частота колебаний решетки, в островках в отличие от объемного металла исчезает канал передачи энергии за счет рассе-

яния на фононах и возникают условия для резонансного разогрева свободных носителей, что приводит к значительному усилению нелинейно-оптического отклика в ансамбле островков металла [12]. Доказательством того, что работает такой механизм, может служить эмиссия горячих электронов с поверхности возбуждаемого участка островковой пленки [13]. Подробный анализ механизмов нелинейности показателя преломления в островковых пленках золота будет опубликован в отдельной работе.

В заключение отметим, что нами наблюдалась гигантская нелинейная рефракция в островковых пленках золота с нелинейно-оптической восприимчивостью третьего порядка  $\chi^{(3)}(\omega; \omega, -\omega, \omega) = -8.2 \times 10^{-5}$  ед. CGSE и коэффициентом нелинейности показателя преломления  $n_2 = -3.4 \cdot 10^{-4}$  ед. CGSE. Для объяснения такой большой нелинейности показателя преломления предложено два механизма, а именно: усиление локального оптического поля в ансамбле частиц золота и разогрев электронов проводимости.

Авторы выражают благодарность П.М. Томчуку (Институт физики НАН Украины) за полезные обсуждения и В.Н. Ткачу (Институт сверхтвердых материалов НАН Украины) за помощь в получении микротографий поверхности исследуемых пленок.

1. A. Wkaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage et al., Phys. Rev. B **24**, 849 (1981).
2. M. Kim, S. S. Elovikov, T. V. Murzina et al., JETP Lett. **80**, 600 (2004).
3. D. Ricard, Ph. Roussignol, and Chr. Flytzanis, Optics Letters **10**, 511 (1985).
4. А. А. Борщ, М. С. Бродин, В. В. Овчар и др., Письма в ЖЭТФ **18**, 679 (1973).
5. А. А. Борщ, М. С. Бродин, Н. Н. Крупа и др., ЖЭТФ, **75**, 82 (1978).
6. А. А. Борщ, М. С. Бродин, В. И. Волков и др., УФЖ **23**, 1977 (1978).
7. M. Sheik-Bahae, A. A. Said, and E. W. Van Stryland, Opt. Lett. **14**, 955 (1989).
8. Э. И. Точицкий, Кристаллизация и термообработка тонких пленок, М.: Наука и техника, 1976, стр. 315.
9. D. Berreman, Phys. Rev. **163**, 855 (1967).
10. M. Moskovits, J. Chem. Phys. **69**, 4159 (1978).
11. E. D. Belotskii and P. M. Tomchuk, Int. J. Electronics, **69**, 173 (1990).
12. M. Pelton, M. Liu, S. Park et al., Phys. Rev. **B73**, 155419 (2006).
13. S. A. Gorban', S. A. Nepijko, and P. M. Tomchuk, Int. J. Electronics **70**, 485 (1991).