

ЛОКАЛЬНЫЕ ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛАЗМОНЫ И РЕЗОНАНСНЫЙ МЕХАНИЗМ ГИГАНТСКОЙ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

О.А. Акципетров, Е.М. Дубинина, С.С. Еловиков, Е.Д. Мишина,
А.А. Никулин, Н.Н. Новикова, М.С. Стребков

Прямым изменением параметров коллективного электронного резонанса системы малых металлических частиц при изменении диэлектрических свойств окружающей среды установлен вклад электромагнитного механизма в усиление гигантской второй гармоники в островковых пленках.

Для объяснения явлений гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) и гигантской второй гармоники (ВГ) в ультрадисперсных металлических системах предложены два основных типа механизмов поверхностного усиления. Прежде всего это электромагнитный (ЭМ) ("классический") механизм, связанный с возрастанием напряженности электрического поля накачки при возбуждении в металлических гранулах локальных поверхностных плазмонов (ПП) ¹. К другому типу относятся молекулярно-адсорбционные (МА) механизмы, связывающие поверхностное усиление с шероховатостью атомного масштаба и появлением дополнительных полос в электронном спектре системы адсорбат–металл ².

И электромагнитные и молекулярно-адсорбционные механизмы имеют резонансный характер, поэтому изучение спектров возбуждения ГКР и гигантской ВГ само по себе не позволяет разделить вклады этих механизмов в усиление. Существенно большую информацию может дать экспериментальное изменение резонансных свойств самой усиливающей структуры. Резонансная частота и добротность МА резонанса в первую очередь определяются химическими свойствами системы молекула–металл и слабо поддаются внешнему воздействию. Иначе обстоит дело с резонансом локальных ПП: изменяя комплексную диэлектрическую проницаемость окружающей среды, можно изменять параметры коллективного электронного резонанса системы малых металлических частиц, что позволит определить вклад ЭМ механизма в поверхностное усиление.

С этой целью нами исследовался процесс генерации гигантской ВГ для островковых пленок серебра, термически напыленных в высоком вакууме на полупроводниковую подложку с большой диэлектрической проницаемостью в видимом диапазоне (германий, кремний). Для контролируемого влияния подложки на частоту и добротность резонанса ПП между островковой пленкой и монокристаллом полупроводника предварительно напылялся диэлектрический слой переменной толщины $d \sim (0 \div 1000)$ Å монооксида кремния в виде ступенчатого клина (см. вставку на рис. 1). Схема наблюдения гигантской ВГ аналогична использованной в работе ³.

На рис. 1 приведена экспериментальная зависимость интенсивности гигантской ВГ $I_{2\omega}$ от величины d . При толщинах диэлектрического клина $d > 500$ Å зависимость $I_{2\omega}(d)$ выходит на насыщение. Величина интенсивности в насыщении $I_{2\omega}(\infty)$, на которую нормируются значения $I_{2\omega}(d)$, различна для германиевой кремниевой подложек, причем $I_{2\omega}^{\text{Si}}(\infty)/I_{2\omega}^{\text{Ge}}(\infty) \sim (1,5 \pm 0,3)$. При уменьшении d до нуля (точнее до толщины пленки естественного поверхностного окисла полупроводника ~ 20 Å) интенсивность ВГ уменьшается в $1,5 \cdot 10^2$ раз по сравнению с $I_{2\omega}(\infty)$. Существенно, что для некоторых образцов островковых пленок перед выходом $I_{2\omega}(d)$ на насыщение наблюдается максимум интенсивности ВГ – рис. 2.

Для объяснения полученных зависимостей рассмотрим выражение

$$I_{2\omega} \sim (n\nu)^2 c(2\omega) \langle |\chi^{(2)} L(2\omega) L^2(\omega)|^2 \rangle I_{\omega}^2,$$

где n , ν , $\chi^{(2)}$ – поверхностная плотность, средний объем и квадратичная восприимчивость островков серебра; I_{ω} – плотность мощности накачки; L – фактор локального поля (ФЛП), связанный с усилением поля накачки при резонансном возбуждении ПП; угловые скобки обозначают усреднение по случайным параметрам – форме, размеру частиц и др.;

$c(2\omega)$ – нерезонансный множитель, учитывающий вклад в интенсивность ВГ от поляризации подложки на удвоенной частоте, наведенной изображением нелинейных диполей островков. На резонансные свойства ФЛП существенно влияет взаимодействие островков с окружением, в том числе и с подложкой. Таким образом, зависимость $I_{2\omega}(d)$ определяется зависимостью $L(d)$.

$$I_{2\omega}(d)/I_{2\omega}(\infty)$$

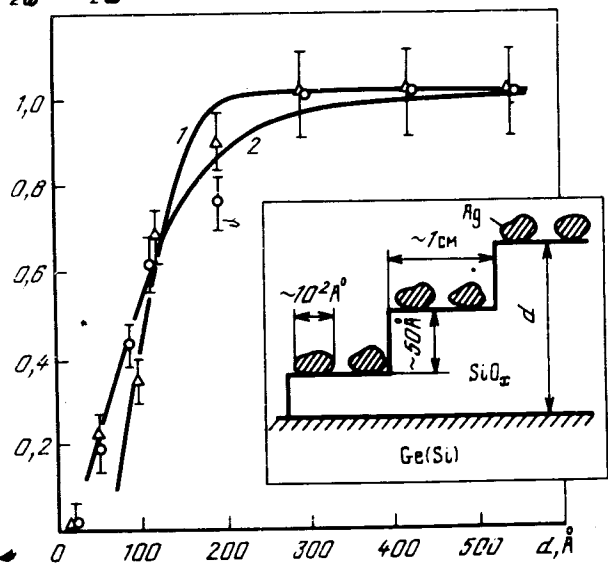


Рис. 1. Экспериментальные зависимости интенсивности гигантской ВГ от толщины диэлектрического клина для германиевой (Δ) и кремниевой (\circ) подложек. Сплошные линии – расчетные зависимости для следующих значений параметров: $\epsilon_0(2\omega) = -11,8 + i 0,37$; $\epsilon_2 = 2$; кривая 1 (германий) – $\epsilon_1(2\omega) = 19,3 + i 21$, $x = 4,08$, $n = 10^{10} \text{ см}^{-2}$; кривая 2 (кремний) – $\epsilon_1(2\omega) = 17 + i 0,4$, $x = 6,67$, $n = 10^{11} \text{ см}^{-2}$. На вставке указаны геометрические параметры образцов

$$I_{2\omega}(d)/I_{2\omega}(\infty)$$

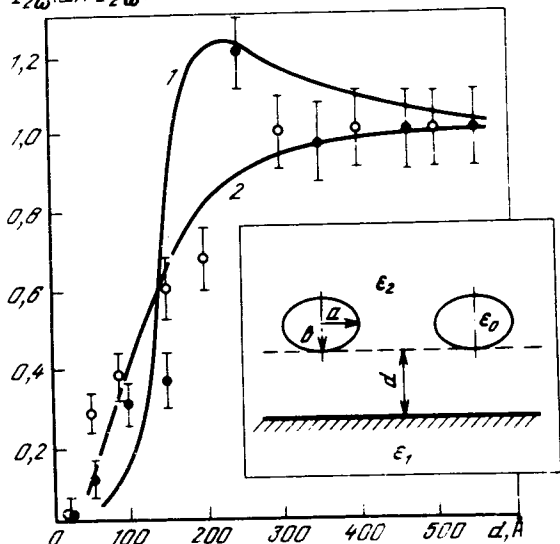


Рис. 2. Точками приведены экспериментальные зависимости интенсивности гигантской ВГ от толщины диэлектрического клина для двух типов островковых пленок на кремниевой подложке. Сплошные линии – расчетные зависимости для следующих значений параметров: ϵ_0 , ϵ_1 , ϵ_2 – аналогичны параметрам рис. 1; кривая 1 – $x = 4,04$, $n = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$; кривая 2 – $x = 5,71$, $n = 10^{11} \text{ см}^{-2}$. На вставке указаны параметры модельной системы

В качестве модели для расчета $\langle c(2\omega) \rangle$ и $\langle L(d) \rangle$ рассмотрим плоский слой сплюснутых эллипсоидов вращения с полуосями a и b (ось цилиндрической симметрии эллипсоидов нормальна к плоскости слоя), расположенный в однородной среде на расстоянии d от полупроводниковой подложки (вставка на рис. 2). Учитывая дополнительные источники из

лучения ВГ, возникающие за счет отраженных в подложке диполей на частоте 2ω и, учитывая в рамках теории среднего поля Лоренца взаимодействие эллипсоидов друг с другом и с подложкой, в электростатическом приближении ($a, b \ll n^{-1/2} \ll \lambda$; $a, b \ll d \ll \lambda$) получим

$$\langle L_\alpha(\omega, d) \rangle = [L_{0\alpha}^{-1}(\omega) + P_\alpha(\omega) + Q_\alpha(\omega, d)]^{-1}, \quad (1)$$

$$c_\alpha(2\omega) = |1 + \sigma_\alpha(\epsilon_1(2\omega) - \epsilon_2) / (\epsilon_1(2\omega) + \epsilon_2)|^2, \quad (2)$$

где $L_{0\alpha}(\omega) = [\epsilon_2 + N_\alpha(x) / (\epsilon_0(\omega) - \epsilon_2)]^{-1}$ — ФЛП одиночного эллипсоида,

$$P_\alpha(\omega) = \frac{\pi}{6} \Delta_\alpha nab (\epsilon_0(\omega) - \epsilon_2); \quad Q_\alpha(\omega, d) = \frac{\pi a^2 b}{6d} \left(\frac{-1}{d^2} + 4n\delta_\alpha \right) \frac{(\epsilon_1(\omega) - \epsilon_2)(\epsilon_0(\omega) - \epsilon_2)}{(\epsilon_1(\omega) + \epsilon_2)}$$

— члены, учитывающие взаимодействие с соседними частицами и подложкой соответственно; $x = a/b$, $N_\alpha(x)$ — фактор деполяризации⁴; $\epsilon_0(\omega)$, $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2 = \text{const}$ — диэлектрические проницаемости вещества эллипсоидов, полупроводниковой подложки и окружающей среды соответственно; $\alpha = \perp, \parallel$, $\Delta_\perp = 2$, $\sigma_\alpha = (1 + 2\delta_\alpha)$, $\Delta_\parallel = -1$, $\delta_\perp = 0$, $\delta_\parallel = -1$. Индекс \perp (\parallel) соответствует электрическому полю, перпендикулярному (параллельному) плоскости пленки. Зависимость ФЛП от d наиболее существенна в окрестности резонанса. Числовые оценки для исследованных образцов ($x > 1$) и длин волн $\lambda_\omega = 1,06$ мкм, $\lambda_{2\omega} = 0,53$ мкм показывают, что резонанс возможен лишь для $L_\parallel(2\omega)$. В резонансе $c_\parallel |L_\parallel|^2 \sim c_\perp |L_\perp|^2$, несмотря на то, что для германия и кремния $c_\parallel(2\omega) \sim 10^{-2} \ll 1$ и $c_\perp(2\omega) \sim 1$. В этом случае для любой поляризации излучения накачки приближенно можно считать, что $I_{2\omega}(d) / I_{2\omega}(\infty) = |\langle L_\parallel(2\omega, d) \rangle|^2 / |\langle L_\parallel(2\omega, d \rightarrow \infty) \rangle|^2$.

На рис. 1, 2 сплошными кривыми приведены результаты расчетов зависимости $I_{2\omega}(d) : I_{2\omega}(\infty)$ с подгонкой значений параметров x, n островковых пленок. Хорошее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей показывает, что усиление действительно определяется резонансом $L_\parallel(2\omega)$, а уменьшение $I_{2\omega}$ при $d \rightarrow 0$ связано с выходом ФЛП из резонанса с частотой ВГ из-за влияния подложки. Два типа зависимостей $I_{2\omega}(d)$ на рис. 2 определяются различным начальным (при $d \rightarrow \infty$) положением резонанса ФЛП относительно частоты ВГ. Если до взаимодействия с подложкой резонансная частота ФЛП сдвинута в красную область относительно 2ω , то наблюдаются монотонные зависимости, если сдвиг в синюю сторону, то кривая $I_{2\omega}(d)$ имеет максимум. Для резонансного значения ФЛП имеем $L^2(2\omega) \approx 1,5 \cdot 10^2$. Отметим также, что расчетное значение отношения $I_{2\omega}^{\text{Si}}(\infty) / I_{2\omega}^{\text{Ge}}(\infty) = c_\parallel^{\text{Si}} / c_\parallel^{\text{Ge}} \approx 2$ хорошо совпадает с экспериментальным, и сильное различие в значениях $\text{Im} \epsilon_1(2\omega)$ для германия и кремния не сказывается, как показывают измерения и расчеты, на зависимости $I_{2\omega}(d)$.

Полученное значение $L(2\omega)$ позволяет оценить вклад ЭМ механизма и в усиление ГКР на островковых пленках. Интенсивность гигантского КР определяется выражением $I^{\text{КР}} \sim c(2\omega) L^4(\omega_L) I_{\omega_L}$. Поскольку в экспериментах по ГКР, как правило, частота накачки $\omega_L \approx 2\omega$, из наших оценок для $L^2(2\omega)$ следует, что изменение $I^{\text{КР}}(d)$ в аналогичных условиях будет составлять $\sim 2 \cdot 10^4$ раз, что несколько выше, чем в работе⁵.

Таким образом, непосредственным изменением резонансных свойств коллективного электронного резонанса ультрадисперсной металлической системы впервые выделен собственно электромагнитный вклад в поверхностное усиление гигантской ВГ для островковых пленок серебра.

В заключение авторы благодарят Л.В.Келдыша за полезные обсуждения результатов работы.

Литература

1. *Moscovits M.* J. Chem. Phys., 1978, 69, 4159.
2. *Otto A.* Light Scattering in Solids, v. IV. Berlin; Springer, 1984.
3. *Акципетров О.А. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1985, 41, 505.
4. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М. : Наука, 1982.
5. *Lyon S.A., Worlock J.M.* Phys. Rev. Lett., 1983, 51, 593.

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
1 июня 1988 г.
