

Генерация гигантской третьей оптической гармоники в островковых пленках серебра

Е. М. Ким¹⁾, С. С. Еловигов, Т. В. Мурзина, О. А. Акципетров, М. А. Бадер⁺²⁾, Г. Маровский^{+ 2)}

Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, 119992 Москва, Россия

+Laser-Laboratorium Göttingen, D-37077 Göttingen, Germany

Поступила в редакцию 20 сентября 2004 г.

Экспериментально обнаружена генерация гигантской третьей оптической гармоники (ТГ) в островковых пленках серебра. Интенсивность ТГ в островковых пленках серебра возрастает более чем на два порядка по сравнению с интенсивностью ТГ от гладкой поверхности однородной пленки серебра. Механизм усиления кубичного нелинейного отклика связан с резонансным усилением фактора локального оптического поля на длине волны ТГ вследствие возбуждения локальных поверхностных плазмонов в ансамбле наночастиц металла.

PACS: 73.61.—г

Генерация гигантской второй гармоники (ВГ) в островковых пленках серебра наблюдалась Вокаунгом и др. [1] практически сразу после обнаружения гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) [2] и гигантской ВГ [3] на шероховатой поверхности серебряного электрода, приготовленного электрохимическим травлением. В работе [1] было обнаружено усиление интенсивности ВГ на три порядка в островковых пленках серебра по сравнению с интенсивностью ВГ от гладкой поверхности серебра. Механизм усиления был сразу же интерпретирован как резонансное усиление локального поля (на длине волны накачки или ВГ), вызванное возбуждением локальных поверхностных плазмонов в наночастицах серебра. Плазмонный механизм усиления факторов локального поля был предложен Берреманом [3] и Москвице [4], которые исследовали модели ГКР на шероховатых поверхностях металлов. Экспериментальные исследования плазмонного механизма усиления ГКР и ВГ были выполнены для шероховатой поверхности серебряного электрода в электрохимической ячейке [5] и на шероховатых поверхностях других металлов [6].

Выражение для нелинейной поляризации одиночной сферической наночастицы на частоте ВГ имеет следующий вид:

$$P_{2\omega} \sim L(2\omega)\chi^{(2)}(2\omega)L^2(\omega)E^2(\omega), \quad (1)$$

где $\chi^{(2)}(2\omega)$ – нелинейная восприимчивость второго порядка; $L(\omega)$, $L(2\omega)$ – факторы локального поля на

длинах волн накачки и ВГ, соответственно. Существуют три фактора, влияющих на величину и спектральное положение плазмонных мод металлических наночастиц и соответствующих факторов локальных оптических полей. Прежде всего – это снятие вырождения и частотное расщепление собственных плазмонных мод металлической частицы при отклонении ее формы от сферической. Вторым фактором, определяющим плазмонный спектр индивидуальной частицы, является диэлектрическая проницаемость окружающей среды или, как в случае островковых пленок, подложки. Увеличение диэлектрической проницаемости приводит к длинноволновому сдвигу плазмонного резонанса. И, наконец, плазмонный спектр ансамбля металлических частиц (например, островковых пленок) в значительной степени определяется дипольным взаимодействием между частицами, а значит, и их поверхностной плотностью в пленке.

Обобщение выражения (1) на случай кубической неоднородной среды позволяет записать нелинейную поляризацию третьего порядка в виде

$$P_{3\omega} \sim \langle L(3\omega) \rangle \langle \chi^{(3)}(3\omega) \rangle \langle L^3(\omega) \rangle E^3(\omega), \quad (2)$$

где $\chi^{(3)}(3\omega)$ – нелинейная восприимчивость третьего порядка, $L(3\omega)$ – фактор локального поля на длине волны третьей гармоники (ТГ), а символы $\langle \rangle$ означают усреднение по случайным реализациям пространственного распределения наночастиц в ансамбле островковой пленки.

При исследовании оптических (и нелинейно-оптических) эффектов в островковых пленках необходимо учитывать морфологические особенности таких неоднородных структур, которые, будучи

¹⁾ e-mail: JaneKim@shg.ru

²⁾ M. A. Bader, G. Marowsky.

случайным двумерным ансамблем наночастиц, обладают пространственными флуктуациями как нелинейных восприимчивостей, так и факторов локального поля, входящих в выражения (1) и (2). Эти флуктуации являются причиной некогерентности процессов генерации ВГ и ТГ, которые в этом случае должны рассматриваться как гиперрелеевское рассеяние света (ГРР). Обе эти особенности нелинейной оптики случайных ансамблей металлических наночастиц: усиление нелинейного отклика и его некогерентность, были подробно изучены экспериментально для генерации гигантской ВГ (например, в [7]). Гиперрелеевское рассеяние на длине волны ТГ в островковых пленках наблюдалось в работе [8], однако гигантское усиление генерации ТГ ранее никогда не рассматривалось. По аналогии с гигантской ВГ в островковых пленках серебра можно ожидать наблюдения гигантской ТГ с усилением по механизму резонансного возбуждения локальных поверхностных плазмонов. Интерес к генерации гигантской ТГ связан еще и с тем, что в этом процессе участвует нелинейная восприимчивость третьего порядка, локализованная в объеме наночастицы (см. вставку на рис.1а), в отличие от квадратичной восприимчивости, локализованной в поверхностном слое частицы. Тем самым процессы генерации ВГ и ТГ несут разную взаимодополняющую информацию об электронных свойствах наночастиц.

В данной статье приведены результаты экспериментального наблюдения гигантской ТГ в островковых пленках серебра. Нелинейно-оптическая спектроскопия ТГ островковых пленок, нанесенных на кремниевую подложку с переменным и контролируемым расстоянием между поверхностью кремния и серебряными наночастицами, позволила установить плазмонный механизм усиления.

Островковые пленки серебра готовились при термическом напылении металла на подложку кремния Si(001) в вакууме с остаточным давлением 10^{-5} торр. Кремниевые пластины были выбраны в качестве подложек из-за высокой гладкости и однородности поверхности. Для обнаружения гигантской ТГ были получены два типа пленок серебра: образцы с островковой структурой с эффективной массовой толщиной в 1 нм и толстые однородные пленки с толщиной порядка 40 нм, что превосходит толщину скин-слоя в серебре. Выбор массовой толщины пленки важен для наблюдения гигантской ТГ, поскольку этим параметром определяется морфология островковой структуры: размер наночастиц и их поверхностная плотность, и, как следствие, резонансная частота локальных плазмонов. На рис.1с пока-

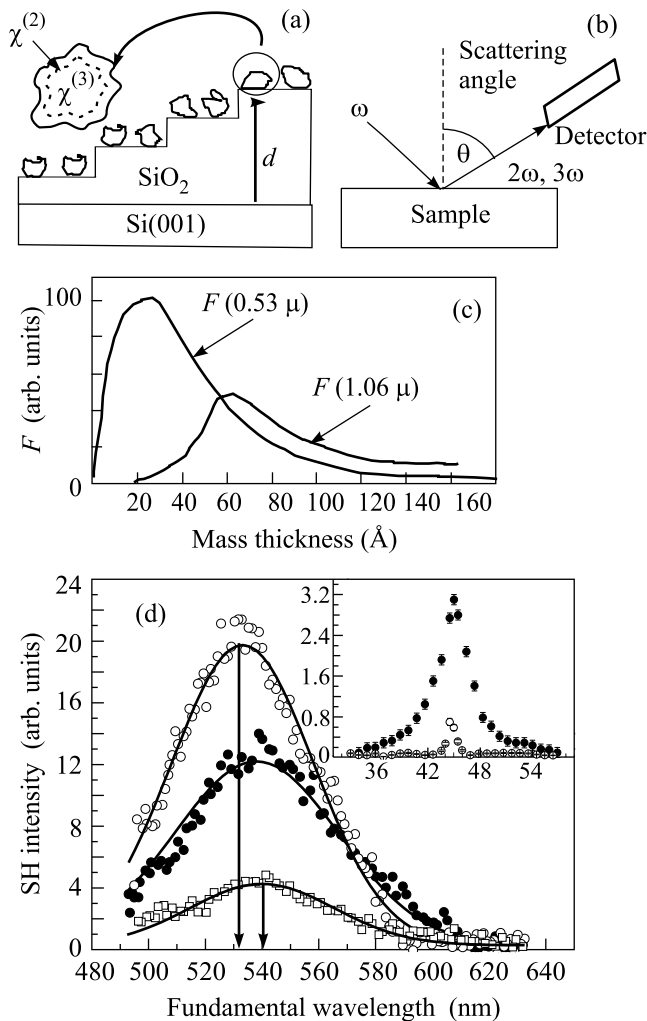


Рис.1. (а) Схематическое изображение ступенчатого клина из оксида кремния на поверхности кремниевой подложки с напыленной островковой пленкой; в увеличенном масштабе изображена частица серебра с указанием локализации квадратичной (поверхность частицы) и кубичной (объем частицы) восприимчивостей, соответственно; (б) схематический ход лучей в эксперименте при измерении полярных индикатрис рассеяния некогерентных диффузных ВГ и ТГ; (в) зависимости фактора локального поля F на длинах волн 0.53 мкм и 1.06 мкм от эффективной толщины пленки (взято из работы [1]); (д) спектры интенсивности ВГ от островковой пленки серебра для ступенчатого оксидного клина: при $d = 100$ нм (светлые точки), при $d = 70$ нм (черные точки), при $d = 0$ (естественный оксид), (светлые прямоугольники), сплошные линии – аппроксимация экспериментальных спектральных зависимостей функцией Гаусса; вставка – индикатриса ГРР для ВГ от островковой пленки серебра (черные точки), угловая аппаратная функция детектирующей системы (светлые точки)

зан график зависимости фактора локального поля от массовой толщины серебряной пленки, полученный в

работе [1], из которого виден сдвиг резонанса фактора локального поля на длине волны ВГ относительно резонанса на длине волны накачки в сторону уменьшения массовой толщины пленки. Согласно этим результатам, для обнаружения гигантской ТГ была выбрана пленка с массовой толщиной в 1 нм, что предположительно соответствует резонансу фактора локального поля на длине волны ТГ в наших экспериментальных условиях. Толстая однородная пленка серебра толщиной 40 нм использовалась в качестве эталонного образца неусиленного сигнала ТГ для оценки коэффициента усиления гигантской ТГ в островковых пленках.

Для изучения плазмонного механизма усиления гигантской ТГ была изготовлена специальная структура – ступенчатый клин оксида кремния на кремниевой подложке, на которую напылялась исследуемая островковая пленка. Такая структура позволяет изучать влияние диэлектрической проницаемости полупроводниковой подложки на спектр локальных плазмонов, возбуждаемых в островковой пленке серебра. Образцы ступенчатого клина приготавливались следующим образом: на поверхности Si(001) был выращен высококачественный слой оксида кремния толщиной 100 нм. Затем в слое оксида в буферном растворе NH_4F с плавиковой кислотой при скорости травления 5 нм/мин вытравливались ступеньки с постоянным шагом порядка 5 нм по толщине оксида. Полученный таким образом ступенчатый клин с различной толщиной оксидных ступенек $d \sim 5 \div 100$ нм схематически изображен на рис.1а. Клин позволяет плавно контролировать расстояние между островковой пленкой и полупроводниковой подложкой и тем самым менять параметры плазмонного резонанса и соответственно факторов локального поля в выражениях (1) и (2).

С помощью атомно-силового микроскопа была исследована топография островковых пленок серебра, которая позволила определить средний размер частиц в плоскости пленки (60–70 нм) и высоту частиц (6–10 нм).

Нелинейно-оптические эксперименты по исследованию усиления интенсивности ТГ и измерению индикатрис рассеяния диффузной ТГ проводились с использованием излучения YAG:Nd³⁺-лазера с длиной волны 1064 нм, импульсной плотностью мощности 10 МВт/см², длительностью импульса 15 нс и частотой повторения импульсов 25 Гц. Нелинейно-оптическая спектроскопия гигантской ТГ проводилась с использованием излучения параметрического генератора света “Spectra-Physics MPO 710”, перестраиваемого в диапазоне 490–670 нм, с длитель-

ностью импульса 4 нс и энергией в импульсе около 10 мДж, возбуждаемого излучением третьей гармоники YAG:Nd³⁺-лазера. Часть излучения накачки отводилась в канал сравнения, который позволял нормировать величину интенсивности ТГ и ВГ от островковых пленок на величину аналогичного сигнала от кристалла кварца и таким образом уменьшать влияние флуктуаций мощности излучения накачки. Интенсивность излучения на ТГ и ВГ детектировалась с помощью фотоэлектронного умножителя и регистрируемой системы регистрации, проходя через соответствующие ультрафиолетовые или сине-зеленые фильтры. Полярное вращение системы детектирования позволяло измерять индикатрисы ГРР на длинах волн ТГ и ВГ (рис.1б), а вращение образцов относительно нормали к поверхности – изучать анизотропию интенсивности ТГ и ВГ, что важно для отделения изотропного вклада в нелинейный отклик, идущего от островковой пленки, от анизотропного вклада подложки.

Для измерения полной (интегральной по полярному углу) интенсивности ТГ и ВГ нужно принимать во внимание диффузную компоненту соответствующего сигнала: $\int (I_{\text{Si+Agfilm}}(\theta) - I_{\text{Si}})d\theta$, где θ – угол рассеяния, I_{Si} – зеркальный когерентный сигнал от поверхности кремния (001), $I_{\text{Si+Agfilms}}(\theta)$ – это полный сигнал, включающий в себя как зеркальный когерентный сигнал от поверхности кремния и островковой пленки, так и диффузный некогерентный сигнал от наночастиц серебра, который является функцией угла рассеяния. На вставке к рис.1д показана индикатриса ГРР на длине волны ВГ, измеренная для s–s-комбинации поляризаций фундаментальной волны и волны ВГ, а также угловая аппаратная функция системы измерения индикатрис рассеяния. S–s-геометрия эксперимента выбрана из-за существования строгих правил отбора [9], запрещающих генерацию изотропной компоненты зеркальной ВГ от гладкой поверхности кремния. Диффузная компонента сигнала ВГ, наблюдаемая в угловом диапазоне 33°–57°, показывает наличие некогерентной ВГ, генерируемой случайным ансамблем наночастиц серебра.

На рис.1д приведены спектры интенсивности ВГ для идентичных островковых пленок серебра, напыленных на ступенчатый оксидный клин, при трех различных толщинах оксидного слоя. Хорошо виден зависящий от толщины сдвиг резонанса интенсивности ВГ в сторону коротких длин волн, который объясняется влиянием действительной части диэлектрической проницаемости кремния на резонансную

частоту локальных плазмонов в островковой пленке. Возрастание амплитуды резонансного сигнала ВГ при увеличении расстояния от подложки до наночастиц серебра связано с уменьшением влияния мнимой части диэлектрической проницаемости кремния на амплитуду резонансного фактора локального поля на частоте ВГ при удалении пленки от поверхности кремния.

Для наблюдения и количественной оценки усиления гигантской ТГ измерения интенсивности ТГ проводились для трех типов образцов, приготовленных на кремниевой подложке с постоянной толщиной оксида порядка 100 нм. На рис.2а показана азимутальная зависимость интенсивности ТГ для: 1) островковой пленки серебра с эффективной массовой толщиной порядка 1 нм; 2) эталонной толстой однородной пленки серебра и 3) поверхности Si(001) без напыления. Все измерения выполнены для $s-s$ -комбинации поляризаций фундаментальной волны и волны ТГ, соответственно.

Интенсивность ТГ для поверхности Si(001) как функция азимутального угла имеет вид

$$I_{3\omega}^{ss}(\varphi) \sim \{\chi^{(3)}(3\omega)\}^2 (E^3(\omega))^2 [a + b \cos(4\varphi)], \quad (3)$$

где φ – азимутальный угол, a и b – числовые коэффициенты, связанные с конкретным видом тензора кубической нелинейности и углом падения излучения накачки. Анизотропный член в уравнении (3) имеет тот же порядок, что и изотропный член $I_{Si}^{isot} \approx I_{Si}^{anis}$, как это видно из экспериментальных зависимостей на рис.2а (светлые точки). Из сравнения изотропных и анизотропных вкладов в интенсивность ТГ для разных типов пленок серебра на рис.2а можно сделать вывод, что, с одной стороны, наличие островковой пленки существенно увеличивает полную изотропную компоненту ТГ за счет изотропного некогерентного вклада серебряных наночастиц ($I_{3\omega}^{isot} = I_{Si+Ag\ film}^{isot} / I_{Si}^{isot} = 2.6$), а с другой стороны, уменьшает анизотропную компоненту полного сигнала ТГ ($I_{3\omega}^{anis} = I_{Si+Ag\ film}^{anis} / I_{Si}^{anis} = 0.46$). Последнее связано с поглощением в островковой пленке излучения накачки и излучения ТГ, регистрируемого от кремниевой подложки, что и уменьшает величину анизотропного сигнала.

Как и в рассмотренном выше случае генерации гигантской ВГ, для оценки коэффициента усиления гигантской ТГ необходимо измерение диффузной компоненты ТГ для получения интегральной по полярному углу интенсивности ТГ.

На вставке к рис.2б показана индикатриса ГРР на длине волны ТГ для островковой пленки серебра и угловая аппаратная функция детектирующей системы.

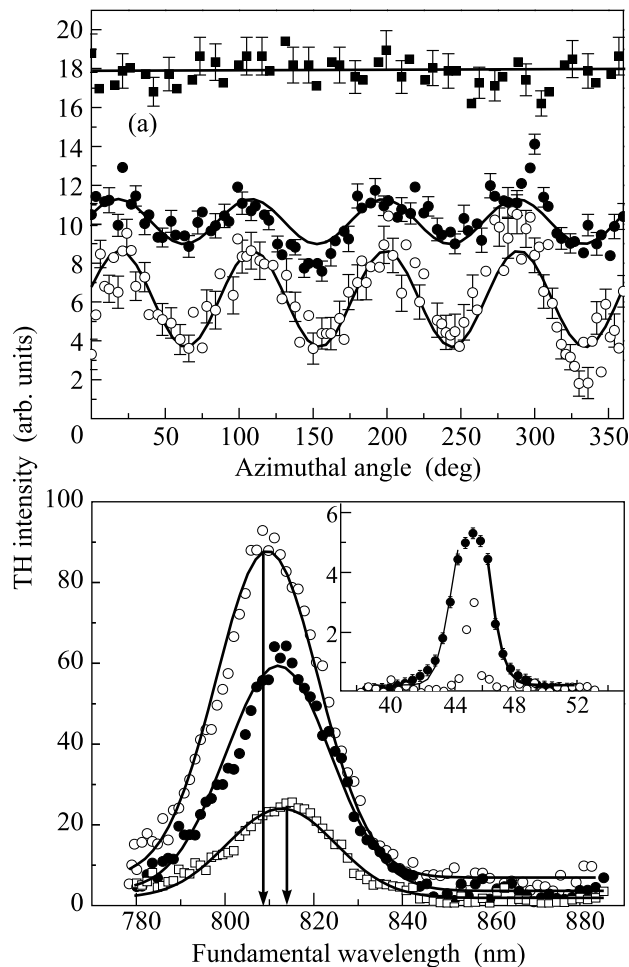


Рис.2. (а) Зависимости интенсивности ТГ от азимутального угла для чистой поверхности Si(001) (светлые точки), для островковой пленки серебра (черные точки) и толстой эталонной пленки серебра (светлые прямоугольники), сплошные линии – аппроксимация выражением (3); (б) спектры интенсивности ТГ для различных толщин оксидного слоя на ступенчатом клине для островковой пленки серебра: при $d = 100$ нм (светлые точки), $d = 70$ нм (черные точки), $d = 0$ (естественный оксид), (светлые прямоугольники), сплошные линии – аппроксимация экспериментальных спектральных зависимостей функцией Гаусса; вставка – индикатриса ГРР на длине волны ТГ для островковой пленки серебра (черные точки), угловая аппаратная функция системы измерения индикатрис (светлые точки), сплошная линия – аппроксимация выражением (3) из работы [8]

Эти зависимости были измерены в $s-s$ -комбинации поляризаций фундаментальной волны и волны ТГ, соответственно. Диффузная компонента сигнала ТГ наблюдается в области углов $38^\circ - 52^\circ$.

Усиление интенсивности гигантской ТГ от островковых пленок серебра может быть оценено с использованием следующего выражения:

$$G(3\omega) = \frac{\int [I_{\text{Si+Ag film}} - I_{\text{Si}}] d\theta}{I_{\text{thin Ag}}^{\text{isot}}}, \quad (4)$$

где $I_{\text{thin Ag}}^{\text{isot}}$ – изотропная компонента интенсивности ТГ, генерируемая “условной” тонкой однородной пленкой серебра с эффективной массовой толщиной 1 нм, эквивалентной по количеству серебра островковой пленке. Интенсивность ТГ для такой “условной” пленки с эффективной толщиной в 1 нм может быть оценена из измерений интенсивности ТГ от эталонной однородной пленки серебра с толщиной 40 нм. Учитывая то, что излучение накачки проникает в объем эталонной пленки серебра на глубину порядка 10 нм, и то, что регистрируемое излучение ТГ выходит из слоя с толщиной того же порядка, для оценки усиления интенсивности гигантской ТГ имеем: $I_{\text{thin Ag}}^{\text{isot}}/I_{\text{thick Ag}}^{\text{isot}} = 1/10^2$. Экспериментально определив $I_{\text{thick Ag}}^{\text{isot}}$ (рис.2а), можно вычислить значение для $I_{\text{thin Ag}}^{\text{isot}}$, что и позволяет оценить коэффициент усиления ТГ, который оказался равен $G(3\omega) = 1.4 \cdot 10^2$. Сравнение коэффициента усиления гигантской ВГ (из наших измерений и работы [1]) с коэффициентом усиления гигантской ТГ, полученного экспериментально в данной работе, показывает несколько меньшее усиление для гигантской ТГ, что, по-видимому, связано с большим поглощением излучения ТГ в серебре.

Для исследования роли резонанса локальных плазмонов в механизме усиления гигантской ТГ были исследованы спектры ТГ для идентичных островковых пленок серебра, напыленных на поверхность ступенчатого оксидного клина. На рис.2б показаны спектры интенсивности гигантской ТГ для трех значений толщины оксидного слоя на поверхности кремния. Так же как и в спектроскопии ВГ, явно виден сдвиг по частоте резонанса интенсивности ТГ в сторону коротких длин волн и возрастание амплитуды резонанса при увеличении расстояния между частицами серебра и кремниевой подложкой. Такое поведение резонансов интенсивности ТГ показывает роль дейст-

вительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости подложки в поведении резонансной частоты локальных плазмонов и подтверждает плазменный механизм усиления гигантской ТГ.

В заключение подведем итог всему, сказанному выше: наблюдалась генерация гигантской ТГ в двумерном ансамбле наночастиц серебра с коэффициентом усиления $1.4 \cdot 10^2$ по сравнению с интенсивностью ТГ от однородной серебряной пленки; исследованием резонансных спектров интенсивности ТГ в структуре с переменным расстоянием между наночастицами и полупроводниковой подложкой показано, что механизм усиления гигантской ТГ связан с усилением локальных оптических полей при возбуждении в структуре серебряных наночастицах локальных поверхностных плазмонов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты ## 04-02-16847, 04-02-17059, 03-02-39010 и 01-02-04018), Президентского гранта “Ведущие научные школы России” НШ # 1604.2003.2, грантов NATO # PST.CLG.979406 и INTAS # 03-51-3784.

1. A. Wokaun, J. G. Bergman, J. P. Heritage et al., Phys. Rev. **B24**, 849 (1981).
2. C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **46**, 145 (1981).
3. D. W. Berreman, Phys. Rev. **163**, 855 (1967).
4. M. Moskovits, J. Chem. Phys. **69**, 4159 (1978).
5. C. K. Chen, A. R. B. de Castro, and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **46** (2), 145 (1981).
6. G. T. Boyd, Th. Rasing, J. R. R. Leite, and Y. R. Shen, Phys. Rev. **B30**, 519 (1984).
7. M. Breit, V. A. Podolsky, S. Gresillon et al., Phys. Rev. **B64**, 125106-1, (2001).
8. E. M. Kim, S. S. Elovikov, and O. A. Aktsipetrov, JETP Lett. **77**, 158 (2003).
9. O. A. Aktsipetrov, I. M. Baranova, and Yu. A. Ilinskii, Sov. Phys. JETP **64**, 167 (1986).