

ГИГАНТСКАЯ ВТОРАЯ ГАРМОНИКА И РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УЛЬТРАМАЛЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦАХ

*О.А.Акципетров, И.М.Баранова, С.С.Еловиков, П.В.Елютин,
Д.А.Есиков, А.А.Никуллин, Н.Н.Фоминых*

Обнаружено возрастание на четыре порядка коэффициента усиления гигантской второй гармоники для металлических частиц с радиусом порядка 10 А, связанное с влиянием размерных эффектов на нелинейную восприимчивость и фактор локального поля.

Усиление нелинейно-оптических процессов на шероховатой поверхности металлов, впервые наблюдавшееся для гигантского комбинационного рассеяния света (ГКР) ¹, связано с возрастанием локального поля вследствие возбуждения локализованных поверхностных плазмонов ² и эффекта громоотвода ³. Для островковых пленок серебра наряду с ГКР наблюдалось явление генерации гигантской второй гармоники (ВГ) — интенсивность $I_{2\omega}$ ВГ, отраженной от системы малых металлических частиц, превышала $I_{2\omega}$ от гладкой поверхности серебра на несколько порядков ⁴. Для островковых пленок

$$I_{2\omega} \sim (d_m \chi_2 L(2\omega) L^2(\omega) I_\omega)^2,$$

где $d_m = n\nu$ — массовая толщина, ν — объем островка, n — поверхностная плотность частиц, χ_2 — квадратичная восприимчивость, L — фактор локального поля, I_ω — плотность мощности излучения накачки. В электростатическом приближении, когда радиус сферического островка $R \ll \lambda$ — длины волны излучения накачки, $L(\omega) = 3/(\epsilon(\omega) + 2)$ и не зависит от радиуса R ($\epsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость металла). Приведенное выражение для L справедливо для одиночной сферы. Учет коллективных эффектов приводит к сдвигу резонансной частоты, для которой $\text{Re}(\epsilon(\omega) + 2) = 0$. Таким образом, в более общем случае $L = L(\omega, q)$ ⁵, где q — коэффициент заполнения (относительная доля металла в объеме пленки). В электростатическом приближении $I_{2\omega}$ также не зависит от R , что

и наблюдается для островковых пленок с $R \gtrsim 100 \text{ \AA}$. Однако при $R < 100 \text{ \AA}$ линейные и нелинейные оптические свойства малых могут существенно меняться вследствие размерных эффектов, что должно изменить коэффициент усиления гигантской второй гармоники.

Нами исследовалось влияние размерных эффектов на процесс генерации гигантской ВГ ультрамалыми металлическими частицами с $R \sim 10 \div 100 \text{ \AA}$. Накачкой служило излучение импульсного $\text{YAG} : \text{Nd}^{3+}$ лазера с $\lambda = 1064 \text{ нм}$ и $I_{\omega} \sim 0,5 \text{ МВт/см}^2$. Излучение ВГ с $\lambda = 532 \text{ нм}$ регистрировалось измерительной системой, описанной в ³.

Островковые пленки серебра напылялись в сверхвысоком вакууме ($\lesssim 10^{-9}$ тор) на подложки из монокристаллического хлористого натрия с напыленным слоем монооксида кремния толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$. Для стабилизации свойств пленки после нанесения серебра образцы также прикрывались защитной пленкой SiO_x толщиной $\sim 500 \text{ \AA}$. Структурные характеристики пленок исследовались на просвечивающем электронном микроскопе. Типичная фотография такой пленки, полученная при увеличении $\sim 10^6$, приведена на рис. 1. Характерный радиус частиц R определялся усреднением размеров нескольких сотен островков.

На рис. 2 приведены результаты измерения зависимости интенсивности гигантской второй гармоники от R . Образцы различались не только средним радиусом R , но и массовой толщиной d_m , и заполнением q . Поэтому для выделения размерных эффектов интенсивность ВГ нормировалась делением на величину $d_m^2 L^2(2\omega, q) L^4(\omega, q)$.

Рассчитанная таким образом интенсивность $I_{2\omega}$ относилась к интенсивности $I_{2\omega}^0$ ВГ, отраженной от гладкой поверхности монокристаллического серебра (d_m^0 — порядка толщины скин-слоя $\delta \sim 300 \text{ \AA}$, $L^0(\omega) = L^0(2\omega) = 1$). Из рисунка видно, что при $R \gtrsim 50 \text{ \AA}$ размерный фактор усиления $G = (I_{2\omega} / d_m^2 L^2(2\omega, q) L^4(\omega, q)) / (I_{2\omega}^0 / \delta^2)$ не зависит от радиуса частиц и не отличается заметно от единицы. Это подтверждает правильность выбранного способа нормировки. С уменьшением радиуса частицы наблюдается существенное возрастание интенсивности, которое достигает четырех порядков при $R \sim 10 \text{ \AA}$.

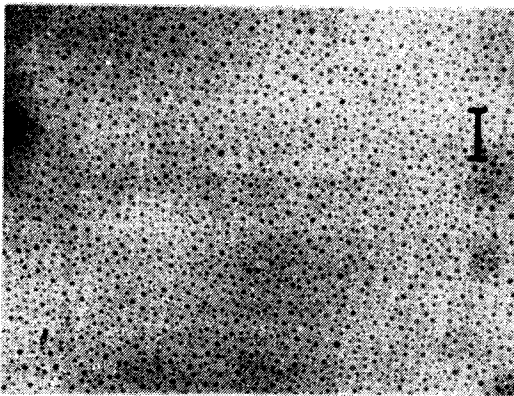


Рис. 1

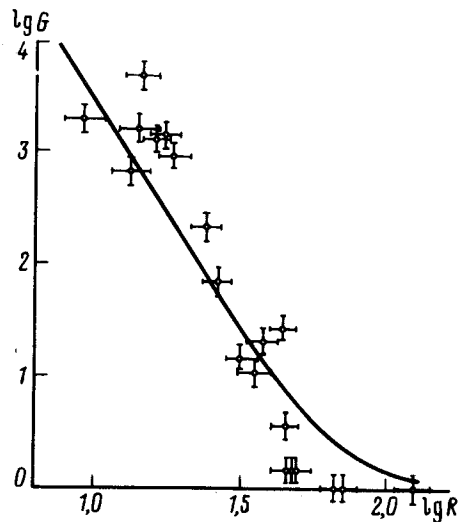


Рис. 2

Рис. 1. Структура островковой серебряной пленки, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Масштабная метка соответствует 200 Å

Рис. 2. Экспериментальные точки — зависимость логарифма G нормированной интенсивности гигантской ВГ от логарифма среднего радиуса островков, измеренного в Å. Сплошная кривая — аналогичная зависимость, рассчитанная по формуле (1) с подгонкой параметра R_q методом наименьших квадратов

Во всем диапазоне экспериментальных значений параметров выполняется условие "металличности" частиц $eR \gg \Delta_F$, где e — заряд электрона, Δ_F — среднее расстояние

между энергетическими уровнями вблизи поверхности Ферми, $\Delta_F = E_F/N$ (E_F — энергия Ферми, N — число электронов проводимости). Поэтому можно пренебречь изменениями диэлектрической проницаемости металла за счет ограниченности размеров частиц и считать факторы локального поля не зависящими от R .

Для объяснения наблюдаемого явления следует указать механизм, приводящий к увеличению квадратичной восприимчивости малых металлических частиц в сравнении с квадратичной восприимчивостью χ_2^0 такого же объема в сплошном металле. Последняя в металлах с решеткой, обладающей центром симметрии, в дипольном приближении обращается в ноль в силу правил отбора по четности. Величина χ_2^0 определяется следующим порядком мультипольного разложения: квадрупольным и магнитодипольным членами ⁷ и поэтому является весьма малой. В модели свободных электронов $\chi_2^0 = \chi_1/\epsilon_{NL}$, где χ_1 — линейная восприимчивость, а ϵ_{NL} — характерное поле нелинейности: $\epsilon_{NL} = 4mc\omega/e$, где m — масса электрона, c — скорость света, ω — частота внешнего поля; на частоте неодимового лазера $\epsilon_{NL} = 4 \cdot 10^8$ Гс.

Увеличение χ_2 в малых частицах может быть связано с частичным снятием запрета по четности, приводящим к ненулевому дипольному вкладу. Такое снятие может быть вызвано отклонением формы частиц от centrosymmetричной. Рассматривая электрон как свободную частицу в объеме, ограниченном непроницаемой поверхностью, представляющей сферу радиуса R , модулированную случайной функцией с характерной амплитудой h и длиной корреляции l ($h, l \ll R$) и используя метод Мигдала ⁸ для учета возмущенных граничных условий, для вызванного асимметрией вклада в дипольную квадратичную восприимчивость χ_2^a имеем оценку

$$\chi_2^a \simeq \left(\frac{hl}{Rr_s} \right)^2 \chi_1 \frac{1}{\epsilon_0},$$

где r_s — радиус сферического объема, приходящегося на один электрон, $\epsilon_0 = m^2 e^5 \hbar^{-4}$ — атомный масштаб напряженности поля.

Интерференция дипольного и магнитодипольного вкладов в интенсивность на частоте второй гармоники отсутствует из-за 90° -ного фазового сдвига между векторами соответствующих нелинейных поляризацій, поэтому для размерного фактора G имеем формулу

$$G = 1 + \left(\frac{R_a}{R} \right)^4, \quad (1)$$

где $R_a^2 \simeq \left(\frac{hl}{r_s} \right)^2 \frac{\epsilon_{NL}}{\epsilon_0}$.

Подгонка (методом наименьших квадратов) параметра R_a к экспериментальным данным дает значение $R_a = 72,4 \text{ \AA}$; соответствующая кривая показана на рис. 2. Считая, что формула для G не содержит числовых констант, заметно отличающихся от единицы, имеем оценку $hl \simeq 25 \text{ \AA}^2$, совместимую с использованными при выводе предпосылками. Общее согласие теории и эксперимента при $R \lesssim 50 \text{ \AA}$ позволяет считать, что описанный механизм ответствен за большую часть размерного возрастания интенсивности второй гармоники.

Отметим, что известный эффект снятия запрета по четности вблизи границы металла ⁹, связанный с нарушением симметрии самосогласованным полем, действующим на электрон в слое толщины порядка радиуса томас-фермиевской экранировки r_{TF} , в наших экспериментальных условиях не проявляется. Оценка такого — поверхностного — вклада в квадратичную поляризуемость дает

$$\chi_2^s \simeq \left(\frac{kr_{TF}}{R} \right) \chi_1 \frac{1}{\epsilon_0},$$

где k — константа порядка нескольких единиц. Положив $k = 3$, находим, что χ_2^s доминирует над χ_2^a только при $R \gtrsim 100 \text{ \AA}$, где эффекты размерного усиления не наблюдаются.

В заключение авторы благодарят Л.В.Келдыша, Е.М.Дубинину, Д.Н.Клышко за организацию работы и замечания, сделанные при обсуждении ее результатов.

Литература

1. Гигантское комбинационное рассеяние (пер. с англ. под ред. Аграновича В.М.) М.: Мир, 1984.
2. *Moskovits N.* J Chem Phys., 1978, 68, 4159.
3. *Акципетров О.А., Баранова И.М., Мишица Е.Д., Петухов А.В.* Письма в ЖЭТФ, 1984, 40, 240.
4. *Chen C.K., de Castro A.R.V., Shen Y.R.* Phys. Rev., 1981, 46, 145.
5. *Емельянов В.И., Коротеев Н.И.*, УФН, 1981, 135, вып. 2, 345.
6. *Горьков Л.П., Элиашберг Г.М.* ЖЭТФ, 1965, 48, 1407.
7. *Влоетберген N., Chang R.K., Jha S.S., Lee C.H.* Phys. Rev., 1968, 174, 813.
8. *Мигдал А.В.* Качественные методы в квантовой теории. М.: Наука, 1975.
9. *Tom H.W.K., Heinz T.R., Shen Y.R.* Phys. Rev. Lett., 1985, 51, 21, 1983.

Московский государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
23 апреля 1985 г