

# Гиперрэлеевское рассеяние света при генерации третьей гармоники в островковых пленках серебра

Е. М. Ким,<sup>1)</sup> С. С. Еловигов, О. А. Акципетров

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

Поступила в редакцию 14 января 2003 г.

Экспериментально наблюдалось гиперрэлеевское рассеяние света при генерации третьей гармоники (некогерентная третья оптическая гармоника) в пространственно неоднородных квазидвумерных структурах: островковых пленках серебра. Комбинированный анализ линейного и нелинейного рассеяний света совместно с результатами атомно-силовой микроскопии позволил установить фрактальную природу исследованных островковых пленок.

PACS: 67.57.Lm, 76.60.–k

Гиперрэлеевское рассеяние света (ГРР) при генерации второй оптической гармоники (ВГ), будучи некогерентным аналогом традиционного эффекта генерации ВГ, с одной стороны, и нелинейным аналогом рэлеевского рассеяния света (РРС), с другой стороны, интенсивно исследовалось в объемных молекулярных системах, начиная с 70-х годов [1–3]. Позднее ГРР при генерации второй гармоники в молекулярных системах: жидкостях и газах, где источником некогерентности являются тепловые флуктуации оптических и нелинейно-оптических параметров среды, было обобщено на случай пространственно неоднородных твердотельных систем со случайной неоднородностью: неоднородные тонкие пленки и шероховатые поверхности. Несмотря на весьма слабую эффективность генерации некогерентной ВГ в неоднородных тонких пленках и, как следствие, малую интенсивность диффузного сигнала ГРР на частоте ВГ, эти исследования позволили развить методы корреляционного анализа случайной неоднородности оптических, структурных и морфологических свойств микро- и нанообъектов: исследовались микрокристаллическая и полидоменная структуры тонких пленок сегнетоэлектрических керамик [4], структурные неоднородности магнитных [5] и сегнетоэлектрических [6] лэнгмюровских монослоев и самоагрегирующихся ферромагнитных пленок [7], лэнгмюровских пленок фуллеренов [8] и др. Тем не менее, малая интенсивность диффузного сигнала ГРР при генерации второй гармоники привела к тому, что попытки экспериментального наблюдения ГРР более высокого порядка нелинейности не делались.

В данной работе экспериментально наблюдалось ГРР при генерации третьей оптической гармоники

(ТГ) в островковых пленках серебра, являющихся удобной моделью двумерного случайного ансамбля нелинейных рассеивателей. Проведен совместный анализ индикатрис линейного и нелинейного (на частотах второй и третьей оптических гармоник) рассеяния в комбинации с анализом результатов атомно-силовой микроскопии (АСМ) пленок для исследования тонких морфологических особенностей структуры образцов.

Образцы островковых пленок серебра (ОПС) изготавливались методом термического напыления серебра на кремниевую подложку с ориентацией (001), поверхность которой предварительно очищалась путем химического травления в серной кислоте. Островковые пленки серебра напылялись при остаточном давлении газов в рабочем объеме напылительной установки  $p < 10^{-5}$  торр. Для исследования структурных свойств ОПС использовался атомно-силовой микроскоп в режиме постоянной силы с разрешением  $30 \text{ \AA}$  в плоскости, перпендикулярной зонду, и разрешением  $4 \text{ \AA}$  по нормали к этой плоскости, радиус зонда составлял 20 нм. Поскольку размер исследуемых неоднородностей был сравним с величиной радиуса зонда, то аппаратная функция измерения дает искажение истинного профиля неоднородности и приводит к переоценке его размера в плоскости, перпендикулярной игле:  $W = \sqrt{8bR}$ , где  $b$  – средний поперечный размер частицы,  $R$  – радиус зонда.

Эксперименты по исследованию индикатрис ГРР при генерации третьей и второй гармоник проводились с использованием YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера с длиной волны 1064 нм, импульсной плотностью мощности 10 МВт/см<sup>2</sup>, длительностью импульса 15 нс и частотой повторения импульсов 25 Гц. Часть излучения накачки отводилась в референсный канал, который

<sup>1)</sup>e-mail: JaneKim@shg.ru

позволял нормировать величину отклика ВГ и ТГ от образца ОПС на величину аналогичного сигнала от референса, которым служил кристалл кварца, и таким образом уменьшать влияние флуктуаций мощности лазерного излучения на точность измерения полярных угловых индикатрис слабого сигнала ГРР.

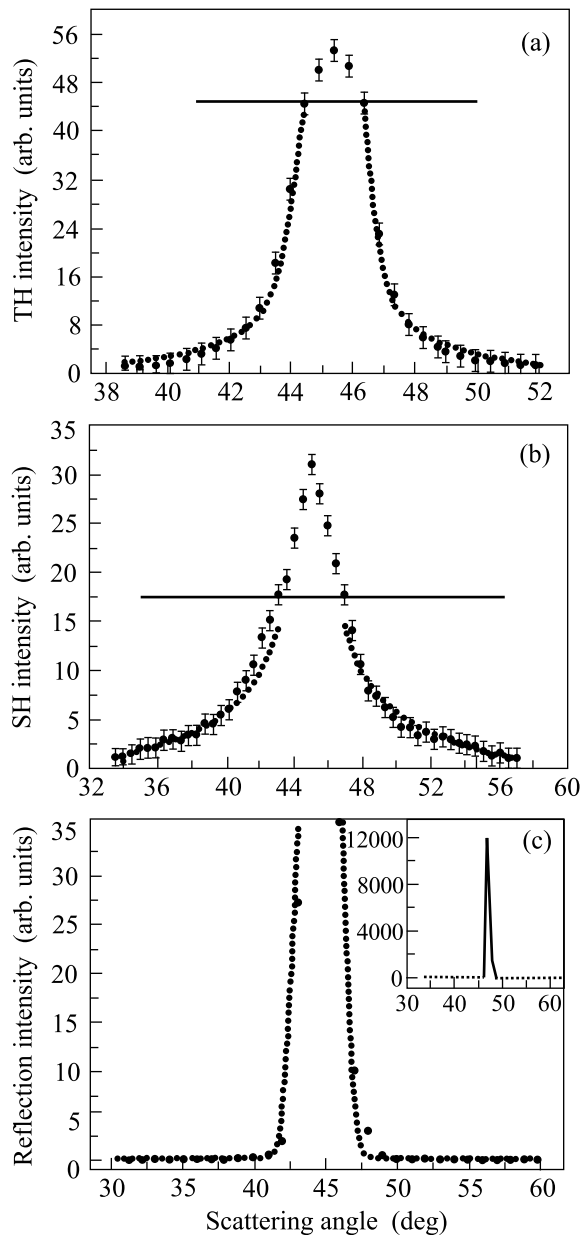


Рис.1. (a) – индикатриса ГРР при генерации ТГ, (b) – индикатриса ГРР при генерации ВГ, (c) – индикатриса линейного РРС на длине волны ВГ, полученные от образца островковой пленки серебра. Вставка – индикатриса РРС в полном диапазоне по интенсивности

На рисунке 1а представлена индикатриса ГРР при генерации ТГ (интенсивность рассеянного света на

длине волны третьей гармоники  $\lambda = 355$  нм) как функция полярного угла рассеяния, демонстрирующая появление диффузной некогерентной ТГ при отражении лазерного излучения от двумерного случайного ансамбля нелинейных рассеивателей: островковой пленки наночастиц серебра. На других рис.1 представлены индикатрисы ГРР на длине волны второй гармоники  $\lambda = 532$  нм, (b), и линейного РРС также на длине волны  $\lambda = 532$  нм, (c), полученные в том же образце ОПС. Все индикатрисы измерены в  $s-s$ -геометрии, то есть при  $s$ -поляризации падающего и рассеянного излучений, соответственно. Апертура приемной системы составляла  $2^\circ$  для индикатрисы ГРР на второй гармонике и  $1^\circ$  для индикатрисы ГРР на третьей гармонике. Поскольку подложка Si(001) островковой пленки является источником когерентного зеркального сигнала ВГ и ТГ, нужный нам сигнал ВГ и ТГ от ансамбля серебряных кластеров,  $I_{Ag}$ , выделялся путем вычитания из полного сигнала от системы “подложка+серебро”,  $I_{Si+Ag}$ , зеркального сигнала ВГ и ТГ, генерируемого подложкой  $I_{Si}$ :  $I_{Ag} = I_{Si+Ag} - I_{Si}$ . Полученные угловые индикатрисы демонстрируют появление уширенной рассеянной компоненты, локализованной в интервале углов  $32-58^\circ$  с максимумом в зеркальном направлении, монотонно спадающей до нуля за пределами этой области. Горизонтальная линия отделяет регулярный сигнал от диффузного излучения в соответствии с угловой аппаратной функцией приемной системы. В индикатрисе линейного РРС наблюдается узкий интенсивный пик в зеркальном направлении (вставка на рис.1с), связанный с зеркальным отражением света от поверхности подложки Si(001).

На рис.2а показано типичное АСМ изображение поверхности образца ОПС. Из рисунка видно, что островки серебра представляют собой слипшиеся кластеры со средним размером порядка 150 нм. Средняя высота мономера составляет 6 нм, тогда как неоднородности самой поверхности кремния меньше – порядка 1 нм. Система кластеров является двумерным ансамблем, поскольку продольный размер частиц намного больше поперечного.

Для нахождения корреляций между морфологическими и нелинейно-оптическими свойствами ОПС из анализа АСМ изображений была получена статистическая функция структуры – корреляционная функция плотность–плотность, характеризующая корреляцию распределения вещества в плоскости образца:

$$F(\mathbf{r}) = \frac{1}{S} \int n(\mathbf{r}+\mathbf{r}')n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}', \quad n(\mathbf{r}') = \begin{cases} 1, & r' \in S_{Ag} \\ 0, & r' \notin S_{Ag}, \end{cases} \quad (1)$$

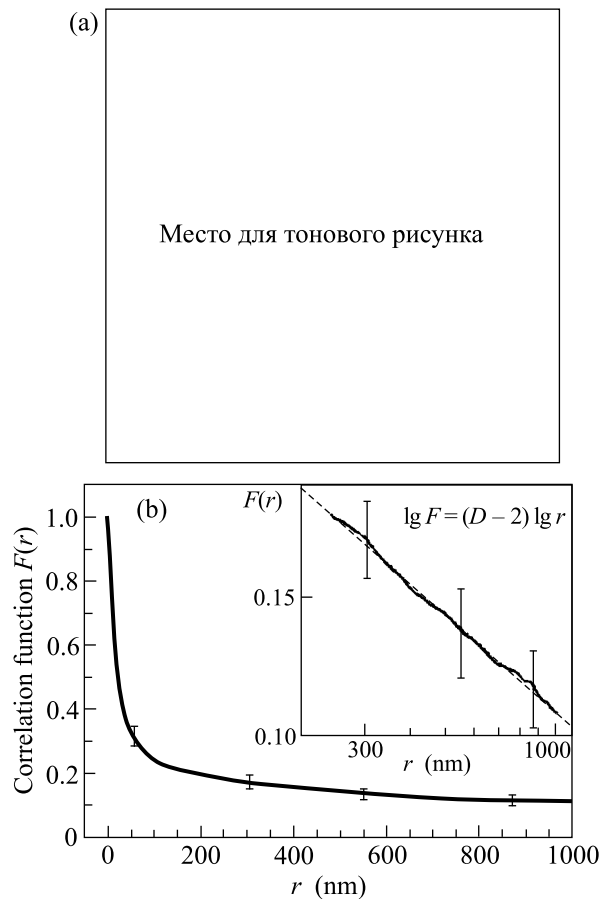


Рис.2. (а) – АСМ изображение образца ОПС, размер кадра  $1000 \times 1000$  нм; (б) – корреляционная функция плотность-плотность  $F(r)$ ; вставка – корреляционная функция плотность-плотность в логарифмическом масштабе на расстояниях больше максимального размера мономера (250 нм)

где  $S_{Ag}$  пространство, заполненное серебром,  $n(\mathbf{r})$  – функция поверхностной плотности, принимающая значения либо единица, когда конец радиуса-вектора попадает на металлическую частицу (собственную или соседнюю), либо нуль, когда радиус-вектор попадает на участок подложки, свободный от металла,  $S$  – площадь пленки, по которой проводилось усреднение. В силу изотропности образцов можно полагать, что  $F(\mathbf{r}) = F(r)$ . На рис.2б приведен график корреляционной функции плотность-плотность для образца ОПС, для которого были получены индикатрисы рассеяния света, приведенные на рис.1. Функция  $F(r)$ , на расстояниях больше максимального размера мономера (250 нм), плавно уменьшается, стремясь к нулю. На вставке к рис.2б представлена функция  $F(r)$  в логарифмическом масштабе на расстояниях, больших 250 нм. Данная зависимость была аппроксими-

рована степенной функцией  $1/r^{2-D}$ , представленной на рисунке в виде пунктирной линии, с параметром  $D = 1.62$ . Таким образом, структура кластеров серебра в образце ОПС имеет признаки фрактала с размерностью  $D = 1.62$ .

Для интерпретации полученных индикатрис линейного и нелинейного рассеяний делается предположение о статистической независимости корреляций факторов локального оптического поля (ФЛП) и соответствующих оптических восприимчивостей в плоскости образца. Тогда выражение для двухточечной корреляционной функции нелинейной поляризации можно представить в следующем виде:

$$\Pi_\alpha(r) = A \cdot \Pi_\chi(r) + B \cdot \Pi_L(r) + A \cdot B \cdot \Pi_\chi(r)\Pi_L(r), \quad (2)$$

где  $\Pi_\chi(r)$  – корреляционная функция нелинейной восприимчивости,  $\Pi_L(r)$  – корреляционная функция ФЛП,  $A, B$  – подгоночные параметры, индексы  $\alpha = 1, 2, 3$  соответствуют индикатрисам РРС и ГРР на ВГ и ТГ. Вклад  $\chi_\omega, \chi_{2\omega}$  и  $\chi_{3\omega}$  можно определить через функцию плотности серебра следующим образом:  $\Pi_\chi(r) \sim F(r) - \bar{n}^2$ . Корреляционную функцию ФЛП можно связать с фурье-образом линейной индикатрисы РРС:  $\Pi_L(r) \sim \int I_\omega(\theta) J_0[-ikr] k dk$ , где  $k = \omega(\sin \theta - \sin \theta_0)/c$ ,  $J_0$  – функция Бесселя нулевого порядка. Тогда выражение для корреляционной функции нелинейной поляризации принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \Pi_\alpha(r) \sim & A \cdot F(r) + B \cdot e^{-r^2/w^2} + \\ & + A \cdot B \cdot F(r) \cdot e^{-r^2/w^2}, \quad \alpha = 1, 2, 3, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\Pi_L(r) \sim e^{-r^2/w^2}$  – аналитическое выражение для корреляционной функции ФЛП, полученное из аппроксимации численного расчета интеграла,  $\int I_\omega(\theta) J_0[-ikr] k dk$ . Из выражения (3) следует, что корреляционная функция нелинейной поляризации есть сумма трех слагаемых, первое из которых характеризуется корреляционной функцией плотность-плотность, второе – фурье-образом линейной индикатрисы РРС, а третье есть произведение двух вышеперечисленных функций.

Общее феноменологическое выражение для некогерентного диффузного сигнала РРС и сигнала ГРР при генерации ВГ и ТГ выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} I_{\alpha\omega}(\theta) \sim \int \Pi_\alpha(\mathbf{r}) \exp \{-i\alpha(\sin \theta - \sin \theta_0)\omega \mathbf{e}_{\parallel} \mathbf{r}/c\} d\mathbf{r}, \\ \alpha = 1, 2, 3, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\theta_0$  и  $\theta$  – угол падения и рассеяния соответственно,  $\mathbf{e}_{\parallel}$  – единичный вектор проекций волновых векторов падающей и рассеянной волн. Если представить ОПС в виде двумерного изотропного ансамбля рассеивателей, то в выражении (4) можно перейти от векторного интегрирования к скалярному:

$$I_{\alpha\omega}(\theta) \sim \int \Pi_{\alpha}(r) J_0[-i\alpha(\sin\theta - \sin\theta_0)\omega r/c] r dr, \quad (5)$$

Для аппроксимации индикатрис РРС и ГРР при генерации ВГ и ТГ нужно подставить выражение для корреляционной функции нелинейной поляризации (3) в уравнение для диффузной компоненты отраженного линейного сигнала и сигналов ВГ и ТГ (5):

$$I_{\alpha\omega}(\theta) \sim A \cdot \frac{1}{k^D} + B \cdot e^{-M_{\alpha} k^2 \omega^2} + A \cdot B \cdot e^{-N_{\alpha} k^2 a^2},$$

$$\alpha = 1, 2, 3, \quad (6)$$

где  $D = 1.62$  – фрактальная размерность,  $\omega$  – полуширина фурье-образа линейной индикатрисы РРС, параметр  $a = 0.27$ ,  $M_1$  и  $N_1$  – параметры, соответствующие индикатрисе РРС,  $M_2$  и  $N_2$  – индикатрисе ГРР при генерации ВГ,  $M_3$  и  $N_3$  – индикатрисе ГРР при генерации ТГ,  $A, B$  – подгоночные параметры. Аппроксимация суммарной формулой (6) наилучшим образом по сумме квадратов отклонений описывает индикатрисы РРС и ГРР для ВГ и ТГ. Чтобы понять, какая из функций, степенная или функция Гаусса, дает больший вклад в угловые индикатрисы, аппроксимируем индикатрисы этими двумя функциями по отдельности. Степенная зависимость с показателем степени, рассчитанным из корреляционной функции плотность-плотность  $D = 1.62$ , наилучшим образом по сумме квадратов отклонений аппроксимирует индикатрису ГРР при генерации ВГ (рис.1б, пунктирная линия), чем функция Гаусса. Из этого следует, что на больших расстояниях сохраняется фрактальность с тем же показателем  $D = 1.62 < 2$ , что и в нанометровом диапазоне, где рассчитана корреляционная функция плотность-плотность  $F(r)$ . В то же время функция Гаусса лучше по сумме квадратов отклонений описывает индикатрису РРС (рис.1с пунктирная линия), чем степенная зависимость. Тогда как индикатрису ГРР при генерации ТГ функция Гаусса и степенная функция описывают равнозначно по сумме квадратов отклонений. На рис.1а пунктирной ли-

нией показана аппроксимация индикатрисы ГРР при генерации ТГ суммарной формулой (6). Сравнение показывает, что предположение о статистической независимости восприимчивости и ФЛП оправдано для описания ГРР при генерации ВГ и хуже применимо к описанию линейных и нелинейных индикатрис для ГРР при генерации ТГ.

В заключение отметим, что ГРР экспериментально наблюдалось при генерации некогерентной диффузной третьей оптической гармоники и, несмотря на слабость этого кубического нелинейно-оптического эффекта, были систематически исследованы его угловые индикатрисы рассеяния в островковых пленках серебра. Комплексный анализ индикатрис линейного РРС, квадратичного и кубического ГРР в случайно неоднородных островковых пленках серебра, совместно с анализом статистических свойств ОПС с помощью атомно-силовой микроскопии, позволил установить фрактальность структуры островковых пленок как на нанометровом, так и на микрометровом масштабах. Показано, что фрактальность кластеров серебра сохраняется в микронном диапазоне с той же размерностью  $D = 1.62 < 2$ , что и в нанометровом диапазоне, где рассчитана корреляционная функция плотность-плотность.

Авторы признательны Н. В. Диденко и Д. А. Музыченко за помощь в проведении эксперимента и А. А. Никулину за многочисленные консультации по вопросам теории ГРР.

- 
1. S. Kielich, *Molecular Nonlinear Optics*, Mir, Moscow, 1974, in Russian.
  2. P. K. Schmidt and G. W. Rayfield. *Appl. Optics*. **33**, 4286 (1994).
  3. K. Clays and A. Persoons. *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2980 (1991).
  4. A. A. Fedyanin, N. V. Didenko, N. E. Sherstyuk et al., *Opt. Lett.* **24**, 1260 (1999).
  5. T. V. Murzina, G. B. Khomutov, A. A. Nikulin et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B17**, 63 (2000).
  6. O. A. Aktsipetrov, T. V. Misuryaev, T. V. Murzina et al., *Opt. Lett.* **25**, 411 (2000).
  7. T. V. Murzina, A. A. Nikulin, O. A. Aktsipetrov et al., *Appl. Phys. Lett.* **79**, 1309 (2001).
  8. E. D. Mishina, T. V. Misuryaev, A. A. Nikulin et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B16**, 1692 (1999).