

## 표면 제 2 고조파 발생을 이용한 색소 Rd6G박막층의 손상 분석

유대혁 · 고춘수 · 임용식 · 이재형 · 장준성

서울대학교 자연과학대학 물리학과

(1994년 5월 30일 받음)

색소 Rd6G박막층에서의 표면손상을 제 2 고조파 발생법을 응용하여 분석하였다. 유리기판 위에 스펀 코팅 방법으로 Rd6G박막을 만들고 Rd6G의 강한 흡수선 근방의 Q-switched Nd:YAG 레이저의 제 2 고조파(532 nm)를 입사시켜 손상영역을 만들었다. 여기에 기저빔(1.06 μm)을 입사시켰을 때 손상부분에서 표면 제 2 고조파 신호의 세기가 감소함을 이용하여 손상부분의 모양과 범위를 측정하였다. 이 결과는 광학현미경으로 직접 관찰한 결과와 일치하였다.

### I. 서 론

반전대칭성(inversion symmetry)을 가진 매질로부터의 표면 제 2 고조파 발생(Surface Second-Harmonic Generation: SSHG)은 1960년대에 주요한 연구주제중의 하나였으나<sup>[1]</sup> 유용한 표면 분석의 도구로 실용화되기 위해서는 많은 연구가 필요하였다.

1980년대부터 표면증강라만산란(Surface-Enhanced Raman Scattering: SERS)이 큰 관심을 끌게되고 국소장(local field)의 증강을 이용한 SSHG이 거친 은(roughened silver)의 표면에서 가능함이 실험으로 증명이 되면서<sup>[2]</sup> SSHG에 관한 연구가 활발히 진행되었다. 그 결과 금속 전극에서 분자들의 흡착(adsorption)과 탈착(desorption)의 분석,<sup>[3-5]</sup> 극진진공(ultra high vacuum)에서 금속표면<sup>[6]</sup>과 반도체(Si, Ge)표면<sup>[7]</sup>에의 분자 흡착의 측정, 반도체표면의 대칭성 확인<sup>[7]</sup> 등이 보고되었다.

한편, 액체와 고체의 경계면에서 액체분자의 배열방향(orientation)과 흡착시의 자유에너지(free energy)도 SSHG으로 측정할 수 있었다.<sup>[8]</sup> 이와 같은 최근의 연구 성과들로 표면에서 반전대칭성이 깨어지는 원리를 이용한 SSHG이 표면에 국한된 현상을 탐구하는데 유용한 도구임이 확인되었다.

이 실험이 가지는 장점은 실험이 상대적으로 간단하며, 입자산란을 이용한 방법과 달리 시료에 손상을 입히지 않고, 레이저광이 접근할 수 있는 어떠한 부분에 대해

서도 원거리측정이 가능하다는 것이다. 표면에 국한된 현상이므로 표면의 정보를 얻기에 유용하며, 반응시간이 짧아 pico-second의 표면변화를 연구하는데도 적합하다.

본 실험에서는 Rd6G를 유리기판 위에 스펀코팅한 후 SSHG을 확인하였고, 유리기판에 의한 기여도와 Rd6G 층의 기여도를 비교하였다. Q-Switched Nd:YAG 레이저의 제 2 고조파로(532 nm) 손상영역을 만든 후 기저빔(1.06 μm)을 이용한 SSHG으로 측정하였다.

### II. 이론적 배경

그림 1과 같이 경계면(xy 평면)에 δ 함수꼴의 분극이 분포되어 있는 간단한 경우를 생각하면 분극과 경계조건은 다음의 식으로 주어진다.<sup>[9]</sup>

$$P^s = \hat{P}P^s \delta(z) \exp[i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)] \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \Delta B_x &= -4\pi i \left( \frac{\omega_k}{c} \right) P_y^s, & \Delta B_y &= 4\pi i \left( \frac{\omega_k}{c} \right) P_x^s \\ \Delta E_x &= -\left( \frac{4\pi}{\epsilon'} \right) \frac{\partial \phi_z^s}{\partial x}, & \Delta E_y &= -\left( \frac{4\pi}{\epsilon'} \right) \frac{\partial \phi_z^s}{\partial y} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\Delta B_z = 0, \quad \Delta D_z = -4\pi \left[ \frac{\partial \phi_x^s}{\partial x} + \frac{\partial \phi_y^s}{\partial y} \right]$$

단, Δf는 f(z=0+) - f(z=0-)을 나타낸다.

식 (1), (2)를 이용하여 Maxwell 방정식을 풀면 매질 1에서 복사장은 다음과 같다.

\* 이 연구는 1994년도 교육부 기초과학육성연구비의 지원에 의한 것임.

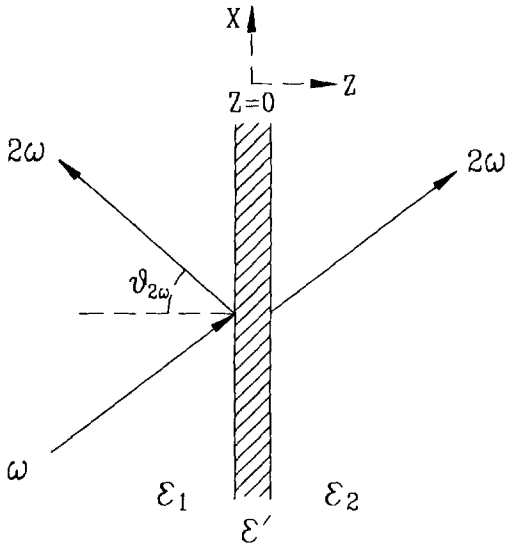


그림 1. 분극종이(polarization sheet)에 의한 표면 제 2 고조파 발생

$$E_p(2\omega) = \frac{i4\pi k_1}{\epsilon_2 k_{1z} + \epsilon_1 k_{2z}} \left[ k_{2z} p_z^s + \left( \frac{\epsilon_2}{\epsilon'} \right) k_x p_x^s \right] \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)]$$

$$E_s(2\omega) = \frac{i4\pi k_1}{k_{1z} + k_{2z}} [(\epsilon_1)^{-1} k_1 p_y^s] \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - 2\omega t)] \quad (3)$$

여기서  $\mathbf{k}_1$ 과  $\mathbf{k}_2$ 는 각각 매질 1과 매질 2에서의 복사장의 파수 벡터를,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ 는 각각 분극분포층과 매질 1, 2에서의 선형유전상수를 나타내며 첨자  $p$ 와  $s$ 는 편광 방향을 나타낸다. 매질 2에서의 복사장은 식 (3)에서 첨자 1과 2를 바꾸고  $+p_z^s$ 를  $-p_z^s$ 로 바꾸면 얻을 수 있다.

매질 1의 전기장 성분들과 분극분포경계층의 전기장 성분들 사이의 관계를 나타내는 거시국소장인자(macroscopic local field factor)  $\vec{L} = (L_{xx}, L_{yy}, L_{zz})$ 와 제 2 고조파를 발생시키는 비선형분극을 이용하여 식 (3)을 나타내면 다음과 같다.

$$E_p(2\omega) = i \left( \frac{4\pi\omega}{c\sqrt{\epsilon_1(2\omega)}} \right) \left[ L_{xx}(2\omega)\chi_{s,ijk}^{(2)} L_{ij}(\omega) L_{kk}(\omega) + \frac{k_x(2\omega)}{k_{1z}(2\omega)} L_{zz}(2\omega)\chi_{s,ijk}^{(2)} L_{ij}(\omega) L_{kk}(\omega) \right] E_{ij}(\omega) E_{ik}(\omega)$$

$$E_s(2\omega) = i \left( \frac{2\pi k_1^2(2\omega)}{k_{1z}(2\omega) \epsilon_1(2\omega)} \right) L_{yy}(2\omega)\chi_{s,ijk}^{(2)} L_{ij}(\omega) L_{kk}(\omega) E_{ij}(\omega) E_{ik}(\omega) \quad (4)$$

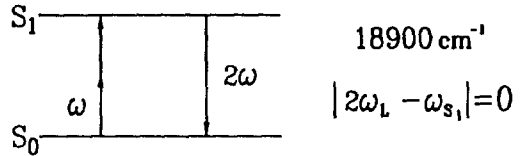
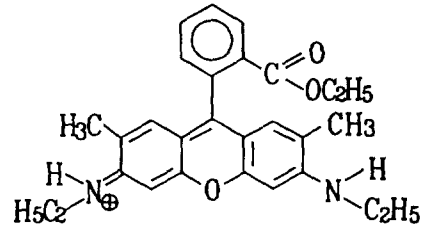


그림 2. Rd6G의 분자식과 흡수 스펙트럼

$E(\Omega)$ ,  $k_1(\Omega)$ ,  $\epsilon_1(\Omega)$ ,  $L(\Omega)$  등은 진동수  $\Omega$ 일 때의 값들을 나타낸다. 국소장보정을 하였으므로 이제 식 (4)의  $E_p$ 는 매질 1에서의 전기장을 나타낸다. 따라서 매질 1에서의 복사장의 세기를 구하면 다음과 같다.

$$I(2\omega) = \frac{c}{2\pi} \sqrt{\epsilon_1(2\omega)} |E(2\omega)|^2$$

$$= \frac{32\pi^3 \omega^2 \sec^2 \theta_{2\omega}}{c^3 \sqrt{\epsilon_1(2\omega) \epsilon_1(\omega)}} |e'(2\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : e'(\omega) e'(\omega)|^2 I_1^2(\omega) \quad (5)$$

여기서  $e'(\Omega) \equiv L(\Omega) \cdot e(\Omega)$ 이고  $e(\Omega)$ 는 진동수  $\Omega$ 인 복사장의 편광방향을 나타내는 단위벡터이다.  $I_1$ 는 입사빔의 세기를 나타내는데, 입사빔이 펄스폭이  $T$ 인 펄스이고, 빔의 입사단면적이  $A$ 라면 펄스당 광자의 갯수로는 다음과 같이 나타낸다.

$$S(2\omega) = \frac{32\pi^3 \omega^2 \sec^2 \theta_{2\omega}}{\hbar c^3 \sqrt{\epsilon_1(2\omega) \epsilon_1(\omega)}} |e'(2\omega) \cdot \chi_s^{(2)} : e'(\omega) e'(\omega)|^2 \times I_1^2(\omega) AT \quad (\text{광자수/펄스}) \quad (6)$$

### III. 실험 방법

Rd6G를 에탄올에 용해시켜 약  $3 \times 10^{-4}$  M 농도가 되게 한 후 초음파 세척을 한 유리기판 위에 몇방울 떨어뜨리고 500~1000 RPM의 속도로 유리기판을 돌려 스핀 코팅방법으로 Rd6G층을 만든다.

Rd6G는 에틸렌글리콜이나 메탄올 등에 용해시켜 색소 레이저용의 매질로 많이 이용되는데 벤젠고리가 4개 연결된 평면형의 모양을 가지고 있으며 가시광선 영역에서

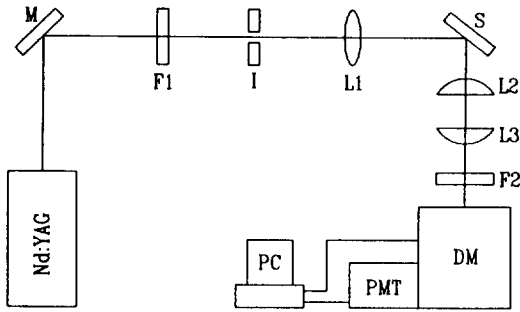


그림 3. 실험장치도(M: 반사경, F1: 532 nm 제거용 필터, I: 조리개, L1: 렌즈  $f=150$  mm, S: 시료, L2, L3: PLCX 렌즈, F2:  $1.06 \mu\text{m}$  제거용 필터, DM: 이중회절분광기)

강한 흡수선을 가진다. 그러나 적외선 영역에서는 흡수선이 없다. 그래서  $1.06 \mu\text{m}$ 의 레이저광으로 532 nm의 제 2 고조파를 발생시키는 경우 532 nm의 강한 흡수선에 의해 비선형분극율은 공명증강(resonance enhancement)이 되어 분자의 갯수가 적을 수 밖에 없는 일부자충인 경우에도 측정가능한 제 2 고조파를 발생시킬 수 있다. (그림 2) 한편,  $1.06 \mu\text{m}$  영역에는 흡수선이 없으므로 강한  $1.06 \mu\text{m}$  기저빔에 의한 손상을 막을 수 있다는 장점이 아울러 가지고 있다.

SSHG에 대한 유리표면의 기여도를 알아보기 위해 Rd6G를 스펠코팅하지 않은 유리를 그림 3의 S의 위치에 두고 기저빔을 반사경(M), 조리개(I), 렌즈(L1)를 통해 집속시켰으며 flash lamp에서 나오는 532 nm 파장영역의 광을 제거하기 위한 필터(F1)를 중간에 설치하였다. 이때 집속단면적의 반경은 약  $12 \mu\text{m}$ 였다. 반사광은 렌즈(L2, L3)와  $1.06 \mu\text{m}$  제거용 필터(F2)를 통하여 이중회절분광기(double spectrometer)에 집속시키고 이때 신호를 측정하였다.

Rd6G의 기여도를 측정하기 위하여 Rd6G를 스펠코팅한 유리를 그림 3의 S 위치에 두고 위의 과정을 반복하여 그 신호를 측정하였다. 표면 제 2 고조파 신호는 암실에서도 눈으로는 보이지 않으므로 반사 기저빔을 IR card를 이용하여 이중회절분광기에 집속시킨 후 신호를 측정하였다. 신호가 작으므로 이중회절분광기에서 입사부분 슬릿과 광증배관(photomultiplier tube) 슬릿을 모두 열었다. 제 2 고조파 신호의 기저빔 세기에 대한 의존성을 알아보기 위해 기저빔 세기를 110 mW부터 300 mW까지 10 mW씩 증가시키며 제 2 고조파 신호의 세기를 측정하였다. 단, 이때의 집속단면적은 유리기판의 파손을 막기 위해 약  $0.2 \text{ cm}^2$ 로 하였다.

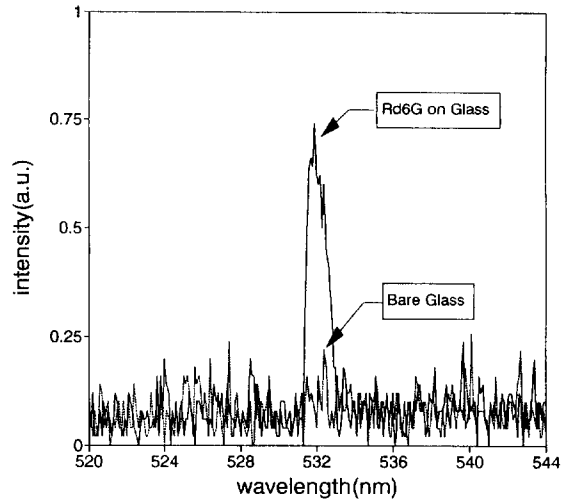


그림 4. 표면 제 2 고조파 신호(실선과 점선은 각각 Rd6G 박막층이 스펠코팅되었을 때와 되지 않았을 때)

손상영역을 만들기 위하여 532 nm 제거용 필터(F1)를 없애고 532 nm 레이저광을 1분 내지 2분 동안 시료에 집속시켰다. 다음으로 기저빔을 입사시켜 손상영역에서 제 2 고조파 신호의 변화를 측정하였다. 시료는 XY-translator를 이용하여 X, Y방향으로  $50 \mu\text{m}$ 씩 이동시켰다. 이때 집속단면적의 반경은 약  $12 \mu\text{m}$ 였다.

#### IV. 실험결과 및 토론

Rd6G가 입혀지지 않은 유리기판과 입혀진 유리기판 각각에 대하여 제 2 고조파 신호를 측정된 결과는 그림 4와 같다. 광증배관의 열잡음(thermal noise)을 고려하면 Rd6G가 입혀지지 않은 유리기판에서는 제 2 고조파 신호가 측정되지 않았으나 Rd6G가 입혀진 유리기판에서는 532 nm 근처에서 신호가 측정됨을 알 수 있다. 신호가 약하므로 이중회절분광기로의 입사부분과 광증배관으로의 입사부분의 슬릿을 모두 열었기 때문에 반치폭이 약  $10 \text{ \AA}$ 으로 나타났다. 슬릿의 폭을 좁힐 경우 532 nm를 중심으로 반치폭이 줄어들음을 확인할 수 있었으나 신호의 세기는 약해졌다.

그림 5는 기저파 세기를 변화시키며 제 2 고조파 신호를 측정된 결과이며 그림의 실선이 시닝내기(fitting)의 결과이다. 식 (5), (6)에서 신호의 세기는 기저빔 세기의 제곱에 비례하는데 기저빔 세기의 요동과 박막층에서의 신호 흡수 등의 오차내에서 그 비례를 확인할 수 있다. 기저빔 세기가 0일 때의 값은 배경 열잡음(background

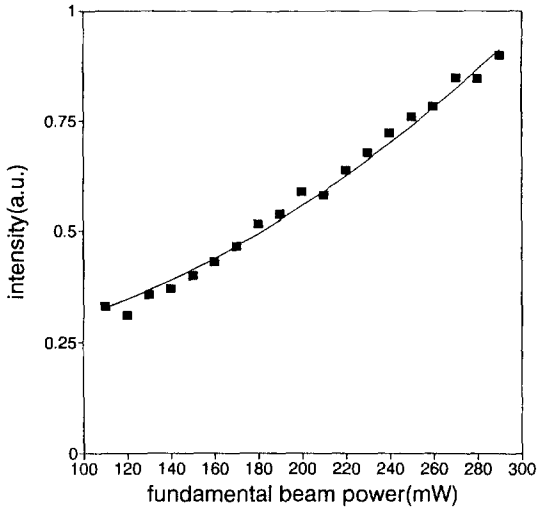


그림 5. 기저빔 세기에 대한 신호의 변화

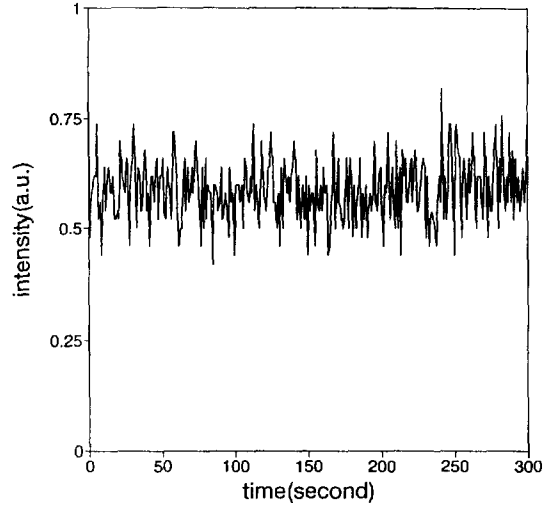


그림 6. 시간에 대한 신호의 변화

thermal noise)을 나타낸다.

표면 비선형성의 정확한 물리적 원인은 오랫동안 논쟁이 되어왔는데, Shen은 크게 구조적 불연속과 장(field)의 불연속으로 그 원인을 제시하고 있다.<sup>[10,11]</sup> 구조적 불연속에 의한 제2 고조파 발생이란 두 매질의 경계면 부근에서는 어떤 한 매질의 덩어리상태에서 다른 한 매질의 덩어리상태로의 변화가 아주 작은 영역에서 일어나게됨으로 반전대칭성이 깨져서 국소적 전기 쌍극자향이 생기고 이에 의해 제2 고조파가 발생한다는 것이며, 장의 불연속에 의한 제2 고조파 발생이란 두 매질의 유전상수가 다르므로 전기장의 수직성분이 경계면의 아주 작은 영역에서 급격히 변하게 되어 비국소적 전기 사중극자(electric quadrupole) 형태의 향이 생겨 제2 고조파 발생에 기여한다는 것이다.

Rd6G를 스핀코팅했을 때 박막층과 공기의 경계면, 박막층과 유리기판과의 경계면이 존재하게 된다. 두 경계면 모두 매질간의 선형유전상수의 차이가 작으므로 전기장의 수직성분의 급격한 변화에 의해 전기사극자형태의 향이 기여하는 바는 작다. 실제로 굴절률이 공기에 비해 아주 큰 금속이나 반도체표면으로부터의 제2 고조파 신호는 펄스당 약  $10^3$ 개 정도의 광자갯수를 나타낸다.<sup>[12,13]</sup> 이에 비해 절연체 표면으로부터의 신호는 일반적으로 펄스당 10개 정도의 제2 고조파를 발생시킨다.<sup>[14]</sup> 따라서, 유리기판만으로도 제2 고조파가 원칙적으로 발생가능하지만, 그 신호는 약하여 이중회절분광기를 통해 광증배관에 도달하지는 못하는 것으로 여겨진다.

그러나, Rd6G가 경계면에서 반전대칭성을 깨뜨리는

배열을 할 경우 공명증강을 통해 강한 제2 고조파가 발생할 수 있으며 이런 반전대칭성의 깨어짐이 Rd6G와 유리기판사이의 경계면에서 일어남이 보고되었다.<sup>[15]</sup>

비균질적으로 넓어진(inhomogeneously broadened) 분자준위에 대하여 전기쌍극자근사에서 기저준위  $|g\rangle$ 에서 여기준위  $|n\rangle$ 으로의 전이와 공명을 이루는 제2 고조파에 대한 비선형분극률 텐서는 다음과 같다.<sup>[16]</sup>

$$\alpha_{ijk}^{(2)}(2\omega = \omega + \omega) = (\alpha_{ijk}^{(2)})_{NR} - (1/\pi \hbar^2) \bar{\alpha}^{(1)}(2\omega) \langle g | p_i | n \rangle + \sum_m \frac{\langle n | p_j | m \rangle \langle m | p_k | g \rangle + \langle n | p_k | m \rangle \langle m | p_j | g \rangle}{\omega - \omega_{mg}}$$

여기서,  $(\alpha_{ijk}^{(2)})_{NR}$ 는  $\alpha_{ijk}^{(2)}$ 의 비공명부분이고  $\langle m | P | n \rangle$ 과  $\omega_{mn}$ 은 각각 쌍극자행렬요소와  $|n\rangle$ 준위에서  $|m\rangle$ 준위로의 전이진동수를 나타내며  $\bar{\alpha}^{(1)}(2\omega)$ 는 진동수  $2\omega$ 에서의 선형분자분극률을 나타낸다. 제2 고조파가 방향지워진 분자층에 의해 발생할 때 표면비선형광수율은 국소장 효과를 무시한다면<sup>[17]</sup> 분자의 비선형분극률의 합으로 다음과 같이 표시된다.

$$\chi^{(2)} = N_s \langle \alpha^{(2)} \rangle$$

여기서,  $N_s$ 는 단위면적당 분자의 갯수이며,  $\langle \alpha^{(2)} \rangle$ 는 방향에 대한 비선형분극률의 평균을 나타낸다. 제2 고조파로의 변환효율은  $|\chi^{(2)}|^2 \sim |\alpha_{ijk}^{(2)}(2\omega)|^2$ 에 비례하므로 분모의 향이 0이 되는 공명이 일어날 때 크게 증대됨을 알 수 있다. 본 실험에서 측정되는 제2 고조파 신호는

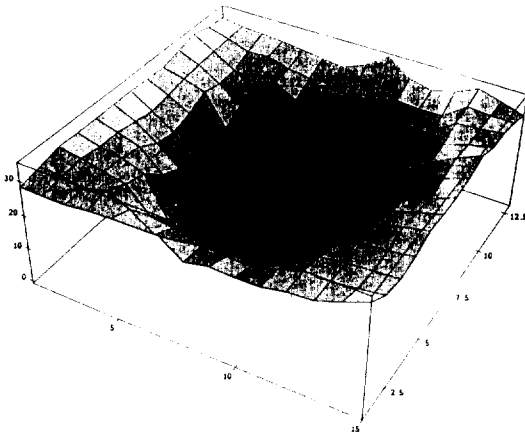


그림 7. 손상부분을 이동하면서 측정된 신호의 변화(1 단위는 50  $\mu\text{m}$ , 짙은 부분일수록 신호의 세기가 작다.)

바로 이 공명증강을 통하지 않고는 측정되지 않았다. 시간에 따라 제 2 고조파 신호의 세기가 변화하는 것을 측정한 결과는 그림 6과 같다. 기저파 세기의 요동을 고려하면, 제 2 고조파 신호는 거의 일정하게 측정되었다. 이것은 적외선에 대해 Rd6G가 흡수선이 없으므로 시료의 손상이 일어나지 않기 때문이다. 그러나, 532 nm 부근에는 강한 흡수선이 있으므로 훨씬 낮은 세기에 대해서도 광분리<sup>[18]</sup> (photo-detachment) 등의 손상 현상이 일어난다.

본 실험에서는 Rd6G의 흡수선에 의존하는 공명증강을 이용하여 제 2 고조파를 얻으므로 Rd6G의 흡수선이 변하는 등의 손상을 입으면 제 2 고조파 신호는 급격히 줄어든다. 따라서, 선형유전상수에 의해 반사율이 결정되는 반사방향의 기저빔으로는 손상영역에 대한 정보를 얻기 힘들지만 비선형성을 이용하는 제 2 고조파는 손상영역에서 큰 변화를 일으키므로 그 변화를 측정함으로써 손상영역에 대한 정보를 얻을 수 있다.

그림 7은 손상영역을 만든 후 그 영역을 50  $\mu\text{m}$  간격으로 이동하면서 SSHG 실험을 행한 결과이다. 높이가 SSHG 신호의 세기를 나타낸다. 앞에서 설명했던 것처럼 손상영역에서 제 2 고조파 신호의 세기가 크게 줄어듦을 볼 수 있다. 반경 약 150  $\mu\text{m}$ 의 손상을 볼 수 있다. 결국 SSHG를 이용하여 손상을 관찰할 때는 얼마나 광을 집속시킬 수 있는가 하는 것이 분해능을 결정한다. 본 실험에서 입사단면적의 반경은 약 12  $\mu\text{m}$ 이다.

V. 결 론

유리기판 위에 입혀진 얇은 Rd6G층에서 공명증강(resonance enhancement)을 통한 표면 제 2 고조파를 측정하였다. 측정된 제 2 고조파는 대부분 얇은 Rd6G층에서 발생한 것임을 확인하였으며, 이는 곧 큰 비선형성을 가지는 분자가 표면에서 나타내는 여러가지 현상들을 매질(기판)의 기여에 의한 방해로 극소화하여 관찰할 수 있는 장점이 되었다. 또한 손상영역을 임의로 만들고 그 크기와 모양을 표면 제 2 고조파 발생으로 측정하여 시료의 선형상수를 이용하는 측정방법으로 얻기 힘든 정보를 시료에 아무런 손상을 입히지 않고도 얻을 수 있었다. 비교적 간단한 실험장치로서 비파괴실험을 수행하는데 유용한 도구임을 확인하였다.

참 고 문 헌

- [1] N. Bloembergen, R. K. Chang, S. S. Jha and C. H. Lee, Phys. Rev. **174**, 813(1968).
- [2] C. K. Chen, A. R. B. de Castro and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **46**, 145 (1981).
- [3] C. K. Chen, T. F. Heinz, D. Ricard and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **46**, 1010(1981); Chem. Phys. Lett. **83**, 455 (1981); Phys. Rev. **B27**, 1965 (1983).
- [4] G. L. Richmond, Chem. Phys. Lett. **106**, 26(1984).
- [5] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard and Y. R. Shen, Chem. Phys. Lett. **83**, 180 (1981).
- [6] H. W. K. Tom et al., Phys. Rev. Lett. **53**, 348 (1984)
- [7] T. F. Heinz, M. M. T. Loy and W. A. Thompson, Phys. Rev. Lett. **54**, 63(1985).
- [8] T. F. Heinz, H. W. K. Tom and Y. R. Shen, Phys. Rev. **A28**, 1883(1983).
- [9] Y. R. Shen, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 327 (1989).
- [10] P. Guyot-Sionnest, W. Chen and Y. R. Shen, Phys. Rev. **B33**, 8254(1986).
- [11] P. Guyot-Sionnest and Y. R. Shen, Phys. Rev. **B 35**, 4420(1986).
- [12] H. W. K. Tom, T. F. Heinz and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **51**, 1983(1983).
- [13] H. W. K. Tom, C. M. Mate, X. D. Zhu, J. E. Crowell, T. F. Heinz, G. Somorjai and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **52**, 348(1984).
- [14] T. F. Heinz, H. W. K. Tom and Y. R. Shen, Phys. Rev. **A28**, 1883(1983).
- [15] L. Werner, W. Hill, F. Marlow, A. Glismann and O. Hertz, Thin Solid Films **205**, 58(1991).

- [16] T. F. Heinz, C. K. Chen, D. Ricard and Y. R. Shen, Phys. Rev. Lett. **48**, 478(1982). [18] V. S. Letokhov, V. G. Movshev and S. V. Chekslin, Sov. Phys. JETP **54**, 259(1982).  
[17] P. Ye and Y. R. Shen, Phys. Rev. **B28**, 4288(1983).

### Detection of Damage of Rd6G Film Using Surface Second-Harmonic Generation

Dae-Hyuk Yoo, Chun-Su Go, Yongsik Lim, Jai-Hyung Lee and Joon-Sung Chang  
*Department of Physics, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea*

(Received: May 30, 1994)

The damage of a thin film of Rd6G dye was probed by Surface Second-Harmonic Generation(SSHG) method. A portion of the Rd6G thin film on glass substrate was damaged by 532 nm laser beam, and the damage was probed by detecting intensity variation of SSHG. The result was confirmed through direct observation with optical microscope.