

Изменение резонансной частоты поверхностных плазмонов в наночастицах меди, возбужденных фемтосекундными лазерными импульсами

И. В. Блонский⁺¹⁾, И. Н. Дмитрук^{+*}, О. А. Ещенко^{*}, И. А. Павлов⁺, В. Н. Кадан⁺, П. И. Коренюк⁺,
А. А. Алексеенко[∇], А. Н. Дмитрук⁺

⁺ Институт физики Национальной Академии Наук Украины, 03028 Киев, Украина

^{*} Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина

[∇] Гомельский технический университет, Гомель, Беларусь

Поступила в редакцию 15 апреля 2008 г.

После переработки 30 мая 2008 г.

Приведены результаты исследований изменения оптической плотности $\Delta D(t)$, полуширины $\Delta H/2(t)$ и спектрального положения максимума $\Delta \lambda_{SP}(t)$ полосы поверхностных плазмонов (SP) в наночастицах Cu после их возбуждения фемтосекундными лазерными импульсами. Сообщается о знакопеременном характере зависимости $\Delta \lambda_{SP}(t)$, сопровождающемся немонотонным изменением зависимости $\Delta H/2(t)$ на временном интервале (0–5 пс). Предложена модель объяснения полученных результатов, основанная на эволюции диэлектрического отклика такой композитной среды под влиянием ее возбуждения мощными лазерными импульсами.

PACS: 71.45.Gm, 78.47.–j, 78.67.–n

1. При изучении закономерностей взаимодействия фемтосекундных лазерных импульсов с ансамблями наночастиц благородных металлов (Au, Ag, Cu) в большинстве работ основное внимание уделяется проблемам энергообмена между горячими электронами и решеткой. Имеющиеся к настоящему времени результаты и их анализ позволяют сделать ряд обобщающих выводов относительно временных пределов проявления основных механизмов рассеяния горячих электронов, размерной зависимости эффективности энергообмена между электронами и решеткой, остывания перегретых металлических наночастиц путем возбуждения в них “дыхательных” колебательных мод и др. (см., например, [1, 2]). Однако облучение таких композитных материалов, состоящих из металлических наночастиц, инкорпорированных в диэлектрические матрицы, фемтосекундными лазерными импульсами может сопровождаться не только сильным разогревом электронного газа в металлических наночастицах, но и сложным временным характером изменения диэлектрического отклика всего композита в результате наведенного изменения показателя преломления, образования плазмы в диэлектрике и других эффектов. Такие процессы могут оказывать существенное влияние на электронные

свойства металлических наночастиц, в частности, на параметры поверхностных плазмонов, распространяющихся вдоль границы раздела металлических наночастиц и диэлектрической матрицы. Изучению особенностей их проявления на примере наночастиц Cu сферической формы, инкорпорированных в SiO₂ матрицу, при возбуждении образцов мощными фемтосекундными импульсами I_{ex} и посвящена настоящая работа.

2. По известной методике “возбуждение – зондирование” в фемто-пикосекундном временном интервале исследовалась кинетика изменений основных параметров полосы поверхностных плазмонов (SP): наведенной оптической плотности $\Delta D(t)$, спектрального положения ее максимума $\Delta \lambda_{SP}(t)$ и полуширины $\Delta H/2(t)$. Исследования выполнены с использованием лазерной системы Coherent, состоящей из задающего фемтосекундного генератора Mira-900F, работающего на длине волны излучения 780 нм, и регенеративного усилителя Legend HE. Выходная энергия импульса излучения 2.5 мДж при частоте их следования 1 кГц. Длительность импульса накачки на полувысоте, оцененная по автокорреляционной функции, ~ 100 фс. “Белый континуум” зондирующего пучка получен при прохождении сфокусированного лазерного пучка через сапфировую пластинку. Длительность компоненты импульса “белого” света в об-

¹⁾ e-mail: blon@iop.kiev.ua

ласти плазмонной полосы ≈ 180 фс. В качестве пучка накачки I_{ex} использовалась часть выходного излучения усилителя на длине волны 780 нм. Спектр прошедшего через образец зондирующего пучка регистрировался с помощью дифракционного спектрографа Aston SP500i ПЗС камерой. Величина ΔD определялась следующим образом:

$$\Delta D = D - D_0 = \lg \frac{I_0 - I_b}{I_{pp} - I_{pm}} - \lg \frac{I_0 - I_b}{I_{pr} - I_b}, \quad (1)$$

где D_0 – начальная оптическая плотность образца, D – оптическая плотность образца после действия импульса накачки, I_0 – интенсивность падающего на образец зондирующего излучения, I_b – фоновый сигнал, I_{pm} – интенсивность излучения, зарегистрированная после образца, при облучении только пучком накачки, I_{pr} – интенсивность излучения, зарегистрированная после образца, при облучении только зондирующим пучком, I_{pp} – интенсивность излучения, зарегистрированная после образца, при облучении пучком накачки и зондирующим пучком. Все измерения выполнены при комнатной температуре.

Исследовались массивы наночастиц Cu сферической формы со средним размером ~ 47 нм, инкорпорированные в SiO_2 матрицу, полученные по технологии, описанной в работе [3]. Фрагмент ТЕМ изображения таких наночастиц приводится в той же работе. Дисперсия их функции размерного распределения по ансамблю не превышала 20%. При таких значениях размера наночастиц и дисперсии функции размерного распределения влиянием последнего фактора на неоднородное уширение SP полосы можно пренебречь. На это указывают результаты исследования размерной зависимости спектрального положения максимума, а также полуширины SP полосы, приведенные в работах [3, 4].

3. Обратимся к экспериментальным результатам и их обсуждению. Возбуждение исследуемых образцов фемтосекундными импульсами приводит к известным эффектам уширения и уменьшения амплитуды плазмонного пика. Они и обуславливают возникновение в пределах плазмонной полосы наведенного изменения оптической плотности $\Delta D = D - D_0$. Кинетику таких изменений $\Delta D(t)$ наночастиц Cu иллюстрирует рис.1. Согласно общепринятым представлениям (см., например, [1]), резкое просветление, наблюдаемое на временном интервале < 0.2 пс, обусловлено процессами разогрева электронного газа вследствие электрон-электронного рассеяния. При дальнейшем увеличении t наблюдается двухэкспоненциальная релаксация $\Delta D(t)$ с показателями экспонент $\tau_1 = 1.65$ пс и $\tau_2 = 320$ пс. Быстрая компонен-

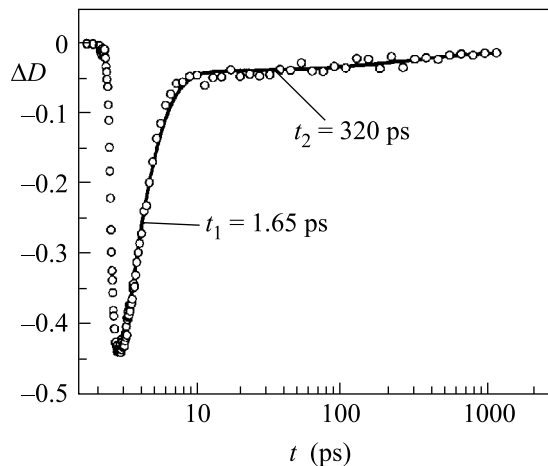


Рис.1. Кинетика зависимости $\Delta D(t)$ образцов, содержащих медные наночастицы ($d = 47$ нм) в области полосы поглощения поверхностных плазмонов ($\lambda_{SP} = 568.5$ нм). Сплошная линия – аппроксимация $\Delta D(t)$ функцией $f(t) = a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$ с параметрами $\tau_1 = 1.65$ пс и $\tau_2 = 320$ пс

та τ_1 практически совпадает со временем термализации электронов в объемном Cu (см. [2, 5]); медленная – τ_2 , вероятнее всего, описывает скорость передачи энергии от перегретых наночастиц в SiO_2 матрицу [1]. Приведенные результаты отвечают $I_{ex} \approx 4.5 \cdot 10^{11}$ Вт/см².

Однако основным оригинальным результатом работы является обнаружение знакопеременного сдвига максимума плазмонной полосы $\Delta \lambda_{SP}(t)$ под действием импульса накачки, который сопровождается и немонотонным изменением ее полуширины, см. рис.2, 3. Видно (рис.2а, 3), что на начальном временном интервале (0–0.18 пс) после действия импульса накачки максимум полосы смещается в длинноволновую сторону спектра; на временном интервале 0.18–0.6 пс направление сдвига изменяет знак и на заключительном этапе (0.6–5 пс) направление сдвига максимума опять изменяется с возвратом полосы к исходному положению (568.5 нм). Величина максимального сдвига плазмонной полосы в красную и синюю стороны спектра примерно одинакова и зависит от I_{ex} . При $I_{ex} \approx 4.5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² максимальный сдвиг в красную сторону спектра составляет $\Delta \lambda_{SP} \approx 5$ нм. Очевидно, что обнаруженный нами знакопеременный характер зависимости $\Delta \lambda_{SP}(t)$ является отображением неэлементарности физических процессов, протекающих на различных временных интервалах при взаимодействии фемтосекундных лазерных импульсов с наночастицами Cu, инкорпорированными в SiO_2 матрицу. Для его объясне-

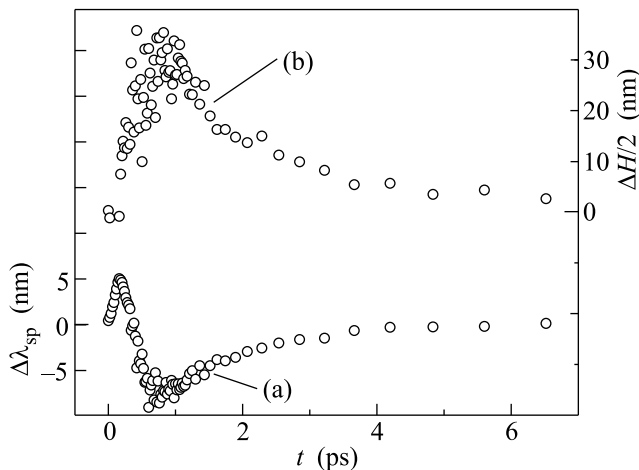


Рис.2. Изменения (а) положения максимума плазмонной полосы $\Delta\lambda_{SP} = \lambda_{SP}(t) - \lambda_{SP}(t = 0)$ и (б) полуширины $\Delta H/2(t)$ после действия возбуждающего импульса, полученные на основании зависимостей $D(\lambda)$ и их аппроксимации в приближении лоренцевой формы плазмонной полосы

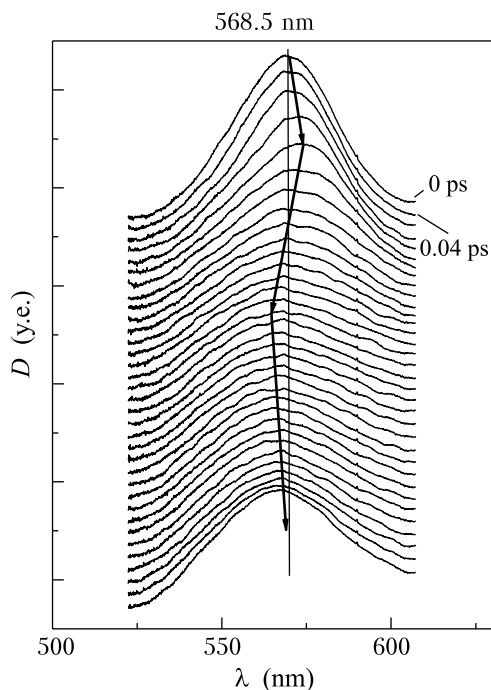


Рис.3. Временная эволюция спектрального распределения оптической плотности $D(t)$ в области полосы SP после воздействия импульсов возбуждения ($\lambda_{pm} = 780$ нм, $I_{ex} = 4.5 \cdot 10^{11}$ Вт/см²). Контур полосы определен после вычитания сплошного спектра, обусловленного межзонными переходами, в предположении его неизменности во всем исследуемом временном интервале. Временной интервал между ближайшими спектрами 0.04 пс.

ния, прежде всего, необходимо принять во внимание известные базовые эффекты, сопровождающие взаимодействие лазерных фемтосекундных импульсов с такими изотропными средами: эффект Керра и образование плазмы в SiO₂ матрице, разогрев и остывание электронов в наночастицах и др. Определим пороги проявления и возможное влияние таких процессов на временную зависимость частоты поверхностных плазмонов ω_{SP} :

$$\omega_{SP} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{Cu}^{b1} + 2\varepsilon_{SiO_2}}}; \quad (2)$$

где ω_p – частота объемного плазмона, ε_{SiO_2} – диэлектрическая проницаемость SiO₂ матрицы, ε_{Cu}^{b1} – составляющая действительной части диэлектрической проницаемости Cu, обусловленная связанными электронами. Уменьшение ω_{SP} на начальном временном интервале (0–0.18 пс) логично связывать, прежде всего, с возрастанием знаменателя в (2) вследствие проявления эффекта Керра со свойственной ему мгновенностью действия (10^{-15} с) и сопровождающегося изменением показателя преломления среды n :

$$n = n_0 + n_2 I_{ex}, \quad (3)$$

где n_0 – исходное значение показателя преломления, $n_2 = \frac{2\pi}{n_0} \chi^{(3)}$ – его приращение в поле лазерной волны интенсивностью I_{ex} , $\chi^{(3)}$ – значение кубической по полю компоненты диэлектрической восприимчивости. Оценки показывают, что для обеспечения наблюдаемого уменьшения энергии поверхностных плазмонов на величину $\Delta\hbar\omega_{SP} \approx 0,02\hbar\omega_{SP}$ (сдвига полосы в красную сторону, $\Delta\lambda_{SP} \simeq 5$ нм) достаточным оказывается приращение показателя преломления эффективной среды на единицы процентов, что при используемых плотностях мощности возбуждения и с учетом свойственного таким нанокompозитам гигантского усиления $\chi^{(3)}$ (которая на три порядка превосходит значение соответствующего параметра в объемных материалах [6]) вполне реалистично. Таким образом, наблюдаемый на начальном временном интервале (0–0.18 пс) сдвиг максимума плазмонной полосы в красную сторону спектра можно связывать с проявлением эффекта Керра. Естественно, что по окончании его действия показатель преломления среды (главным образом SiO₂ матрицы) релаксирует к величине n_0 , что и сопровождается инверсией знака зависимости $\Delta\lambda_{SP}(t)$ и смещением полосы к исходному положению 568.5 нм спустя 0.34 пс после действия возбуждающего импульса (рис.2а, 3).

Последующее смещение плазмонного пика на временном интервале 0.34–0.6 пс в синюю сторону спект-

ра и его окончательный возврат к исходному положению (568.5 нм) спустя ~ 5 пс после действия импульса возбуждения качественно подобны ранее наблюдаемым в работе [7]. Авторами [8] предпринята попытка объяснить природу такого сдвига с позиций развитой ими теории динамического экранирования кулоновского взаимодействия в плазмоне со стороны наведенной в области интерфейса поляризации. Не отбрасывая такую возможность, обратим внимание и на то, что на характер зависимости $\lambda_{SP}(t)$ на временном интервале 0.34–0.6 пс может влиять дополнительно и плазма, образовавшаяся в SiO₂ компоненте композита.

В этой связи хотелось бы обратить внимание на следующее. Оценки показывают, что при учете связанного с возбуждением поверхностных плазмонов локального усиления поля [1] с коэффициентом усиления ~ 20 в структурах нано-Cu/SiO₂ даже при мощности $I_{ex} \approx 4,5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² возможно достижение концентрации плазмы в SiO₂ матрице $\sim 10^{20}$ см⁻³. С учетом ее экранирующего действия можно объяснить наблюдаемую величину сдвига максимума полосы поверхностного плазмона в синюю сторону спектра (~ 8 нм), а инерционностью образования плазмы и ее временем жизни – поведение зависимости $\lambda_{SP}(t)$ на наиболее длинном временном промежутке (0.6–5 пс).

Очевиден вклад в зависимость $\Delta\lambda_{SP}(t)$ и от разогрева и остывания электронного газа, приводящих к спектрально-временным изменениям $\varepsilon(\lambda, t)$. Однако, судя по результатам работы [2], прогнозируемая его величина при максимальном значении электронной температуры $T_e \approx 1000$ К ожидается в несколько раз меньше величины $\Delta\lambda_{SP}$, определенной из эксперимента.

И, в заключение, о зависимости $\Delta H/2(t)$, рис.2б. Резкое возрастание $\Delta H/2(t)$ на самом коротковременном участке объясняется с позиций потери фазовой когерентности поверхностных плазмонов вследствие быстрых процессов рассеяния наиболее горячей части ансамбля электронов, а последующий экспоненциальный спад – их термализацией в результате электрон-решеточного энергообмена. Отличительной особенностью характеристики $\Delta H/2(t)$, установленной нами, является более плавный переход от уширения к сужению полосы, приходящийся на интервал 0.2–0.6 пс, рис.2б. Это указывает на то, что на данном временном интервале выравниваются ско-

рости процессов, ответственных за разогрев и остывание электронов. Как известно [2], таким быстрым процессом остывания электронов является размернозависимое рассеяние на поверхности наночастицы. Для наночастиц со средним размером от 1 до 100 нм среднее время такого рассеяния отвечает диапазону значений 10^{-14} – 10^{-12} с. Следовательно, в зависимости от размеров наночастиц процессы рассеяния электронов на поверхности могут конкурировать как с электрон-электронным, так и электрон-фононным взаимодействиями.

Таким образом, приведенные в настоящей работе результаты указывают на необходимость дальнейшего, более углубленного, изучения физических факторов, в особенности электрополевых и связанных с затуханием Ландау, влияющих на электронные свойства металлических наночастиц в диэлектрическом окружении при воздействии на такие среды фемтосекундных лазерных импульсов.

Работа выполнена с привлечением методических возможностей Центра коллективного пользования приборами НАН Украины “Лазерный фемтосекундный комплекс” при частичной поддержке грантов ДФФД # ф17/455-2007 и конкурсной программы НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии” Н # 11-07.

1. H. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1995, p. 532.
2. J.-Y. Bigot, V. Halte, J.-C. Merle et al., *Chemical Physics* **25**, 181 (2000).
3. O. A. Yeshchenko, I. M. Dmitruk, A. M. Dmytruk, and A. A. Alexeenko, *Mat. Sci. and Engineering B* **137**, 247 (2007).
4. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Eds. W. Martienssen and H. Warlimont, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2005, p. 1047.
5. В. В. Головлев, Ю. А. Матвеев, А. М. Санов, В. С. Летохов, *Письма в ЖЭТФ* **55**, 441 (1992).
6. D. Ricard, in *Optical nonlinearities of composite materials: metal and semiconductor crystallites*, *Nonlinear Optical Materials, Principles and Applications*, Eds. V. Deqiarqio and C. Flytzanis, Berlin: Springer-Verlag, 1995.
7. M. Perner, P. Bost, U. Lemmer et al., *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2192 (1997).
8. T. V. Shahbazyan, I. E. Perakis, and I.-Y. Bigot, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3120 (1998).