

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 535.375.54:539.216.2

ОПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ СОЗДАНИЯ, ИССЛЕДОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ ПРОЗРАЧНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© 2005 г. А. М. Бонч-Бруевич, чл.-корр. РАН; Т. А. Вартанян, доктор физ.-мат. наук;
Н. Б. Леонов, канд. физ.-мат. наук; А. Е. Логунов;
С. Г. Пржибельский, канд. физ.-мат. наук; В. В. Хромов, доктор физ.-мат. наук

ВНЦ “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

E-mail: tigran@vartanyan.com

Дан обзор работ, проведенных в Государственном оптическом институте им. С.И. Вавилова, по созданию, модификации и исследованию металлических наноструктур, выращенных на поверхности прозрачных диэлектрических материалов с использованием метода самоорганизации. В основе этих работ лежат обнаруженные и исследованные ранее процессы фотостимулированной десорбции, фотостимулированной поверхностной диффузии и фотоатомной эмиссии. Для характеристики ансамблей металлических наночастиц использованы методы абсорбционной спектроскопии, нелинейной оптики и оптической флукуационной микроскопии.

Коды OCIS: 240.6670, 260.3910, 350.6670.

Поступила в редакцию 26.04.2005.

Введение

Уникальные оптические свойства сред, состоящих из большого числа малых металлических частиц, широко используются как в научных, так и в практических целях [1, 2]. Важной особенностью наноразмерных металлических частиц является их способность многократно усиливать амплитуду падающего на них поля оптического излучения. С точки зрения современных технологий особенно привлекательным является то обстоятельство, что усиление происходит только в непосредственной близости от частицы, обеспечивая высокую селективность и локализацию воздействия и в то же время снижая требования как к источнику излучения, так и к среде, через которую транспортируется луч.

В научных исследованиях широко используется эффект гигантского комбинационного рассеяния [3, 4], в котором благодаря усилению поля на поверхности малых металлических частиц интенсивность рассеянного излучения возрастает в миллионы раз. В последние годы запатентован ряд предложений по использованию эффекта усиления поля на поверхности металлических частиц для повышения чувствительности биологических сенсоров [5]. Другое практическое применение связано с повышением чувствительности быстродействующих фотодиодов, собственное поглощение которых оказывается недостаточным из-за относительно малой

толщины полупроводникового материала, необходимой для достижения высокого быстродействия. Эффект усиления поля на поверхности малых металлических частиц позволяет надеяться на создание комбинированных приборов, обладающих как высоким быстродействием, так и высокой чувствительностью [6].

Несмотря на успехи электронной и рентгеновской литографии, создание регулярных массивов одинаковых металлических частиц с оптимальными формами и размерами в нанометровой области остается весьма дорогостоящим [7]. В связи с этим до сих пор не теряет своей актуальности задача изучения оптических свойств массивов металлических частиц, создаваемых с помощью относительно простого и дешевого метода самоорганизации. Путем оптимизации условий вакуумного осаждения металла можно добиться образования металлических частиц с размером 10–20 нм, представляющих наибольший интерес с точки зрения получения высокодобротных плазмонных возбуждений. Добротность плазмонных возбуждений в частицах большего размера снижается из-за потерь на излучение, которые растут пропорционально квадрату объема частиц. В частицах меньшего размера начинают сказываться эффекты, связанные с рассеянием электронов на поверхности частицы, которые также приводят к дополнительному затуханию коллективных возбуждений.

К сожалению, разброс по формам и размерам частиц, полученных путем самоорганизации, оказывается довольно большим. Эта особенность ансамблей металлических наночастиц, образующихся при естественном росте островковых металлических пленок, приводит к значительному неоднородному уширению возбуждаемых в них плазмонных резонансов. В результате резонансные свойства ансамбля частиц ухудшаются, а исследование свойств отдельных частиц по характеристикам всего ансамбля становится невозможным.

В настоящем обзоре представлены результаты наших работ по созданию, модификации и исследованию металлических наноструктур, выращенных на поверхности прозрачных диэлектрических материалов по методу самоорганизации. В основе этих работ лежат обнаруженные и исследованные нами ранее процессы фотостимулированной десорбции, фотостимулированной поверхностной диффузии и фотоатомной эмиссии. Для характеристики ансамблей металлических наночастиц использовались методы абсорбционной спектроскопии, нелинейной оптики и специально разработанный нами метод оптической флуктуационной микроскопии.

Оптические резонансы в ансамблях металлических наночастиц

Металлические наночастицы выращиваются на прозрачной диэлектрической подложке путем осаждения на ее поверхность атомов металла. Атомы, адсорбированные на поверхности, диффундируют по ней и образуют зародыши металлической фазы, которые затем вырастают в наночастицы. Хотя средним размером частиц металла можно управлять с помощью времени осаждения, образующиеся частицы имеют различные размеры и формы. Наибольший интерес представляют металлические наночастицы, много меньшие длины волны излучения, соответствующей собственной частоте коллективных возбуждений. Причина этого состоит в том, что потери на излучение растут вместе с объемом частицы, так что время жизни поверхностных плазмонов, локализованных в крупных частицах мало, а следовательно, и добротность резонансов в таких частицах мала. Собственные частоты поверхностных плазмонов, локализованных в частицах, размеры которых много меньше длины волны, не зависят от их размера, а определяются только их формой. В довольно грубом, но достаточном для наших целей приближении форму частицы можно охарактеризовать относительными размерами полуосей наиболее близкого к ней эллипсоида. В отличие от сферы, имеющей одну вырожденную моду плазмонных

колебаний, эллипсоид имеет три моды коллективных возбуждений. Собственные частоты колебаний электронной плотности определяются коэффициентами деполяризации вдоль соответствующих осей эллипсоида [8]. Для практических применений интерес представляют пленки, в которых разброс собственных частот плазмонов, локализованных в разных частицах, меньше, чем характерное расщепление частот в одном эллипсоиде. Спектры экстинкции таких пленок содержат явно выраженные резонансы, спектральное положение которых определяется преимущественной формой частиц, вырастающих на поверхности в процессе самоорганизации. В то же время по сравнению с однородной шириной резонансов разброс собственных частот оказывается в несколько раз большим, так что ширина отдельного резонанса в спектре экстинкции ансамбля частиц определяется именно неоднородным распределением резонансных частот, а не временем дефазировки локализованных плазмонов. Оставаясь в пределах одного типа колебаний, весь ансамбль частиц, сформированных на подложке, можно охарактеризовать функцией распределения по собственным частотам плазмонов. В то же время можно ожидать некоторую степень корреляции между собственными частотами разных типов колебаний, поскольку факторы деполяризации эллипсоида в разных направлениях связаны между собой.

В частицах, малых по сравнению с длиной волны излучения, рассеяние мало по сравнению с поглощением, так что можно ограничиться рассмотрением только спектров поглощения, хотя в эксперименте обычно измеряется спектр экстинкции, в который вносят вклады как поглощение, так и рассеяние. Выберем одну металлическую наночастицу. Пусть ее объем равен V , а одна из собственных частот равна Ω . Сечение поглощения такой частицы на частоте ω обозначим $\sigma(\omega, \Omega)$. Если принять, что оптические свойства металла описываются зависящей от частоты комплексной диэлектрической постоянной $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$, то квазистатическое выражение для сечения поглощения $\sigma(\omega, \Omega)$ можно привести к виду

$$\sigma(\omega, \Omega) = \frac{V\omega}{c} \frac{[1 - \epsilon_1(\Omega)]^2 \epsilon_2(\omega)}{[\epsilon_1(\Omega) - \epsilon_1(\omega)]^2 + \epsilon_2^2(\omega)}, \quad (1)$$

где c – скорость света. В том случае, когда металл хорошо описывается моделью Друде с плазменной частотой ω_p и затуханием γ , диэлектрическая постоянная имеет простой аналитический вид

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma)}. \quad (2)$$

Тогда (1) упрощается до

$$\sigma(\omega, \Omega) = \frac{V\gamma\omega_p^2}{4c} \frac{1}{(\omega - \Omega)^2 + (\gamma/2)^2}, \quad (3)$$

если только $\gamma \ll \Omega$ и $|\omega - \Omega| \ll \Omega$. В этом случае сечение поглощения имеет лоренцев спектральный контур, ширина которого не зависит от собственной частоты металлической наночастицы. Такая форма зависимости сечения поглощения от частоты соответствует представлению о локализованном в наночастице плазмоне как о гармоническом осцилляторе с затуханием. Это представление можно обобщить на реальные металлы, диэлектрическая постоянная которых может сильно отличаться от (2), если определить зависящую от частоты ширину плазмонного резонанса согласно [2] как

$$\Gamma_\Omega = \frac{2\varepsilon_2(\Omega)}{\left[d\varepsilon_1(\omega)/d\omega \right]_{\omega=\Omega}} \quad (4)$$

и максимальное значение сечения поглощения в резонансе как

$$\sigma^0(\Omega) = \frac{V\Omega}{c} \frac{[1 - \varepsilon_1(\Omega)]^2}{\varepsilon_2(\Omega)}. \quad (5)$$

Тогда для частот ω , близких к собственной частоте плазмона Ω , уравнение (1) можно записать как

$$\sigma(\omega, \Omega) = \sigma^0(\Omega) \frac{(\Gamma_\Omega/2)^2}{(\omega - \Omega)^2 + (\Gamma_\Omega/2)^2}. \quad (6)$$

Это выражение подобно (3), за исключением того, что теперь спектральная ширина резонанса и максимальное значение сечения поглощения зависят от собственной частоты плазмона, которая в свою очередь определяется формой металлической наночастицы.

Использование выражения (6) оправдано до тех пор, пока Γ_Ω изменяется незначительно при изменении Ω на $\pm\Gamma_\Omega$, т. е. если $|\Gamma_{\Omega \pm \Gamma_\Omega} - \Gamma_\Omega| \ll \Gamma_\Omega$. Это условие нарушается, во всяком случае, при тех частотах, при которых $\varepsilon_1(\Omega)$ достигает экстремума и ширина Γ_Ω , определенная в (4), стремится к бесконечности.

Уравнение (6) можно обобщить еще больше, заменив ширину Γ_Ω феноменологическим параметром $\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)$. Эта ширина всегда больше, чем Γ_Ω , и включает в себя, помимо учтенных в (4), все остальные механизмы уширения, такие как рассеяние электронов при столкновениях с поверхностью наночастицы, уширение, связанное с химическим окружением, и радиационные потери. Тогда спектр поглощения всего ансамбля частиц дается выражением

$$S_1(\omega) = \int f(\Omega) \sigma(\omega, \Omega) d\Omega, \quad (7)$$

где $f(\Omega)$ – функция распределения собственных частот плазмонных резонансов, обусловленная различием

форм частиц. Подставляя в (7) $\sigma(\omega, \Omega)$ из (6), получим спектр поглощения ансамбля наночастиц в виде

$$S_1(\omega) = \int f(\Omega) \sigma^0(\Omega) \frac{(\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)/2)^2}{(\omega - \Omega)^2 + (\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)/2)^2} d\Omega. \quad (8)$$

Далее рассмотрим оптические методы исследования и изменения различных параметров, входящих в (8). Покажем, что функция распределения собственных частот плазмонных резонансов $f(\Omega)$ изменяется, если пленки выращиваются в условиях лазерного облучения поверхности. Облучение готовой пленки приводит к изменению как формы, так и размеров частиц, что влечет за собой изменение резонансных частот плазмонов Ω и сечений поглощения отдельными частицами $\sigma^0(\Omega)$. В зависимости от длительности и интенсивности облучения может происходить или значительная деформация всего спектра поглощения пленки, или прожигание относительно узкого спектрального провала, ширину которого можно связать с однородной шириной плазмонного резонанса на частоте действующего излучения $\Gamma_{\text{hom}}(\Omega)$. Другой метод определения однородной ширины основан на нелинейном возбуждении флуоресценции плазмонов.

Объект и метод экспериментального исследования

Объектом наших исследований были одноэлектронные атомы щелочных металлов и образованные из них наночастицы на поверхности сапфира и некоторых других прозрачных диэлектрических материалов. Атомы щелочных металлов имеют достаточное для измерений высокое давление паров при небольшом нагреве, а также интенсивные линии поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, где существуют перестраиваемые лазеры на красителях и полупроводниковые лазеры. Сапфир химически инертен к парам щелочных металлов и прозрачен в области их спектров поглощения и люминесценции. В некоторых экспериментах использовались также стекло и кварц.

Регистрация фотодесорбированных импульсным оптическим излучением атомов проводилась по их люминесценции или поглощению резонансного излучения. Люминесценция возбуждалась излучением непрерывного лазера, резонансного переходу $nS_{1/2} - nP_{1/2}$ атома (где $n = 3$ для атома Na и $n = 6$ для атома Cs). Луч лазера распространялся параллельно исследуемой поверхности сапфира на некотором расстоянии от нее. В этой же геометрии эксперимента регистрировалось и поглощение резонансного излучения. Отметим, что за время пролета атома через сечение луча лазера с диаметром 2–3 мм он испустит (или поглотит) 10^3 фотонов. Поэтому даже в том

случае, если регистрируется только одна десятая часть испущенных (или поглощенных) фотонов, чувствительность установки оказывается очень высокой.

Пространственное разнесение областей воздействующего и регистрирующего излучений позволяло измерять и кинетические энергии (скорости) десорбирующихся атомов по времени задержки между возбуждающим импульсом и импульсом люминесценции (или поглощения) атомов.

Регистрация этих параметров с достаточно хорошим временным разрешением (10^{-6} с) и на контролируемом расстоянии от поверхности позволяла измерять не только эффективность, но и кинетические характеристики фотодесорбции (времяпролетные спектры). Чувствительность установки к измеряемым концентрациям составляла 10^4 см $^{-3}$ и позволяла измерять времяпролетные спектры фотодесорбции за одну вспышку десорбирующего лазера. Это означает, что при накоплении сигнала в течение 1 с чувствительность установки позволяла регистрировать 0,1 атома в зоне регистрации.

Все эксперименты проводились в запаянной вакуумированной кювете с насыщенными парами щелочного металла в условиях динамического равновесия между объемной атомарной и адсорбированной на поверхности фазами. При исследовании фотостимулированной десорбции и фотостимулированной диффузии степень покрытия поверхности адсорбированными атомами не превышала 0,01. Для исследования металлических наночастиц их ансамбли формировались на поверхности путем осаждения из газовой фазы на охлаждаемую подложку.

Исследование фотодесорбции

Задача исследования процесса фотодесорбции атомов с поверхности сапфира заключалась в следующем. Согласно [9] при столкновении с поверхностью сапфира возбужденного атома последний с вероятностью, близкой к 100%, безызлучательно тушится, т. е. энергия его электронного возбуждения переходит в колебания решетки сапфира и поступательную энергию атома. Логично было предположить, что и при возбуждении атома, адсорбированного на поверхности, произойдет тот же процесс, в результате которого атом отлетит от стенки.

Эти ожидания оправдались. Мы уверенно (с отношением сигнал/шум порядка 20–30) зарегистрировали сигнал фотодесорбции атомов натрия с поверхности сапфира [10]. Были измерены сечение процесса, его квантовая эффективность (10^{-3} для натрия и 10^{-5} для цезия), определены спектры поглощения атомов натрия на сапфире [11] и фотодесорбции, энергия адсорбции атомов на поверхности (0,7 эВ для натрия и 0,6 эВ для цезия [12]), сделаны оценки ко-

эффициента аккомодации атомов на поверхности (порядка 10^{-2}). Была исследована также диаграмма направленности потока атомов натрия с поверхности. Она оказалась близкой к ламбертовской.

Вместе с тем, теоретическая интерпретация экспериментального материала встретила ряд трудностей. Интенсивность фотодесорбции (количество фотодесорбируемых атомов) линейно зависела от интенсивности возбуждающего лазера. Это означает, что эффект фотодесорбции явно не тепловой и, как и ожидалось, действительно напоминает процесс фотодиссоциации молекул. В данном случае аналогом молекулы служит система атом+поверхность. Но эта “фотодиссоциация” почему-то происходит с очень малым квантовым выходом, энергия отлета атома от поверхности хоть и существенно превышает тепловую энергию, соответствующую температуре поверхности, но составляет лишь малую долю энергии десорбирующего фотона, а увеличение энергии этого кванта на 1 эВ приводит к увеличению скорости отлета всего на 0,02 эВ. Более того, распределение отлетающих атомов по скоростям оказалось близким к максвелловскому с эффективной температурой, пропорциональной энергии десорбирующих фотонов (и не зависящей от плотности падающего на поверхность потока излучения). Обычно считалось, что максвелловское распределение появляется в результате множественных столкновений атомов друг с другом или со стенками сосуда, где он находится, и устанавливается далеко не сразу. Здесь же оно появляется сразу при однофотонной диссоциации квазимолекулы атом+поверхность.

Наиболее существенные для объяснения механизма фотодесорбции факты заключаются в следующем: 1) электронное возбуждение атомов эффективно тушится при их соударении с поверхностью сапфира; 2) квантовый выход процесса фотодесорбции мал ($\sim 10^{-3}$ для натрия) и резко увеличивается с ростом энергии фотона десорбирующего излучения; 3) распределение десорбированных атомов по скоростям близко к термодинамически равновесному с температурой, пропорциональной энергии фотона; 4) взаимодействие атома щелочного металла с поверхностью носит существенно многочастичный характер, что следует из сопоставления размеров атома с характерными размерами решетки кристалла.

Последнее соображение означает, что если сравнивать процесс фотодесорбции с фотодиссоциацией молекул, то нужно иметь в виду, что это многоатомная молекула, причем атом натрия связан с ней значительно менее прочно, чем все другие ее составляющие.

Учитывая все вышесказанное, процесс фотодесорбции можно описать следующим образом. Поглощение фотона атомом натрия вызывает мно-

венное изменение потенциала взаимодействия атома с ближайшим окружением и приводит к возбуждению коллективных движений в адсорбированном комплексе. Через время порядка периода колебаний атома в поверхностной потенциальной яме ($\sim 10^{-12}$ с) происходит безызлучательный переход атома в основное электронное состояние с передачей энергии возбуждения в энергию движения большого числа частиц подложки, в том числе и атома натрия. Большое число частиц, участвующих в перераспределении поглощенной энергии, определяет статистический характер процесса. Тогда распределение по энергиям для десорбированных атомов, а только оно и определяется в эксперименте, подчиняется закону равновесной термодинамики, в котором “температура” T_{ef} задается средним значением энергии, приходящейся на атом комплекса:

$$kT_{ef} = kT + 2\hbar\omega/z, \quad (9)$$

где z – число степеней свободы комплекса, T – температура поверхности. Из экспериментальных данных следует, что для натрия $z = 60$, т. е. атом натрия взаимодействует с 20 атомами поверхности, для цезия $z = 100$.

Существенно, что формирование энергетического распределения внутри комплекса происходит очень быстро, поскольку длительность элементарного акта безызлучательного перехода в случае сильной связи между основным и возбужденным термами адсорбционной системы обычно существенно меньше периода колебаний. Такая картина мгновенного формирования термодинамически равновесного распределения отлетающих атомов по энергиям позволяет оценить квантовый выход фотодесорбции. В ситуации, когда энергетическое распределение формируется быстрее, чем время пролета атомов над потенциальной ямой, их доля с энергией, большей энергии адсорбции, оказывается равной

$$\eta = \sqrt{\frac{E}{kT_{ef}}} \exp\left(-\frac{E}{kT_{ef}}\right) \quad (10)$$

и дает значение $\eta = 10^{-3}$ для натрия и 10^{-5} для цезия, что хорошо согласуется с экспериментально измеренными квантовыми выходами процесса.

Предложенная модель процесса достаточно хорошо описывает все наблюдавшиеся в эксперименте закономерности: форму энергетического распределения отлетающих атомов, рост эффективной температуры и квантового выхода фотодесорбции с энергией десорбируемого фотона, вид спектра фотодесорбции и т. д.

Кроме того, она естественным образом отвечает на тот вопрос, который часто возникает при исследованиях фотодесорбционных процессов: каким образом при явно однофотонных и неравновесных

процессах формируется тепловое (максвелловское) энергетическое распределение отлетающих частиц, характеризующееся температурой, зачастую существенно превышающей температуру поверхности.

В дальнейших экспериментах мы проследили, как видоизменяется фотодесорбция при больших мощностях возбуждения [13]. Оказалось, что при повышении мощности линейный рост потока фотодесорбированных атомов сменяется экспоненциальным, при этом меняется и времяпролетный спектр отлетающих атомов – он теперь определяется мощностью возбуждения, т. е. чем выше мощность возбуждения, тем более “горячие” атомы отлетают. Такой результат тоже может быть понят в рамках предложенной модели. Действительно, большая часть атомов, поглотивших фотон, не десорбируется, а только колебательно возбуждается, если за время его “остывания” он поглотит еще один или несколько фотонов, то он “разогреется” настолько, что наберет энергию, достаточную для отрыва от поверхности – это так называемый квазитепловой режим десорбции. От обычного термического режима десорбции он отличается тем, что греется здесь не подложка, на которой находятся атомы, а сами атомы, поверхность при этом остается холодной.

Из измерений той мощности, при которой начинается квазитепловой режим фотодесорбции, можно оценить время “остывания” колебательно возбужденного атома – оно оказалось равным 10^{-10} с, т. е. атом может сделать примерно 100 скачков по поверхности, прежде чем “остынет”.

При исследовании фотодесорбции атомов щелочных металлов с поверхности прозрачных диэлектриков было обнаружено явление, которое считалось невозможным, – фотодесорбция атомов с островковых пленок щелочных металлов [14]. Как отмечалось выше, фотодесорбция с поверхности металла собственных атомов считалась ненаблюдаемой из-за крайне малой вероятности такого процесса. Малый квантовый выход этого процесса обусловлен делокализованностью электронов металла. Электронное возбуждение не локализуется около одного атома на поверхности.

Явление, которое было нами впоследствии названо фотоатомной эмиссией [15, 16], хотя и похоже на фотодесорбцию атомов с поверхности диэлектриков, но его характеристики и механика процессов иные, чем в случае последней, и будут рассмотрены более подробно ниже.

Фотостимулированная диффузия

В предложенной трактовке фотодесорбции величина ее квантового выхода определяется статистической вероятностью для атома получить при ту-

шении его электронного возбуждения энергию, бóльшую энергии его связи с поверхностью. Большая часть адатомов приобретает при этом энергию, недостаточную для десорбции, но существенно превышающую величину активационного барьера для поверхностной диффузии (0,1 эВ), из чего следует, что возможен новый световой эффект – светоиндуцированная миграция атомов по поверхности кристалла. Подобный эффект был нами обнаружен в субмонослойных покрытиях атомов цезия поверхности сапфира. Для этого потребовалось разработать новый оптический метод регистрации изменений поверхностной концентрации адатомов.

Согласно проведенной нами ранее оценке энергия адсорбции атомов цезия на поверхности сапфира составляет 0,6 эВ, из нее следует, что при комнатной температуре поверхностная концентрация адсорбированных атомов $n_0 = 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Таким образом, поверхностная плотность адсорбированных атомов оказывается довольно большой, хотя и существенно меньшей поверхностной плотности монослоя. Изменения поверхностной плотности адсорбированных атомов, вызванные действием мощного излучения, регистрировались по изменению пропускания относительно слабого проверяющего излучения непрерывного полупроводникового лазера. Воспользовавшись оценкой сечения поглощения адсорбированного атома $\sigma = 3 \times 10^{-16} \text{ см}^2$, находим, что поглощение в адсорбированном слое составляет $\sigma n_0 = 3 \times 10^{-3}$ от интенсивности проходящего через этот слой оптического излучения, что позволяет вполне уверенно измерять такие поглощения при использовании малошумящих и интенсивных полупроводниковых лазеров.

К важным преимуществам выбранной системы относится также относительно низкий квантовый выход процесса фотодесорбции, составляющий всего 10^{-5} . Это позволяло надеяться на то, что основным механизмом изменений поверхностной концентрации атомов под действием оптического излучения будет именно фотоиндуцированная диффузия, а не фотодесорбция. Как показано ниже, эти надежды полностью подтвердились.

Для исследования фотостимулированной диффузии на поверхность направлялось непрерывное излучение полупроводникового лазера на длине волны 804 нм с мощностью 1 Вт. Луч проверяющего полупроводникового лазера (сечение $20 \times 30 \text{ мкм}$) мог быть сфокусирован в любом месте возбуждающего луча, диаметр которого изменялся в диапазоне 30–130 мкм. После прохождения кюветы проверяющее излучение регистрировалось фотодиодом, полученный сигнал усиливался, детектировался и затем регистрировался двухкоординатным самописцем. Положение пятен проверяющего и возбуждающего

лазеров друг относительно друга могло изменяться с помощью микрометрических подвижек.

Чувствительность установки оказалась равной 3×10^{-4} от интенсивности проверяющего излучения и определялась шумами проверяющего лазера и механическими колебаниями оптической установки. Временное разрешение установки составляло 0,1 с.

Измерены кинетики уменьшения и восстановления равновесной концентрации атомов цезия на поверхности при резком включении и выключении мощного воздействующего излучения при различных диаметрах его пучка. (Измерения проведены для атомов цезия, адсорбированных на сапфире и стекле.) Установлено, что скорости этих процессов уменьшаются пропорционально квадрату диаметра возбуждающего луча, а сам временной ход изменения поверхностной концентрации атомов хорошо описывается диффузионными уравнениями.

Развита теория светоиндуцированной диффузии в условиях, когда коэффициент стимулированной диффузии превышает коэффициент темновой диффузии. Показано, что в этих условиях на начальной стадии после включения действующего облучения адатомы быстро выносятся из области облучения в режиме расширения идеального газа. Описана кинетика стимулированного уменьшения концентрации в центре пятна облучения при разных интенсивностях облучения. Определена зависимость скорости этого уменьшения от интенсивности облучения.

Путем сравнения результатов теоретических расчетов и экспериментальных измерений сделаны оценки параметров темновой $D_0 = 2 \times 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и фотоиндуцированной диффузий атомов цезия по поверхности сапфира и стекла, которую можно записать в виде $D_*(0) = \kappa I(0)$, где $\kappa = 2 \times 10^{-10} \text{ см}^4 \text{ с}^{-1} \text{ Вт}^{-1}$. Определена величина энергетического барьера для процесса темновой диффузии, т. е. та энергия, которая требуется атому для перескока в соседний центр адсорбции, она составила 0,1 эВ. При этом эксперимент показал, что фотоиндуцированная диффузия происходит без преодоления энергетических барьеров, а средний квадрат смещения адсорбированного атома в расчете на один поглощенный фотон составляет порядка 100 нм^2 .

Первый вывод вполне согласуется с предложенным нами механизмом фотоиндуцированной диффузии, так как эффективная температура адсорбированного атома, поглотившего фотон, сравнима с величиной энергетического барьера, так что атом, поглотив фотон, может пролететь по поверхности довольно далеко, поскольку его трение о поверхность мало. Другими словами, скорость релаксации избыточной энергии атома низка и составляет величину порядка $10^{10} - 10^{11} \text{ с}^{-1}$. То обстоятельство, что значения скорости релаксации, полученные в трех

независимых экспериментах (при измерениях коэффициента аккомодации атомов при их ударе о поверхность, параметров квазитепловой фотодесорбции и параметров процесса фотодиффузии) оказались приблизительно одинаковыми, говорит о том, что мы достаточно хорошо и правильно понимаем механизмы этих процессов.

Влияние фотостимулированной диффузии на формирование металлических наноструктур

Вообще говоря, обнаруженный нами процесс фотоиндуцированной диффузии может играть важную роль в процессах конденсации газа на подложках, процессах роста пленок при их напылении в вакуумных условиях, эпитаксиального роста пленок и т. д. Мы исследовали воздействие этого эффекта на процессы формирования металлических наноструктур на поверхности сапфира, стекла и кварца. На рис. 1 представлены спектры экстинкции островковых пленок металлического натрия, напыленных в вакууме на кварцевую подложку. Часть подложки при напылении освещалась сфокусированным монохроматизированным излучением мощной лампы ДКСШ-100. Видно, что ширина плазмонных резонансов в случае пленки, полученной при ее освещении в процессе роста, существенно уже, чем в случае полученной в обычных условиях. Поскольку эта ширина обусловлена неоднородным уширением плазмонных колебаний из-за различий формы и размера наночастиц, то из этого факта можно

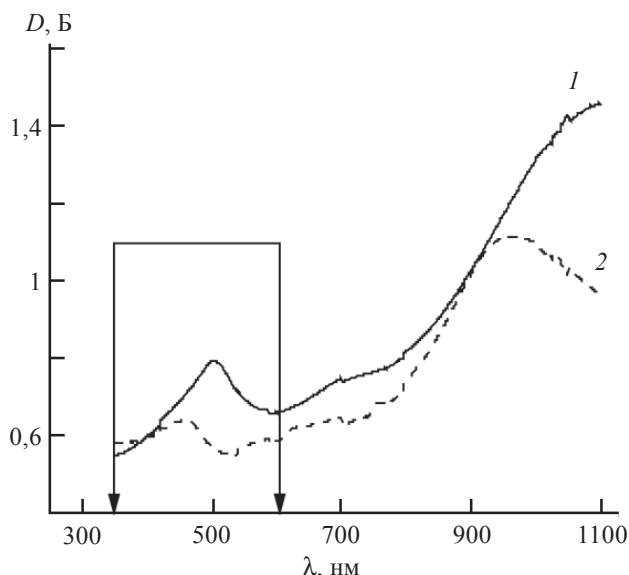


Рис. 1. Влияние облучения во время роста островковой пленки на спектр поглощения металлических наночастиц. Спектры экстинкции пленок, напыленных в отсутствие облучения (1) и при облучении в области 350–600 нм во время напыления (мощность облучения 20 мВт) (2).

сделать вывод, что увеличение поверхностной диффузии атомов под действием оптического излучения заметно гомогенизирует структуру образовавшихся на поверхности металлических наночастиц.

Применение фотоатомной эмиссии для определения однородной ширины плазмонного резонанса

Как было указано выше, в условиях неоднородного уширения линейная оптическая спектроскопия имеет очень ограниченное применение, поскольку ширина спектра экстинкции ансамбля частиц определяется не релаксационными свойствами индивидуальных частиц, а разбросом резонансных частот. Применение нелинейных оптических методов к изучению плазмонных возбуждений началось относительно недавно. Основные трудности здесь связаны с очень коротким временем жизни коллективных электронных возбуждений в металлических наночастицах – порядка единиц или десятков фемтосекунд, что требует для проведения экспериментов очень высокого временного разрешения. При постановке спектральных исследований низкая эффективность нелинейных процессов требует применения мощного оптического излучения. Первая успешная реализация метода прожигания постоянных спектральных провалов в неоднородно уширенных спектрах экстинкции металлических наночастиц была связана с применением мощного импульсного излучения [17]. Тепловое действие лазерного излучения приводило к нагреву, испарению и изменению формы резонансных частиц, что затем регистрировалось с использованием методов линейной спектроскопии как провал в спектре экстинкции всего ансамбля частиц. В настоящей работе мы сообщаем о новой возможности селективной модификации ансамбля металлических наночастиц, связанной не с тепловым действием излучения, а с эффектом фотоатомной эмиссии.

Эффект фотоатомной эмиссии был обнаружен при исследовании действия относительно низкоинтенсивного излучения на сплошную металлическую поверхность и островковые металлические пленки [14]. Эффект состоит в отрыве нейтральных атомов металла от металлической поверхности под воздействием оптического излучения. Спектр действия охватывает широкую спектральную полосу, коррелирующую как с частотами резонансных переходов в изолированных атомах металла, так и с частотами плазмонных возбуждений. Последнее имеет место в том случае, если эффект наблюдается на островковых металлических пленках. Детальные исследования эффекта фотоатомной эмиссии показали, что он не связан с тепловым действием излучения [18].

Эффективность фотоатомной эмиссии линейно зависит от интенсивности падающего излучения. При достаточной длительности воздействия заметные изменения металлической поверхности могут наблюдаться вплоть до предельно низких интенсивностей падающего излучения, при которых нагрев совершенно незначителен. Хотя механизм фотоатомной эмиссии до сих пор детально не изучен, его связь с наличием на поверхности структурных дефектов надежно установлена. Конкретной моделью поверхностного структурного дефекта, вовлекаемого в процесс фотоатомной эмиссии, может служить низкокоординированный атом, вблизи которого локализовано относительно долго живущее одноэлектронное возбужденное состояние.

Идея реализованного в настоящей работе метода модификации ансамбля металлических наночастиц состоит в селективном уменьшении объема и изменении формы резонансных наночастиц за счет эффекта фотоатомной эмиссии. Использование спектрально-узкого излучения полупроводникового лазера позволяет селективно возбуждать процесс фотоатомной эмиссии только в тех частицах металла, в которых частота плазмонного возбуждения близка к частоте лазерного излучения. Полоса частот, в которой должен находиться плазмонный резонанс, чтобы обладающая им частица подверглась заметной светоиндуцированной модификации, определяется только однородной шириной плазмонного резонанса и не зависит от величины неоднородного уширения. Это обстоятельство открывает путь к использованию эффекта фотоатомной эмиссии для изучения релаксационных характеристик индивидуальных плазмонных возбуждений на образцах с широким неоднородным уширением плазмонных резонансов.

Островковая металлическая пленка осаждалась на одном из окон кюветы при нагреве капли до температуры 100–150 °С. Время осаждения составляло несколько десятков минут. Пленка легко удалялась при нагревании окна выше комнатной температуры и могла быть осаждена вновь неоднократно, причем спектры экстинкции при контролируемых параметрах осаждения хорошо воспроизводились. Ширины полос поглощения зависят от условий напыления, причем наименьшие ширины плазмонных резонансов получают при малых скоростях напыления на холодные подложки. Средний абсолютный размер частиц был оценен по методу флукуационной микроскопии [19] и составил 10–20 нм.

Спектральное положение полосы плазмонного резонанса зависит от материала подложки. На рис. 2 представлен спектр оптической плотности ансамбля наночастиц натрия на стекле. Он состоит из двух полос. Максимум длинноволновой полосы приходит-

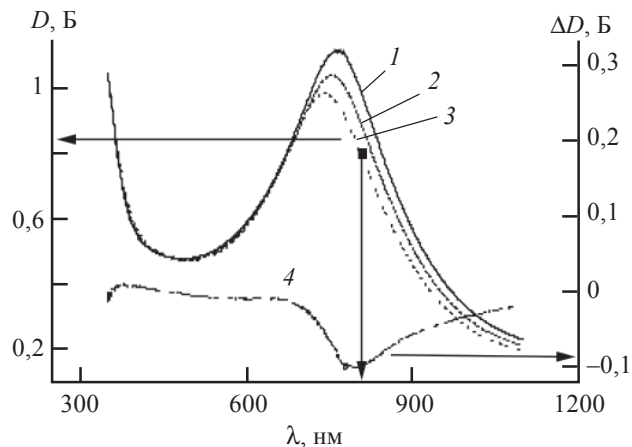


Рис. 2. Выжигание спектральных провалов в ансамблях наночастиц натрия на стекле. Спектры экстинкции пленок: до облучения (1), после лазерного облучения ($\lambda = 810$ нм, мощность 28 мВт) в течение 20 мин (2), после облучения тем же лазером с мощностью 65 мВт в течение еще 20 мин (3). 4 – разность спектров 1 и 2. Вертикальная стрелка указывает длину волны лазерного излучения.

ся на длину волны 766 нм (энергия фотона 1,62 эВ), а ее полная ширина на половине высоты составляет 0,74 эВ. Коротковолновая полоса в области 350 нм была снята нами не полностью. При замене стеклянной подложки на кварцевую спектр образца смещается в длинноволновую сторону. На рис. 3 сплошной линией представлен спектр оптической плотности ансамбля наночастиц натрия на поверхности кварца, также состоящий из двух полос. Максимум длинноволновой полосы приходится на 912 нм (энергия фотона 1,36 эВ). Определить ее ширину трудно, так как длинноволновый край полосы находится вне пределов измерения, а ее коротковолновый край накладывается на коротковолновую полосу. Грубая оценка дает 0,58 эВ. Коротковолновая полоса сместилась в ту же сторону и стала полностью доступной измерению. Ее максимум приходится на 452 нм (2,74 эВ), а полная ширина на половине высоты равна 0,36 эВ.

Возможность направленной модификации поверхностных металлических наноструктур была обнаружена при воздействии на металлические пленки излучения непрерывного полупроводникового лазера, генерирующего на длине волны 810 нм. На рис. 2 и 3 представлены спектры экстинкции ансамблей частиц металлического натрия после облучения, а также разностные спектры, полученные вычитанием спектров экстинкции до и после облучения. Видно, что разностные спектры уже, чем спектры экстинкции необлученных пленок, что доказывает как неоднородный характер уширения, так и возможность его преодоления с помощью рассмотренного метода.

На рис. 2 показано образование спектральных провалов в ансамблях наночастиц натрия на стекле. Сплошной линией (1) представлен спектр экстинк-

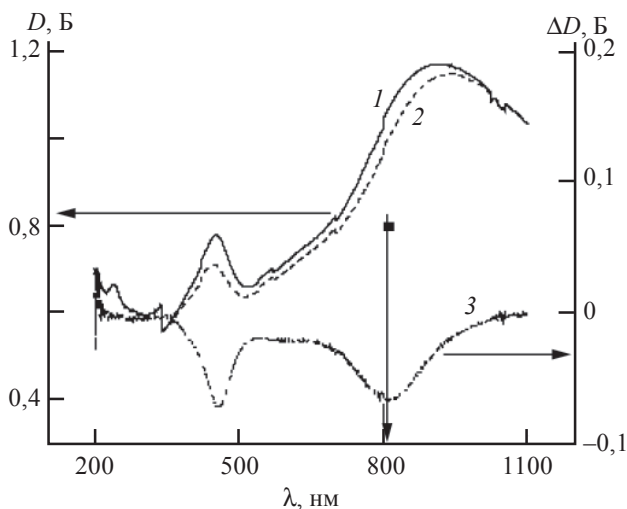


Рис. 3. Выжигание провалов в спектрах ансамблей наночастиц натрия на поверхности кварца. Спектры экстинкции пленок: до облучения (1), после лазерного облучения на длине волны 810 нм (2). 3 – разность спектров 1 и 2. Вертикальная стрелка указывает длину волны лазерного излучения.

ции пленки до облучения, штриховой линией (2) – после воздействия лазерным излучением на длине волны 810 нм с мощностью 28 мВт в течение 20 мин, пунктирной линией (3) – после облучения тем же лазером с мощностью 65 мВт в течение еще 20 мин. Штрихпунктирная линия (4) представляет разность спектров экстинкции 1 и 2. Вертикальная стрелка указывает длину волны лазерного излучения. Видно, что наибольшие изменения в спектре поглощения происходят с частицами, в которых резонансная частота плазмона совпадает с частотой действующего излучения. Полная ширина на половине высоты разностного спектра составляет 0,25 эВ. Эта величина в три раза меньше ширины исходного спектра поглощения ансамбля металлических наночастиц, что подтверждает неоднородный характер уширения плазмонных резонансов.

На рис. 3 показано образование спектральных провалов в ансамблях наночастиц натрия на кварце. Сплошной линией (1) представлен спектр экстинкции пленки до облучения, штриховой линией (2) – после воздействия лазерным излучением на длине волны 810 нм. Штрихпунктирная линия (3) представляет собой разность спектров экстинкции 1 и 2. Вертикальная стрелка указывает длину волны лазерного излучения. Подчеркнем, что, несмотря на значительный сдвиг максимума полосы поглощения неоднородного ансамбля частиц, связанный с изменением материала подложки, минимум разностного спектра по-прежнему совпадает с частотой излучения, вызывающего модификацию частиц. Полная ширина на половине высоты разностного спектра составляет 0,29 эВ. Увеличение ширины провала по сравнению со случаем наночастиц на поверхности

сапфира можно связать с влиянием материала подложки на время жизни плазмонов, локализованных в металлических наночастицах.

Многофотонное возбуждение флуоресценции плазмонов

Для выявления однородной ширины плазмонных резонансов, скрытой неоднородным уширением, был разработан новый метод, суть которого заключается в следующем. Образец, состоящий из металлических частиц, различающихся размерами и формой, расположенных на прозрачной подложке, освещается интенсивным лазерным излучением. Частота излучения подбирается таким образом, чтобы удвоенная энергия фотона совпадала с квантом коллективного возбуждения, релаксационные характеристики которого должны быть изучены. Так как металлические частицы не обладают центральной симметрией, одновременно разрешены как процессы двухфотонного поглощения с возбуждением локализованного плазмона, так и его последующее однофотонное высвечивание. При этом в зависимости от характера релаксационных процессов наблюдаются различные спектры вторичного излучения. Если релаксационные процессы сводятся исключительно к тушению возбуждения, то спектр вторичного свечения вблизи частоты второй гармоники определяется только спектром возбуждающего излучения. Именно этот когерентный узкополосный сигнал обычно и имеется в виду, когда говорят о генерации второй гармоники. Если же наряду с тушением происходит достаточно интенсивная модуляция собственной частоты резонансного возбуждения, то в спектре рассеянного излучения появляется дополнительный флуоресцентный вклад. Если пренебречь асимметрией между стоковым и антистоковым крыльями, то спектр флуоресценции оказывается лоренцевым, а его центральная частота совпадает с собственной частотой резонансного возбуждения. Отношение интегральной по спектру интенсивности флуоресценции к интенсивности когерентной части рассеяния равно отношению скорости модуляции частоты перехода, которую называют обычно скоростью чисто фазовой релаксации, к скорости тушения возбуждения. Несмотря на то что флуоресцентный вклад обусловлен только чисто фазовой релаксацией, его спектральная ширина равна сумме ширин, обусловленных обоими процессами: и фазовой релаксацией, и тушением. В случае однофотонного возбуждения ситуация аналогична, но с экспериментальной точки зрения многофотонное возбуждение предпочтительно, так как позволяет спектрально отделить флуоресценцию от возбуждающего излучения. Экспериментально было реализовано двухфотонное возбуждение [20], но возможны и другие схемы многофотонного возбуждения.

Согласно результатам теоретического анализа [20], спектр рассеянного излучения вблизи частоты второй гармоники состоит из двух частей – узкой, почти монохроматической, когерентной второй гармоники и уширенной флуоресцентной полосы. Ширина флуоресцентной полосы несет информацию о суммарной скорости затухания и дефазировки плазмона, а ее амплитуда определяется отношением скоростей дефазировки и затухания. Неоднородное уширение не препятствует измерению однородных ширин затухания и дефазировки, так как при монохроматическом возбуждении возбуждаются только те частицы, собственная частота которых близка к удвоенной частоте падающего излучения.

Метод измерения релаксационных характеристик коллективных электронных возбуждений в малых металлических частицах, основанный на многофотонном возбуждении флуоресценции плазмонов, представляется достаточно универсальным. При перестройке частоты возбуждающего излучения посредством этого метода можно измерять релаксационные характеристики плазмонов с разными собственными частотами и тем самым исследовать частицы, имеющие различные формы, так как в обсуждаемом диапазоне размеров собственные частоты зависят в основном от формы частицы. Хотя для получения достаточного отношения сигнала к шуму приходится использовать большие импульсные мощности излучения, что вызывает значительный нагрев частиц во время действия импульса, метод, в принципе, не связан с разрушением образца и при усовершенствовании системы регистрации мощность воздействия может быть снижена. Метод можно использовать как в случае систем, находящихся в обычных условиях, так и в случае систем, находящихся в условиях высокого вакуума. Кроме того, он позволяет изучать релаксационные характеристики коллективных электронных возбуждений в малых металлических частицах с гораздо большей детальностью, чем это позволяют другие методы.

Заключение

Как показано выше, действие оптического излучения умеренной мощности способно существенным и в достаточной степени управляемым образом воздействовать на адсорбцию атомов на поверхности, миграцию атомов вдоль поверхности и образование зародышей металлической фазы, а также вызывать модификацию уже сформированных ансамблей металлических наночастиц. Кроме того, оптические методы позволяют исследовать ансамбли металлических наночастиц, выявляя индивидуальные свойства отдельных частиц, скрытые неоднородным уширением резонансных ча-

стот плазмонных колебаний. Все это позволяет рассчитывать на широкое применение оптического излучения для создания, исследования и модификации металлических наноструктур на поверхности прозрачных диэлектрических материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 05-02-17575 и 03-02-16168), гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ (НШ-270.2003.2) и ICTS (грант № 2679).

ЛИТЕРАТУРА

1. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами, М.: Мир, 1986.
2. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin: Springer, 1995.
3. Ли Т.К., Бирман Дж.Л. Гигантское комбинационное рассеяние. М.: Мир, 1984.
4. Wokaun A. // Sol. St. Phys. 1984. V. 38. P. 223–293.
5. Lyon L.A., Musick M.D., Smith P.C., Reiss B.D., Pena D.J., Natan M.J. // Sensors and Actuators. 1999. V. B54. P. 118–124.
6. Stuart H.R., Hall D.G. // Appl. Phys. Lett. 1998. V. 73. P. 3815–3817.
7. Lamprecht B., Leitner A., Aussenegg F.R. // Appl. Phys. B. 1997. V. 64. P. 269–272.
8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. С. 67.
9. Александров Е.Б., Костин Н.Н., Хромов В.В., Черная Ю.И. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. С. 517.
10. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Горланов А.В., Максимов Ю.Н., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. // ЖЭТФ 1990. Т. 97. С. 1077.
11. Бонч-Бруевич А.М., Максимов Ю.Н., Хромов В.В. // Опт. и спектр. 1985. Т. 58. С. 1392.
12. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Максимов Ю.Н., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. // ЖЭТФ. 1997. Т. 112. С. 362.
13. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. // Изв. РАН. Сер. физ. 1999. Т. 63. С. 801.
14. Абрамова И.Н., Александров Е.Б., Бонч-Бруевич А.М., Хромов В.В. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. № 4. С. 172.
15. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. // Природа. 2000. № 1. С. 31.
16. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. // УФН. 1998. Т. 168. С. 4.
17. Stietz F., Bosbach J., Wenzel T., Vartanyan T., Goldmann A., Träger F. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 5644.
18. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Максимов Ю.Н., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. // ЖЭТФ. 1990. Т. 97. С. 1761.
19. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Леонов Н.Б., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. // Опт. и спектр. 2000. Т. 89. С. 438.
20. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Николаев С.Д., Пржибельский С.Г., Старобогатов И.О., Хромов В.В. // Оптический журнал. 2004. Т. 71. № 6. С. 32–37.