Письма в ЖЭТФ, том 109, вып. 6, с. 387 – 391 © 2019 г. 25 марта

Плазмонно-усиленное двухфотонное поглощение ИК фемтосекундных лазерных импульсов в тонких золотых пленках

С. И. Кудряшов[+*1)], *П. А. Данилов*[+], *С. Г. Бежанов*[+*], *А. А. Руденко*[+], *А. А. Ионин*[+], *С. А. Урюпин*[+*], *С. Ф. Уманская*[+], *Н. А. Смирнов*[+]

[+]*Физический институт им. П. Н. Лебедева, 119991 Москва, Россия*

[*]*Национальный ядерный исследовательский университет МИФИ, 115409 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 декабря 2018 г.
После переработки 25 января 2019 г.
Принята к публикации 29 января 2018 г.

Экспериментально исследовано пропускание фемтосекундных лазерных импульсов ближнего инфракрасного диапазона (длина волны – 1030 нм) через нанокристаллические золотые пленки варьируемой толщины (15–90 нм) в зависимости от интенсивности лазерного излучения в диапазоне 1–10 ТВт/см^2. Провал коэффициента пропускания на длине волны возбуждающих импульсов при умеренных значениях интенсивности излучения связан с двухфотонными переходами из d-зон с высокой плотностью состояний в s- и p-зоны с низкой плотностью состояний и их насыщением при более высоких интенсивностях. Оценено сечение двухфотонного поглощения в пленках золота, усиленное плазмонным резонансом нанокристаллитов золота на длине волны второй гармоники возбуждающего излучения, которое сопоставляется с значениями для золотых пленок и различных плазмонных наноструктур, известными для других спектральных диапазонов.

DOI: 10.1134/S0370274X19060080

1. Двухфотонное поглощение (ДФП) химически-инертных золотых наноструктур широко используется в биомедицинских исследованиях и сенсорике для высокочувствительной визуализации молекул аналита в ближнем инфракрасном (БИК) диапазоне прозрачности тканей и воды с использованием плазмонно-усиленной двухфотонной люминесценции [1–5]. Для этих целей разрабатываются различные типы золотых наноструктур, по оценкам с различной степенью обоснованности обеспечивающие сечения ДФП для плазмонно-усиленной двухфотонной люминесценции в широком диапазоне – от 10^3 до 10^8 единиц Гепперта-Майера (GM, Göppert-Mayer [1]) [1–5]. При этом в качестве образцов сравнения зачастую выступают разнообразные органические соединения (например, родамин 6Ж [1]), а не непосредственно золотые пленки (см. обзор в [6]). Более того, сверхбыстрые линейно- и нелинейно-оптические отклики золота при БИК-возбуждении ультракороткими лазерными импульсами (УКИ) в совокупности до сих пор не проанализированы, поэтому оптимизация дизайна золотых сенсорных наноэлементов [1–5] и других резонансных нано-оптических структур [7, 8], а также выбор режимов их применения при возбуждении УКИ до сих пор носит достаточно приближенный характер. Кроме того, режимы низко- и высокоинтенсивного воздействия УКИ для многих материалов существенно различаются, так как не только возрастает роль нелинейных процессов в сверхбыстрой электронной динамике (для сравнения, коэффициенты ДФП кремния – 2 см/ГВт и 50 см/ГВт в режимах низко- и высокоинтенсивного воздействия УКИ с длиной волны 800 нм [9–11]), но и проявляются процессы насыщения линейного и нелинейного поглощения [12, 13].

В настоящей работе для золотых пленок различной толщины путем измерения их коэффициента пропускания для УКИ БИК-диапазона с варьируемой интенсивностью в одноимпульсном режиме воздействия впервые исследованы режимы взаимодействия и оценено сечение двухфотонного поглощения, усиленного резонансным плазмонным откликом нанокристаллитов в пленках золота.

2. В наших исследованиях использовались золотые пленки толщиной $d \approx 15$, 30, 45, 60 и 90 нм, полученные из мишени золота (чистота – 99.99 %, Сбербанк РФ) методом низковакуумного магнетронного напыления на подложки силикатного стекла К-8, очищенные ультразвуковой обработкой с поверхностно-активным веществом и ополаскивани-

[1)]e-mail: sikudr@lebedev.ru

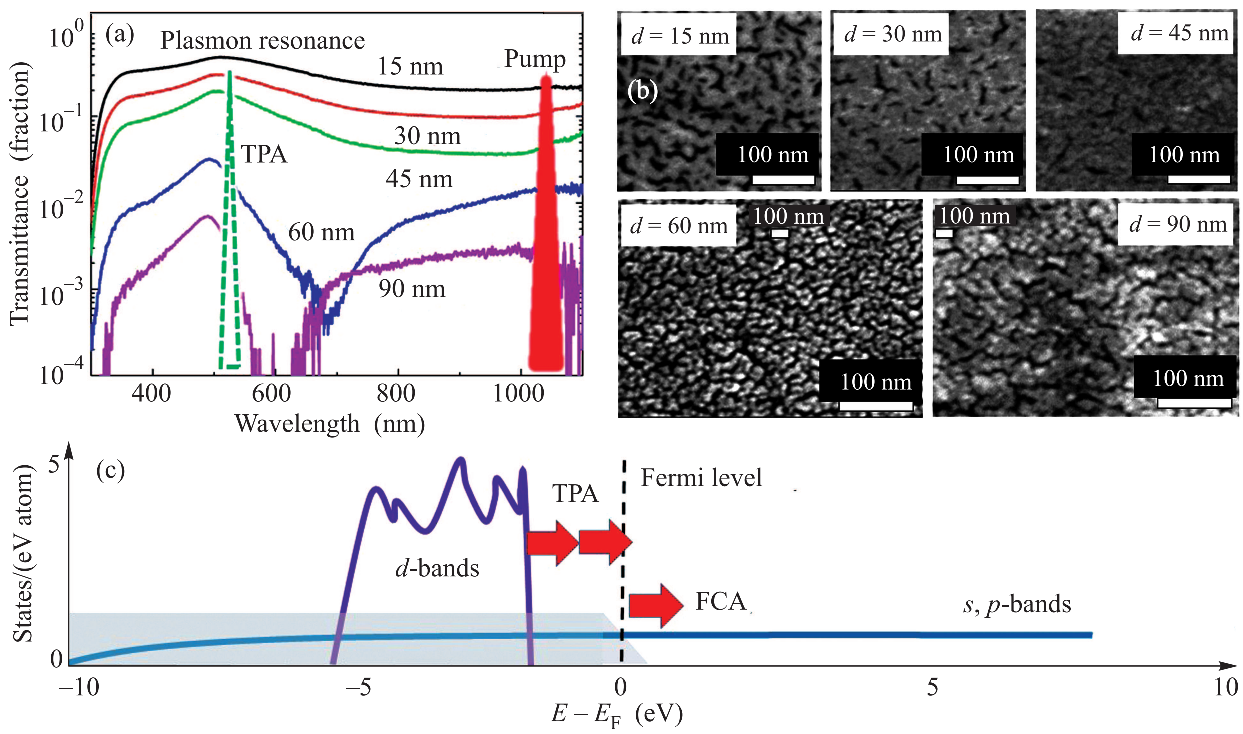

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Спектры линейного пропускания золотых пленок различной толщины (подложка силикатного стекла) с указанным положением полосы ИК-УКИ (1030 нм) и ожидаемого положения полосы его двухфотонного поглощения поглощения (*two-photon absorption*, TPA). (b) – СЭМ-снимки (вид сверху) нанокристаллической структуры золотых пленок различной толщины. (c) – Схематичное представление плотности электронных состояний объемного золота (согласно [14]), их заполнения и наиболее возможных процессов линейного и нелинейного ИК-возбуждения, включая поглощение свободных носителей (*free-carrier* absorption, FCA). Появление провала в пропускании толстых пленок в окрестности 600 нм является артефактом измерений вблизи порога чувствительности

ем деионизованной водой. Оптические спектры пропускания пленок и снимки их нанокристаллической структуры, полученные, соответственно, с помощью спектрофотометра СФ-2000 и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL-7001FE, представлены на рис. 1.

Оптическое пропускание исследовалось также на свежих участках пленок в режиме сканирования для одиночных УКИ БИК-диапазона (длина волны – 1030 нм, длительность импульса на полувысоте $\tau \approx \approx 300$ фс, максимальная энергия импульса в TEM_{00}-моде – 10 мкДж) с варьируемой энергией (интенсивностью) импульса, фокусируемых на пленку линзой из стекла К-8 с фокусным расстоянием 50 мм в пятно с 1/e-радиусом ≈ 17 мкм. Падающая на пленку и прошедшая энергия БИК-УКИ измерялась в линейном режиме калиброванных кремниевых фотодиодов DET-210 с помощью осциллографа Tektronix-2040.

3. Изменение коэффициента пропускания T тонких пленок золота различной толщины ($d = 15{-}90$ нм) с ростом интенсивности I УКИ носит практически аналогичный характер (рис. 2 и его вставка). Во-первых, в области умеренных значений I имеет место спад пропускания $\Delta T = T - T_0 < 0$, наиболее выраженный для пленки толщиной 30 нм (рис. 2). Более тонкая пленка толщиной 15 нм имеет меньшую абсолютную величину соответствующей отрицательной модуляции пропускания из-за своей прозрачности. Для более толстых пленок – с толщиной 45 нм и более, соответствующая модуляция сглажена из-за неоднородного возбуждения по глубине пленки. Данные особенности пленок разной толщины в области провала наиболее хорошо видны для дифференциального пропускания $\Delta T/T_0$.

Предшествующие исследования сверхбыстрых электронных эффектов в нелинейном оптическом отклике переходных металлов [12, 15] были связаны с падением отражения из-за насыщения межзонного поглощения (титан [12]) и существенным ростом пропускания пленок из-за сильного нагревания электронной подсистемы с превышением частоты рассеяния электронов ν_{e} над частотой излучения

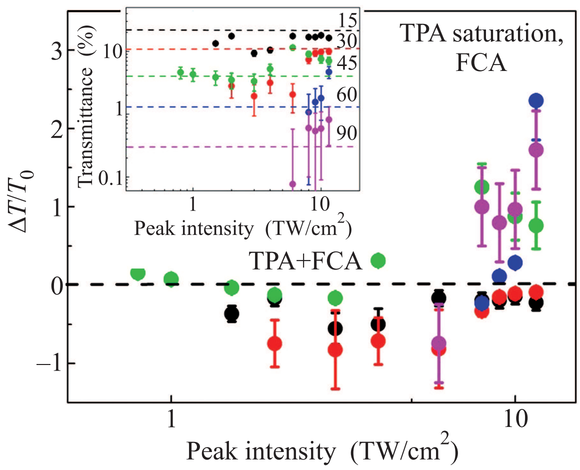

Рис. 2. (Цветной онлайн) Дифференциальный коэффициент пропускания $\Delta T/T_0$ тонких золотых пленок разной толщины (цвета рис. 1) в зависимости от интенсивности УКИ БИК-диапазона. Пунктирная линия – начальная величина для малой интенсивности с линейным поглощением в материале, также показаны режимы ДФП (TPA) и ОФВП (FCA). Вставка: зависимости коэффициента пропускания T золотых пленок в зависимости от I с провалом в области средних значений и ростом при высоких значениях. Толщины пленок приведены на соответствующих кривых рис. 1, пунктирные линии – начальные величины T_0 на длине волны 1030 нм

$\omega_{\rm las}$ (серебро [15]). В настоящей работе для золота при взаимодействии с УКИ БИК-диапазона, согласно распределению плотности электронных состояний металла (рис. 1), представляется наиболее возможным однофотонное внутризонное поглощение (ОФВП) свободных носителей в s- и p-зонах вблизи уровня Ферми и ДФП (а также более высокого порядка) из d-зон в s- и p-зоны выше уровня Ферми, где щель между потолком d-зон и уровнем Ферми ≈ 2 эВ ≤ 2 БИК-фотона с длиной волны 1030 нм [14]. В случае доминирования ОФВП пропускание должно уменьшаться с ростом $\nu_{\rm e}$ в режиме $\nu_{\rm e} < \omega_{\rm las}$ и расти с ростом $\nu_{\rm e}$ в режиме $\nu_{\rm e} > \omega_{\rm las}$, в случае ДФП – только уменьшаться (в отсутствие насыщения). Примечательно, что по сравнению с возбуждением в видимом диапазоне [15], в рассматриваемом нами случае возбуждения золота УКИ БИК-диапазона частота электронного рассеяния $\nu_{\rm e}$ будет возрастать в силу нагревания свободных носителей при ОФВП в s- и p-зонах вблизи уровня Ферми, однако, падать с ростом концентрации носителей Ne вследствие их двухфотонной инжекции из d-зон. Для учета обоих эффектов, частоту электронного рассеяния $\nu_{\rm e}$ можно выразить в приближении случайных фаз [16] в виде

$$\nu_{\rm e}(N_{\rm e}, T_{\rm e}) = \left(\frac{\pi^2\sqrt{3}\omega_{\rm pl}(N_{\rm e})}{128E_{\rm F}^2(N_{\rm e})}\right)\frac{(\pi k_{\rm B}T_{\rm e})^2+(\hbar\omega)^2}{1+\exp\left[-\frac{\hbar\omega}{k_{\rm B}T_{\rm e}}\right]}, \quad (1)$$

где $E_{\rm F}$ – энергия уровня Ферми, $\omega_{\rm pl}$ – плазменная частота, $\hbar$ и $k_{\rm B}$ – постоянные Планка и Больцмана, $T_{\rm e}$ – электронная температура, а первая скобка характеризует постоянную электрон-электронного рассеяния $K_{\rm ee} \approx 0.10 \pm 0.05$ фс$^{-1}$ эВ$^{-2}$ [16] при малых изменениях $N_{\rm e}$ и $T_{\rm e}$. На рисунке 3 приведены расчетные

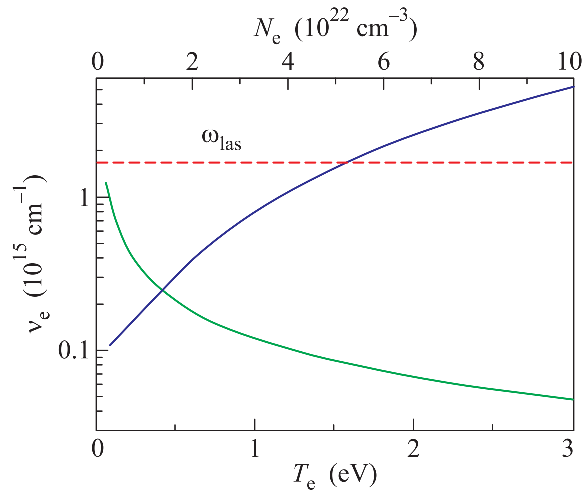

Рис. 3. (Цветной онлайн) Расчетные зависимости величины $\nu_{\rm e}$ в зависимости от концентрации носителей $N_{\rm e}$ при $T_{\rm e} \approx 1$ эВ (кривая зеленого цвета), (кривая синего цвета) и от электронной температуры $T_{\rm e}$ при $N_{\rm e} \approx 6 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ согласно выражению (1). Горизонтальной пунктирной линией показана лазерная частота $\omega_{\rm las}$

зависимости для величины $\nu_{\rm e}$ в зависимости от концентрации носителей $N_{\rm e}$ при $T_{\rm e} \approx 1$ эВ и от электронной температуры $T_{\rm e}$ при $N_{\rm e} \approx 6 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$. При этом действительный ход кривой ожидается между этими расчетными зависимостями, но требует детального самосогласованного расчета с использованием двухтемпературной модели [17, 18], величины коэффициента ДФП и его возможного насыщения при высоких уровнях фотовозбуждения, отчасти компенсируемого термическим размыванием распределения электронов вблизи уровня Ферми. Коэффициент ДФП с определенными допущениями будет оценен ниже, а детальный анализ электронной динамики будет выполнен в наших последующих работах.

Фактически, рост пропускания при высоких интенсивностях ≈ 10 ТВт/см^2 связан с ОФВП при $\nu_{\rm e} > \omega_{\rm las}$, тогда как насыщение ДФП с ростом I лишь уменьшает свой отрицательный вклад в пропускание. Поэтому режим максимального ОФВП с $\nu_{\rm e} \approx \omega_{\rm las}$ достигается уже при меньших интенсивностях УКИ, т.е. снижение пропускания на рис. 2 в промежуточной области интенсивности УКИ БИК-диапазона можно интерпретировать как суммарный эффект с неизвестными вкладами ДФП и ОФВП, а также, в меньшей степени, многофотонного поглощения более высоких порядков. Приведем оценку сверху для коэффициента ДФП, записав коэффициент пропускания с эффектом ДФП в виде

$$T(I) = \frac{T_0}{1+\beta(1-R)Id}, \tag{2}$$

или для оценки коэффициента ДФП β в сильно отражающей ($R \approx R_0 \approx 1 - T_0$ для $T_0, T \ll R_0 > 0.8$) пленке в виде

$$\beta T_0 Id = \frac{T_0}{T(I)} - 1. \tag{3}$$

Представление данных рис. 2, согласно выражению (3), на рис. 4 показывает, что пленки толщиной 15

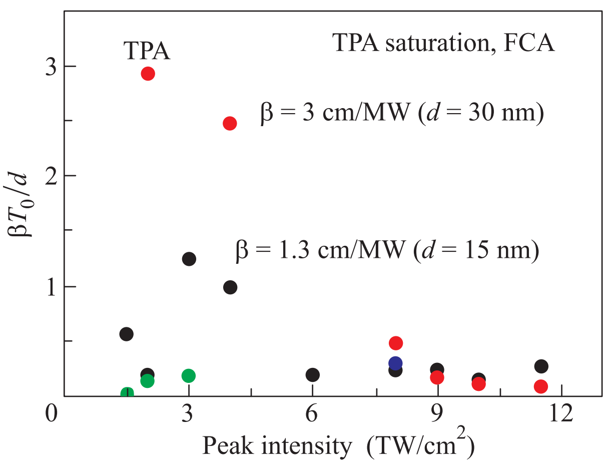

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимости $\beta T_0 Id$ от I для золотых пленок различной толщины d (цвета рис. 2)

и 30 нм оказываются достаточно оптически толстыми ($\beta T_0 Id > 1$), но возбуждаются относительно однородно, а более толстые возбуждаются более неоднородно, так что эффекты ДФП и ОФВП в толстых пленках усредняются по толщине. Оценка сверху (с учетом возможного вклада ОФВП) для величины коэффициента ДФП неплохо масштабируется для пленок толщиной 15 и 30 нм и лежит в диапазоне $\beta \approx 1.3$–3 см/МВт (рис. 4).

Сопоставление полученных величин $\beta(1030\,\text{нм}) \approx \approx 1.3$–$3$ см/МВт с литературными значениями для золотых пленок, возбуждаемых УКИ, показывает разумное соответствие при значительном разбросе данных – 12 см/МВт (длительность импульса – 200 фс, длина волны – 600 нм) [19], 2–4 см/МВт (длительность импульса ≈100 фс, длина волны – 800–1000 нм) [8] и 0.68 см/МВт (длительность импульса – 100 фс, длина волны – 630 нм) [20]. Одной из причин отличия полученных нами данных от известных связано, в первую очередь, с параметрами используемых золотых пленок – толщиной и зернистостью, что может приводить к увеличению коэффициента ДФП вследствие спектрального положения промежуточного состояния двухфотонного перехода вблизи плазмонного резонанса золотых нанокристаллитов (пик – вблизи 510 нм). Отдельное рассмотрение параметров ДФП для УКИ связано с тем, что, согласно анализу [6], величины $\mathrm{Re}[\chi_3]$, $\mathrm{Im}[\chi_3]$ и β для УКИ в спектральном диапазоне 530–630 нм изменяются прямо пропорционально длительности лазерных импульсов (рис. 2, 3 в работе [6]). С длительностью импульсов лазерного излучения и параметрами использованных золотых пленок связан и общий разброс имеющихся литературных данных – вплоть до 5500 см/МВт для пикосекундных лазерных импульсов видимого диапазона [21]. В то же время, оцененное в настоящей работе сечение ДФП $\sigma_2 = \beta\hbar\omega_{\text{las}}/N_{\text{at}} \approx (400-900) \times \times 10^{-50}$ см^{4}с/фотон (для атомной плотности золота $N_{\text{at}} \approx 6 \cdot 10^{22}$ атомов/см^3) или 400–900 GM единиц в силу усиления ДФП, конечное состояние которого попадает в область плазмонного резонанса нанокристаллитов пленки золота (рис. 1) с высокой плотностью электромагнитных мод, приближается к уровню величин $\sigma_2 \sim 10^3-10^8$ GM для более изощренных плазмонных структур – нанокластеров, нанозвезд, наностержней и других [1–5, 8].

В области подъема пропускания при высоких значениях I можно предположить, что ОФВП-вклад свободных носителей в пропускание, связанный с превышением ν_e над ω, начинает доминировать над вкладом ДФП. При этом надо учесть, что ДФП может насыщаться вследствие переноса электронов в s- и p-зоны (без учета лимитирующего эффекта оже-рекомбинации) порядка

$$N(I) \approx \frac{\beta (TI)^2 \tau}{2\hbar\omega_{\text{las}}} \sim 10^{23}\,\text{носителей/см}^3 \tag{4}$$

и заполнения последних, с одновременным сдвигом вверх по энергии уровня Ферми, а границы двухфотонного поглощения – в синюю область (двухфотонный аналог эффекта Бурштейна–Мосса). В частности, увеличение длительности УКИ от 0.1 до 5.8 пс практически линейно увеличивает величину β [20], что может подтверждать наличие эффекта насыщения ДФП при более интенсивном фотовозбуждении

УКИ меньшей длительности. Более детальное описание задачи фотовозбуждения и нагревания пленок золота БИК-УКИ будет представлено в наших последующих работах.

4. Таким образом, в данной работе для золотых пленок различной толщины обнаружено немонотонное (спад, подъем) изменение коэффициента пропускания ультракоротких ИК-лазерных импульсов с ростом их пиковой интенсивности. Данный характер зависимости объяснен насыщением двухфотонного межзонного поглощения, усиленного в плазмонном резонансе нанокристаллитов пленки золота, на фоне падающего однофотонного поглощения свободных носителей и впервые для режима высокоинтенсивного и ультракороткого фотовозбуждения непосредственно оценено сечение плазмонно-усиленного двухфотонного поглощения золота.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 17-02-00648).

---

1. H. Wang, T. B. Huff, D. A. Zweifel, W. He, P. S. Low, A. Wei, and J. X. Cheng, Proceedings of the National Academy of Sciences **102**(44), 15752 (2005).
2. G. Ramakrishnan, O. Varnavski, J. Kim, D. Lee, and T. Goodson, J. American Chem. Soc. **130**(15), 5032 (2008).
3. P. Zijlstra, J. W. Chon, and M. Gu, Nature **459**(7245), 410 (2009).
4. P. Lakshminarayana, M. Manna, and Q.-H. Xu, Nanoscale **3**(2), 429 (2011).
5. H. Yuan, C. G. Khoury, H. Hwang, C. M. Wilson, G. A. Grant, and T. Vo-Dinh, Nanotechnology **23**(7), 075102 (2012).
6. R. W. Boyd, Z. Shi, and I. De Leon, Opt. Commun. **326**, 74 (2014).
7. L. Wang, A. S. Shorokhov, P. N. Melentiev, S. Kruk, M. Decker, C. Helgert, F. Setzpfandt, A. A. Fedyanin, Yu. S. Kivshar, and D. N. Neshev, ACS Photonics **3**(8), 1494 (2016).
8. M. Ren, B. Jia, J. Y. Ou, E. Plum, J. Zhang, K. F. MacDonald, A. E. Nikolaenko, J. Xu, M. Gu, and N. I. Zheludev, Adv. Mater. **23**(46), 5540 (2011).
9. A. D. Bristow, N. Rotenberg, and H. M. van Driel, Appl. Phys. Lett. **90**(19), 191104 (2007).
10. K. Sokolowski-Tinten and D. von der Linde, Phys. Rev. B **61**(4), 2643 (2000).
11. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, А. Ф. Бункин, В. Н. Леднев, С. М. Першин, ЖЭТФ **143**, 403 (2013).
12. Е. В. Голосов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачев, Ю. Н. Новоселов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, ЖЭТФ **140**(1), 21 (2011).
13. S. G. Bezhanov, P. A. Danilov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, V. N. Lednev, S. M. Pershin, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, L. V. Seleznev, E. S. Sunchugasheva, S. A. Uryupin, and D. A. Zayarny, Las. Phys. Lett. **13**(3), 035302 (2016).
14. Z. Lin and L. V. Zhigilei, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).
15. S. G. Bezhanov, P. A. Danilov, A. V. Klekovkin, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, and S. A. Uryupin, Appl. Phys. Lett. **112**(11), 113104 (2018).
16. R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, Phys. Rev. B **51**, 11433 (1995).
17. С. И. Анисимов, Б. Л. Капелиович, Т. Л. Перельман, ЖЭТФ **66**, 776 (1974).
18. С. И. Анисимов, Б. С. Лукьянчук, УФН **172**(3), 301 (2002).
19. T. K. Lee, A. D. Bristow, J. Hübner, and H. M. van Driel, JOSA B **23**(10), 2142 (2006).
20. N. Rotenberg, A. D. Bristow, M. Pfeiffer, M. Betz, and H. M. van Driel, Phys. Rev. B **75**(15), 155426 (2007).
21. D. D. Smith, Y. Yoon, R. W. Boyd, J. K. Campbell, L. A. Baker, R. M. Crooks, and M. George, J. Appl. Phys. **86**(11), 6200 (1999).