

ФЕМТООПТИКА ПЛІВОК ТА НАНОЧАСТИНОК БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ

І.В. БЛОНСЬКИЙ

УДК 535.3; 537.9; 539.2
© 2009Інститут фізики НАН України
(Просп. Науки, 46, Київ 03680; e-mail: blon@iop.kiev.ua)

Огляд присвячено аналізу механізмів розігріву та остигання електронного газу в наночастинках та плівкових структурах благородних металів (Cu, Ag, Au) під впливом їх опромінення фемтосекундними лазерними імпульсами “різної” інтенсивності: “докритичної”, “критичної” і “закритичної”. Увагу зацентровано на таких основних питаннях: вплив розміру і розмірності середовища на динамічні електронні процеси (розсіяння електронів на електронах, фононах, поверхні наночастинок); проявах особливих механізмів затування когерентних електронних збуджень у наночастинках, пов’язаних із генерацією “дихальних” мод та беззіштовхувальним затуванням Ландау; ролі поверхневих плазмонів у трансформації оптичних властивостей наночастинок та ефектах підсилення локального поля; гігантському нелінійному оптичному відгуку композитів на основі наночастинок благородних металів; особливостях прояву порога Ліндемана та кінетиці плавлення плівкових структур під дією фемтосекундних імпульсів; “кулонівському вибуху” наночастинок; ґрунтовних властивостях нового фізичного об’єкта – “наноплазми”; природі генерації надвисоких (включаючи рентгенівський діапазон) гармонік у наноплазмі благородних металів; деяким іншим питанням.

ЗМІСТ

1. Вступ. Відображення еволюції температури електронного газу у спектрально-часових характеристиках діелектричного відгуку плівок та наночастинок металів. Загальні положення
2. Оптичні прояви розігріву та остигання електронного газу в наноплівках благородних металів
3. Поверхневі плазмони і кінетика гарячих електронів у наночастинках благородних металів
4. Нелінійний нестационарний оптичний відгук масивів металевих наночастинок на дію ультракоротких лазерних імпульсів
5. “Кулонівський вибух” наночастинок та плавлення металевих плівок під дією ультракоротких лазерних імпульсів
6. “Наноплазма” та генерація надвисоких гармонік
7. Заклучні зауваження

1. Вступ. Відображення еволюції температури електронного газу в спектрально-часових характеристиках діелектричного відклику плівок та наночастинок металів. Загальні положення

Огляд присвячено питанням розігріву і остигання електронного газу та деяким явищам, які ними визначаються в металевих наночастинках та плівках, опроміненіх фемтосекундними лазерними імпульсами різної інтенсивності I_{ex} . Мова йтиме про динамічні електронні процеси, якими визначається часова еволюція температури нерівноважного електронного газу $T_e(t)$: ефективність розсіяння електронів на електронах τ_{e-e}^{-1} , фононах τ_{e-ph}^{-1} та розвинутих поверхнях наночастинок τ_{e-s}^{-1} . Такі дослідження на сьогоднішній день викликають значний науковий та практичний інтерес. Фундаментальний інтерес в значній мірі зумовлено встановленням впливу розмірного фактора на відзначені вище динамічні електронні процеси, де окрім важливих здобутків існують і очевидні проблемні питання, на які доцільно звернути увагу. Важливі такі дослідження і з практичного боку, оскільки закладають основи нових стратегій створення надшвидкодійних пристроїв нанофотоніки, запису інформації підвищеної щільності, поглиблюють розуміння природи взаємодії надпотужних лазерних імпульсів із речовиною в умовах граничного просторового і часового обмеження, лежать в основі створення нових прецизійних технологій об’ємної мікрообробки речовини, розвитку нових методів діагностики наноматеріалів тощо. Базовими модельними об’єктами для аналізу таких процесів вибрано наночастинки і плівки благородних металів (Au, Ag, Cu), хоча в окремих випадках, з метою узагальненості опису фізичної картини, наводяться результати досліджень, отриманих і на інших матеріалах. Необхідно відзначити, що безвідносно до природи таких матеріалів та їх структурної форми характерні часи розсіяння електронів для них є близькими і по порядку величини відповідають значенням $\tau_{e-e} \sim 10^{-14}$ с,

$\tau_{e-ph} \sim 10^{-12}$ с, $\tau_{e-s} \sim 10^{-12}$ – 10^{-13} с (див., наприклад [1]).

Із цього випливає, що проведення відповідних експериментальних досліджень можливе тільки з використанням імпульсних джерел із більш короткою, від відзначених процесів, тривалістю — тобто фемтосекундних ($\tau_i \sim n \cdot 10^{-15}$ с) лазерних імпульсів. Це, як би з одного боку.

Але відомо, що існуючі нині лазерні фемтосекундні джерела забезпечують досягнення рекордно високих показників не тільки за мінімальною тривалістю імпульсів τ_i , яка для видимого діапазону спектра практично відповідає фізичній межі, але й за енергетичними показниками, зокрема, за піковою потужністю $P_i = W [Дж]/\tau_i [с]$ та інтенсивністю світлових потоків $I_i = P_i [Вт]/dS [см^2]$, які теж визначаються величиною τ_i . Наприклад, типовими на сьогодні є лазерні джерела, які генерують випромінювання у видимому діапазоні з параметрами: $\tau_i \sim 20$ фс, $P_i \sim 10^{14}$ Вт, $I_i \sim 10^{19}$ Вт/см², а для спеціальних задач — і більш високими показниками. Введення у практику досліджень таких джерел революціонували проблему взаємодії лазерного випромінювання з речовиною, переводячи її з класичного варіанту до задач фізики релятивістської плазми, термоядерного синтезу, фотоядерних реакцій тощо. Пов'язано це з тим, що при таких значеннях I_i напруженість поля E/M хвилі E_i може суттєво перевищувати кулонівські внутрішньоатомні поля $E_{кр}$, які визначають зв'язок валентних електронів в атомах. Із атомної фізики відомо, що для атому водню

$$E_{кр} = \frac{m_e^2 e^2}{\hbar^4} = 5 \cdot 10^9 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}.$$

Таке значення поля $E_{кр}$ відповідає інтенсивності світлового потоку:

$$I_{кр} = \frac{cE_{кр}^2}{8\pi} \cong 3 \cdot 10^{16} \text{ Вт/см}^2,$$

що є практично досяжним параметром.

Очевидно, що дія лазерних імпульсів з інтенсивністю $I_i > I_{кр}$ приводитиме до іонізації речовини, розігріву електронів до гігантських температур, проявів релятивістських ефектів у плазмі та інших маловивчених процесів, які на сьогодні викликають значний інтерес.

Взагалі-то, умовно, у проблемі взаємодії фемтосекундних лазерних імпульсів із речовиною можна виділити три характеристичні області рівнів збудження:

1) докритичні: $I_i \approx 10^{12}$ – 10^{14} Вт/см² < $I_{кр}$;

2) прикритичні: $I_i \approx 10^{15}$ – 10^{17} Вт/см² $\approx I_{кр}$;

3) закритичні: $I_i \geq 10^{15}$ Вт/см² > $I_{кр}$.

Очевидно, що механізми взаємодії лазерного випромінювання з речовиною для відзначених трьох областей суттєво відрізнятимуться, як відрізняється і коло задач, які є типовими під час аналізу взаємодії фемтосекундних лазерних імпульсів з докритичною, прикритичною, і закритичною інтенсивністю з металевими мішенями. Але спільною проблемою при цьому залишається еволюція температури електронного газу $T_e(t)$, поведінкою якої, в значній мірі, визначається більшість нестационарних властивостей речовини.

Як вже зазначалось, унікальність використання для дослідження процесів розігріву і остигання електронного газу коротких збуджуючих фемтосекундних імпульсів полягає, в першу чергу, в тому, що тривалість імпульсів може досягати таких значень $\tau_i \sim n \cdot 10^{-15}$ с, за яких у процесі первинного акту передачі енергії збудження від лазерного імпульсу електронній підсистемі металу остання на дуже короткому часовому інтервалі ($\sim 10^{-15}$ с) зберігатиме фазову пам'ять про імпульс збудження (іншими словами — первинний розподіл нерівноважних електронів у металі відобразить спектральну форму лазерного фемтосекундного імпульсу) [1]. На цьому часовому інтервалі ансамбль нерівноважних електронів є сильноскорельованою системою, прогноз поведінки якої, як відомо із теорії фермі-рідини Ландау, є однією із центральних задач фізики металів. Як відомо, в рамках моделі фермі-рідини електрони є сильноколективізованими збудженнями і розглядаються як квазічастинки, властивості яких визначаються поведінкою всіх інших частинок в ансамблі і які описуються певною функцією розподілу $f(E, t)$. Часову зміну $f(E, t)$ визначають не тільки процеси виходу електронів із заданих станів (E_i, K_i), але й процеси заповнення відповідних вивільнених станів іншими електронами. Іншими словами, вигляд залежності $f(E, t)$ визначають складні, змінні в часі динамічні електронні процеси, які і підлягають вивченню.

Після “миттєвої” передачі збудження імпульсного світлового потоку електронній підсистемі мішені наступними в часовій ієрархії виступають процеси (e–e) розсіяння ($\tau_{e-e} \sim 10^{-14}$ с). Внаслідок їх реалізації фазова пам'ять у системі сильноскорельованих носіїв заряду втрачається, і система нерівноважних електронів відповідатиме деякому нерівноважному розподілу з ефективною температурою T_e , яка суттєво перевищує температуру ґратки і залежить від параметрів лазерного випромінювання.

Досягнувши максимальної температури електронний газ охолоджується внаслідок розсіяння електронів на фононах і розвинутій поверхні наноструктур. Ці релаксаційні процеси уже відповідають часовому діапазону 10^{-12} – 10^{-13} с.

Такою є загальна схема розігріву і остигання електронного газу. Але в межах описаної вище загальності проявляються і суттєві особливості, зумовлені проявом ще маловивчених процесів розсіяння електронів (наприклад, беззіптовхувального затухання Ландау в наноплазмі, проявів ефектів квантового обмеження на динамічні електронні процеси, конкуренції різних механізмів розсіяння в одних і тих же часових діапазонах та їх розмірній залежності, тощо). Деякі їх приклади проаналізуємо у цьому розділі.

Експериментально дослідження таких процесів ведеться на основі базового фемтосекундного методу “збудження–зондування”. Принцип вимірювань полягає у тому, що під дією збуджуючого імпульсу I_{ex} електронна підсистема розігривається і виводиться із рівноваги із ґраткою, а зондуєчий (пробний) імпульс I_{pr} , який, як правило, характеризується “квазібілим спектром” з певною часовою затримкою τ_d по відношенню до збудження, “зчитує” стан електронного газу у різні моменти часу, до моменту досягнення його рівноваги із ґраткою. Здійснюється таке “зчитування” в околі частот характерних електронних переходів: міжзонних чи плазмонних. Досліджуються при цьому спектрально-часові зміни наведеної оптичної густини $\Delta D/D(\lambda, t)$, пропускання $\Delta T/T(\lambda, t)$ чи відбивання $\Delta R/R(\lambda, t)$ світла, маючи на увазі, що такі характеристики адіабатично відслідковують зміну $T_e(t)$, (див. [1]).

Що стосується ґрунтовних фізичних принципів методології таких досліджень, то вони засновані на так званій двотемпературній (ДТ) моделі твердого тіла Каганова, розвинутій ще в 60-х роках [2] і спрощеній тризонній моделі електронів (ТЗМЕ) у благородних металах [3].

Виходячи із ДТ моделі Каганова тверде тіло розглядається як двокомпонентний газ квазічастинок: електронів і фононів. Внаслідок того, що теплоємності електронів C_e і ґратки C_{ph} суттєво відрізняються, виправданим є допущення про можливість сильного розігріву електронного газу у відриві від температури ґратки. Подальше остигання розігрітого електронного газу відбувається внаслідок енергообміну між нерівноважними електронами і фононами. Формально в межах моделі ДТ сказане описують пов’язані між собою типові рівняння теплопровідності для електро-

нів і фононів вигляду (1) і (22):

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \alpha_e \Delta^2 T_e - G(T_e - T_{\text{ph}}) + P(t), \quad (1)$$

$$C_{\text{ph}} \frac{\partial T_e}{\partial t} = G(T_e - T_{\text{ph}}), \quad (2)$$

де $P(t)$ – густина енергії фотозбудження матеріалу за одиницю часу на одиницю об’єму; α_e – коефіцієнт електронної теплопровідності; T_{ph} – температура ґратки; $G(T_e - T_{\text{ph}})$ – енергія, яка передається у процесі енергообміну від нерівноважних електронів до ґратки за одиницю часу.

Таким чином, ДТ модель Каганова описує наступну стадійність протікання процесів: сильний початковий розігрів електронів у скін-шарі, перенесення енергії у більш глибокі шари внаслідок електронної теплопровідності, подальший повільний нагрів ґратки, швидкість якого визначається різницею мас електронів та іонів.

Експериментальному визначенню величини $G(T_e - T_{\text{ph}})$ для різних матеріалів при різних експериментальних умовах приділено значну увагу впродовж багатьох років.

Підвищений інтерес до цього питання пов’язаний з тим, що, як було продемонстровано в роботі [4] та ін., величина

$$G(T_e - T_{\text{ph}}) = \frac{\pi^2}{6} m_e^* v_L^2 n_e \left(\frac{1}{\tau_e} - \frac{1}{\tau_{\text{ph}}} \right), \quad (3)$$

де m_e^* , n_e – маса і концентрація вільних електронів; v_L – швидкість поширення поздовжнього звуку; τ_e , τ_{ph} – характерні часи вільного пробігу електронів і фононів відповідно.

$G(T_e - T_{\text{ph}})$ визначається згорткою базових властивостей матеріалу (теплових, пружних, оптичних, кінетичних) і є однією із його визначальних характеристик. Важливо також зазначити існування зв’язку між швидкістю енергообміну між електронами, ґраткою і коефіцієнтом електронної теплопровідності (аналог відомого співвідношення Відемана–Франца). Це означає, що за відомими табличними значеннями α_e можна розрахувати значення $G(T_e - T_{\text{ph}})$. У цитованій вище роботі [4] було розраховано значення $G(T_e - T_{\text{ph}})$ для Al, Ag, Au ($7,3 \cdot 10^{16}$; $1,7 \cdot 10^{16}$; $2 \cdot 10^{16}$ Вт/м³к відповідно), які добре узгоджуються з відповідними константами, визначеними на основі експериментальних результатів.

Аналізуючи вирази (1)–(3) можна зробити висновок, що на основі відомих констант C_{ph} , C_e , α_e , $G(T_e -$

T_{ph}) можна, в принципі, встановити вигляд залежності $T_e(t)$. Але, як буде продемонстровано в наступних розділах, для випадку наноструктур розрахункова залежність не збігатиметься із отриманою на основі експериментальних вимірів. Причина, як виявилось, полягає у тому, що в наноструктурах ефективність енергообміну між електронами та ґраткою суттєво відрізняється від об'ємних матеріалів і залежить як від їх розмірності, так і розмірів об'єкта досліджень.

Тепер відносно моделі ТЗМЕ, яку широко використовують під час аналізу результатів наведених змін оптичних характеристик благородних металів, опромінених фемтосекундними імпульсами (див. [3]). Її узагальнений вигляд наведено на рис. 1, а основною рисою є наявність у валентній зоні плоских d -зон, із яких наявні переходи в зону провідності вище рівня Фермі E_F . Із врахуванням такої структури електронних зон, а також розмірності матеріалу під впливом збуджуючого випромінювання реалізуються як міжзонні, так і внутрішньозонні переходи. Для сферичних наночастинок, на відміну від інших структурних форм, можливе ще і збудження поперечною E/M хвилею дипольноактивних поверхневих плазмонів. Характеристичні енергії для крайових міжзонних переходів E_{i-z} і поверхневих плазмонів (SP) для випадку Cu, Ag, Au є такими: $E_{i-z}^{Cu} = 2,15$ eV; $E_{sp}^{Cu} = 2,18$ eV; $E_{i-z}^{Au} = 3,5$ eV; $E_{sp}^{Au} = 2,5$ eV; $E_{i-z}^{Ag} = 4,0$ eV; $E_{sp}^{Ag} = 2,85$ eV, див. [3].

Всі три типи можливих переходів якісно ілюструє рис. 2.

Очевидно, що реалізація того чи іншого механізму фотозбудження електронної підсистеми визначається із співвідношення між енергією кванта збуджуючого світла $h\nu_{ex}$ і характеристичними енергетичними параметрами електронів: величиною мінімального міжзонного переходу ΔE_{i-z} та енергією кванта збудження поверхневого плазмону $h\omega_{sp}$. Діелектрична проникність металу $\epsilon_m = \epsilon_D + \epsilon_{i-z}$, таким чином, формуватиметься як внеском у відгук від вільних електронів (ϵ_D – друдівська компонента), так і від зв'язаних валентних електронів (ϵ_{i-z}).

Опис наведених змін оптичних констант матеріалу, внаслідок виведення із рівноваги його електронної підсистеми, ведеться з позицій аналізу спектрально-часових змін діелектричного відгуку $\epsilon(\lambda, t)$. Вони зумовлені зміною функції розподілу електронів $f(E, t)$ під впливом збудження зразків лазерними імпульсами фемтосекундної тривалості, (див. [5]). І, як вже відзначалось, приймається, що зміна $\epsilon(\lambda, t)$ адіабатично відслідковує $T_e(t)$.

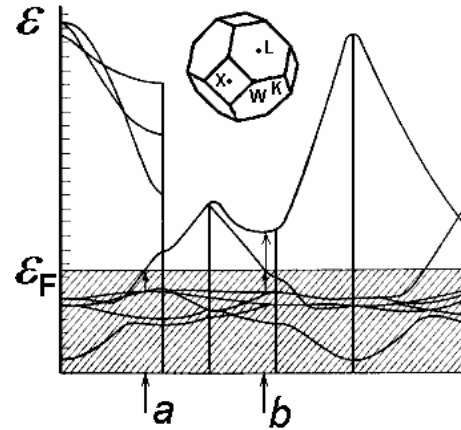


Рис. 1. Типовий вигляд структури електронних зон для благородних металів у наближенні моделі ТЗМЕ [3]

У графічному вигляді кожен із компонент $\epsilon(\lambda, t)$, а також її загальний вигляд в широкому діапазоні змін λ наведено на рис. 3.

При відповідних дослідженнях наведених змін у спектрально-часових характеристиках звертають увагу на знаковміний характер $\Delta T/T(\lambda, t)$, який є відображенням перерозподілу електронів в області енергії Фермі E_F , (величина E_F відповідає $\Delta T/T = 0$), асиметрію контуру $\Delta T/T$, а також інші деталі, про які йтиме мова при розгляді конкретних експериментальних результатів. Загальний же висновок, який випливає із наведених на рис. 3 залежностей, полягає в тому, що, досліджуючи наведені зміни оптичних констант ΔD , ΔT , ΔR , можна отримати інформацію про часову еволюцію T_e , механізми релаксації та часові діапазони їх проявів, ефективності енергообміну між нерівноважними електронами і ґраткою. Приклади таких задач, а також прояви нових ефектів, які мають місце при досягненні критичних та надкритичних рівнів збудження і будуть наведені в подальших розділах.

2. Оптичні прояви розігріву та остигання електронного газу в наноплівках благородних металів

Вивченню закономірностей взаємодії фемтосекундних імпульсів із плівками нанометрової товщини Cu, Ag, Au присвячено цілу низку робіт різних груп авторів, див., наприклад, [1, 6–8] та посилання, які в них приводяться. Зупинимось на аналізі впливу товщини d , природи плівок та умов їх збудження на процеси розігріву та охолодження електронного газу. Такі

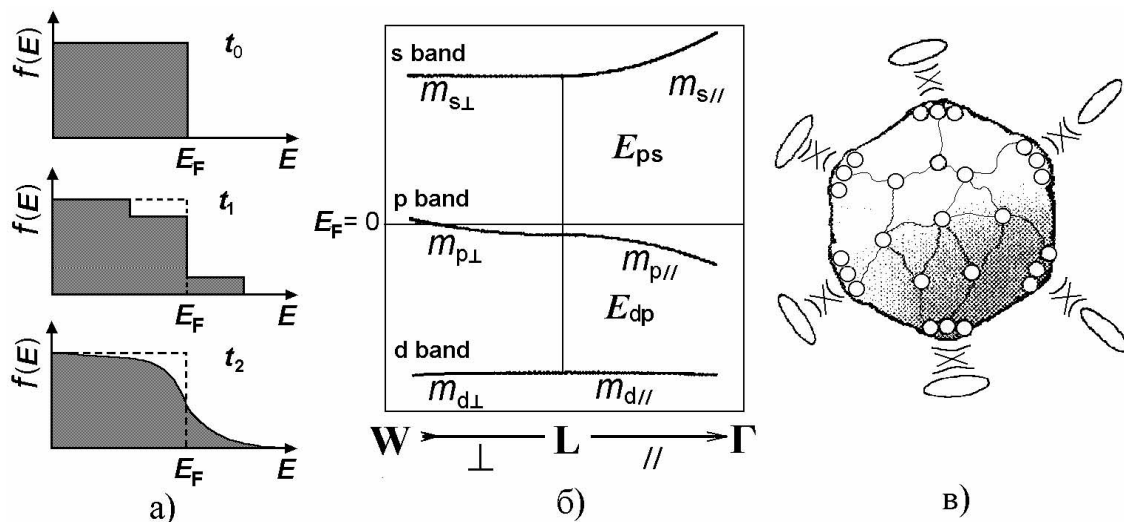


Рис. 2. Три варіанти оптичних переходів у наночастинках благородних металів у видимому діапазоні спектра: а – внутрішньозонне поглинання світла; б – міжзонне поглинання світла; в – збудження поверхневого плазмону

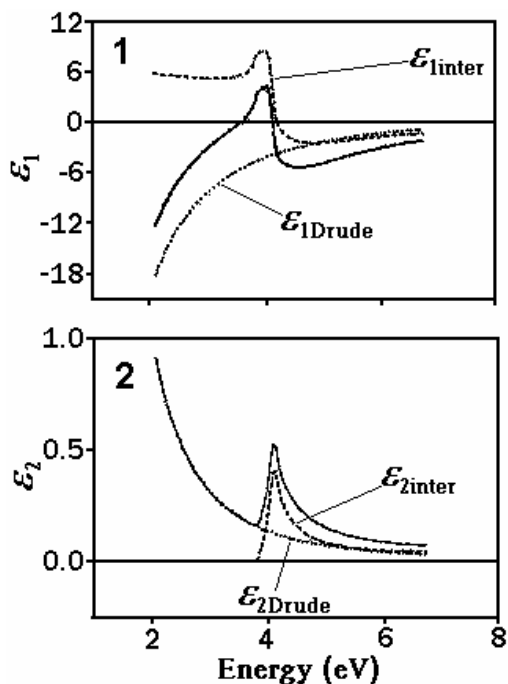


Рис. 3. Спектральний розподіл дійсної (1) і уявної (2) складових діелектричної проникності металів, зумовлених міжзонними (ϵ_{inter}) і внутрішньозонними (ϵ_{Drude}) переходами, а також їх результуюча залежність

дослідження, як вже відзначалось, стали можливими завдяки використанню фемтосекундних лазерних імпульсів, тривалість яких коротша за час електрон-

електронного розсіяння та час енергообміну між гарячими електронами і кристалічною ґраткою матеріалу.

Як відомо, розрізняють “внутрішню” термалізацію фотозбуджених електронів зони провідності, яка забезпечується швидкими процесами електрон-електронного розсіяння і визначає ефективну температуру функції розподілу гарячих електронів T_e , і “повну” термалізацію, яка приводить до вирівнювання ефективних температур нерівноважних електронів і фонів. Таким чином, для одностинкової функції розподілу $f(K)$ можна записати

$$\frac{df(K)}{dt} = \left. \frac{df(K)}{dt} \right|_{e-e} + \left. \frac{df(K)}{dt} \right|_{e-ph} + H(K, t), \quad (4)$$

де $f(K)$ – відображає числа заповнення K стану в зоні провідності, $H(K, t)$ – описує джерело збудження вільних електронів.

Ефективність е-е розсіяння згідно з моделлю фермі-рідини визначається сумою від двох членів, які описують розсіяння \underline{e} розглядуваний стан K і розсіяння \underline{iz} цього стану K , природно зі строгістю виконання в комплексі законів збереження за енергією і квазіімпульсом. Звернемось до результатів експериментальних досліджень процесів е-е розсіяння для випадку плівок Ag і Au однакової товщини ~ 20 нм, але при різних умовах збудження: внутрішньозонного і міжзонного, низької і високої інтенсивності. За основу для аналізу використаємо результати робіт [7, 8].

Спочатку, про принцип таких експериментальних досліджень. Його якісно ілюструє рис. 4, на якому зображено еволюцію функції розподілу вільних електронів в області енергії Фермі внаслідок початкового розігріву електронів під впливом внутрішньзонних переходів, індукованих збуджуючим імпульсом і подальшим їх остиганням. В експерименті використовуються два лазерних імпульси з різною енергією кванта $h\nu_{\text{ex}1}$ і $h\nu_{\text{ex}2}$. Функція першого лазерного імпульсу з меншою енергією кванта $h\nu_{\text{ex}1}$ полягає в розігріві електронів зони провідності. Енергія кванта другого імпульсу $h\nu_{\text{ex}2}$, який затриманий по відношенню до першого на різні часові інтервали, коротший за час внутрішньої термалізації електронів, вибирається такою, яка б відповідала реалізації уже міжзонного переходу із плоских d -зон валентних електронів у зону провідності в окіл значень E_F . Мінімальна енергія квантів для таких переходів для благородних металів згідно з моделлю електронних зон, розрахованих у роботі [3], наявна в L -точці зони Бриллюена і для плівок Ag, Au, Cu, як вже зазначалось у попередньому розділі, відповідає області 2,15–4,5 eV. Особливо необхідно підкреслити той факт, що величина $h\nu_{\text{ex}2}$ повинна бути в околі, але дещо меншою від міжзонного переходу E_{i-z} , і відповідати ситуації, коли під впливом такого зондуючого випромінювання можливе здійснення міжзонних переходів, але внаслідок утворення вільних станів нижче E_F під дією першого із імпульсів $h\nu_{\text{ex}1}$. Очевидно, що у випадку, коли час затримки між зондуючим і збуджуючим імпульсами коротший від часу термалізації електронів (повернення останніх у початкові стани), за таких умов у плівках спостерігатиметься наведене поглинання. Коли ж час затримки τ_d довший за час термалізації електронів, наведене поглинання по зрозумілих причинах щезатиме. На основі визначення часового інтервалу прояву наведеного поглинання зондуючого випромінювання ($h\nu_{\text{ex}2}$) і визначають час термалізації електронів провідності під впливом процесів $e-e$ розсіяння. Для плівок Ag і Au він виявився різним і становив, відповідно, 350 і 500 фс. Для пояснення цього результату автори [7,8] звернули увагу на різницю в ефективностях екранування кулонівського потенціалу, який описує $e-e$ розсіяння у цих близьких за властивостями металів. Відомо, що амплітуду такого розсіяння $|M|^2$ згідно з [7] можна представити у вигляді

$$|M|^2 = \frac{e^4}{K_{\text{ex}}^4 [\varepsilon(K_{\text{ex}}E_{\text{ex}})]^2}, \quad (5)$$

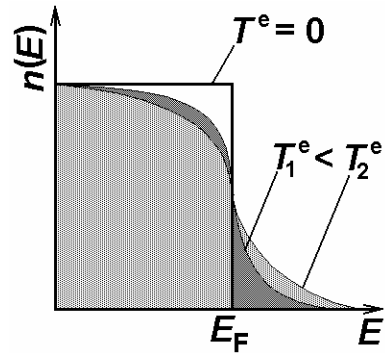


Рис. 4. Якісна картина зміни функції розподілу електронів в області E_F внаслідок їх розігріву та термалізації

де K_{ex} , E_{ex} – імпульс та енергія, якими обмінюються два електрони у процесі розсіяння.

Необхідно відзначити, що розрахунок фактора екранування $1/[\varepsilon(K_{\text{ex}}E_{\text{ex}})]^2$ є ключовим моментом у теоретичному описі ефективності $e-e$ розсіяння, а функція $\varepsilon(K_{\text{ex}}, E_{\text{ex}})$ включає в себе дві складові: від внеску в екранування вільних електронів з боку “остовних” d -електронів і з боку інших вільних електронів. Згідно з довідковими даними, див. [7], екранування з боку “остовних” електронів в Ag визначається величиною діелектричної проникності $\varepsilon = 3,7$, у той час як для Au – $\varepsilon = 6,7$. Таким чином, саме з послабленням екранування $e-e$ взаємодії в Ag з боку зв’язаних електронів і слід пов’язувати причину пришвидшеної $e-e$ взаємодії у цьому матеріалі порівняно із Au. Але не тільки з різницею ефективності $e-e$ взаємодії в різних речовинах слід пов’язувати дію екрануючого фактора з боку d -електронів. Порівнюючи швидкості $e-e$ розсіяння в плівкових матеріалах Ag та їх об’ємних аналогах, автори [7] виявили пришвидшення релаксації електронів у плівкових матеріалах і пояснили цей результат із позицій меншого впливу просторово локалізованих d -електронів на поверхні, порівняно із об’ємом.

Закінчуючи обговорення $e-e$ розсіяння в плівках благородних металів, звернемо увагу на ще один загальноновизнаний факт. Як виявилось, швидкість $e-e$ розсіяння пропорційна ще і величині $(h\nu_{\text{ex}1} - E_F)^2$, тобто тим вища, чим сильніше розмиття функції розподілу електронів у зоні провідності. Цей висновок теж впливає із загальних положень теорії ферміїдини металів, див.[1]:

$$\tau_{e-e}^{-1} = K \frac{(\pi K_B T_e)^2 + (h\nu_{\text{ex}} - E_F)^2}{1 + \exp\left[-\frac{(h\nu_{\text{ex}} - E_F)}{K_B T_e}\right]}, \quad (6)$$

де $K \approx 0,01 \text{ eV}^{-2} \cdot \text{фс}^{-1}$ – стала $e-e$ розсіяння.

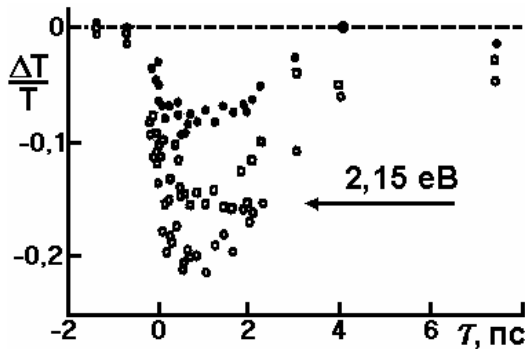


Рис. 5. Наведені зміни оптичного пропускання $\Delta T/T$ плівок Cu товщиною 20 нм в області міжзонних переходів для трьох значень $h\nu_{ex}$: 2,15 eV – \square ; 2,12 eV – \bullet ; 2,20 eV – \circ (згідно з [6])

Таким чином, можна зробити такі висновки щодо ефективності e–e розсіяння у плівках благородних металів:

- ефективність розсіяння визначається мірою екранування кулонівської взаємодії $1/[\varepsilon(K_{ex}, E_{ex})]^2$ з боку інших електронів і є різною для речовин з різним значенням $\varepsilon(K_{ex}, E_{ex})$;
- ефективність розсіяння тим вища, чим вища міра розігріву електронів $(h\nu_{ex} - EF)^2$, що визначається принципом заборони Паулі і впливає із загальних положень теорії фермі-рідини Ландау;
- ефективність e–e розсіяння на поверхні (а значить і в плівкових матеріалах) вища, ніж в об'ємі внаслідок послаблення впливу екрануючої дії на нього на поверхні з боку локалізованих *d*-електронів.

А тепер про інший динамічний процес – енергообмін між гарячими електронами в зоні провідності і холодною кристалічною ґраткою та його відображення в оптичних характеристиках цих же матеріалів. Звернемось спочатку до основних результатів роботи авторів [6], в якій в одній із перших досліджувались наведені зміни пропускання $\Delta T(t, \lambda)$ в плівках Cu товщиною 20 нм при їх опроміненні послідовністю лазерних імпульсів тривалістю $\tau_i \approx 120$ фс, середньою енергією 100 мкДж у спектральному діапазоні 500–640 нм, який відповідає міжзонним переходам із плоских *d*-станів валентної зони в *P*, *S* стан зони провідності вище рівня Фермі ($E_{i-z}^{Cu} = 2,15$ eV) в *L*-точці зони Бріллюена. Ставилась задача кількісно оцінити ефективність енергообміну між гарячими електронами і холодною ґраткою у плівках Cu, аналізуючи часові зміни оптичного пропускання в області міжзонних переходів. Як уже зазначалось у першому розділі, причиною таких змін є залежність діелектричного відгуку середовища ε від T_e внаслідок перероз-

поділу електронів у області E_F . Основний результат таких досліджень зображено на рис. 5. На ньому для трьох значень $h\nu_{ex}$ із області резонансного міжзонного переходу відображено зміну наведеного відносного пропускання світла. Найвиразніші зміни $\Delta T/T$ ($\approx -0,2$) відповідають $h\nu_{ex} \approx 2,15$ eV, що, на думку авторів, збігається з пороговою енергією міжзонних E_{i-z} переходів для міді. Час же релаксації наведених змін $\Delta T/T$ становить 1,8 пс. Тобто, через такий інтервал часу після дії імпульсу збудження наведене поглинання зникає. Отриманий результат згідно з [6] відповідає такій картині подій. Опромінення поверхні мідної плівки фемтосекундними імпульсами великої інтенсивності порушує баланс між ефективними температурами електронної підсистеми і ґратки. Ефективну величину першої визначають швидкі процеси електрон-електронного розсіяння ($\sim 10^{-14}$ с). Термалізація електронів відбувається внаслідок електрон-фононої взаємодії, а її ефективність визначається силою електрон-фононого зв'язку $\Lambda\langle\omega^2\rangle$ і температурою електронної підсистеми T_e . Для визначення фундаментальної константи $\Lambda\langle\omega^2\rangle$ використано співвідношення загального вигляду (17):

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} = \frac{3\hbar\Lambda\langle\omega^2\rangle}{\pi k_B T_e}. \quad (7)$$

Із нього випливає, що експериментально визначивши τ_{e-ph} і T_e можна безпосередньо отримати значення $\Lambda\langle\omega^2\rangle$. Як вже було сказано, при зазначених експериментальних умовах, виходячи із результатів, наведених на рис. 5, отримують $\tau_{e-ph} \approx 1,8$ пс. Що стосується методів оцінки величини T_e , то їх існує кілька. У цитованій роботі [6] величину T_e визначено за максимальною амплітудою відгуку $\Delta T/T$ шляхом її перерахунку в різницеві спектри дійсної і уявної частини діелектричної проникності $\Delta\varepsilon_1(E)$, $\Delta\varepsilon_2(E)$. Причиною прояву наведених змін в оптичному відгуці металів є розмиття функції розподілу електронів в області E_F (зменшення заселеності станів нижче E_F і збільшення – вище E_F). У результаті при фотозбудженні зразків величина $\varepsilon(E)$ буде знакозмінною функцією з переходом через нуль при $E = E_F$ (рис. 6).

Встановлена авторами цитованої роботи, із врахуванням цієї особливості, величина T_e становила (810 ± 30) °С. Таким чином, визначивши з експерименту значення $1/\tau_{e-ph}$ і T_e , згідно з (17) отримано значення $\Lambda = (27 \pm 4)$ меВ, яке кількісно характеризує ефективність енергообміну між гарячими електронами і фононами в мідній плівці товщиною 20 нм.

Ускладнимо задачу, включивши додатково у розгляд внесок у нестационарний оптичний відгук $\varepsilon(t)$

наноплівок Cu і від реалізації внутрішньозонних переходів. Аналізу цього питання присвячено роботу [1]. У ній наведено результати комплексних досліджень характеристик $\Delta R/R(t)$ і $\Delta T/T(t)$ практично таких же наноплівок Cu, які відображають часову еволюцію $\varepsilon_1(t)$ і $\varepsilon_2(t)$ при зміні $h\nu_{\text{ex}}$ в околі енергії міжзонних d - p -переходів. Очевидно, що при виконанні умови $h\nu_{\text{ex}} < E_{i-z}$ наявні тільки внутрішньозонні переходи, які приводять до розігріву електронів (тобто їх перерозподілу із області енергій $E < E_F$ в область енергій $E > E_F$). Проаналізуємо отримані у роботі [1] експериментальні результати. Це проілюстровано на рис. 7.

Основний результат полягає у виявленні інверсії знака в залежності $\Delta R/R(t)$ при перевищенні величиною $h\nu_{\text{ex}}$ ($\lambda_{\text{ex}} \approx 582,4$ нм) значення E_{i-z} і в відсутності такої особливості в характеристиці $\Delta T/T(t)$. На думку авторів цитованої роботи, природа спостережуваної інверсії знака $\Delta R/R(t)$ при зміні $h\nu_{\text{ex}}$ є прямим експериментальним відображенням конкуренції двох фізичних механізмів, які визначають нестаціонарний діелектричний відгук металів і входять у відповідні аналітичні вирази для $\varepsilon(\lambda)$ із різним знаком. Як видно із рис. 7 (позицій *c, d*) внесок від розігріву вільних електронів внаслідок реалізації внутрішньозонних переходів в залежність $\Delta R/R(t)$ характеризується від'ємним, а від міжзонних, коли $h\nu_{\text{ex}} > E_{i-z}$ (позиції *a-b*) – додатним знаком.

Що ж стосується вигляду залежностей $\Delta T/T(t)$, то в масивних тілах і плівках її визначає нагрів ґратки внаслідок електрон-фононної взаємодії і від величини $h\nu_{\text{ex}}$ вона суттєво не залежить [1, 6, 7].

Ще один результат, який можна інтерпретувати як свідчення прояву різної кінетики нерівноважних електронів, створених шляхом внутрішнього розігріву і внаслідок міжзонних переходів, ілюструє рис. 8 із тієї ж роботи [1]. На ньому зображено залежності $\varepsilon_1(t)$ для $h\nu_{\text{ex}} < E_{i-z}$ і $h\nu_{\text{ex}} > E_{i-z}$ (відповідно $\lambda'_{\text{ex}} = 611$ нм і $\lambda''_{\text{ex}} = 570$ нм). Як видно, коли $h\nu_{\text{ex}} < E_{i-z}$ релаксація $\Delta\varepsilon_1$ є досить швидкою і відповідає $\tau_r \approx 0,4$ пс. Коли ж $h\nu_{\text{ex}} > E_{i-z}$, величина $\tau_r \approx 1,3$ пс.

Такі відмінності у швидкостях остигання електронного газу є очікуваними і відображають той факт, що для випадку внутрішньозонних переходів відбуваються швидкі процеси розсіяння електронів на фононах, направлені в бік досягнення рівноваги електронної підсистеми із ґраткою. Для електронів із області енергій $> E_{i-z}$ окрім таких же процесів остигання існують і інші, які приводять до зростання τ_r , мова про які піде в наступному розділі.

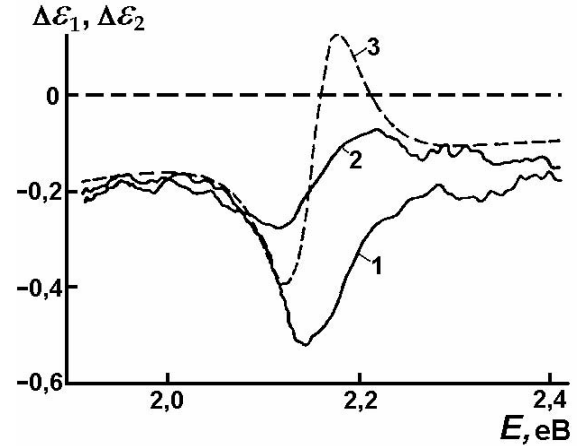


Рис. 6. Спектрально-часові зміни дійсної $\Delta\varepsilon_1$ (крива 1) і уявної $\Delta\varepsilon_2$ (крива 2) компонент діелектричного відгуку плівок Cu, а також розрахункова залежність $\Delta\varepsilon_1$ (крива 3)

Для випадку наноплівок Ag, для яких типовою є ситуація, коли $h\nu_{\text{ex}} < E_{i-z}$, кінетика наведених змін $\Delta R/R(t)$ і $\Delta T/T(t)$ при зміні $h\nu_{\text{ex}}$ є простішою, адже відображає тільки зміни заселеності електронної підсистеми в області E_F внаслідок внутрішньозонного поглинання та подальшої релаксації електронного газу у стан рівноважного фермі-діраківського розподілу [1].

Автори тієї ж роботи [1] повідомляють про ще одну особливість прояву міжзонних переходів у наведених змінах $\Delta T/T$ (λ , t) у плівках Cu. Її проілюстровано на рис. 9, а суть полягає в часовій зміні мінімальної енергії міжзонного d - p -переходу E_{i-z} .

Як видно, після дії імпульсу збудження в часовому інтервалі (0–0,8 пс) максимум спектра $\Delta T/T \sim f(\lambda, t)$ спочатку зміщується в область вищих значень енергії із зростанням τ_d , а через 1,4 пс релаксує до вихідного положення. Автори цитованої роботи пояснюють спостережуваний ефект із позиції перенормування енергії міжзонного переходу в полі потужної лазерної хвилі. На нашу думку, отриманий результат вимагає більш поглибленого аналізу. Про це засвідчує величина зсуву, яка для випадку його максимального значення становить ≈ 50 меВ і допускає, що окрім ефекту перенормування зон внесок у високоенергетичний зсув максимуму $\Delta T/T$ (λ , t) вноситиме і асиметрія максвелл-болцманівської функції розподілу нерівноважних електронів, енергетичне положення максимуму якої визначається із умови $E_{\text{max}} \approx (1/2)k_B T_e$ і, наприклад, при $T_e \approx 1000$ К відповідатиме ≈ 50 меВ.

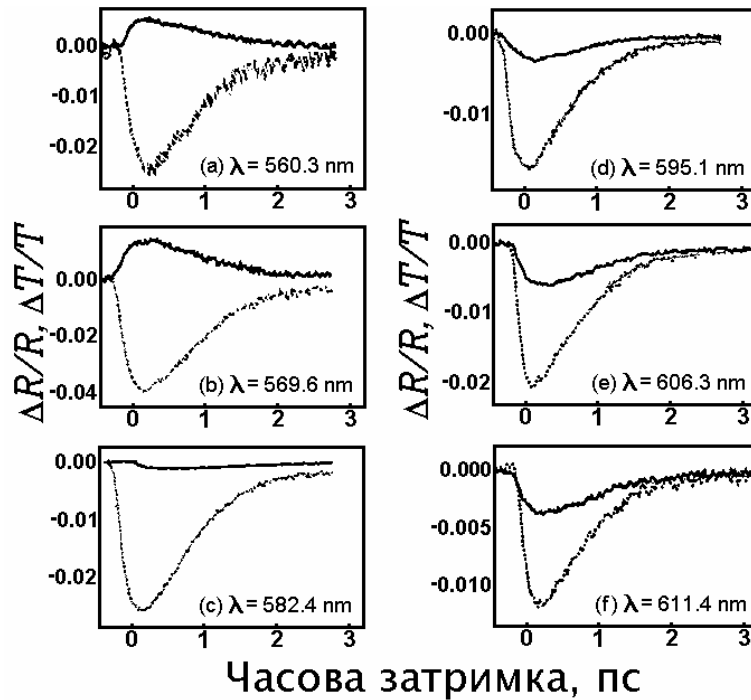


Рис. 7. Часова залежність диференціального відбиття $\Delta R/R$ (суцільна лінія) і пропускання $\Delta T/T$ (точкова лінія) у плівці Cu завтовшки 30 нм [7]

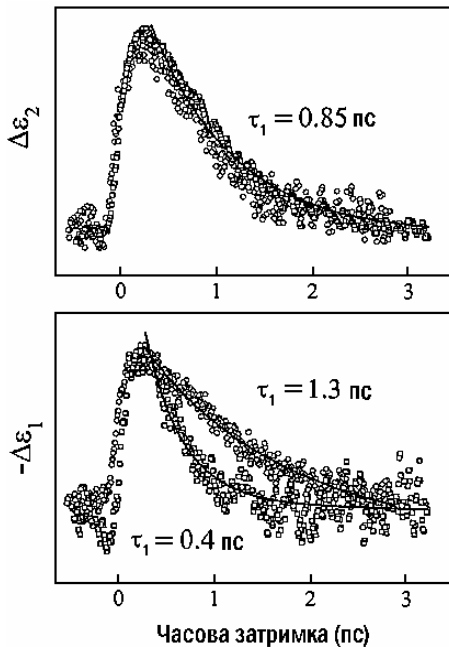


Рис. 8. Кінетика наведених змін $\Delta \epsilon_2$ (а) і $\Delta \epsilon_1$ (б), зумовлених внутрішньозонними (а) та міжзонними (б) переходами у плівках Cu [1]

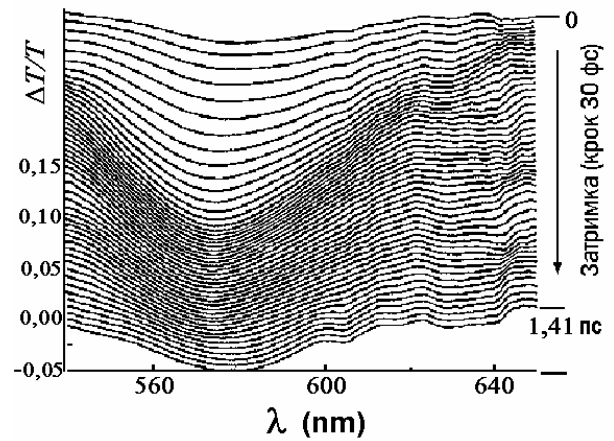


Рис. 9. Часова еволюція спектрів пропускання $\Delta T/T(\omega, t)$ плівки Cu завтовшки 30 нм [1]

Таким чином, як впливає із наведених результатів, особливостям динаміки електронних збуджень у наноплівкових матеріалах додає вплив поверхні. Більш детально її роль в процесах розігріву і остигання електронного газу проаналізовано в наступному розділі, який присвячено аналізу динамічних еле-

ктронних процесів у металевих наночастинках сферичної форми.

3. Поверхневі плазмони і кінетика гарячих електронів в наночастинках благородних металів

Наночастинки металів, розміри яких відповідають області $\sim 2\text{--}100$ нм, займають особливий метричний діапазон, перехідний між квантоворозмірними об'єктами, яким властива дискретність енергетичного спектра електронних збуджень (< 2 нм) і об'ємними тілами, тобто $3D$ середовищами з визначеними значеннями параметрів макроскопічних характеристик, які і наведено в різній довідковій літературі, як константи даної речовини (температура плавлення, стала ґратки, тепло-, електропровідність, діелектрична і магнітні сприйнятливості тощо). Таким чином, саме на метричному рівні $2\text{--}100$ нм, як прийнято вважати, на основі узагальнення великої кількості експериментальних даних і спостерігаються індуковані зміною розміру і форми наночастинок прояви розмірних залежностей структурних, термодинамічних, кінетичних, оптичних, електричних та магнітних характеристик, див. [9]. Розмірні залежності різних базових характеристик, які відповідають такому метричному рівню матерії, є добре відомими. При цьому відзначається визначна роль дисперсності, тобто розвинутості поверхні S та фактора квантового обмеження у формуванні розмірних залежностей фундаментальних характеристик наноструктур, коли певна кореляційна довжина l_{cor} властивості стає сумірною з розмірами наночастинок.

Головний науковий інтерес до вивчення електронних процесів в металевих наночастинках відноситься до фундаментальної проблеми впливу просторового обмеження на динамічні електронні процеси: $e\text{--}e$; $e\text{--}f$; $e\text{--}s$ розсіяння. Подібні дослідження дозволяють зрозуміти природу таких яскравих експериментально спостережуваних явищ, як: гігантську за величиною, кубічну за полем оптичну нелінійність $\chi^{(3)}$, що майже на три порядки перевищує відповідне значення в типових нелінійнооптичних матеріалах і досягає значень $\approx 10^{-6}$ сгс, гігантське підсилення комбінаційного розсіяння (SERS) та інфрачервоного поглинання світла (SEIRA), низки інших явищ та процесів. Вони вже знаходять своє і практичне використання при розробці швидкодіючих пристроїв керування світловими потоками, високочутливих сенсорів, біології та

медицині (наприклад, для задач виявлення ракових утворень на самій ранній стадії), див. наприклад [10, 11].

У цьому розділі основну увагу сконцентровано на таких питаннях: роль поверхневих плазмонів у процесах термалізації електронного газу; кінетика остигання фотозбуджених електронів та механізми розсіяння, які її визначають; розмірна залежність ефективності енергообміну між електронною та ґратковою підсистемами; відмінності релаксаційних процесів у наночастинках у порівнянні з суцільними плівками цих же матеріалів та деяких інших.

Важлива відмінність наночастинок, інкорпорованих у різні діелектричні матриці, від плівкових матеріалів полягає у вищій розвинутості поверхні наночастинок. Це передбачає, що можливість збудження E/M полем поверхневих плазмонів (SP) – дипольно-активних, когерентних коливань електронної густини, які поширюються по межі поділу наночастинок і матриці. Резонансна частота таких збуджень

$$\omega_{\text{sp}} = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_N(\omega_{\text{sp}}) + 2\varepsilon_M(\omega)}}, \quad (8)$$

де ω_{sp} – резонансна частота об'ємних плазмонів, $\varepsilon_N(\omega_{\text{sp}})$ – діелектрична проникність металевої наночастинок на частоті SP, ε_M – діелектрична проникність діелектричної матриці, є суттєво нижчою від ω_p і може керованим чином змінюватись шляхом підбору матеріалів чи фізичних чинників, від яких залежить значення $[\varepsilon_N(\omega_{\text{sp}}) + 2\varepsilon_M(\omega)]^{1/2}$. Для більшості металевих наночастинок, інкорпорованих в типові діелектричні матриці збудження поверхневих плазмонів відповідає видимому діапазону спектру (в той час як для об'ємних плазмонів – це область далекого ультрафіолету ~ 10 eV). Таким чином, можливість збудження SP сприяє:

- трансформації крайового спектра поглинання світла в таких структурних формах металів із далекого ультрафіолету (нагадаємо, що світло проходить через металеві мішені тільки при частотах $\omega > \omega_p$; для випадку $\omega < \omega_p$, воно повністю відбивається плазмою, іншими словами, має місце ефект “плазмового дзеркала”) у видимий діапазон;
- появі на межі поділу наночастинок–діелектрична матриця поверхневої компоненти поляризації, яка модифікує кулонівський потенціал міжчастинкової взаємодії в наночастиці, див. [1];
- пониженню екранування на поверхні наночастинок $e\text{--}e$ + взаємодії електронів зони провідності з боку локалізації валентних d -електронів [12] та прояву так

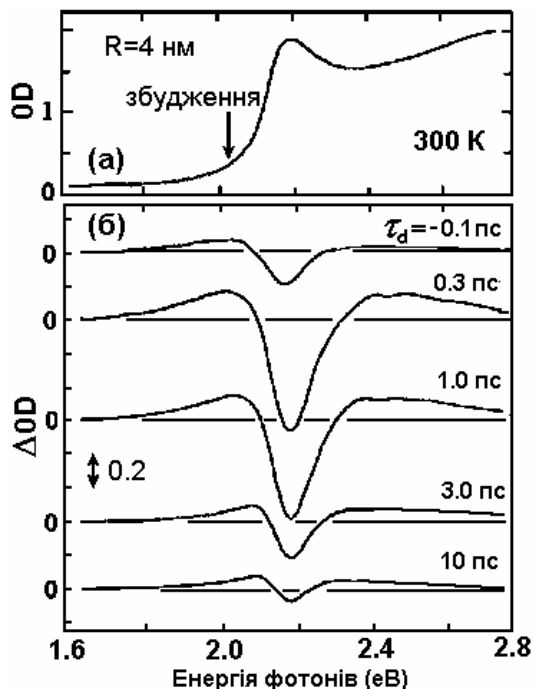


Рис. 10. Спектральний розподіл оптичної густини $D(h\nu)$ для наночастинок Cu в області SP полоси (а); наведені зміни ΔD у тій же спектральній області за різних інтервалів часу затримки зондуєчого імпульсу (б)

званого “spillover” ефекту на межі поділу (“переливання” густини хвильової функції електронів провідності наночастинок у матрицю) [13]. Як буде показано, ці чинники можуть впливати на ефективність е-е розсіювання та його розмірну залежність;

- очікуване зростання швидкості розсіювання електронів на поверхні зі зменшенням d та його внесок у формування розмірної залежності ефективності енергообміну між електронами та ґраткою;

- істотний перегрів фотозбуджених наночастинок (нагрів $\sim r^3$, остигання, яке відбувається через поверхню $\sim r^2$) та можливих проявів особливих форм релаксації надлишкової енергії гарячих електронів.

Перейдемо до аналізу існуючих експериментальних результатів, включаючи і оригінальні. Необхідно відзначити, що для різних благородних металів реалізуються різні співвідношення між характеристичними енергіями поверхневих плазмонів E_{sp} і краєвих міжзонних переходів E_{i-z} із локалізованих d станів валентної зони у параболічну зону провідності вище рівня фермі. Для наночастинок трьох найбільш досліджуваних благородних металів Cu, Ag, Au значення відповідних характеристичних енергій наведено в у розділі 1 цього огляду. Із їх порівняння випливає,

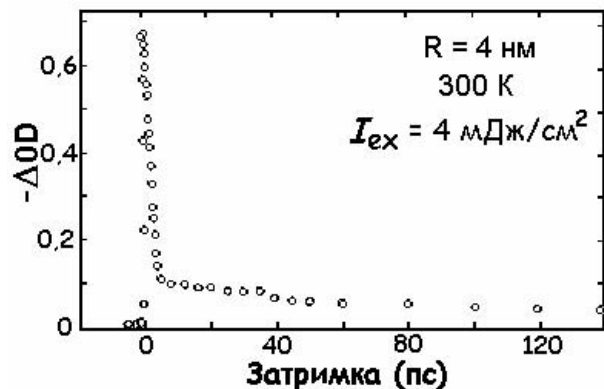


Рис. 11. Залежність величини ΔD від часової затримки зондуєчого імпульсу для наночастинок Cu

що найскладнішою виглядає ситуація з енергетичним спектром електронних збуджень у наночастинках Cu, для яких характерним є практичне виродження за енергією між міжзонними переходами $E_{i-z}=2,15$ eV і поверхневими плазмонами $E_{sp}=2,18$ eV.

Під час експериментальних досліджень динамічних електронних процесів у металевих наночастинках використовується та ж двопроменева методика “збудження–зондування”. Загальний принцип таких досліджень вже було описано, а деталі плазмонних кінетичних досліджень полягають у такому. Під дією променя “збудження” (внаслідок реалізації внутрішньозонних чи міжзонних переходів) в зоні провідності металевих наночастинок з’являються гарячі електрони. “Зондуєчим” променем, затриманим у часі по відношенню до “збуджувачого” в ансамблі електронів провідності, генеруються поверхневі плазмони. Міняючи час затримки між “зондуєчим” і “збуджувачим” променем, τ_d за часовою зміною контуру полоси поглинання SP (оптичної густини D) і відслідковують часову еволюцію $\varepsilon(t, \lambda)$, яка визначається поведінкою $f(E, t)$. Як буде видно із наведених далі результатів, вони проявляються у зміні амплітуди і ширини SP полоси. У часовій еволюції спектрів наведеної оптичної густини ΔD відображенням цього є наведене просвітлення у центральній області плазмонного піка і наведене поглинання на його короткохвильовому та довгохвильовому крилах. Відзначене на прикладі наночастинок Cu з радіусом 4 нм, проілюстровано на рис. 10 із роботи [1].

Як видно із наступного рис. 11, наведені зміни оптичного поглинання відбуваються переважно ($\approx 90\%$) у часовому інтервалі 0–10 пс. Теоретичний опис часової еволюції плазмонної полоси для випадку пропускання світла $T(\lambda, t)$ ведеться в межах згадуваної

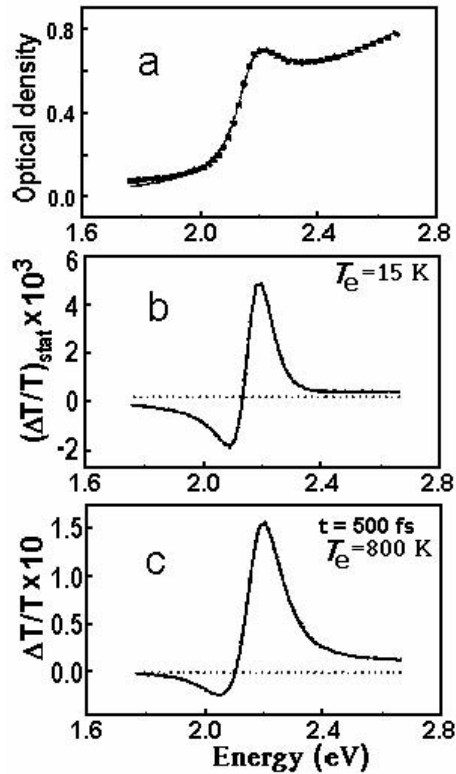


Рис. 12. Спектральний розподіл $D(h\nu)$ в області SP полоси для наночастинок Cu (a); залежність $\Delta T/T(h\nu)$ при $T_e = 15$ K (b); залежність $\Delta T/T(h\nu)$ при $T_e = 800$ K (c)

ДТ моделі Каганова із врахуванням фермі-рідинного стану електронів провідності, коли час (e-e) розсіяння пропорційний до квадрата надлишкової кінетичної енергії електронів $(h\nu - E_F)^2$ і до електронної температури $(kT_e)^{-2}$, про що вже йшлося в попередньому розділі. Свідченням залежності $\Delta T/T(\lambda, t)$ від T_e в області SP полоси є рис. 12 із роботи [1]. На цьому рисунку для того ж випадку наночастинок Cu і двох значень T_e розраховано контур $\Delta T/T(\lambda)$. Як видно, зростання T_e проявляється в асиметрії контуру $\Delta T/T(\lambda)$, тобто збільшенні його додатної складової, яка відповідає області більш високих енергій і зумовлена процесами (e-e) розсіяння. Із врахуванням такого способу відображення динамічних електронних процесів у спектрально-часових змінах оптичних констант наночастинок проаналізуємо кілька задач із заявлених на початку цього розділу.

Звернемось спочатку до результатів, які відображають особливості перебігу найшвидшого із динамічних процесів – e-e розсіяння [12, 14–16]. Мова йтиме про підсилення впливу фактора поверхні у цьому процесі. Модельні об'єкти – ансамблі наночастинок

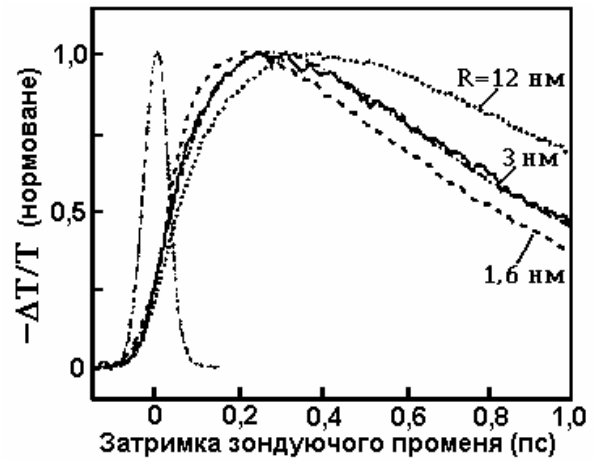


Рис. 13. Залежність $\Delta T/T$ в області SP полоси наночастинок Ag трьох різних розмірів (вказаних на рисунку) від часової затримки зонduючого імпульсу. Дельтаподібний сигнал при $\tau_d = 0$ відповідає збуджуючому імпульсу

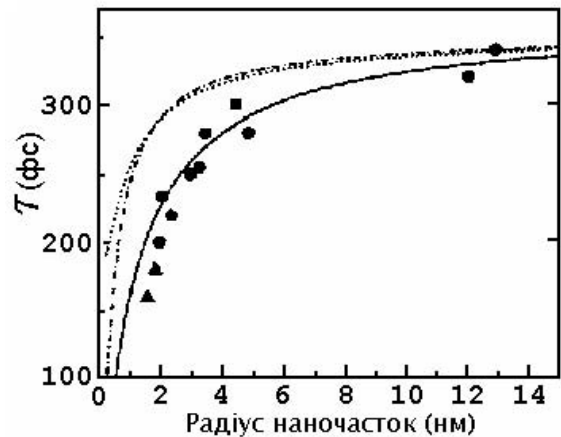


Рис. 14. Розмірна залежність величини τ_{e-e} для наночастинок Ag

Ag, з середніми розмірами по ансамблю в діапазоні 1–20 нм, отримані по золь-гель технології. Метод досліджень – наведені зміни оптичного пропускання в області міжзонних d-sp переходів ($h\nu_{ex2} = 3,95$ eV) під дією збуджуючого випромінювання ($h\nu_{ex} = 1,32$ eV), функцією якого є початковий розігрів вільних електронів. Основні результати, отримані авторами [15], проілюстровано на рис. 13, 14.

Слід звернути увагу на два моменти: пришвидшення e-e розсіяння зі зменшенням радіуса наночастинок; існування критичного значення $R_{cr} = 5$ нм, починаючи із якого залежність $\tau_{e-e}(R)$ різко змінюється. Природу вказаних результатів слід пов'язувати з тим, що саме починаючи із значень $R \leq R_{cr}$ стає помітним вплив фактора поверхні на e-e розсіяння

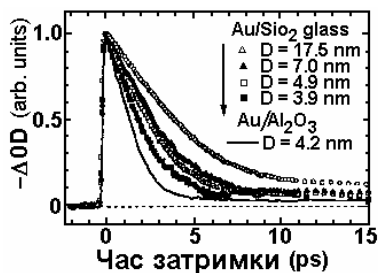


Рис. 15. Кінетика наведених змін $\Delta D(\tau_d)$ для наночастинок Au різних розмірів, які вказані на рисунку

різко зменшується вплив d -електронів в екрануванні e - e взаємодії вільних електронів; спрацьовує згаданий вище “spillover” ефект [13]. У той час як вплив екрануючого фактора вже обговорювався у попередньому розділі, нижче буквально кілька слів про природу “spillover” ефекту. Останній полягає у тому, що область просторової локалізації хвильових функцій електронних збуджень у наноматеріалах, починаючи з певних розмірів останніх $d_{cr} = 2R_{cr}$, починає перевищувати геометричні розміри нанооб’єктів, тобто частково ніби хвильові функції “переливаються” із наночастинок у матрицю. Власне, ефект добре відомий для напівпровідникових над’рраток, для яких часткове проникнення хвильових функцій електронних збуджень квантових ям в межуючі з ними бар’єрні шари сприяє ефекту тунелювання електронів через бар’єрні шари і утворенню мінізонного спектра носіїв заряду. Таке часткове “переливання” хвильових функцій електронних збуджень із наночастинок в оточуюче їх середовище рівнозначне зменшенню концентрації вільних електронів n_e і супутнім йому ефектам. Одним із відомих його проявів є розмірна залежність частоти поверхневих плазмонів $\omega_{sp}(d)$, яку виявлено для ряду матеріалів, починаючи саме приблизно із розмірів $R_{cr} \approx 5$ нм, див. [13] і яка, як відомо, зумовлена залежністю від концентрації вільних електронів $\omega_{sp} \sim n_e^{1/2}$. Щодо розглянутої нами ситуації, то реалізація “spillover” ефекту повинна знайти свій прояв і в динамічних електронних процесах, а саме в зменшенні ефективності екранування вільних електронів з боку інших вільних електронів так і локалізованих d -електронів, а отже, і своєрідному прояві ефекту квантового обмеження (“confinement” effect) в швидкості міжелектронного обміну енергіями, що і спостерігається експериментально [12, 14–16].

Тепер звернемось до результатів, які відображають розмірну залежність швидкості остигання нерівноважних електронів у наночастинках $\tau_r(d)$, взявши за

основу роботу [17]. У цій роботі досліджували кінетику наведених змін оптичної густини ΔD наночастинок Au з середніми розмірами по ансамблю 17,5; 7,0; 4,9; 3,9 нм, інкорпорованих у скляній (SiO_2) матриці. Такі зміни проілюстровано на рис. 15, 16.

Величину τ_r визначали традиційним шляхом за експоненціальним наростанням ΔD . Як бачимо, зі зменшенням d швидкість релаксації τ_r^{-1} зростає. Близькі по суті результати були отримані і на масивах наночастинок Sn та Ag. Зокрема, для випадку Sn показано, що для наночастинок з середнім розміром 2; 4; 6,8 нм τ_r становить 0,6; 1,05; 1,42 пс відповідно. Доцільно звернути увагу на те, що характер залежності $\tau_r^{-1}(d)$ має вигляд, подібний як і для випадку розмірних залежностей (у діапазоні зміни розмірів наночастинок 2–100 нм) інших фізичних величин (параметр ґратки, температура плавлення тощо). Це дозволяє зробити висновок, що час релаксації електронів у наночастинках τ_r теж має своє стале значення (константу), що відповідає області насичення залежності $\tau_r(d)$ і, як видно, спостерігається при $d > 5$ нм. Із врахуванням того, що подібний вигляд розмірної залежності температури плавлення чи інших параметрів речовини, пов’язували із проявом впливу поверхні, то виходячи із загальних міркувань природу спостережуваної розмірної залежності $\tau_r(d)$ теж логічно пов’язувати із процесами розсіяння носіїв заряду на поверхні. Очевидно, що із зменшенням розмірів наночастинок, тобто із зростанням міри дисперсності речовини (S/V), ефективність такого розсіяння зростатиме, що якісно узгоджується із наведеними на рис. 15 і 16 результатами. Слід очікувати, що такі процеси проявлятимуться при малих значеннях d , менших довжини вільного пробігу електронів по відношенню до розсіяння на фононах. В цьому випадку час релаксації τ_r визначатиметься, в основному, розсіянням електронів на поверхні наночастинок і задовільно описуватиметься виразом (14), який наведений у роботі [18]:

$$\tau_r^{-1} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{2V_F}{\alpha d}, \quad (9)$$

де τ_0 – час розсіяння електронів на домішках і дефектах, який є незалежним від розміру частинок; α – середнє число зіткнень електронів із поверхнею, яке забезпечує повну термалізацію електронів.

Саме внаслідок зростання α із зменшенням d і слід пов’язувати залежність $\tau_r(d)$, що спостерігалась, рис. 15, 16. Зокрема, авторами [17, 18], показано, що при $d = 5$ нм, (коли $\tau_r = 0,6$ пс) термалізація електронів

досягається внаслідок здійснення близько 800 актів їх розсіяння на поверхні.

Але для металевих наночастинок очікуваною є і розмірна залежність електрон-фононної взаємодії. Якісно це можна пояснити таким чином. Електрони в зоні провідності металевих наночастинок задовольняють умову виродженого фермі-газу $E_F \gg k_B T$. Під дією “тріючого” фемтосекундного імпульсу незначна їх частина із області фермі-поверхні отримує надлишкову енергію і виходить із виродженого стану в ту область, в якій виконується умова $K > K_F$ (K_F – фермієвський імпульс електрона). У цій області наявні процеси електрон-електронного розсіяння, які приводять до розігріву електронного газу і набуття нерівноважними електронами нефермієвського розподілу з визначеним значенням T_e , яке суттєво перевищує температуру наночастинок. Процеси термалізації, які можуть визначатись взаємодією електронів із ґраткою, направлені на повернення електронів у вільні вихідні стани з енергією $E < E_F$. Але у випадку високих значень T_e і малій кількості незайнятих станів виникає своєрідний ефект сповільнення релаксації електронів, який буде виражений тим сильніше, чим вища швидкість електронів і менша кількість незаповнених електронних станів. Це означає, що внаслідок різної ефективності релаксації енергії і квазіімпульсу електронів на фононах матиме місце відомий релаксаційний ефект “шийки пляшки”, який знижує ефективність такого енергообміну [19].

Звернемось до іншого цікавого питання, яке вже лежить у площині впливу розмірності D середовища на ефективність релаксації нерівноважних електронних збуджень у металевих наноструктурах. У цьому зв'язку порівнюємо ефективність протікання таких процесів у наночастинках ($0D$) і плівках ($2D$) одних і тих же речовин для одних і тих же розмірів d (мається на увазі відповідність діаметра наночастинок товщинам плівок). Для вибраних прикладів приймається, що плівки нанометрових товщин є суцільними і збудження зовнішнім полем поверхневих плазмонів в останніх є неможливим. Крім цього, розміри наноструктур є такими $d > 30$ нм, при яких процеси (e–f) розсіяння є суттєвішими від ефективності (e–s) процесів.

Як це було видно із результатів, описаних у розділі 2 для плівок Ag товщиною $d = 30$ нм при їх внутрішньозонному збудженні, величина τ_r становить $\approx 0,4$ нс. Для наночастинок сферичної форми на частоті поверхневого плазмону такий час є довшим і становить $\approx 0,7$ нс [1]. Такою ж виглядає ситуація і для інших матеріалів, наприклад, плівок і наноча-

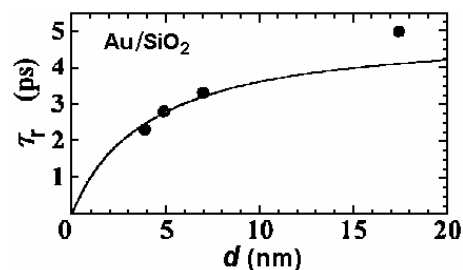


Рис. 16. Розмірна залежність часу релаксації τ_r електронів провідності в наночастинках Au

стинок Cu [1]. Це вказує на більш низьку ефективність електрон-фононної взаємодії в металевих наночастинках, порівняно з плівками відповідної товщини. Строгої теоретичної моделі, яка би в цілому пояснювала такий результат, на сьогодні не існує. Очевидно тільки, що при її розвитку в розгляд повинні бути включені різні фактори, як-то наведений вище фактор “шийки пляшки”, зумовлений незбіганням швидкості погашення надлишкової енергії і квазіімпульсу електронів в процесі електрон-фононної взаємодії в просторово-обмеженому середовищі; розмірна залежність густин електронних і фононних станів у таких матеріалах; пом'якшення правил добору, які накладаються на електрон-фононне розсіяння законами збереження енергії і квазіімпульсу (внаслідок впливу поверхні); інших факторів. Зрозуміло, що при побудові загальної моделі електрон-фононної взаємодії в металевих наноматеріалах кожний із факторів, який впливає на ефективність електрон-фононної взаємодії, повинен враховуватись із встановленими своїми “ваговими” коефіцієнтами.

Тепер більш детально зупинимось на механізмах релаксації нерівноважних електронних збуджень у металевих наночастинках у більш широкому часовому діапазоні 0–1000 пс [1, 20–23]. Ще раз звернемо увагу на те, що досліджувані зразки представляють колоїдні металічні частинки сферичної форми у прозорих матрицях. За модельні об'єкти виберемо наночастинок Cu, інкорпоровані в ізотропні матриці із плавленого кварцу. Звернемо увагу на результати, які безпосередньо відображають еволюцію функції розподілу “гарячих” електронів $f(\lambda, t)$ та спектрально-часові зміни трьох основних параметрів SP полоси: інтегральної інтенсивності $\Delta D(\lambda, t)$ чи $\Delta T(\lambda, t)$, півширини $1/2H(\lambda, t)$ і спектрального положення її максимуму $\Delta \lambda_{\max}(\lambda, t)$.

На рис. 17 наведено залежності $\Delta T/T(\lambda)$ при різних значеннях τ_d [1]. Вони безпосередньо відобра-

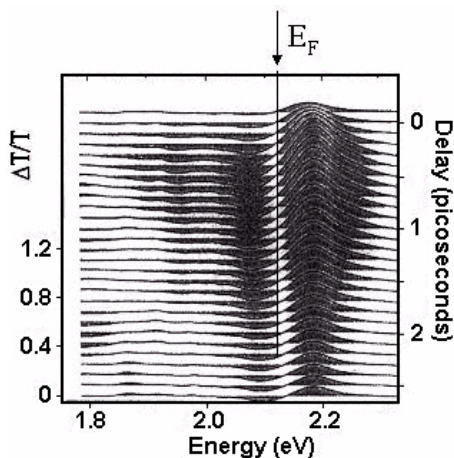


Рис. 17. Спектрально-часові залежності $\Delta T/T(h\nu, \tau_d)$ для наночастинок Cu в області полоси SP. Кожній спектральній залежності $\Delta T/T(h\nu)$ відповідає конкретна часова затримка в інтервалі значень 0–2,5 пс

жають зміну заселеності електронів зони провідності в області рівня Фермі. На його положення вказує вертикальна стрілка E_F . У спектрально-часовій залежності $\Delta T(t, \lambda)/T$ рівню фермі відповідає область просвітлення. Для випадку $E > E_F$ спектрально-часові зміни $\Delta T/T(t, \lambda)$ відображають еволюцію функції розподілу електронів, внаслідок їх розігріву (e-e розсіяння) та подальшої термалізації; для області $E < E_F$ – обговорювана характеристика відображає тільки термалізацію, тобто заповнення електронами попередньо вивільнених станів. Звертає увагу несиметричність величини $\Delta T \cdot \Delta\lambda$ по відношенню до E_F – її більше значення для випадку $E > E_F$ на початковому часовому інтервалі, порівняно із відповідною величиною для області $E < E_F$. Це пов'язано з процесами e-e розсіяння, які приводять до розігріву електронів при $E > E_F$. Таким чином, наведені на рис. 17 спектрально-часові зміни $\Delta T(\lambda, t)$ наночастинок Cu безпосередньо відображають часову еволюцію функції розподілу нерівноважних електронів: розігрів електронного газу внаслідок електрон-електронного розсіяння на первинному етапі – область енергій $E > E_F$ (< 700 фс) і подальше його остигання внаслідок розсіяння електронів на фононах і поверхні наночастинок, яке завершується на часовому інтервалі до 2 пс. Природно, що при зміні розмірів наночастинок і параметрів збуджуючого випромінювання кількісні показники наведених змін $\Delta T/T$, $\Delta D/D$, $\Delta R/R$ відрізнятимуться.

Тепер звернемося до результатів експериментальних досліджень з кінетики наведених змін основних

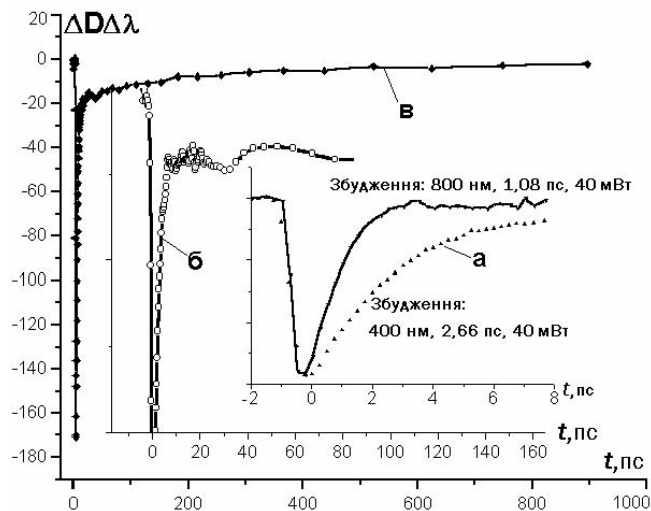


Рис. 18. Кінетика наведених змін величини $\Delta D \cdot \Delta\lambda$ в області полоси SP для наночастинок Cu у трьох часових діапазонах: *a* – одиниці пікосекунд; *b* – десятки пікосекунд; *c* – тисячі пікосекунд

параметрів плазмонної смуги поглинання в наночастинках Cu: $\Delta D(t)$, $\Delta H/2(t)$, $\Delta\lambda_{\max}(\lambda, t)$ [1, 20–23]. Виявлені нами зміни $\Delta D(\lambda, t)$ в широкому часовому діапазоні проілюстровано на рис. 18. Тут можна виділити три характерні часові діапазони наведених змін ΔD , які відповідають одиницям, десяткам і тисячам пікосекунд. Спочатку про найкоротший із часових інтервалів. Як видно, після дії “збуджуючого” імпульсу наявне різке просвітлення в області смуги поглинання, яке проявляється на часовому інтервалі < 200 фс. Така поведінка $\Delta D(t)$ на цьому часовому інтервалі, як вже відзначалось, зумовлена процесами розігріву електронного газу внаслідок швидких електрон-електронних зіткнень. Середній час елементарного акту такого розсіяння відповідає $\tau_{e-e} \approx 10^{-14}$ с і згідно з теорією фермі-рідини Ландау, за квадратичним законом залежить від енергії кванту $h\nu_{ex}$ та інтенсивності лазерного випромінювання I_{ex} . Величину $T_e \sim I_{ex}$ можна розрахувати, виходячи із $2T$ моделі Каганова [2], яка поєднує через параметр енергообміну між нерівноважними електронами і ґраткою $G(T_e, T_{lat})$ два рівняння теплопровідності: для електронів і фононів. Використовуючи добре відомі табличні значення теплових параметрів (об'ємної) міді, легко показати, що при $I_{ex} = 4,5 \cdot 10^{11}$ Вт/см², величина $T_e \approx 800$ К, при якій $\tau_{e-e} \approx 10^{-14}$ с.

Подальша за просвітленням релаксація $\Delta D(t)$ до значення, близького до початкового на часовому інтервалі 0–1,65 пс зумовлена термалізацією електронів. Але тут слід відзначити наступне. Крім e-f та

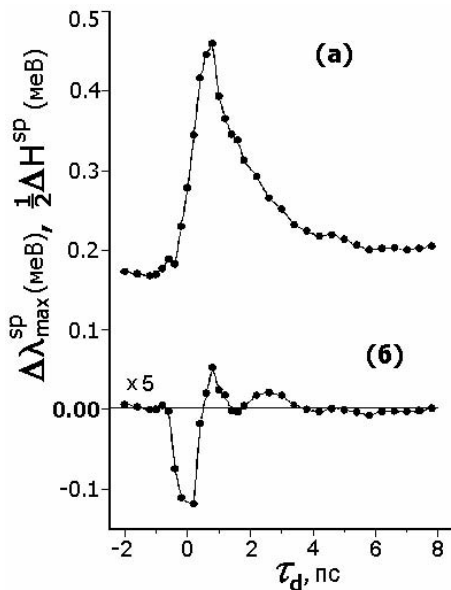


Рис. 19. Часова залежність зміни ширини $1/2\Delta H(\tau_d)$: *a* – спектрального положення максимуму $\lambda_{\max}(\tau_d)$; *б* – полоси SP в наночастинках Cu

e-s розсіяння для плазмонів властивий ще один механізм дисипації енергії. Це затухання Ландау – втрата когерентності в коливаннях густини електронів провідності внаслідок передачі їх енергії одночастинковим збудженням. Такий процес відбувається у випадку, коли фазова швидкість плазмонної хвилі і швидкість поодиноких електронних збуджень близькі по величині і збігаються за напрямком. Як уже відзначалось у вступі до цієї статті, особливістю наночастинок Cu, яка їх відрізняє від всіх інших металів, є практичне збігання частот поверхневих плазмонів і міжзонних переходів, внаслідок чого під дією зовнішнього опромінення одного і того ж спектрального складу одночасно збуджуються поверхневі плазмони і вільні носії заряду, які і можуть сприяти беззіштовхувальній дисипації енергії поверхневих плазмонів. Звернемось у зв'язку з цим до часової еволюції півширини плазмонної смуги $1/2H(t)$, величина якої безпосередньо відображає час затухання поверхневих плазмонів, дивись рис. 19, *a*.

В досліджуваних нами наночастинках Cu (без дії “збуджуючого” фемтосекундного випромінювання) час затухання поверхневих плазмонів (визначений по ширині смуги) становить $\tau_{\text{сп}} \approx 40$ фс. Під дією “збуджуючого” фемтосекундного імпульсу, що розігріває електрони провідності, ширина смуги на часовому інтервалі < 1 пс зросла на 40 %, що відповідає зменшенню часу затухання плазмонів на ~ 15 фс.

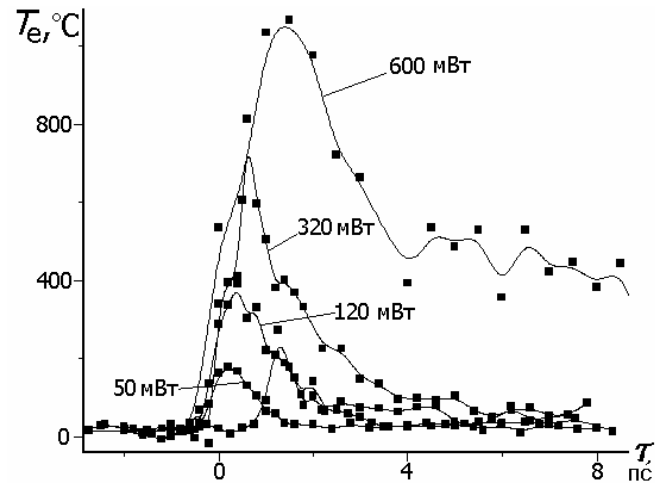


Рис. 20. Часова зміна T_e у наночастинках Cu, розрахована на основі отриманих експериментальних результатів [20–23], для кількох вказаних на рисунку потужностей лазерного випромінювання

У міру подальшого охолодження електронного газу смуга з часом звужується з тенденцією до досягнення початкової ширини. Але і стаціонарне значення величини $1/2H$ плазмової смуги в наночастинках Cu перевищує відповідний параметр у наночастинках інших металів, дивись [24]. Останнє може вказувати на особливості процесів затухання у плазмі в наночастинках Cu. Цей результат видається важливим, зважаючи на таке. Останнім часом отримані результати, які пояснюють особливості беззіштовхувального затухання Ландау у структурах $3D$, $2D$, $1D$ розмірностей, дивись [25]. Що стосується $0D$ структур, то питання про особливості прояву затухання Ландау залишається відкритим. У зв'язку із цим наночастинки Cu можуть виявитись вдалимими модельними об'єктами для експериментального дослідження такого беззіштовхувального релаксаційного процесу.

Все викладене вище відноситься до процесів розігріву і термалізації електронного газу на найкоротшому часовому інтервалі. Як проміжний висновок цієї частини результатів на рис. 20 зображено часову залежність $T_e(t)$ для кількох значень I_{ex} , отриману на основі обробки характеристик $1/2H(\tau)$.

Наступний часовий діапазон, в якому спостерігаються особливості кінетики $\Delta D(\lambda, t)$, відповідає десяткам пікосекунд (рис. 18, залежність 2). Особливістю змін $\Delta D(t)$, в цьому часовому діапазоні є прояв осциляцій. Як виявилось [21, 23], їх період залежить від розміру наночастинок і задовільно описується вира-

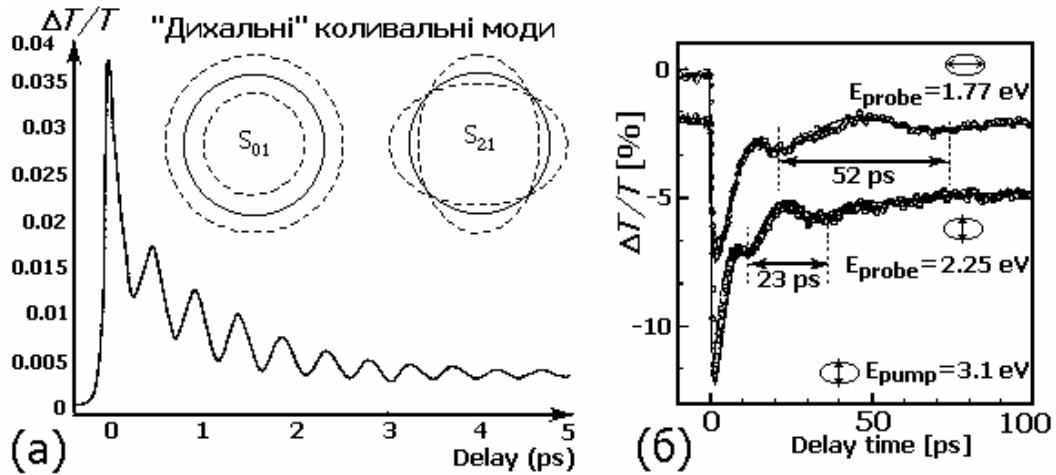


Рис. 21. Осциляційний характер затухання дихальних мод у наночастинках Au (а); залежність періоду T затухання “дихальних коливань” у наночастинках S_n еліпсоїдальної форми вздовж різних напрямків еліпсоїда (б)

ЗОМ

$$T_n = t_n d / \nu_L, \tag{10}$$

де t_n – n -корінь функції Бесселя; ν_L – поздовжня компонента швидкості звуку.

Це дає підґрунтя пов’язувати їх природу зі збудженням „дихальних мод” внаслідок перегріву фотозбуджених металевих наночастинок у діелектричній матриці з низькою теплопровідністю. Подібні осциляції спостерігались і на інших матеріалах, наприклад, наночастинок Sn, а також наночастинок різної форми, наприклад, еліпсоїдальних [21]. В останньому випадку виявлено кореляцію між періодом осциляцій і розміром осі еліпсоїда у двох ортогональних напрямках, що також підтверджує факт збудження “дихальних мод”. Практично поява таких коливань є результатом реалізації імпульсного фотоакустичного ефекту в термоізольованих металевих наночастинок, описаного в роботах [26, 27], а їх час затухання τ_{bm} задовільно описується виразом

$$\tau_{bm} = g \frac{\rho_N}{\rho_M} \frac{d}{2\nu_L^M}, \tag{11}$$

де g – константа; ρ_N, ρ_M – густина матеріалів наночастинок і матриці відповідно, ν_L^M – швидкість поздовжнього звуку в матриці.

Характер затухання таких коливань проілюстровано на рис. 21.

Взагалі-то збудження “дихальних мод” у наночастинок можливе згідно з двома механізмами: внаслідок перегріву металевих наночастинок у діелектри-

чній матриці з низькою теплопровідністю (нагрів визначається об’ємним поглинанням світла $i \sim r^3$, а остигання, яке здійснюється через поверхню $\sim r^2$); прямим чином внаслідок електрострикції наночастинок у діелектрику в полі сильної E/M хвилі. Як видно із рис. 21,а, використання фемтосекундних лазерних імпульсів з тривалістю імпульсів τ_i , меншим від періоду їх коливань T_n , надає унікальну можливість моніторингу “дихальних мод” – від моменту зародження до повного затухання. Сприяє їх прояву в наведених змінах оптичної густини ΔD той факт, що тестування “дихальних мод” (осциляції поверхні наночастинок) здійснюється через поверхневі плазмони. Із відомих причин такі збудження і виступають селективними високочутливими сенсорами фізичних процесів, які протікають на межі поділу наночастинок із матрицею.

Третій часовий діапазон наведених змін $\Delta D(t)$ відповідає > 1000 пс і визначає передачу тепла від розігрітих наночастинок до кварцової матриці (рис. 18, залежність в).

І, на закінчення цього розділу, про знакомінний характер спектрального положення максимуму SP смуги і його природу, тобто залежність $\Delta\lambda_{max}(t)$ [20, 28]. Як видно із рис. 19,б, на самому початковому часовому інтервалі ($< 0,2$ пс) після дії збуджуючого імпульсу максимум смуги спочатку зміщується в довгохвильовий бік спектра; на часовому інтервалі (0,2–0,6 пс) напрямом зсуву змінює знак, і на заключному етапі (0,6–5 пс) напрямом зсуву черговий раз змінює знак з відновленням положення максимуму смуги до вихідного значення 568,5 нм. Величини макси-

мумального зсуву смуги в червону і синю область спектра виявились приблизно однаковими і залежними від I_{ex} . При $I_{ex} = 4,5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² максимальний зсув смуги в червону область спектра становив $\Delta\lambda_{sp} \approx 5$ нм. Очевидно, що виявлений знакозмінний характер залежності $\Delta\lambda_{sp}(t)$ є відображенням неелементарності процесів, які протікають на різних часових інтервалах при взаємодії фемтосекундних лазерних імпульсів із наночастинками Cu, інкорпорованими у плавлений кварц. Для його пояснення в першу чергу необхідно врахувати базові ефекти, які супроводжують взаємодію фемтосекундних імпульсів з такими матеріалами: ефект Керра, утворення плазми в SiO₂ матриці, розігрів та остигання електронів у наночастинках та ін. Проаналізуємо пороги їх проявів та їх вплив на величину ω_{sp} , взявши за основу роботи [20, 28]. Спостережуваний на початковому часовому інтервалі ($< 0,2$ пс) зсув в довгохвильовий бік спектра доцільно пов'язувати із зростанням знаменника у виразі (22) внаслідок дії оптичного ефекту Керра із властивою для нього миттєвістю прояву (10^{-15} с), який приводить до зміни показника заломлення середовища n , згідно з формулою

$$n = n_0 + n_2 I_{ex}, \quad (12)$$

де n_0 – початкове значення показника заломлення; $n_2 = \frac{2\pi}{n_0} \chi^{(3)}$ – його приріст у полі лазерної хвилі; $\chi^{(3)}$ – нелінійна, кубічна по полю компонента діелектричної сприйнятливості.

Легко показати, що для забезпечення експериментально спостережуваного зменшення енергії поверхневих плазмонів на величину $\Delta h\omega_{sp} \approx 0,02h\omega_{sp}$ (зсуву смуги в “червону” сторону спектра на величину $\Delta\lambda_{sp} \approx 5$ нм) достатнім є приріст показника заломлення на одиниці відсотків, що при $I_{ex} = 4,5 \cdot 10^{11}$ Вт/см² та із врахуванням властивого таким нанокompatитам гігантського підсилення сприйнятливості $\chi^{(3)}$ (яка на три порядки перевищує значення відповідного параметра в об'ємних матеріалах і про це піде мова в наступному розділі) є цілком реалістичним. Природно, що після закінчення дії ефекту Керра показник заломлення середовища (головним чином SiO₂ матриці) релаксує до початкової величини, тобто n_0 , що і супроводжується інверсією знака $\Delta\lambda_{sp}(t)$ і зміщенням смуги до початкового положення 568,5 нм через 0,34 пс після дії збуджуючого імпульсу.

Наступне зміщення sp смуги на часовому інтервалі 0,34–0,6 пс уже в синю сторону спектра і її кінцеве повернення до вихідного положення (568,5 нм) через 5 пс після дії збуджуючого імпульсу, пояснюється з позицій комбінованого внеску від часової ево-

люції функцій розподілу фотозбуджених електронів та наведеної поверхневої поляризації в металевих наночастинках, див. [1, 20, 28].

Таким чином, наведені у цьому розділі результати вказують на особливості кінетики гарячих електронів в ансамблях наночастинок, інкорпорованих у діелектричні матриці, зумовлені наявністю у наночастинках розвинутої поверхні та можливістю збудження дипольно-активних поверхневих плазмонів. Останні проявляються і як високочутливі селективні сенсори (e–e), (e–f), (e–s) розсіяння та інших динамічних процесів, які протікають на межі поділу наночастинок і матриці. Крім цього, властивими для таких матеріалів є ефекти гігантського підсилення локального електричного поля в наночастинках, індукування поверхневої поляризації на межі їх поділу з матрицею, розмірна залежність швидкості нагріву та остигання “гарячих” електронів, прояви нових механізмів релаксації пов'язаних із збудженням “дихальних мод” та беззіштовхувальним механізмом затухання Ландау у плазмі, тощо.

Як ще один висновок із цього розділу прокоментуємо рис. 22, який відображає основні механізми імпульсного розігріву та остигання електронів і часові діапазони їх проявів: етапи 1–5 відповідають таким процесам:

1. Часовий діапазон: одиниці фемтосекунд.

Первинна передача енергії збудження від фемтосекундного імпульсу електронній підсистемі наночастинок внаслідок міжзонного і внутрішньозонного поглинання та збудження поверхневих плазмонів. Практично, це миттєвий процес, для якого характерне збереження фазової пам'яті між параметрами E/M поля і електронною підсистемою наночастинок. Розподіл електронів при цьому відповідає спектральній ширині імпульсу збудження, а електрони виступають сильноскорельованою підсистемою.

2. Часовий діапазон: десятки–сотні фемтосекунд:

- розігрів електронного газу внаслідок процесів електрон-електронного розсіяння і формування функції розподілу електронів із заданим значенням її ефективної температури T_e , яка залежить від інтенсивності збудження, надлишкової енергії і концентрації електронів. Втрата фазової когерентності у системі електронів;
- прояв ефектів локального підсилення E/M поля в наночастиці та екранування плазмонів.

3. Часовий діапазон: сотні фемтосекунд – одиниці пікосекунд.

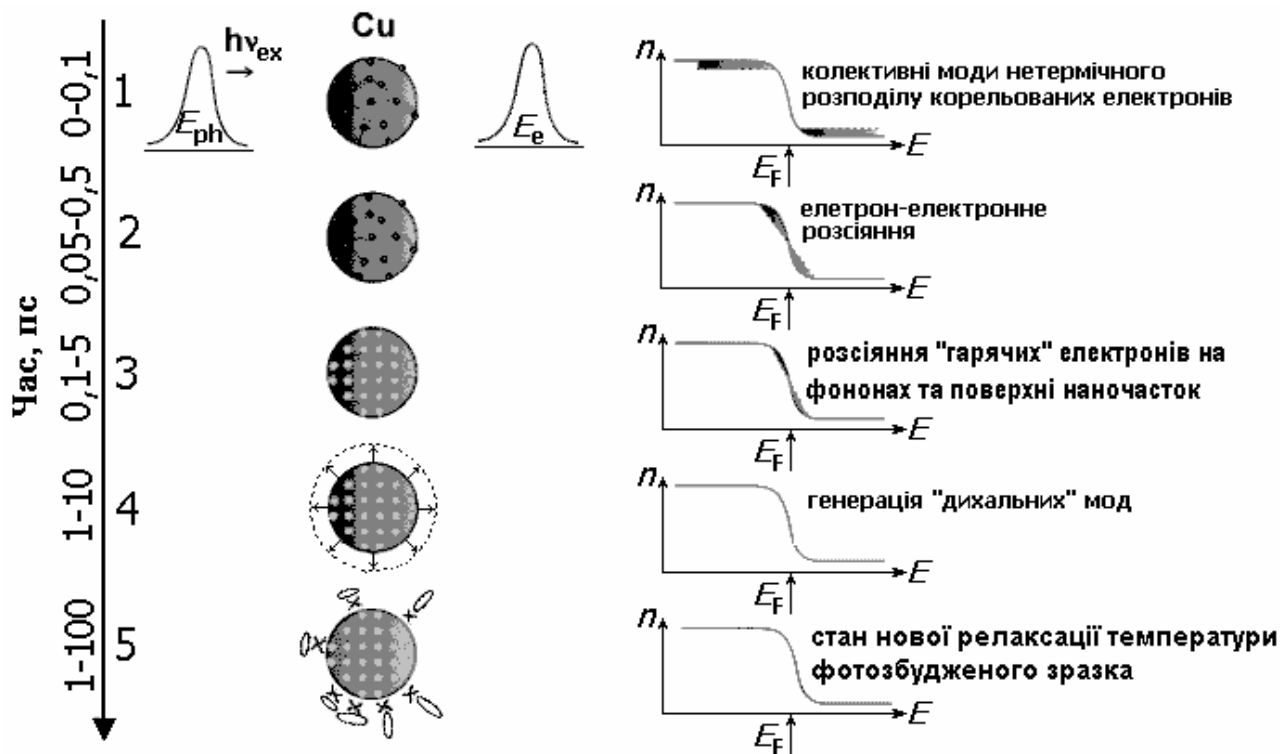


Рис. 22. Характерні часові діапазони проявів різних механізмів розігріву та остигання електронного газу в наночастинках металів

Остигання гарячих електронів шляхом їх розсіяння на фононах та поверхнях наночастинок до досягнення повної термалізації електронної підсистеми; можливий прояв затухання Ландау.

4. Часовий діапазон: десятки пікосекунд.

Збудження "дихальних мод" у наночастинках. Час-ткова релаксація енергії перегрітих наночастинок шляхом її передачі через "дихальні моди" у матрицю.

5. Часовий діапазон: наносекунди і більше.

Дифузії тепла від перегрітої наночастинок в діелектричну матрицю; повне остигання матриці.

4. Нелінійний нестационарний оптичний відклик масивів металевих наночастинок на дію ультракоротких лазерних імпульсів

Предмет цього розділу – прояви ефектів розігріву та остигання електронного газу, а також супутніх процесів, які супроводжують взаємодію потужних (> 10¹¹ Вт/см²) лазерних імпульсів з наноструктурованими мішенями на основі благородних металів (Cu, Ag, Au) в їх нелінійнооптичних властивостях. Слід відзначити, що у зв'язку із значним науковим і практичним

інтересом до цієї проблеми, подібним дослідженням присвячено цілу низку робіт, які беруть свій початок з 90-х років, див., наприклад, [10], і активно продовжуються у наш час. У цьому розділі коротко подано аналіз тільки тих, які задавали ідеологію та наукову і практичну направленість відповідним дослідженням.

Як відомо, найпоширеніші нелінійнооптичні явища описуються квадратичною $\chi^{(2)}$ та кубічною $\chi^{(3)}$ по полю E сприйнятливості речовини. У зв'язку з цим звернемо увагу на особливості характеристик $\chi^{(2)}(I_{ex}, \tau_1)$ і $\chi^{(3)}(I_{ex}, \tau_1)$ при дії ультракоротких лазерних імпульсів на наночастинок та острівцеві плівки благородних металів.

Спочатку зупинимось на відображенні кінетики нерівноважного електронного газу в ефективності генерації другої гармоніки (ГДГ). Для зручності аналізу такого прояву його доцільно розглядати у порівнянні із звичайним френелівським відбиванням світла, тобто розглядати в порівнянні між собою зміни коефіцієнта відбиття світла $\Delta R/R(t)$ на основній ω і подвоєній 2ω частоті.

Відомо, що ГДГ є трихвильовим процесом, який заснований на квадратичній залежності поляризованості речовини P від напруженості E електричного

поля Е/М хвилі: $P \propto \chi^{(2)} E^2$. Слід відзначити, що виходячи із симетричних вимог, прояв нелінійнооптичних ефектів, зумовлених $\chi^{(2)}$, тобто і ГДГ, можливі тільки в нецентросиметричних об'єктах. Яскравим їх прикладом є поверхня будь-якого матеріалу, оскільки властивості поверхневого шару товщиною в кілька сталих ґратки у напрямку від поверхні до об'єму і в зворотному напрямку є нетотожними. Таким чином, при збудженні поверхні матеріалів лазерними імпульсами з потужністю, достатньою для прояву нелінійнооптичних ефектів ($I_{\text{ex}} > 10^7$ Вт/см²), окрім типової френелівської компоненти відбитого світла спостерігатиметься і компонента з подвоєною частотою 2ω , тобто наявне ГДГ. Дослідження ГДГ в останні роки широко використовують для діагностики надтонких поверхневих шарів у типових центросиметричних матеріалах, прикладом яких є більшість металів. Такі можливості відкриваються внаслідок того, що для об'ємних центросиметричних матеріалів величина $\chi^{(2)} = 0$, що дозволяє позбутись маскуючого впливу у вимірюваний сигнал з боку об'єму матеріалу. Найбільш яскравим результатом ГДГ від поверхонь та плівок є його так звана гігантська ефективність. Звертають увагу на два аспекти, які сприяють цьому.

Перший – пов'язаний з особливістю виконання правил добору, зокрема, строгою поляризаційною заборонаю на ГДГ для напрямку поляризації світла, що паралельний гладкій ізотропній поверхні зразка. Але ця заборона справедлива тільки для дзеркальних поверхонь. Для випадку реальних “шорстких” поверхонь, наприклад, утворених наночастинками металів на поверхні підкладки, поляризаційна заборона вже не діє. Іншими словами, в забороненій геометрії проявлятиметься досить суттєвий по ефективності сигнал ГДГ.

Інший аспект значного зростання сигналу ГДГ в острівцевих плівках чи наночастинках металів пов'язаний із проявом так званого ефекту підсилення локального поля. Відомо [10], що під час опромінення таких матеріалів Е/М полем з частотою, близькою до частоти ω_{sp} , локальне поле в околі наночастинки E_{loc} зростатиме згідно з (22):

$$E_{\text{loc}}(\omega) = \frac{3}{\varepsilon_{\text{M}}(\omega) + 2} E_0, \quad (13)$$

де $\varepsilon_{\text{M}}(\omega)$ – діелектрична проникність матеріалу острівця на частоті поверхневих плазмонів. Як відомо, для металів (на відміну від діелектричних чи напівпровідникових матеріалів) у певному частотному діапазоні $\varepsilon_{\text{M}}(\omega) < 0$ і може досягати значень, за яких

$E_{\text{loc}}(\omega) \gg E_0$. Таке локальне поле і є джерелом збудження другої гармоніки. З урахуванням того, що інтенсивність ГДГ пропорційна E_{loc}^4 , останнє і стає причиною прояву в ансамблях металевих острівців чи наночастинок ефекту гігантського нелінійно-оптичного відклику (хоча при цьому необхідно відзначити і відносність терміну “гігантський”).

Тепер звернемося до результатів експериментальних досліджень. На рис. 23 із роботи [30] зображено часову еволюцію наведених змін френелівського відбивання на основній частоті збуджуючого опромінення ($h\nu_{\text{ex}} \cong 1,55$ еВ) $\Delta R(t)$ і на її другій гармоніці (3,1 еВ) плівок Au товщиною ~ 30 нм.

Як видно із рисунка, залежність $\Delta R(t)$ на основній частоті є типовою: після дії імпульсу збудження $\Delta R(t)$ на найкоротших часах різко зменшується, досягаючи мінімального значення ΔR_{min} при $t \approx 40$ фс, після чого експоненціально наростає із сталою $\tau \approx 1,6$ пс. Як це вже відзначалось, різкий спад залежності $\Delta R(t)$ зумовлений розігрівом електронного газу під впливом (e–e) процесів розсіювання, а подальше експоненціальне зростання зумовлене процесами термалізації електронів внаслідок (e–f) розсіювання. Часова ж еволюція сигналу ГДГ є дещо іншою. Її відрізняє поява додаткового “спайку”, який проявляється при $\tau_d \approx 260$ фс. Було показано, що його поява є критичною по відношенню до величини T_e . Як видно із рис. 23, б, такий “спайк” з'являється тільки коли $T_e > 0,87$ еВ. Пояснення природи виникнення “спайку” в сигналі ГДГ авторами вказаної роботи ведеться, виходячи із залежності величини $\chi^{(2)}$ від T_e , враховуючи такі додаткові моменти. На рис. 24 роботи [9] зображено часову залежність $\Delta\chi^{(2)}$ для випадку $T_e = 1,03$ еВ. Як видно, після дії імпульсу збудження величина $\Delta\chi^{(2)}$ спочатку наростає, досягаючи свого максимального значення при $\tau_d \approx 260$ фс, після чого експоненціально спадає в пікосекундному інтервалі часів. Такий характер часової затримки в досягненні максимального значення $\Delta\chi^{(2)}$ після дії імпульсу збудження вказує на те, що нелінійний відклик плівки Au на дію фемтосекундного збуджуючого імпульсу формується не миттєво, а через фіксований час (260 фс). На думку авторів [30], причину такої залежності $\Delta\chi^{(2)}(\tau_d)$ слід пояснювати, виходячи із такого. Відомо, що якісно процес ГДГ можна розглядати як перехід електронів із початкового стану i , внаслідок поглинання двох фотонів з однаковим квантом енергії $h\nu_{\text{ex}}$, в проміжний стан b з подальшим оберненим випромінюванням, але вже одного кванта з подвоєною енергією $2h\nu_{\text{ex}}$ із стану b у той же стан i . Із урахуванням того, що ймовірність будь-якого квантово-

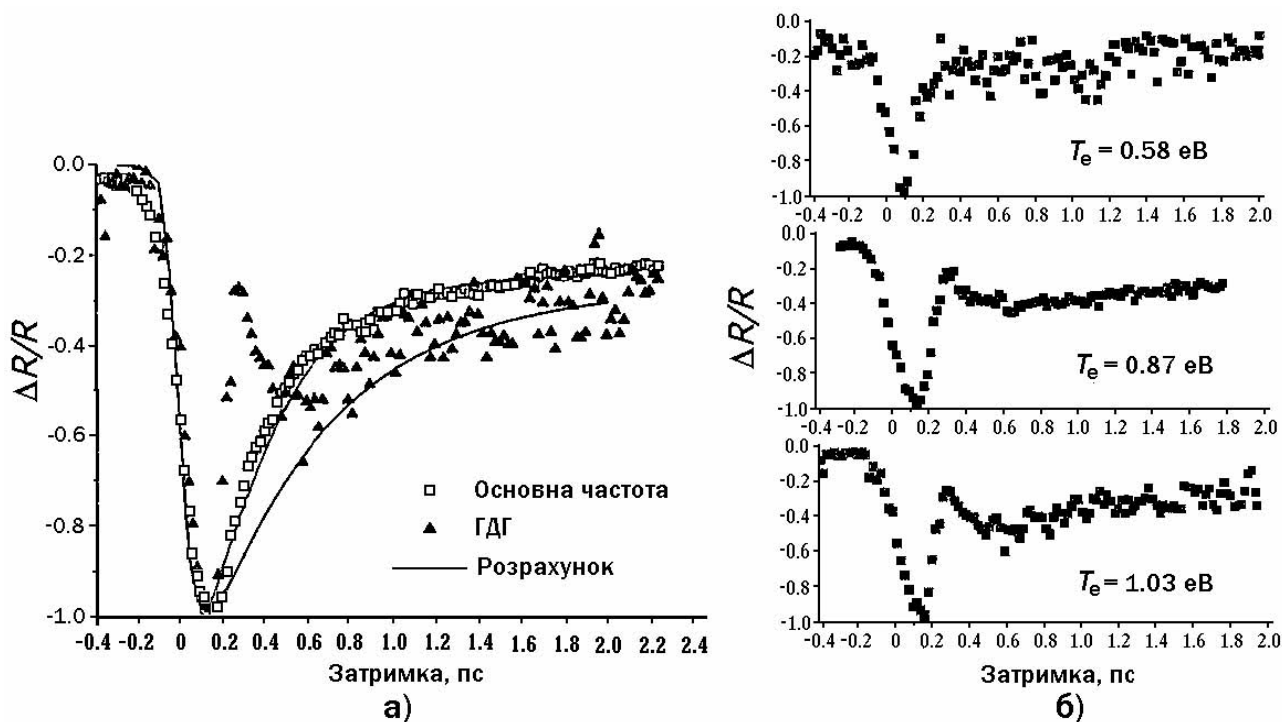


Рис. 23. Часові залежності наведених змін $\Delta R/R$ плівок Au на основній (\square) та подвоєній частоті (Δ) при $T_e = 1,03$ eV (a); залежності $\Delta R/R$ (τ_d) на подвоєній частоті для трьох значень T_e (б)

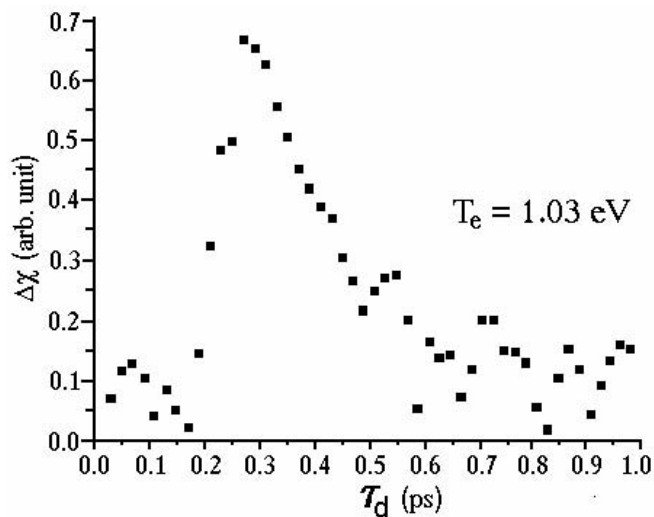


Рис. 24. Зміна нелінійної сприйнятливості $\Delta\chi^{(2)}$ плівок як функція часової затримки між збудженням і зондуванням при $T_e = 1,03$ eV

механічного процесу, згідно з золотим правилом Фермі, визначається густиною кінцевих станів $g(E)$ і функцією розподілу електронів, ефективність ГДГ визначатиметься значеннями цих же параметрів. У межах

такого підходу авторами [31] отримано такий вираз для опису ефективної нелінійної сприйнятливості $\chi_{\text{eff}}^{(2)}$ в залежності від $f(E, t)$, або від T_e :

$$|\chi_{\text{eff}}^{(2)}|^2 = |\chi^{(2)}|^2 \int_0^\infty f(E) [1 - f_i(E + hv_{\text{ex}})] \times \\ \times [1 - f_b(E + 2hv_{\text{ex}})] \times [1 - f_j(E)] \cdot g^*(E) \cdot dE'^*, \quad (14)$$

де $\chi^{(2)}$ – квадратична по полю нелінійна сприйнятливості речовини, отримана в одноелектронному наближенні (без урахування внеску від фактора розігріву електронного газу); $f_i(E)$, $f_b(E)$, $f_j(E)$ – функції розподілу електронів в основному, проміжному і кінцевому станах відповідно; $g^*(E)$ – зведена густина станів, задіяних у процесі ГДГ.

Що стосується причини пороговості прояву “спайку” в залежності $\chi^{(2)}(\tau_d)$ по відношенню до значення T_e , то, як показано у роботах [30, 31], саме при $T_e = 1,03$ eV ступінь розмиття функції розподілу електронів в області E_F стає такою, яка допускає можливість здійснення міжзонних переходів із локалізованих d -станів валентної зони в область незайнятих

електронних станів зони провідності нижче E_F та їх внеску у формування нелінійного оптичного відклику плівок Au.

Таким чином, і часова залежність ефективності ГДГ металевих плівок також є прямим відображенням еволюції температури нерівноважного електронного газу та реалізації міжзонних переходів.

Наночастинки металів у діелектричних матрицях (колоїди та інкорпоровані в SiO_2 , Al_2O_3 , власні порожнечі опалів чи цеолітів) є подібними до заморожених газів і відносяться до центросиметричних середовищ. Для таких речовин найнижчою компонентою нелінійного оптичного відклику на дію Е/М поля вже є кубічна по полю складова сприйнятливості $\chi^{(3)}$, якою визначається ціла низка яскравих нелінійнооптичних явищ.

Існує значна кількість робіт, присвячених дослідженням нелінійно-оптичних властивостей таких композитних матеріалів, див., наприклад, [10]. Первинним поштовхом для активності у цьому напрямку стало спостереження в роботах [32–35] (вперше D. Ricard із співавторами) нового явища – гігантського зростання величини $\chi^{(3)}$ (майже на три порядки!), порівняно з типовими нелінійно-оптичними матеріалами. Визначаючи значення $\chi^{(3)}$ в колоїдних наночастинках Ag і Au у конфігурації спряжених пучків за схемою виродженої по частоті параметричної чотирихвильової взаємодії було виявлено, що для колоїдних розчинів на основі наночастинок Au $\chi^{(3)} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ сгс, для Ag $\chi^{(3)} = 2,4 \cdot 10^{-9}$ сгс. Для порівняння зазначимо, що для класичного нелінійно-оптичного середовища CS_2 $\chi^{(3)} = 2 \cdot 10^{-12}$ сгс. Пояснення спостережуваного ефекту в цитованих роботах дано з позицій прояву того ж значного зростання локального поля в наночастинках, під впливом якого формується відповідна складова нелінійної поляризованості $P_{NL}^{(3)} \sim \varphi^4 \chi^{(3)} E^3$. Цей результат, поряд із встановленими в подальшому високій швидкодії $\chi^{(3)}$ та її розмірній залежності (про що йтиметься далі), передбачає можливість використання відповідних матеріалів у малогабаритних, високопродуктивних і швидкодіючих пристроях керування світловими потоками, що важливо для нанофотоніки. Тому звернемось до деяких результатів досліджень, які підтверджують сказане вище.

Як відомо, одним із проявів нелінійно-оптичних взаємодій, яке визначається $\chi^{(3)}$, є явище виродженого по частоті чотирихвильового змішування. Схему відповідного експерименту проілюстровано на рис. 25

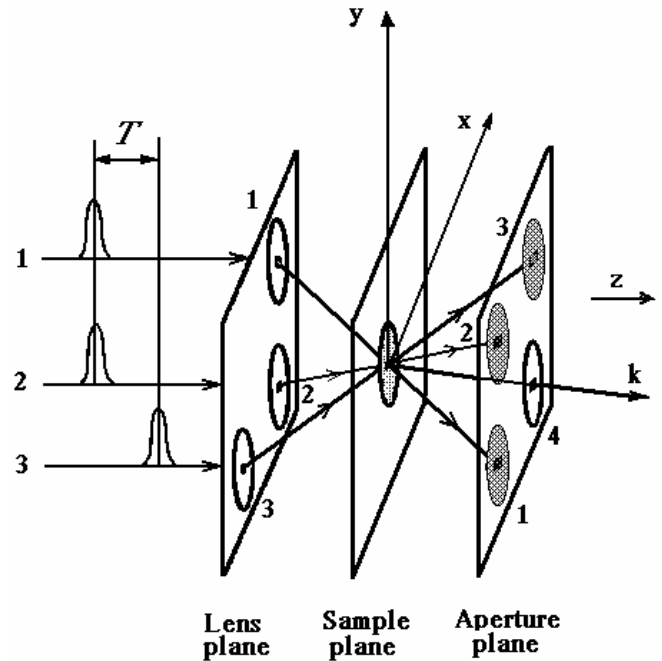


Рис. 25. Експериментальна схема визначення $\chi^{(3)}$ на основі виродженого чотирихвильового змішування

із роботи [35] (позначення на рисунку збережено згідно з [35]).

Зображені на ньому промені “збудження” 1 і 2 синхронізовані у часі і характеризуються однаковою інтенсивністю I_1 . Інтенсивність третього променя “зондування” $I_{pr} \approx 0,2 I_1$. Між променями “збудження” та “зондування” формувалась певна часова затримка T . Всі три промені під різними кутами фокусувались на одну і ту ж точку поверхні досліджуваного зразка. Останніми служили пластинки із плавленого кварцу з інкорпорованими у них наночастинками Cu із середнім діаметром від 2 до 25 нм, які отримували шляхом іонної імплантації Cu^+ з подальшим високотемпературним ізотермічним відпалом зразків. Досліджуваною характеристикою при цьому була залежність інтенсивності променя 4, який поширюється у певному напрямку K_4 , який визначається із умови фазового синхронізму:

$$K_4 = K_1 - K_2 + K_3 \quad (15)$$

як функція часової затримки T для різних комбінацій поляризації “збуджуючого” і “зондуючого” променів ($\bar{x}\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ і $\bar{x}\bar{y}\bar{x}\bar{y}$ відповідно). Умова (15) впливає із наступного. Відомо, що інтерференція пари променів (1 і 2) у нелінійно-оптичному середовищі утворює дифракційну ґратку, дія якої проявляється в просто-

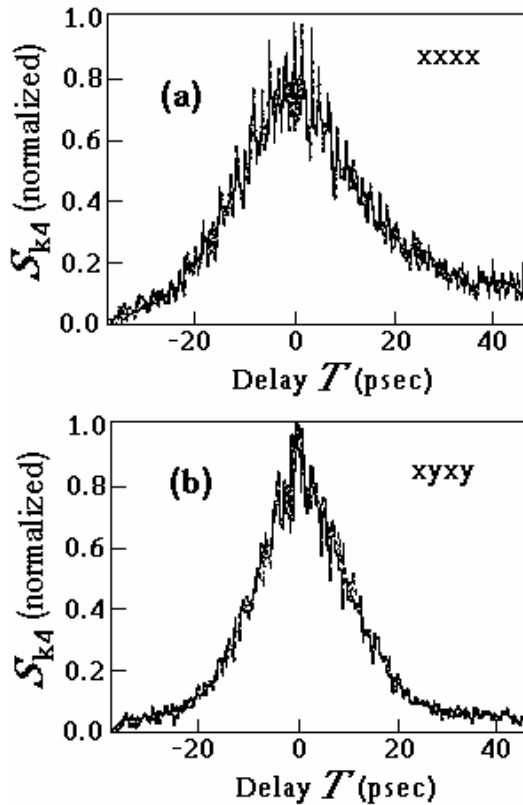


Рис. 26. Нормований сигнал DFWM від кластерів Cu в залежності від часової затримки зондуєчого променя: а – результат для комбінації поляризацій xxxx; б – результати для комбінації xyxy. В обох випадках довжина хвилі лазера – 532 нм

ровий дефлекції “зондуєчого” променя 3. У свою чергу, інтерференція променів 1 і 3 формує дифракційну ґратку, яка змінює просторовий напрямок поширення променя 2. Як видно із рис. 25, такі два дифраговані промені на різних ґратках і утворюють результуючий промінь 4. Тоді для опису кубічної по полю нелінійної поляризованості $P^{(3)}$ центросиметричних середовищ автори цитованої роботи використовують співвідношення:

$$P^{(3)} = \chi_{xxxx}^{(3)} E_{1x} \cdot E_{2x}^* E_{3x} + \chi_{xyxy}^{(3)} E_{1x} \cdot E_{2y}^* E_{3y} + \chi_{xyyx}^{(3)} \cdot E_{1y} \cdot E_{2y}^* E_{3x} + \chi_{xyxy}^{(3)} \cdot E_{1y} \cdot E_{2x}^* E_{3y}, \quad (16)$$

де $E_{1,2,3(x,y)}$ – напруженості полів трьох падаючих на зразок променів із різною орієнтацією поляризації (x, y) . Фізичний зміст такої форми запису правої частини виразу (16) можна зрозуміти на прикладі аналізу хоча б одного із чотирьох його доданків. Зокрема, складова $\chi_{xyxy}^{(3)} \cdot E_{1y} \cdot E_{2x}^* E_{3y}$ описує дифракцію

променя з напруженістю поля E_{1y} на ґратці, утвореній внаслідок інтерференції полів E_{2x}^* і E_{3y} , і одночасну дифракцію променя з напруженістю поля E_{3y} на ґратці, записаній полями E_{1y} і E_{2x}^* . Очевидно, що ефективність дії такої динамічної дифракційної ґратки безпосередньо визначається величиною $\chi^{(3)}$, що і дозволяє визначити абсолютне значення останньої на основі відповідних вимірів згідно зі схемою, зображеною на рис. 25. Результати таких експериментальних досліджень для двох конфігурацій напрямків поляризацій “збуджуючого” і “зондуєчого” променів для наночастинок Cu діаметром $d \approx 13$ нм наведено на рис. 26. Особливу увагу при цьому приділяють компоненти поляризації спряжених пучків $\bar{x}\bar{y}\bar{x}\bar{y}$, внесок в яку вносять тільки електронні процеси в металевих наночастинках. Для порівняння компоненту поляризації $\bar{x}\bar{x}\bar{x}\bar{x}$ вже визначають і теплові процеси. Експериментально це проявляється в меншій ширині відклику $S_4(T)$ для випадку геометрії $\bar{x}\bar{y}\bar{x}\bar{y}$ і його симетричній формі на відміну від порівнюваного варіанту.

Проведені авторами цитованих робіт дослідження дозволили визначити абсолютне значення $\chi^{(3)}$, яке сягало гігантських значень. Зокрема, для наночастинок Cu з діаметром $d \approx 13$ нм значення $\chi^{(3)}$ становить $5,44 \cdot 10^{-9}$ сгс. Ефект гігантського підсилення величини $\chi^{(3)}$ в металевих нанокompatитах, як вже відзначалось, пояснюють різким підсиленням локального поля на металевій наночастиці в області частот поверхневого плазмону ω_{sp} з урахуванням того, що відповідний коефіцієнт підсилення поля може зростати до гігантських значень, коли $\epsilon_H(\omega_{sp}) \rightarrow -2\epsilon_M$. При цьому варто відзначити, що $\chi^{(3)} \sim I_{ex}^3 \sim E_{loc}^6$.

Ще одним важливим результатом, про який повідомляється в роботі [35], є виявлена різка розмірна залежність величини $\chi^{(3)}(d) \sim 1/d^3$, яку відображено на рис. 27. Її природу автори вказаної роботи пояснюють виходячи із допущення, що основний внесок у $\chi^{(3)}$ вносять внутрішньозонні переходи в області рівня Фермі E_F . Як вже зазначалось в попередньому розділі, міжзонні переходи між локалізованими d -станами валентної зони і p -станами зони провідності малочутливі до зміни d . Що ж стосується внутрішньозонних переходів, то, як було продемонстровано авторами [35], розмірну залежність $\chi^{(3)}$ можна описати виразом:

$$\chi^{(3)} \sim \frac{1}{d^3} \frac{e^4 E_F^4}{m_e^* \hbar^5 \omega^7} g^*(\Delta) \left(1 - \frac{d}{d_0}\right), \quad (17)$$

де $\Delta = \hbar \nu_{ex} / E_F$; g^* – зведена густина станів; $d_0 = T_2 (2E_F / m_1^*)^{1/2}$ – критичне значення діаметра металеві наночастинок, нижче якого проявляється дискре-

тність енергетичного спектра електронів провідності; T_2 – час поперечної релаксації електронів.

Для наночастинок Cu, як впливає із оцінок, отриманих авторами [35], величина $d_0 = 30$ нм. Але, на нашу думку, таке значення величини d_0 більше, ніж на порядок є завищеним, оскільки дискретність енергетичного спектра електронів провідності для наночастинок благородних металів проявляється при $d < 2$ нм. З урахуванням цього можливий альтернативний варіант пояснення природи спостережуваної залежності $\chi^{(3)}(d)$ може лежати у площині прояву особливостей розмірної залежності ефективностей розігріву і остигання електронного газу в умовах граничного просторового обмеження, подібно як це було описано при поясненні пороговості проявів “спайків” у часовій еволюції ефективності генерації 2-ї гармоніки в металевих плівках. Інакше кажучи, природу залежності $\chi^{(3)}(d^{-1})$ слід шукати, враховуючи те, що $\chi^{(3)} \sim T_e$, а область прояву залежності $\chi^{(3)}(d)$ відповідає таким значенням d , за яких ефективність розсіювання “гарячих” електронів на поверхні конкурує, та при подальшому зменшенні величини d перевищує ефективність розсіювання на фонах. З позицій сильного розігріву електронного газу й суттєвого розмиття функції розподілу електронів в області E_F автори [35] пояснюють і рекордно високу швидкодію. Але, на нашу думку, природа розмірної залежності амплітуди $\chi^{(3)}$ та її швидкодії вимагає подальшого вивчення. Тому на закінчення цього розділу, зробимо такі висновки. Проблема взаємодії потужних надкоротких світлових імпульсів з металевими наночастинами дотична до більш загальної проблеми властивостей Е/М поля в гранично-обмежених металевих середовищах. Вже давно відоме і широко використовується на практиці явище гігантського підсилення ($\sim 10^3$ раз) комбінаційного розсіювання світла (SERS) на шорховатих поверхнях металів, зростання концентрації поля біля вістрів провідників (ефект “вогнів Ельма”), ефект Парселла (який полягає в різкому зростанні швидкості спонтанного випромінювання атомів і молекул поблизу металічної сфери) та ряд інших, див. [36]. Крім цього, треба звертати увагу на те, що гігантські локальні поля, які індукуються в металевих наночастинках, є флуктуаційними і близькими квантовому хаосу [38]. Все це серйозно утруднює коректність проведення відповідних експериментальних досліджень і їх опис.

Що ж стосується магістрального напрямку сьогоднішніх досліджень гігантського по інтенсивності швидкодійного нелінійно-оптичного відклику композитів на основі металевих наночастинок, інкорпорованих

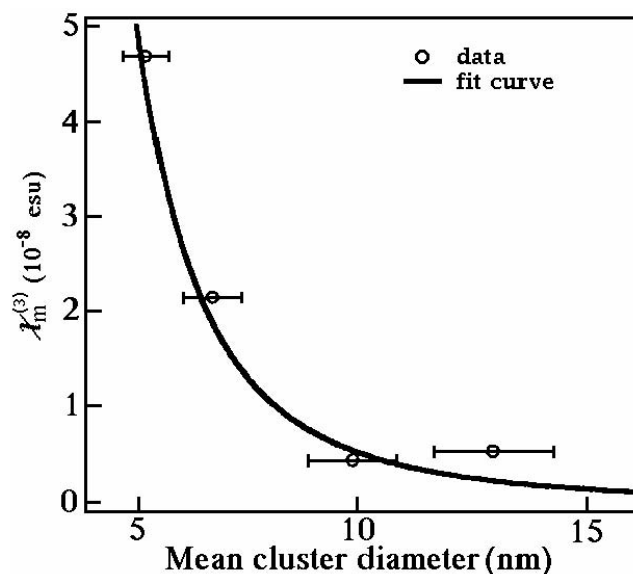


Рис. 27. Сприйнятливості третього порядку кластерів Cu залежно від середнього діаметра частинок для чотирьох зразків імпламентованих міддю. Суцільною лінією показано криву, що змінюється за законом $1/d^3$

них в діелектричній матриці, то на думку більшості фахівців, він полягає у визначенні взаємозв'язку між параметрами такого відклику з одного боку, і архітектурою, складом, природою, діелектричними властивостями та розмірами утворюючих його компонент – з іншого. Дослідження у цьому напрямку активно продовжуються і через встановлення таких кореляцій мають на меті сформулювати фізичні основи створення високоефективних пристроїв керування параметрами світлових потоків у пристроях нанофотоніки нового покоління з рекордно високими експлуатаційними характеристиками.

5. “Кулонівський вибух” наночастинок та плавлення металевих плівок під дією ультракоротких лазерних імпульсів

Розділ присвячено особливостям деструкції наночастинок та плівок металів при їх опроміненні фемтосекундними лазерними імпульсами прикритичної інтенсивності: “кулонівському вибуху” наночастинок та особливим проявам плавлення металевих плівокових структур нанометрової товщини.

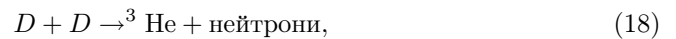
Механізм лазерного руйнування матеріалів внаслідок сильного розігріву електронної підсистеми в об'ємних матеріалах є добре відомим. Нижче ж мова йтиме про вплив розігріву електронної підсисте-

ми наноструктурованих матеріалів (наночастинок та плівок) на їх деструкцію під дією фемтосекундних лазерних імпульсів. Вже відзначалось, що в межах моделі фермі-рідини Ландау при високих значеннях $T_e > 1000$ К частота електрон-електронних зіткнень $\tau_{e-e}^{-1} \sim T_e^2$ перевищує частоту електрон-фононного розсіяння τ_{e-ph}^{-1} , яка від T_e не залежить. Тому визначальна роль процесів $e-e$ взаємодії як у поглинанні світла, так і виносі тепла із скін-шару, товщина якого ~ 10 нм. Важливою при цьому є задача визначення просторового розподілу T_e за товщиною опромінованих мішеней. Таку задачу розв'язано у роботах [38, 39]. Розвинуті у цитованих роботах методи визначення просторово-часової еволюції T_e хоча і продовжують вдосконалюватись, але вже знаходять і застосування на практиці при інтерпретації особливостей руйнування наноструктурованих мішеней під дією фемтосекундних лазерних імпульсів.

Звернемось до особливостей взаємодії фемтосекундних лазерних імпульсів із металевими об'єктами різної структурної організації при таких збудженнях, які передбачають можливість структурних перетворень в опромінованих мішенях і які відповідають інтенсивностям світлових потоків $I_{ex} > 10^{12}$ Вт/см². Першим із них проаналізуємо явище “кулонівського вибуху” наночастинок, опромінених потужними фемтосекундними імпульсами (див. [40–42]). Явище носить пороговий, по відношенню до величини I_{ex} , характер і проявляється при досягненні стадії фотоіонізації наночастинок у процесі їх збудження потужними фемтосекундними імпульсами. Фізичні процеси, які йому передують, якісно відображено на рис. 28.

У міру наростання величини I_{ex} вони проявляються в такій послідовності: сильний розігрів електронного газу і внутрішній фотоефект (іонізація атомів в наночастинках); зовнішній фотоефект, який супроводжується інтенсивною емісією електронів до моменту, поки наростаючий у часі потенціальний бар'єр, породжений на межі наночастинок некомпенсованим позитивним зарядом, стримуватиме фотоемісію електронів; порушення електронейтральності наночастинок і рух іонів у самоузгодженому некомпенсованому полі позитивного заряду високої напруженості; деструкція наночастинок з розльотом її осколків на високих швидкостях при досягненні ситуації, коли енергія електростатичного відштовхування між іонами перевищує енергію їх притягування, яке відбувається за участі електронів, “запертих” у наночастинках під дією потенціального бар'єра. Явище “кулонівського вибуху” спостерігається експериментально в наночастинках і кластерах різних матеріалів:

від металічних до кріоцисталів. Значний інтерес, який відводиться дослідженням природи і визначенням критеріїв прояву різних стадій “кулонівського вибуху” у різних матеріалах, останнім часом значно пов'язаний із проблемою термоядерного синтезу, див. [40–42]. Зокрема, було продемонстровано, що при “кулонівському вибуху” сильноедейтерованих кластерів дейтерієві фрагменти дисоціації набували кінетичної енергії розльоту $\sim 10^6$ еВ! При їх зіткненні енергія співудару виявилась достатньою для ініціювання термоядерної реакції злиття:



про що засвідчував факт реєстрації відповідного такого процесу потоку нейтронів. Звернемось у цьому зв'язку до деяких кількісних оцінок, які описують ефект “кулонівського вибуху”, а також інших прикладів, які його підтверджують, використавши для цих цілей результати робіт [43, 44]. Отже, розглядається ситуація, коли тривалість лазерного імпульсу менша за час передачі електронами енергії фотозбудження коливанням ґратки, тобто $\tau_i < \tau_T \sim 10^{-12}$ с. Далі з урахуванням того, що типовий розмір наночастинок ~ 10 нм, вважається, що весь її об'єм підпадає в зону дії лазерного збудження, тобто збудженими є всі, наприклад 10^5 атомів, які її утворюють. Причинами руйнування (“вибуху”) наночастинок, опроміненої потужними фемтосекундними імпульсами, як уже відзначалось, є: дія електростатичного поля некомпенсованого позитивного заряду з високою напруженістю поля E , яке у змозі впливати на рух важких іонів; гідродинамічний тиск всередині частинки зі сторони електронів, які локалізовано в межах її об'єму. Природа останнього є наступною. Внаслідок порушення електронейтральності наночастинок на її поверхні виникає потенціальний бар'єр. Електрони, відбиваючись від стінок такого бар'єра, створюють тиск на іонну компоненту. Як показано авторами [42], час життя наночастинок до моменту його “кулонівського вибуху” після дії лазерного імпульсу визначається із умови:

$$\tau_{CEX} \cong \sqrt{\frac{m_e^*}{e^2 n_{tr} z \eta}}, \quad (19)$$

де n_{tr} – середня концентрація електронів, що залишились у наночастиці після фотоіонізації; η – ступінь іонізації наночастинок; z – атомний номер, і відповідає часовому діапазону $10^{-13} - 10^{-12}$ с при тривалості збуджуючого імпульсу $\sim 10^{-14}$ с.

Оскільки першопричиною руйнування фотозбуджених наночастинок є виражена емісія електронів,

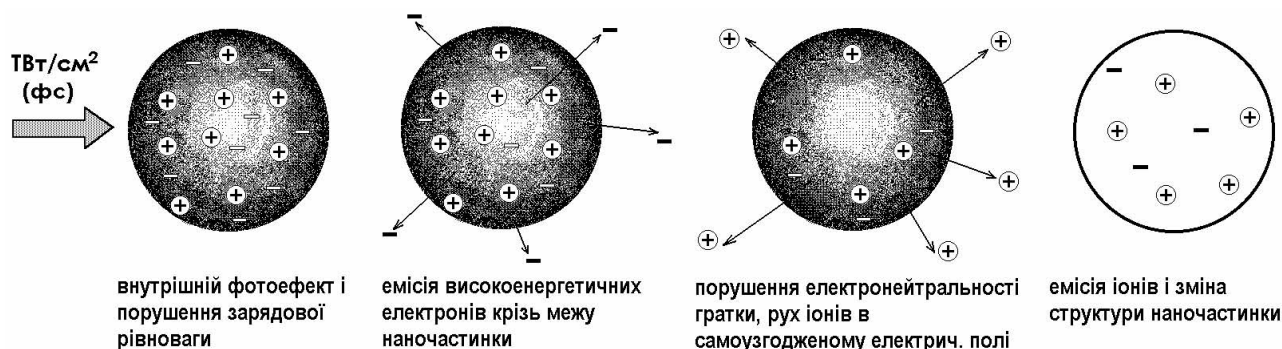


Рис. 28. “Кулонівський вибух” наночастинки під дією фемтосекундних імпульсів

яка приводить до виникнення електричного поля високої напруженості і позитивного знака, виникає природне питання про те, яка частина електронів із їх загальної кількості повинна залишити наночастинку, щоб величина напруженості такого електричного поля була достатня для “кулонівського вибуху”. Для цього необхідно знати швидкість іонізації наночастинки v_i , яку визначають за відомою формулою Келдиша [45]. При типових рівнях збудження, які відповідають лазерній деструкції металевих наночастинок $I_{ex} \approx 10^{13} - 10^{14}$ Вт/см² величина $v_i \approx 10^{19} - 10^{20}$ фс⁻¹см⁻³. Методами чисельного моделювання (молекулярної динаміки) у роботі [42] показано, що за таких значень I_{ex} і v_i із наночастинки емітують $\sim 20\%$ від всієї кількості валентних електронів. Саме відсутність такої їх кількості і визначає величину напруженості поля некомпенсованого іонного заряду, яке забезпечує необхідне для лазерної деструкції значення амплітуди зміщення іонів. Остання повинна перевищувати 20% від сталої ґратки, що, до речі, перевищує значення так званої межі Ліндемана, яка визначає втрату далекого порядку у кристалічному тілі внаслідок його плавлення. Визначена необхідна умова іонізації наночастинок полягає ще і в тому, що за час дії лазерного імпульсу електрони повинні встигнути залишити зону збудження (це досягається за час 10–100 фс, протягом якого електрони покривають відстані ~ 10 –100 нм). Із цього і визначають критичні розміри наночастинок, для яких можливий “кулонівський вибух”. В оглядах [40, 43] наведено різні моделі розльоту осколків наночастинок і виконано деякі аналітичні оцінки, які характеризують такий процес із кількісної сторони. Експериментальними проявами такого нетипового механізму фотодеструкції наночастинок є сильні емісійні потоки електронів, іонів, потужних потоків швидких іонів, рентгенівське випромінювання, генерація вищих гармонік, поява но-

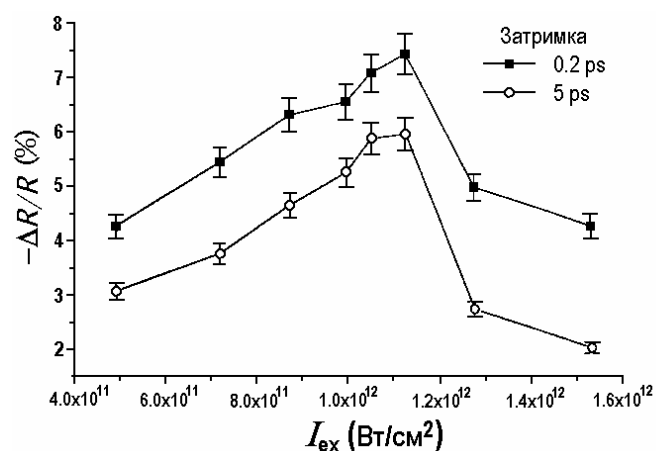


Рис. 29. Зміна коефіцієнта відбиття плівок Ag під дією збуджувального імпульсу для двох часів затримки зондуєчого імпульсу

вої форми стану речовини – “наноплазми” [40, 44, 50]. Про властивості останньої піде мова в наступному розділі, а нижче розглянемо ще один приклад фотодеструкції наноструктур – плавлення металевих плівок під дією фемтосекундних лазерних імпульсів.

Звернемося до основних результатів роботи [46], в якій досліджували особливості плавлення полікристалічних плівок Au і Ag під дією їх опромінення фемтосекундними імпульсами ($\tau_i \approx 120$ фс, $h\nu_{ex} = 1,55$ eV, $I_{ex} \geq 10^{12}$ Вт/см²). Такий спосіб збудження зразків передбачає можливість тільки сильного розігріву електронів внаслідок внутрішньозонних переходів. На рис. 29 наведено залежності наведених змін коефіцієнта відбиття світла $\Delta R/R$ плівок Ag в залежності від I_{ex} при двох значеннях затримки τ_{pr} “зондуєчого” променя по відношенню до “збуджувачого”.

Як видно, для обох значень τ_d тенденція змін $\Delta R(I_{ex})$ є однаковою: спочатку спостерігається зро-

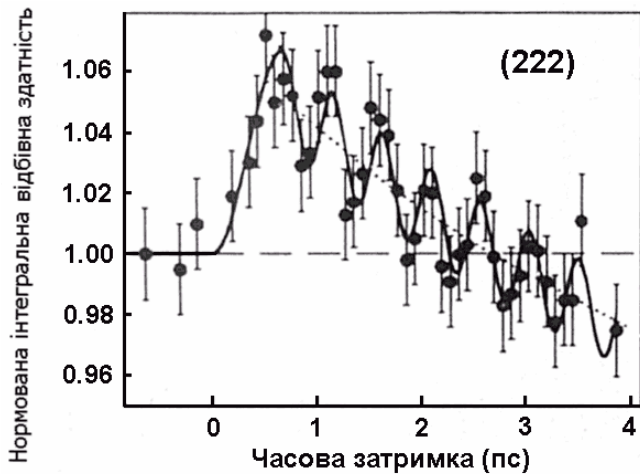


Рис. 30. Рентгенівська дифракція від площини (222) плівок вісмуту при різних значеннях часової затримки між лазерними імпульсами і аттосекундним пробним імпульсом рентгенівсько-го випромінювання за умов збудження когерентних коливань A_{1g} -симетрії

стання $\Delta R/R$ з досягненням максимального значення амплітуди при $I_{\text{ex}} \approx 1,1 \cdot 10^{12}$ Вт/см², потім відбувається різкий спад $\Delta R/R$ в межах до $I_{\text{ex}} \approx 1,3 \cdot 10^{12}$ Вт/см² і подальший більш повільний спад амплітуди $\Delta R/R$, який спостерігається до $\sim 1,6 \cdot 10^{12}$ Вт/см². Відзначимо ще дві особливості: спостережувані залежності $\Delta R/R(I_{\text{ex}})$ проявляються в межах одного порядку зміни I_{ex} , що вказує на пороговий характер фізичних процесів, які за таку залежність відповідають; абсолютне значення амплітуди $\Delta R/R$ є більшим для менших значень τ_d . Проведені додаткові дослідження структурної якості опромінених плівок методами електронної мікроскопії засвідчували про те, що при досягненні порогових значень $I_{\text{ex}} \approx 1,1 \cdot 10^{12}$ Вт/см² у структурі плівок спостерігаються незворотні зміни. Це дало можливість пояснити спостережувану залежність $\Delta R/R(I_{\text{ex}})$ з позицій прояву порога плавлення відповідних мішеней у процесі дії лазерного імпульсу, яке супроводжується зростанням дзеркальної компоненти відбитого світла внаслідок плавлення ($I_{\text{ex}} \approx 5 \cdot 10^{11} - 1,1 \cdot 10^{12}$ Вт/см²) і зменшення її амплітуди внаслідок остигання розплаву ($I_{\text{ex}} \approx 1,3 - 1,6$ Вт/см²).

Як відомо, поріг плавлення кристалічних тіл визначають із умови руйнування далекого порядку. Із багаточисельних прикладів експериментальних досліджень встановлено, що останнє має місце, коли амплітуда коливань атомів у кристалі досягає величини $\sim 10\%$ від сталлої ґратки. Цю величину нази-

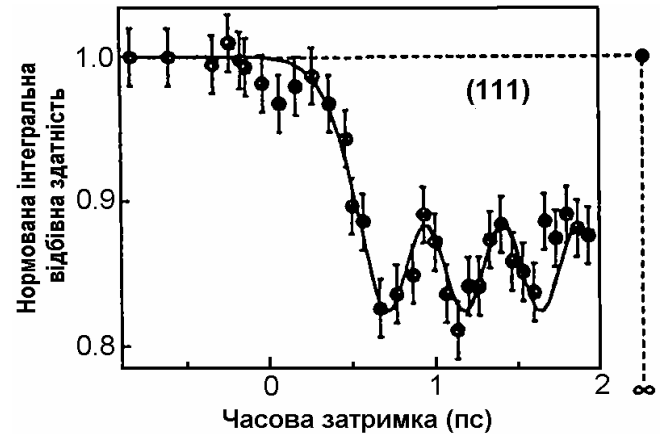


Рис. 31. Ефективність рентгенівської дифракції при відбиванні від площини (111) як функція часової затримки між імпульсом оптичної накачки і зондуємим рентгенівським імпульсом

вають порогом Ліндемана. Як показують оцінки, характерні часи руйнування далекого порядку у твердих тілах становлять $10^{-12} - 10^{-14}$ с після дії гріючого δ -імпульсу. У роботі [47] на прикладі плівок α -модифікації Ві товщиною 50 нм проведено дослідження кінетики плавлення у цьому часовому діапазоні. Проблема тут така. Відомо, що для вивчення динаміки протікання фазових структурних переходів необхідні прямі виміри змін атомних конфігурацій вздовж напрямків фізичних перетворень, які ведуть до утворення нових фаз. Експеримент ставився таким чином. Фемтосекундними лазерними імпульсами збуджували повносиметричні A_{1g} -коливання великої амплітуди. У свою чергу, такі коливання зумовлюють періодичну модуляцію дифракції рентгенівського випромінювання, яким, як правило, тестуються такі плівки. Спостереження в реальному часі атомної конфігурації плівок при зростанні амплітуди атомних коливань у цитованій роботі здійснювали шляхом використання часороздільних методів дифракції рентгенівського випромінювання. У цьому методі зміна ефективності дифракції, яка зумовлена коливаннями ґратки, визначається значенням $|S(h, k, e)|^2$, де S – так званий модуль фактора геометричної структури, h, k, e – індекси Міллера. Результати відповідних досліджень відображено на рис. 30, 31.

Вивчено дифракцію рентгенівських променів на довжині хвилі 0,274 нм з різною затримкою в часі по відношенню до лазерного імпульсу, яким збуджувались A_{1g} -коливання. Виміри проводили для двох значень кутів брегівського відбивання: $G_1 = 20^\circ$ і $G_2 = 44^\circ$, що дозволяло прослідкувати за змінами

атомних конфігурацій в α :Ві, відповідно, від площин (111) і (222). Як видно із рисунків, для обох кристалграфічних площин спостерігається осцилююча структура з однаковим періодом, що дорівнює 467 фс, тобто 2,12 ТГц. Але таке значення частоти осциляцій є нижчим від частоти A_{1g} фононів ($\nu_{A_{1g}} \sim 2,92$ ТГц). Природу спостережуваної різниці частот між періодом осциляції і A_{1g} коливань автори пов'язують зі збільшенням міжатомної відстані у процесі фотозбудження вісмутових мішеней \sim на 8%, що є близьким до межі Ліндемана (10%). Іншими словами, результати динамічної рентгенівської дифракції, зображені на рис. 30, 31, відповідають стану металу, що близький до порога плавлення, але ще із збереженням далекого порядку у структурі. Досягнення точки плавлення (щезнення далекого порядку) проілюстровано на рис. 32, де зображено динамічну дифракцію рентгенівських променів від площини (222), але при інтенсивності збудження 20 мДж/см², вже достатньому для розплаву поверхні металу. Щезненням осцилюючої структури автори і пояснюють втрату далекого порядку у плівці Ві, тобто її плавленням.

Таким чином, наведені у цьому розділі результати демонструють можливості використання лазерних фемтосекундних джерел як для задач фотоструктурних перетворень, так і для створення прецизійних методик вивчення змін атомно-структурних конфігурацій у реальному часі і просторі.

6. “Наноплазма” та генерація надвисоких гармонік

Розглянемо два приклади яскравих явищ, які виникають при дії на наноструктуровані мішені фемтосекундних імпульсів закритичної інтенсивності ($I_{ex} \geq 10^{14}$ Вт/см²): утворення “наноплазми” та генерацію гармонік вищих порядків (ГГВП).

При описі явища “кулонівського вибуху” наночастинок уже зверталась увага на те, що під впливом коротких лазерних імпульсів з інтенсивністю $\geq 10^{12}$ Вт/см² має місце зовнішня фотоіонізація наночастинок, тобто частина електронів залишає наночастинку. Внаслідок цього в останній виникає поле нескомпенсованого заряду, яке втримує решту (більшу) частину валентних електронів до моменту “кулонівського вибуху”. Таким чином, у фемтосекундному часовому діапазоні виникає хоча і короткоживучий, але новий фізичний об'єкт – щільна гаряча електронна плазма, локалізована в наночастиці – “наноплазма”. Важливим фактором при утворенні наноплазми, яким визначаються її подальші властивості, є її розігрів. Осо-

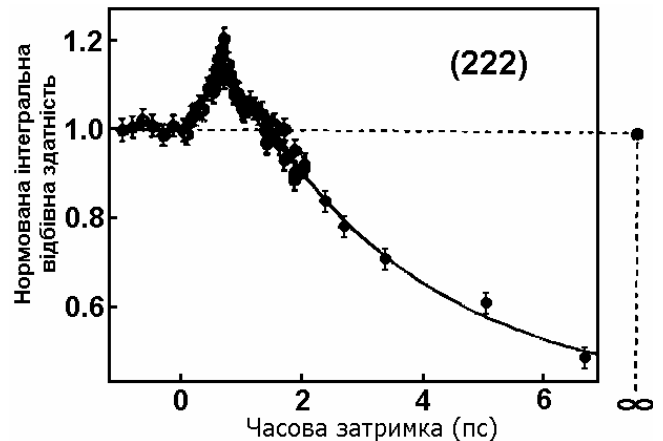


Рис. 32. Рентгенівська дифракція від площини (222) плівок вісмуту при різних значеннях часої затримки між лазерними імпульсами і аттосекундним пробним імпульсом рентгенівського випромінювання за умов досягнення амплітудою A_{1g} коливань межі стабільності Ліндемана

бливістю розігріву електронів у наноплазмі є реалізація так званих беззіштовхувальних процесів передачі енергії від інтенсивного лазерного випромінювання до наноплазми, які пов'язані з її характерною властивістю — високою поглинальною здатністю у видимому і інфрачервоному діапазонах спектра, див. [39, 48, 49]. При цьому величина розігріву може перевищувати 1000 eV і бути причиною прояву таких ефектів, як генерація високих непарних гармонік (доходячи до рентгенівського діапазону), фазування гармонік з утворенням лазерних імпульсів аттосекундної тривалості в рентгенівському діапазоні спектра, утворення потоків швидких багатозарядних іонів тощо [49–51]. Але треба відзначити, що природа такого колосального розігріву електронів у полі лазерної хвилі на сьогоднішній день ще є дискусійною. Серед можливих механізмів розігріву відзначають такі: затухання Ландау у плазмі, зворотний багатофотонний тормозний ефект, вакуумний нагрів, стохастичний нагрів та ін. [48, 52].

При розгляді взаємодії лазерного випромінювання з металевими наночастинами доречним є наступне нагадування. Відомо, що Е/М хвиля низької інтенсивності не проникає в об'єм плазми, якщо $h\nu_{ex} < E_{sp}$ (прояв так званого ефекту “плазмового дзеркала”). Іншою виглядає ситуація для випадку сильних полів, коли Е/М хвиля змішується з поверхневими коливаннями плазми, тим самим частково її просвітлюючи (збуджуються плазмонні поляритонні хвилі великої амплітуди). Але все ж таки донедавна прийнято бу-

ло вважати, що основу поглинання наночастинок потужної Е/М хвилі визначає іонізація атомів внаслідок надбар'єрних переходів електронів у полі Е/М хвилі.

Дослідження, виконані авторами [48], вказують на те, що дія потужних фемтосекундних імпульсів на наночастинок відбувається за більш складним сценарієм. Спочатку Е/М поле високої потужності діє на поверхню наночастинок, впливаючи тим самим на електронні стани у приповерхневій області. Цей етап називають "вакуумним нагрівом", при якому приповерхневі електрони з невеликою кінетичною енергією покидають межі наночастинок, але не особливо далеко віддаляючись від останньої. У відповідній просторовій зоні електрон набуває значного прискорення під впливом дії пондемоторних сил. Це й лежить в основі одного з механізмів колосального розігріву наноплазми.

Суть механізму розігріву електронів внаслідок оберненого тормозного поглинання полягає в передачі енергії Е/М поля в енергію впорядкованого руху електронів плазми на початковому етапі і подальшому збою когерентності в системі електронів внаслідок їх хаотичного розсіяння на іонах. [52].

Але в переважній більшості робіт природу розігріву (хоча вона може бути пов'язана із проявом і кількох механізмів, які реалізуються одночасно) пов'язують із відомим ще з 1946 року затуханням Ландау, якісна суть якого описана в розділі 3. Кількісною умовою прояву такої передачі енергії збудження від колективних когерентних коливань густини електронів (плазмонної хвилі) поодиначним електронам для нескінченних систем є виконання умови

$$\omega_{pl}/K_{pl} \approx v_e, \quad (20)$$

де ω_{pl} і K_{pl} – частота і хвильовий вектор плазмонних коливань; v_e – швидкість поодиначних електронних збуджень, які поширюються у напрямку поширення коливань плазми.

Такі поодинокі електронні збудження (їх називають ще резонансними частинками) рухаються із швидкістю $v_e \leq v_F$ у фазі з плазмонною хвилею і перекачують на себе енергію плазмонних коливань, тобто приводять до затухання останніх у випадках, коли їх швидкість менша за швидкість поширення хвилі. Для випадку низьковимірних систем у затухання Ландау проявляються особливості, а також розмірні ефекти. Детально для випадку наночастинок різної форми вони проаналізовані в роботах [53, 54]. Основний якісний висновок, який впливає із вказаних ро-

біт, полягає в тому, що в низьковимірних системах внаслідок вираженої їх дисперсності, тобто важливої ролі поверхні в реалізації різних фізичних процесів, беззіштовхувальні механізми поглинання стають визначальними. Цей висновок, як і розмірна залежність ефективності такого затухання, впливає із енергетичного стану наноплазми в наноплівках і наночастинок сферичної форми для заданого вигляду самоузгодженого поля, яке конструювалось з урахуванням запірного потенціалу на поверхні і яке втримує електрони в наноструктурах [39]. Вважалась також відомою і функція розподілу електронів. В обговорюваній роботі отримано кількісні оцінки ефективності проявів беззіштовхувальних механізмів поглинання світла у плівках і наночастинок шляхом визначення середньої енергії ΔE , поглинутої одним електроном за час дії імпульсу збудження в таких структурах. Для наноплівок товщиною 10 нм і наночастинок такого ж діаметра при $I_{ex} \geq 10^{15}$ Вт/см² і $\tau_1 = 100$ фс значення ΔE становить 10^2 еВ і 10^3 еВ відповідно. До того ж швидкість поглинання енергії в наноструктурах $\sim d^{-1}$ і, як показують оцінки, при $d > 100$ нм ефект перестає бути суттєвим.

Короткий час життя наноплазми і її надвисока температура є причинами прояву цілої низки яскравих ефектів, див. [50, 51]. Розглянемо один із них, пов'язаний з генерацією непарних гармонік надвисоких порядків (ГГВП). Робочим середовищем для генерації надвисоких гармонік найчастіше використовується плазма, утворена внаслідок іонізації атомарного газу, плазмовий факел, який викликає при дії лазерних імпульсів на твердотільні мішені, плазма в наночастинках. Основними задачами, які ставляться при дослідженні обговорюваного явища, є такі: підвищення ефективності перетворення основної гармоніки у високі; отримання гармонік якомога вищого порядку. Для якісного опису генерації вищих гармонік звернемось до відомої напівкласичної моделі Коркума [55]. Згідно з цією моделлю генерація високих гармонік розглядається як неперервний процес, який багатократно повторюється у полі Е/М хвилі і який включає такі основні етапи: тунельну іонізацію мішеней, стадію вільного руху електрона в полі світлової хвилі і випромінювальну рекомбінацію електронів внаслідок їх зіткнення з "материнськими" іонами мішеней. Модель розвинуто на основі таких допущень: максимальна амплітуда поля Е/М хвилі суттєво перевищує поріг іонізації атомів; початкова швидкість електрона після іонізації атома дорівнює нулю; траєкторія руху електрона описується класичними рівняннями і локалізована в області "материнського" іона; про-

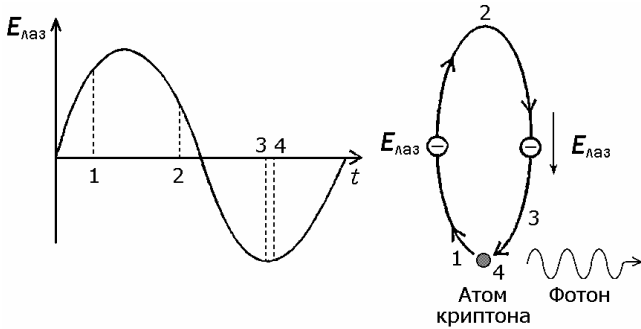


Рис. 33. Якісна модель появи гальмівного рентгенівського випромінювання

цеси іонізації і рекомбінації вважаються миттєвими. Таким чином, максимально можлива енергія, набута електроном у полі потужної Е/М хвилі, дорівнює сумі потенціалу іонізації атома, кінетичної енергії електрона у прискорюючому електричному полі і набутої внаслідок притягуючої дії кулонівського потенціалу “материнського” іона. Її максимальна величина, як показано в роботі [56], відповідає значенню:

$$E_e^{\text{kin}} = E_I + 3,17U_P, \quad (21)$$

де E_I – потенціал іонізації атома, U_P – пондемоторний потенціал електрона.

Величина енергії кванта $h\nu_{\text{rad}}$, який випромінюється в даний момент часу t , визначатиметься залежністю $E(t)$ на часовому інтервалі між моментом іонізації $t_{\text{іон}}$ і випромінювальної рекомбінації $t_{\text{рес}}$ згідно з

$$h\nu_{\text{rad}}(t) = \left[\frac{1}{2m_e} \int_{t_i}^{t_{\text{rec}}} eE(t)dt \right]^2. \quad (22)$$

Описану вище картину появи гальмівного випромінювання, якісно відображено на рис. 33. Тут у момент часу (1) напруженість поля Е/М хвилі відповідає порогу іонізації атома. Електрон відривається від материнського атома і прискорюється в наростаючому полі до досягнення його максимального значення E на півперіоді хвилі. Але суттєво віддалитись від іона, який при цьому утворився, електрон не встигає, оскільки напрямок поля на першому півперіоді змінює знак на протилежний. Із цього моменту часу (2) наростаюче поле Е/М хвилі спрямовує рух електрона у сторону материнського іона, зіткнення з яким і приводить до випромінювання в рентгенівському діапазоні спектра (3,4). Таким чином, максимальною енергією, яку набули електрони під дією Е/М – поля

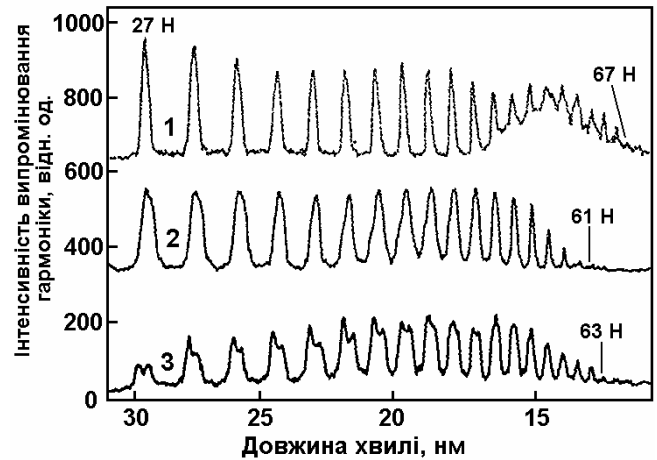


Рис. 34. Спектр вищих гармонік, отриманих на наноплазмі нанокластерів Ag

у вузькому діапазоні зміни фази і визначатиметься максимальна енергія квантів вищих гармонік. Звідси випливає, що і тривалість таких імпульсів очікується коротшою, оскільки всі викладені вище процеси здійснюються за час, менший періоду хвилі. Таке випромінювання відповідає рентгенівському діапазону спектра і може служити “затравкою” для ГГВП. З метою підвищення ефективності генерації вищих гармонік використовують принцип їх фазового узгодження із основною частотою. Як правило, цього досягають використовуючи тонкі капіляри, заповнені газом з високим потенціалом іонізації атомів (криптон, гелій), які виступають оптичними хвилеводами. Зокрема повідомляється, що при дії фемтосекундних імпульсів з параметрами $\lambda_{\text{ex}} \approx 780$ нм, $\tau_1 = 26$ фс, $E = 20$ мДж на капіляри, заповнені гелієм, ефективність генерації гармонік зростає в 10^3 раз, див. [50, 57]. Приклади генерації вищих гармонік, наприклад, у плазмі Ag наведено на рис. 34 із роботи [58].

Цікавим є порівняння ефективностей генерації високих гармонік, а також досягнення різних порядків генерації N в одній і тій же речовині, але в різних її агрегатних станах, наприклад, газовому (атомарному) і нанокластерному. Принципова різниця між такими двома середовищами полягає не тільки в різній відстані між атомами в газовій фазі і наночастинках, але і в особливостях іонізації таких середовищ, потенціал якої в газовому середовищі визначається енергією іонізації атома, а в нанокластері – роботою виходу електрона. Такі дослідження для атомів і наночастинок Ag описані авторами цитованого огляду [58]. Основний же результат цих досліджень полягає

у тому, що ефективність генерації високих гармонік за однакових експериментальних умов у наночастинках виявилась у шість разів вищою, ніж в газовому середовищі і для гармонік в області від $H = 21$ до $H = 29$ становить $\sim 4 \cdot 10^{-5}$. Зростає й порядок гармоніки, який для випадку плазми у наночастинках Ag становив $H = 67$ ($h\nu_{\text{harm}} = 103$ eV), тоді як для газової компоненти $H = 63$ ($h\nu_{\text{harm}} = 94$ eV). Спостережану різницю у значеннях H автори [58] пояснюють з позиції вищого значення потенціалу іонізації наночастинок в порівнянні з атомами (див. (21)). Ще однією причиною спостережуваної різниці ефективностей генерації є зростання ефективності перетину захоплення прискорених електронів наночастинок. Але слід відзначити, що питання про переваги і недоліки використання нанофаз для ГГВГ ще є дискусійними. Нині повідомляється про рекордне отримання гармоніки $H = 229$ порядку з довжиною хвилі $0,243 \text{ \AA}$ (460 eV) див. [50, 58]. Її ефективність становила $\approx 0,1 \%$. Із цього випливає, що шляхом ГГВП можна створювати джерела направленої рентгенівської випромінювання, придатні для практичного використання. Один із прикладів їх використання наведено у попередньому розділі під час аналізу кінетики дифракції рентгенівського монохроматичного випромінювання плівками $\alpha - \text{Bi}$ і визначенні порога Ліндемана. Але не тільки це. Із явищем ГГВП пов'язаний ще один новий актуальний напрямок – досягнення світлових імпульсів аттосекундної тривалості ($\tau_1 \approx 10^{-18}$ с) [50, 56, 58]. Спочатку вважалось, що гармоніки високих порядків у полі фемтосекундного імпульсу є зфазованими, тобто синхронізовані між собою, а їх сумарне поле являє цуг імпульсів з тривалістю, яка визначається шириною всього спектра вищих гармонік і відноситься до аттосекундного часового інтервалу. Але ситуація виявилась складнішою, і на сьогодні одиночні аттосекундні імпульси отримують шляхом фільтрації окремих гармонік, див. [56].

Отже, надвисока потужність фемтосекундних імпульсів і їх надкоротка тривалість дозволяє різко “вмикати” діюче на наноструктуровані об'єкти електричне поле, сприяючи іонізації речовини, утворенню наноплазми, її колосальному розігріву, що і є основою прояву цілої низки яскравих ефектів.

7. Заключні зауваження

Огляд відображає авторський погляд на актуальну проблему – фемтооптику наноконструктивів на основі наночастинок і плівок благородних металів – який

відповідає часу його написання. Треба відзначити, що окрім питань, які на сьогоднішній день уже мають свій завершений розв'язок, існують і важливі проблеми, до яких, напевно, буде прикута увага дослідників у найближчі роки. До останніх можна віднести: не до кінця розв'язане питання розмірної залежності ефективності електрон-фононної та електрон-електронної взаємодії; гігантське підсилення локального поля на частотах поверхневих плазмонів у наночастинках із реалізацією ефекту “*spaser*” та досягнення генерації випромінювання за участі поверхневих плазмонів; фізики “наноплазми” та підвищення ефективності непарних гармонік лазерного випромінювання надвисоких порядків; вреспті-решт встановлення особливостей поширення фемтосекундних імпульсів з їх незвичними параметрами в таких наноконструктивних матеріалах із посиленою керрівською високочастотною нелінійністю, яке супроводжується філаментациєю променя (розбиття суцільного світлового потоку на дискретні регулярні треки мікронної товщини), появою фемтосекундного “квазібілого” континууму випромінювання, терагерцевого випромінювання, поширенням так званих конічних “*X*-хвиль” тощо. З урахуванням того, що вивчення закономірностей взаємодії фемтосекундних імпульсів із такими об'єктами закладає фундаментальні основи нових стратегій у створенні високоефективних швидкодіючих пристроїв керування світловими потоками – до розв'язку цих та низки інших питань із обговорюваної проблеми буде прикутий значний інтерес дослідників. Автор має надію, що опублікування цього огляду буде корисним як дослідникам в області фемтооптики наночастинок, так і для викладачів, аспірантів та студентів старших курсів, наукові інтереси яких лежать у цій області.

Автор буде вдячний за конструктивні поради та критичні зауваження.

Автор висловлює щирі подяки М.С. Бродину, П.М. Томчуку, В.М. Кадану, І.М. Дмитруку, А.М. Дмитруку, Ю.Д. Глінці, І.А. Павлову, П.І. Коренюку за обговорення деяких проблемних питань огляду, його критичну оцінку та співпрацю, а також О.Г. Філіну, О.М. Головченко, А.П. Власову за допомогу в його технічній підготовці.

Огляд підготовлено за часткової підтримки грантів УНТЦ (проект 3745), CRDF (проект UKB-2-2923-KV-07), цільової програми НАН України “Наноматеріали, наносистеми, нанотехнології” цільової програми ДФФД МОН України “Україна–Білорусія”.

1. J.-Y. Bigot, V. Haltu, J.-C. Merle, and A. Daunois, *Chemical Physics* **251**, 181 (2000); І.В. Блонський, М.С. Бродин, А.П. Шпак, *УФЖ* **3**, 93 (2006) (огляд).
2. М.И. Каганов, И.М. Лифшиц, Л.В. Таранов, *ЖЭТФ* **31**, 232 (1956).
3. R. Rosei, *Phys. Rev. B* **10**, 474 (1974).
4. Ю.В. Петров, С.И. Анисимов, *Оптический журнал* **73**, 6 (2006).
5. J. Hopfield, S. Wellershoff, J. Güdde *et al.*, *Chem. Phys.* **251**, 237 (2000).
6. В.В. Головлев, Ю.А. Матвеев, А.М. Санов и др., *Письма в ЖЭТФ* **55**, 441 (1992).
7. N. Del Fatti, C. Voisin, M. Achermann *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 16956 (2000).
8. Н.Е. Elsayed-Ali, Т. Jugasz, G. Smith *et al.*, *Phys. Rev. B* **43**, 4488 (1991).
9. А.И. Гусев, *Нано: материалы, структуры, технологии* (Физматлит, Москва, 2005).
10. H. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1995), p. 532; А.А. Борщ, М.С. Бродин, В.И. Волков и др., *Письма в ЖЭТФ* **84**, 248 (2006).
11. Є.Ф. Венгер, А.В. Гончаренко, М.Л. Дмитрук, *Оптика малих частинок і дисперсних середовищ* (Наукова думка, Київ, 1999), p. 347.
12. C. Voisin, D. Christofilos, N. Del Fatti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2200 (2000).
13. W. Ekaradt, *Phys. Rev. B* **29**, 1558 (1984).
14. M. Perner, P. Bost, U. Lemmer *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2192 (1997).
15. J. Lerne, V. Palpant, V. Pellarin *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5105 (1998).
16. S. Link, G. Burda, Z. Wang *et al.*, *Journal of Chemical Physics*, **111**, 1255 (1999).
17. R.H.M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, *Phys. Rev. B* **51**, 11433 (1995).
18. Y. Hamanaka, J. Kuwabata, A. Nakamura *et al.*, *Ultrafast Phenomena XII*, edited by T. Elsaesser and S. Mukamel (Springer, series in Chemical Physics, Berlin–New York, 2000), p. 401.
19. Y. Bilotsky and P.M. Tomchuk, *Surf. Sci.* **600**, 4702 (2006).
20. І.В. Блонський, І.Н. Дмитрук, О.А. Ещенко, І.А. Павлов, *Письма в ЖЭТФ* **88**, 46 (2008).
21. І.В. Блонський, І.Н. Дмитрук, О.А. Ещенко, І.А. Павлов, *УФЖ* **54**, 128 (2009).
22. A. Arbouet, N. Del Fatti, and F. Vallee, *The journal of Chemical Physics* **124**, 1-4, 144701 (2006).
23. S. Gresillon, M. Perner, Gvon Plessen *et al.*, *Ultrafast Phenomena XII*, edited by T. Elsaesser and S. Mukamel (Springer, series in Chemical Physics, Berlin–New York, 2000), p. 407.
24. *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials data*, edited by W. Martienssen and H. Warlimont (Springer, Berlin–Heidelberg, 2005), p. 1119.
25. *Фізика твердого тела. Енциклопедический словарь. т.1.*, ред. В.Г. Барьяхтар (Наукова думка, Киев, 1996), сс. 463–465, 651.
26. І.В. Блонський, Є.А. Єлісеєв, П.И. Томчук, *УФЖ* **45**, 1110 (2000).
27. І.В. Блонський, М.С. Бродин, П.И. Томчук и др., *ЖЭТФ* **107**, 1685 (1995).
28. M. Nisoli, S. De Silvestri, A. Cavalleri *et al.*, *Phys. Rev. B* **57**, 13424 (1997).
29. I. Dmytruk, I. Blonskiy, I. Pavlov *et al.*, *Plazmonics* **4**, 115 (2009).
30. T. Tokizaki, A. Nakamura, S. Koneko *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **65**, 941 (2002).
31. C. Guo, G. Rodriguez, and A. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1638 (2001).
32. F. Hache, D. Ricard, and C. Flytzanis, *J. Opt. Soc. Am. B* **3**, 1647 (1986).
33. D. Ricard, Ph. Rousignol, and C. Flytzanis, *Optics Letters* **10**, 511 (1985).
34. F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis *et al.*, *Appl. Phys. A* **47**, 347 (1988).
35. Li. Yang, K. Becker, F.M. Smith *et al.*, *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 457 (1994).
36. В.С. Зуев, А.В. Францесон, *КЭ* **31**, 120 (2001).
37. M.I. Stokman, L.N. Pandey, L.S. Muratov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2486 (1994).
38. В.А. Исаков, А.Н. Канавин, С.А. Урюкин, *КЭ* **36**, 928 (2006).
39. Д.Ф. Зарицкий, Ф.А. Корнеев, С.В. Попруженко, *КЭ* **37**, 565 (2007).
40. В.П. Крайнов, Б.М. Смирнов, М.Б. Смирнов, *УФН* **177**, 953, (2007).
41. H.-S. Boses and G.M. Hale, *Nucl. Fusion* **32**, 611 (1992).
42. В.Е. Груздев, В.Л. Комоков, С.Г. Пржибельский и др., *Оптический журнал* **73**, 15 (2006).
43. В.П. Крайнов, Б.М. Смирнов, *Экстремальное состояние вещества*, ред. В.Е. Фортов и др. (ИПХФ РАН, Черноголовка, 2006).
44. R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, *Phys. Rev. B* **62**, 13167 (2000).
45. Л.В. Келдыш, *ЖЭТФ* **47**, 1945 (1964).
46. C. Guo and A.J. Taylor, *Phys. Rev. B* **62**, 5382 (2000).
47. K. Sokolowski-Tinten, C. Blome, J. Blums *et al.*, *Nature* **422**, 287 (2003).

48. Р.В. Волков, В.М. Гордиенко, М.С. Джиджоев и др., *Квантовая электроника* **24**, 1115 (1997).
49. В.П. Силин, П.В. Силин, *Успехи физических наук* **177**, 763 (2007).
50. П.Г. Крюков, *КЭ* **31**, 95 (2001).
51. Б.М. Смирнов, *УФН* **170**, 495 (2000).
52. С.И. Анисимов, Б.Л. Капелиович, Т.Л. Перельман, *ЖЭТФ* **66**, 776 (1974).
53. И.Ю. Костюков, *Письма в ЖТЭФ* **73**, 439 (2001).
54. P. Mulser and M. Kanapathipillai, *Phys. Rev. A* **71**, 063201 (2005).
55. P.V. Corkum, N.H. Burnett, and M.Yu. Ivanov, *Opt. Lett.* **19**, 1870 (1994).
56. Т. Платоненко, А.Ф. Стержанов, *Известия РАН, сер. Физическая* **69**, 1118 (2005).
57. L.C. Dinu, H.G. Muler, S. Kazamias *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 063901 (2003).
58. Р.А. Гарнеев, *УФН* **179**, 65 (2009).

ФЕМТООПТИКА ПЛЕНОК И НАНОЧАСТИЦ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

И.В. Блонский

Резюме

Обзор посвящен анализу механизмов разогрева и остывания электронного газа в наночастицах и пленочных структурах благородных металлов (Cu, Ag, Au) под влиянием их облучения фемтосекундными лазерными импульсами “разной” интенсивности: “докритической”, “критической” и “закритической”. Акцентируется внимание на таких основных вопросах: влияние размера и размерности среды на динамические электронные процессы (рассеяние электронов на электронах, фононах, поверхности наночастиц); проявления особых механизмов затухания когерентных электронных возбуждений в наночастицах, связанных с генерацией “дыхательных” мод и бесстолкновительным затуханием Ландау; роль поверхностных плазмон

нов в трансформации оптических свойств наночастиц и эффекты усиления локального поля; гигантский нелинейный оптический отклик композитов на основе наночастиц благородных металлов; особенности проявления порога Линдемана и кинетики плавления пленочных структур под действием фемтосекундных импульсов; “кулоновский взрыв” наночастиц; базовые свойства нового физического объекта – “наноплазмы”; природа генерации сверхвысоких (включая рентгеновский диапазон) гармоник в наноплазме благородных металлов; некоторые другие вопросы.

FEMTOOPTICS OF FILMS AND NANOPARTICLES
OF NOBLE METALS

I. V. Blonskyi

Institute of Physics, Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(46, Nauky Ave., Kyiv 03680, Ukraine)

S u m m a r y

This review outlines the mechanisms of heating and cooling of the electron gas in nanoparticles and film structures of noble metals (Cu, Ag, Au) under the action of femtosecond laser pulses of “various” intensities: “undercritical” “critical”, and “overcritical”. Attention is paid to the following basic issues: i) influence of the medium size and the dimensionality on dynamical electron processes (electron-electron, electron-phonon, and electron-surface scattering); ii) manifestations of specific decay mechanisms of coherent electron excitations in nanoparticles associated with the generation of “breathing” modes and the collision-free Landau decay; iii) role of surface plasmons in the transformation of nanoparticles’ optical properties and in the effects of local field enhancement; iv) giant nonlinear optical response of noble-metal-nanoparticles-based composites; v) specific features of the manifestation of the Lindemann threshold and the melting kinetics of film structures irradiated by femtosecond light pulses; vi) “Coulomb’s explosion” of nanoparticles; vii) basic properties of a new physical object “nanoplasma”; viii) nature of the generation of ultra-high (including X-ray band) overtones in the nanoplasma of noble metals, *etc.*