

# 表面等离激元热电子超快动力学研究进展

单杭永, 祖 帅, 方哲宇

北京大学物理学院人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871

**摘要** 表面等离激元因具有能突破光学衍射极限、表面局域性和近场增强等奇特的光学性质,被广泛应用于光伏、光催化和光电探测等研究领域。将具有高效光捕获特性的表面等离激元与传统半导体器件相结合,可以极大地提高传统半导体器件的效率,具有重要的应用价值。由局域表面等离激元弛豫产生的热电子是将太阳能转化为电能或化学能的关键,因此从微观上研究表面等离激元热电子的产生及弛豫过程对于设计高效率表面等离激元纳米光电器件具有重要意义。综述了表面等离激元热电子的激发及其在金属-半导体材料界面处的超快动力学过程的研究进展,分析了目前存在的主要问题并对其未来的发展前景进行了展望。

**关键词** 表面光学; 表面等离激元; 热电子; 异质结; 抽运-探测技术

**中图分类号** O469      **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.030002

## Research Progress in Ultrafast Dynamics of Plasmonic Hot Electrons

Shan Hangyong, Zu Shuai, Fang Zheyu

*State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China*

**Abstract** Surface plasmons have novel optical properties, such as breaking light diffraction limit, surface localization, and optical near field enhancement, so they have been widely applied in the research area of photovoltaics, photocatalysis and photodetectors. Surface plasmons have excellent light harvesting capability, which can enhance the efficiency of conventional semiconductor devices by integrating with the conventional semiconductor devices. The hot electrons generated from the decay of localized surface plasmons is the core element in converting the incident light to the electrical or chemical energy. Therefore, the study of plasmonic hot electrons generation and relaxation process in microcosm is essential for the design of high-efficiency plasmonic nanophotonic devices. This article reviews the relaxation process of surface plasmons and recent progress in the ultrafast dynamics of plasmonic hot electrons in metal-semiconductor interface, discusses the remained issues and prospects future application of plasmonic hot electrons.

**Key words** optics at surfaces; surface plasmons; hot electrons; heterostructure; pump-probe technique

**OCIS codes** 240.6680; 320.7130; 320.7150; 160.3900

## 1 引 言

表面等离激元(SPs)是局域在金属电介质界面的相干电子振荡,具有高度局域的光学特性。近年来,SPs在光伏、光催化、光电探测等研究领域发挥了重要的作用<sup>[1-3]</sup>,具有广阔的应用前景。表面等离激元共振(SPRs)可以引起金属表面的局域电磁场增强,使许多光学过程的效率得到显著提高,例如表面增强拉曼散

**收稿日期:** 2016-10-24; **收到修改稿日期:** 2016-11-14

**基金项目:** 国家 973 计划(2015CB932403)、国家自然科学基金(61422501,11674012,11374023,61521004)、北京市自然科学基金(L140007)、教育部全国优秀博士学位论文专项基金(201420)、国家万人计划青年拔尖人才专项基金

**作者简介:** 单杭永(1992—),男,博士研究生,主要从事表面等离激元热电子方面的研究。

E-mail: shanhangyong@pku.edu.cn

**导师简介:** 方哲宇(1983—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事表面等离激元微纳光子学、近场光学等方面的研究。

E-mail: zhyfang@pku.edu.cn(通信联系人)

射(SERS)<sup>[4-5]</sup>、二次谐波产生(SHG)<sup>[6]</sup>、三阶非线性吸收效应<sup>[7]</sup>、分子荧光<sup>[8]</sup>、太阳能电池陷光效率<sup>[9]</sup>等。

把具有高效光捕获特性的 SPs 金属微纳结构与传统半导体器件相结合,可以提高传统半导体器件的量子效率,其中 SPs 弛豫产生的热电子是提高器件效率的关键<sup>[10-11]</sup>。SPs 热电子具有比热平衡状态下电子更高的能量,虽然热电子不处于热平衡状态,但保持了具有更高有效温度的费米-狄拉克分布。如果不在 SPs 热电子寿命内将其转移,那么热电子的能量就会由于多重散射而最终转化为晶格热。为了更有效地利用 SPs 热电子,需要探究其产生和弛豫的物理机制与动力学过程,其中飞秒抽运-探测技术是十分有效的研究手段之一。

本文首先介绍了 SPs 热电子的弛豫过程以及超快抽运-探测技术的基本原理,然后综述了 SPs 热电子在金属-半导体异质结体系中超快转移的重要研究进展,最后讨论分析了 SPs 热电子研究领域亟待解决的问题,并展望了其发展前景。

## 2 基本原理

### 2.1 SPs 热电子弛豫的动力学过程

SPs 弛豫产生的热电子能够显著提高传统半导体光电子器件效率,为了在实际器件中更有效地利用热电子,需要了解热电子产生与弛豫的动力学过程。SPs 与入射光子耦合,可以产生传播型的表面等离极化激元(SPPs)和非传播型的局域表面等离激元(LSP)。下面将集中讨论由 LSP 弛豫产生热电子的动力学过程。

如图 1(a)所示,以金属纳米颗粒为例阐述了表面等离激元的弛豫过程<sup>[12]</sup>。当入射光激发金属纳米粒子,而金属纳米粒子的颗粒尺寸远小于入射光波长时,纳米粒子的响应可以近似由电偶极子来代替,即所谓的静电偶极近似。当入射光波长与共振波长匹配时,LSP 共振将被激发,金属中的自由电子在光场的驱动下进行相干集体振荡。此时金属纳米粒子与外界激发光场发生强烈的相互作用,吸收和散射截面均达到最大值,部分激发光场和纳米粒子发生耦合。LSP 共振被耦合进金属纳米粒子的光子激发后会以辐射和非辐射的形式进行弛豫[图 1(b)]<sup>[2]</sup>,辐射形式的弛豫过程会向外发射出光子,而非辐射形式的弛豫则体现为激发光的吸收。由于阻尼效应,同相位的等离激元电偶极振荡会逐渐失谐,即所谓的退相干,退相干时间即为 SPs 的寿命。退相干之后,SPs 集体性振荡的共振特性逐渐消失。SPs 的寿命通常在几飞秒到十几飞秒之间,可以从其吸收谱的线宽中计算得到。SPs 的退相干是由阻尼效应引起的,而阻尼效应与金属纳米粒子的大小有着直接联系<sup>[12]</sup>:对于尺寸较小的纳米粒子,当粒子尺寸小于电子平均自由程时,电子与金属纳米粒子表面之间的散射对阻尼效应负有主要贡献,在吸收谱上则表现为颗粒尺寸越小,谱线半峰全宽(FWHM)越宽;对于尺寸较大的粒子,电子与金属纳米粒子表面的散射不再占据主导地位,由辐射引起的阻尼则成为了主要因素。从以上的分析来看,纳米粒子的尺寸过小或过大时,阻尼效应都很显著,只有在合适的颗粒尺寸下才能具有最小的阻尼作用,即最大的退相干时间、最小的线宽。SPs 的寿命与线宽存在反比关系<sup>[13]</sup>:

$$\frac{1}{t_2} = \pi c \Gamma = \frac{1}{2t_1} + \frac{1}{t_2^*}, \quad (1)$$

式中  $t_2$  表示 SPs 的寿命,  $\Gamma$  代表纳米粒子吸收谱的线宽,  $t_1$  表示通过辐射形式和非辐射形式进行的能量弛

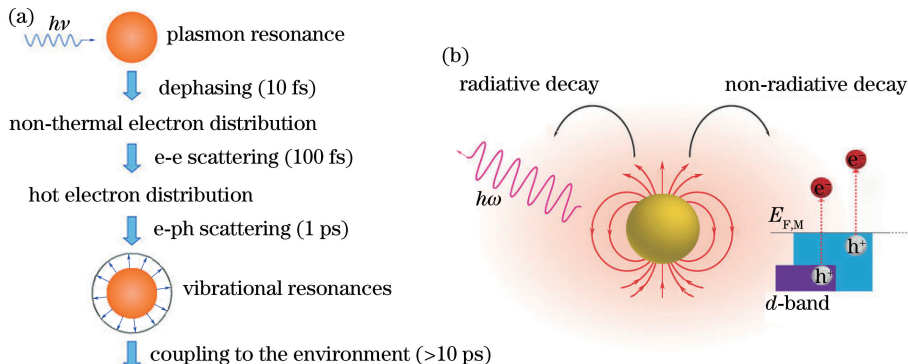


图 1 (a) 表面等离激元弛豫过程示意图<sup>[12]</sup>; (b) 局域表面等离激元辐射弛豫与非辐射弛豫途径示意图<sup>[2]</sup>

Fig. 1 (a) Overall relaxation process of SPs<sup>[12]</sup>; (b) radiative and non-radiative relaxation pathways of LSP<sup>[2]</sup>

豫时间,  $t_2^*$  表示纯退相干时间, 即只改变 SPs 波矢而不改变其能量的弛豫时间。表 1 列举了不同大小金纳米粒子在水中吸收谱的共振峰位和半峰全宽<sup>[13]</sup>。从表中可以看出, SPs 的寿命在几飞秒量级, 而且当粒径为 20 nm 左右时阻尼作用最小, 即具有最长的表面等离激元寿命, 与上述分析一致。

表 1 不同尺寸金纳米粒子 SPRs 波长、吸收谱半峰全宽以及对应的总弛豫时间<sup>[13]</sup>

Table 1 SPRs wavelength, full width at half maximum of absorption spectrum and the corresponding total relaxation time of gold nanoparticles with different sizes<sup>[13]</sup>

Size $d$ /nm	Mean standard deviation /%	Wavelength $\lambda_{\max}$ /nm	FWHM $\Gamma$ /eV	Total relaxation time $t$ /fs
8.9	13	517	0.42	3.1
14.8	12	520	0.34	3.9
21.7	9	521	0.32	4.1
48.3	11	533	0.34	3.9
99.3	11	575	0.50	2.6

当入射光激发 SPs 后, 光子的能量传递给 SPs, 而后经过非辐射弛豫(朗道弛豫)后, 吸收的能量又转移给了电子, 使得这些电子从低能级跃迁到更高能级, SPs 弛豫为单电子激发态, 形成非热平衡的电子分布。这时, 电子与电子之间发生散射, 处于高能级的电子将能量重新分配给能量较低电子, 原本处于非热平衡的电子分布变为类费米-狄拉克分布, 通常称这个时候的电子为热电子。电子-电子散射过程发生的时间尺度在百飞秒量级, 部分早期文献已探究了影响电子-电子散射时间尺度的因素, 如纳米颗粒的大小、形状, 激发光波长等<sup>[14-15]</sup>。

等离激元热电子通过电子-晶格振动(声子)散射进行弛豫, 这一散射过程将热电子的能量转移给声子, 电子-声子散射一般发生在 1 皮秒到几皮秒之间<sup>[16]</sup>。值得注意的是电子-声子散射并不是严格地发生在电子-电子散射过程之后, 两者在时间上有部分重叠。双温度模型可以很好地描述电子-声子散射<sup>[17-20]</sup>:

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} &= -g(T_e - T_l), \\ C_l \frac{dT_l}{dt} &= g(T_e - T_l), \end{aligned} \quad (2)$$

式中  $T_e$  和  $T_l$  分别是电子和声子的温度,  $C_e$  是电子的热容,  $C_l$  是声子(晶格)的热容,  $g$  为耦合常数。双温度模型的基本思路是电子和声子(晶格)具有不同的温度, 而具有更高温度的电子将能量转移给声子, 声子吸收能量导致晶格温度升高, 最终两者保持同一温度。由于晶格的热容远大于电子的热容, 晶格的热容近似不变, 而电子的热容则随着温度改变而改变, 与电子的温度成正比。

最后一个弛豫过程是声子-声子散射, 其发生时间尺度为百皮秒<sup>[12]</sup>。经历了电子-声子散射后, 金属纳米粒子吸收的入射光能量转化为声子的能量。金属晶格振动的能量最终通过声子-声子散射耗散到外界环境, 转化为外界的热量。至此, 光激发 SPs 的弛豫过程结束, 粒子恢复平衡状态。

## 2.2 抽运-探测技术基本原理

时间分辨对物理、化学、生物学等学科具有重要的意义。许多过程发生的时间尺度为飞秒、皮秒, 而传统电学仪器的时间分辨率很难达到这一水平, 比如条纹相机的分辨极限也只能达到皮秒量级。但是对于利用飞秒脉冲的超快时间分辨光谱技术来说, 飞秒尺度的时间分辨率是容易实现的。抽运-探测技术是超快时间分辨光谱技术中常用的一种, 也是研究 SPs 热电子动力学过程的有效工具之一。

在时间上分辨某一事件的发生过程通常有两种方法: 第 1 种是利用连续光源和带有时间分辨功能的记录系统, 第 2 种是利用脉冲光源和连续收集数据的记录系统。目前的记录系统达不到飞秒尺度的时间分辨率, 而飞秒脉冲则更容易实现, 因此超快时间分辨光谱采用的都是第 2 种方法, 由此可知, 脉冲宽度对分辨能力有很大的影响。为了分辨某一事件, 需要获得短于事件发生时长的脉冲光源, 那么也就需要测量脉冲光源的宽度; 同样地, 为了测量脉冲宽度, 需要获得更短的脉冲。因此, 如何测量超快脉冲宽度是首先需要解决的问题。常见的解决方法有强度自相关法和干涉自相关法<sup>[21]</sup>, 它们的核心是迈克尔逊干涉仪; 其中干涉自相关法相比于强度自相关法能提供更多信息, 比如脉冲的啁啾。

抽运-探测技术的原理如图 2 所示<sup>[22]</sup>。抽运脉冲首先作用到样品上, 在一定时间的延迟之后, 探测光再

作用到样品同一区域,利用探测器收集没有抽运光作用以及不同时间延迟下的信号。收集的信号一般是探测光的透射率或反射率,通过对比不同时间延迟下信号的变化来推测样品在抽运光作用后的物理过程。样品被抽运光激发后,一些物理量如电子占据数、折射率等会发生变化,这些变化随着时间的推移而逐渐消失,样品最终恢复平衡状态。当探测光的作用时间小于样品恢复平衡的时间时,这些变化会引起探测光透射率(或反射率)的不同,因此通过不同延迟时间下的透射率(或反射率)能够反映出样品激发态的弛豫过程。在抽运-探测实验中,抽运光的作用是改变样品状态,使其处于激发态,而探测光的作用是探测抽运光引起的物理量的变化,因此探测光的强度要远小于抽运光。以上是对抽运-探测技术原理的定性讨论,定量分析可以参考文献<sup>[23]</sup>。

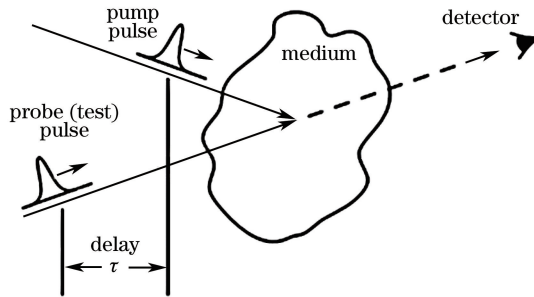


图 2 抽运-探测技术原理示意图<sup>[22]</sup>

Fig. 2 Schematic representation of pump-probe technique<sup>[22]</sup>

图 3 显示的是一套典型的抽运-探测光路<sup>[22]</sup>,其中关键的仪器是锁相放大器。锁相放大器是一种能有效抑制噪声,提高信噪比的放大器,非常适合微弱信号的检测。抽运光被斩波器以特定频率进行调制,同时斩波器将该频率作为参考信号输入锁相放大器。探测光经过样品后透射(或反射)的信号通过光电探测器转换为电压信号,经过前置放大器放大后,作为输入信号传输给锁相放大器。最终,锁相放大器能够在输入信号中解调出与参考信号同频率同相位的微弱信号。另一种技术——超连续谱白光在抽运-探测实验中也十分常见。由于超连续谱白光具有易产生、光谱范围宽、稳定性好等优点,它通常被用作探测光。当足够强的脉冲激光聚焦并通过透明介质时,脉冲的光谱会展宽,超连续谱的产生与许多因素有关,如峰值功率、脉冲宽度、材料等,产生的物理机制十分复杂,可以参考其他文献。

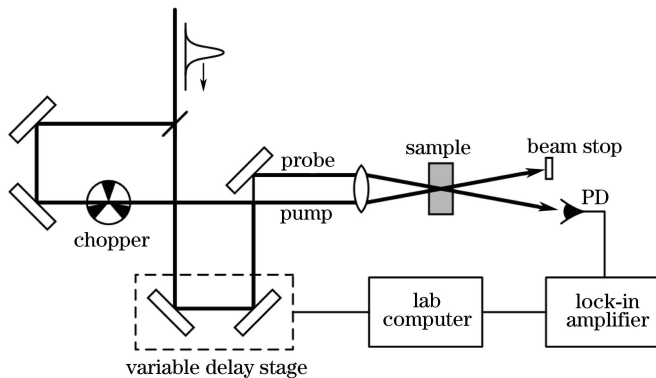


图 3 典型的透射式抽运-探测技术实验装置图<sup>[22]</sup>

Fig. 3 Typical experimental setup for pump-probe technique in transmission configuration<sup>[22]</sup>

### 3 研究现状

从 20 世纪 90 年代到 21 世纪初,利用超快抽运-探测技术开展的关于金属电子弛豫过程的研究已经非常广泛<sup>[14-15,17,19,20,24-25]</sup>,对电子-电子散射、电子-声子散射物理机制有了比较明确的认识。近几年,随着 SPs 热电子在光电转化领域被广泛地应用<sup>[26-29]</sup>,出现了许多关于 SPs 热电子弛豫过程的理论与计算研究<sup>[30-33]</sup>,而且科学家们开始关注更有应用价值的金属-半导体异质结体系<sup>[26,34-36]</sup>。

传统单一成分的半导体材料往往在某些性能上具有较好的特性,但在其他方面上难以满足要求。例如  $\text{TiO}_2$  是一种光催化性能优异的半导体材料,其导带和价带位置适合于催化光解水;同时它在土壤中储量丰富,成本低廉,而且光、热稳定性好,无毒性。但是,  $\text{TiO}_2$  能带间隙约为 3 eV,这意味着无法吸收太阳光谱中占据绝大部分能量的可见光,只能吸收占 5% 能量的紫外光,因此光吸收效率不高<sup>[37]</sup>。  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有着合适的带隙宽度(2.3 eV),其对应起始的吸收波长为 540 nm,其限制因素则是载流子扩散长度短,光生载流子产生后,很大一部分由于复合而无法被有效地利用。

利用 SPs 表面局域性及近场增强等奇特的光学性质,在传统半导体材料的基础上引入金属纳米结构是提高半导体器件工作效率的一种新方法。金属和半导体材料接触会在界面处形成肖特基势垒。以最典型的  $\text{TiO}_2$ -Au 粒子为例(图 4)<sup>[38]</sup>,当  $n$  型  $\text{TiO}_2$  与 Au 纳米粒子接触时,在 Au/ $\text{TiO}_2$  界面处会形成约 1 eV 的肖特基势垒,SPs 通过弛豫产生热电子,部分热电子能够克服肖特基势垒而注入到  $\text{TiO}_2$  导带中。界面附近处的  $\text{TiO}_2$  会出现由  $\text{TiO}_2$  指向 Au 的内建电场,形成电荷耗尽层。金纳米粒子的 LSP 共振峰通常大于 500 nm,实现了对可见光的有效吸收。金纳米粒子的 LSP 被入射光激发后,弛豫产生电子-空穴对,载流子向 Au/ $\text{TiO}_2$ 、Au/溶液界面扩散。内建电场能有效地促进金纳米粒子产生的电热子流向  $\text{TiO}_2$ ,并减少  $\text{TiO}_2$  在界面附近处载流子的复合。 $\text{TiO}_2$ -Au 体系不但能够利用紫外光,还能吸收可见光,拓宽了  $\text{TiO}_2$  对太阳光谱的利用范围,从而提高了量子产率。

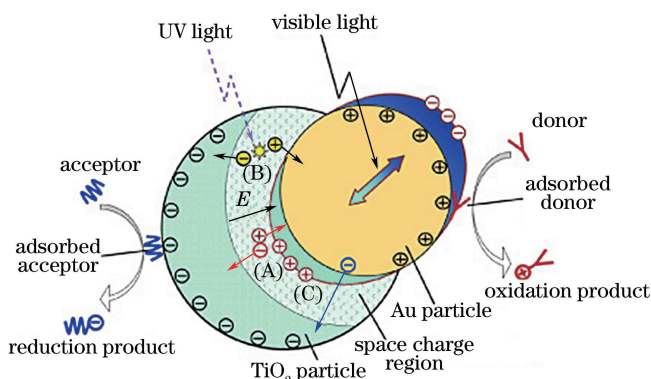


图 4  $\text{TiO}_2$ -Au 粒子发生光催化的主要过程<sup>[38]</sup>

Fig. 4 Major processes of photocatalysis in  $\text{TiO}_2$ -Au particles<sup>[38]</sup>

电子在金属-半导体之间的转移过程是基本的物理问题,电子的转移时间、转移效率等因素对提高基于金属-半导体异质结器件的量子效率十分关键。目前报道的 SPs 热电子在金属-半导体异质结体系中的转移过程有两种物理机制:一种是 SPs 诱导热电子转移(PHET)机制,另一种是 SPs 诱导界面电荷转移跃迁(PICTT)机制。

### 3.1 PHET 机制

在 PHET 机制作用下,SPs 通过非辐射弛豫途径——朗道阻尼效应弛豫为电子-空穴对,然后热电子越过肖特基势垒转移到邻近的半导体导带中。

2007 年, Furube A 等<sup>[39]</sup>研究了 SPs 引起的 Au 纳米球到  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒的电子转移过程<sup>[39]</sup>。 Au 纳米球直径约为 10 nm,  $\text{TiO}_2$  纳米颗粒直径约为 20 nm[图 5(a)],  $\text{TiO}_2$ -Au 异质结形成的肖特基势垒高度约为 1 eV。研究采用了飞秒瞬态吸收谱来证明直接的电子转移过程并且估算了电子转移的产率。由于电子注入到  $\text{TiO}_2$  导带后会引发  $\text{TiO}_2$  在红外波段的带内吸收,所以选择了红外波段的探测光(3500 nm)。抽运光的选择需要考虑能否激发 LSP 共振。在此实验中,纯金纳米球溶液的 SPRs 峰位为 515 nm,而 Au/ $\text{TiO}_2$  溶液的共振峰为 550 nm,因此抽运光波长选择为 550 nm。由于  $\text{ZrO}_2$  的导带底比  $\text{TiO}_2$  高 0.9 eV, Au 纳米球不会有电子转移到  $\text{ZrO}_2$  中,所以可以把 Au/ $\text{ZrO}_2$  溶液作为对照。各溶液的瞬态吸收谱如图 5(b)所示, Au/ $\text{TiO}_2$  中可观察到迅速上升和缓慢下降的现象,而 Au/ $\text{ZrO}_2$  中则没有任何瞬态吸收信号。通过这一对比,可以将观测到的信号归结为 Au 纳米球的 SPs 热电子注入  $\text{TiO}_2$ 。瞬态吸收谱中的信号上升至 240 fs 左右时到达极值,因此可认为电子的转移过程发生在 240 fs 之内。根据前文对 SPs 弛豫动力学过程的分析可知,

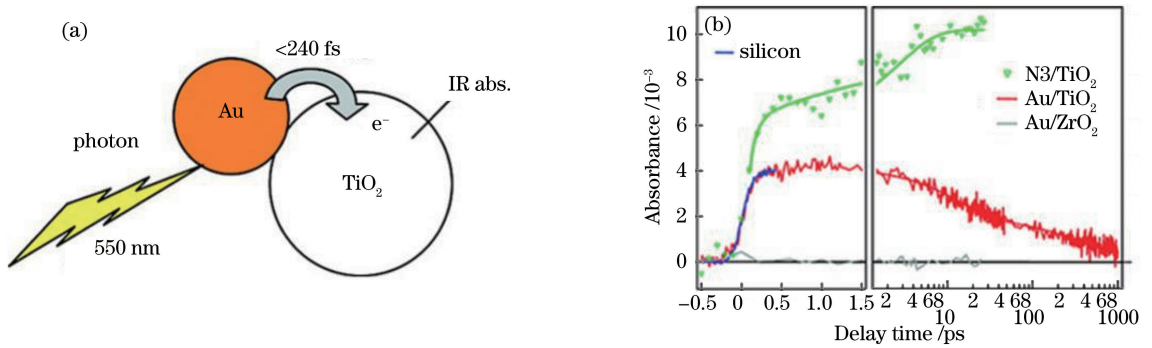


图 5 (a) Au/TiO<sub>2</sub> 纳米粒子电子转移示意图;(b)在 3500 nm 探测光下,

N3/TiO<sub>2</sub>、Au/TiO<sub>2</sub> 和 Au/ZrO<sub>2</sub> 的瞬态吸收谱实验结果<sup>[39]</sup>

Fig. 5 (a) Schematic diagram of electron transfer process in Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticle; (b) transient absorption spectrum of N3/TiO<sub>2</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> and Au/ZrO<sub>2</sub> probed with 3500 nm probe beam<sup>[39]</sup>

电子转移发生在电子-电子散射过程。通过对比 N3/TiO<sub>2</sub> 的瞬态吸收谱实验结果,得出电子注入率为 40%。快速的电子转移过程说明 TiO<sub>2</sub> 有良好的电子接受能力,这与 TiO<sub>2</sub> 导带具有较大的能态密度有关。

2013 年,埃默里大学的 Lian T Q 课题组研究了 CdS-Au 异质结体系中 SPs 热电子从 Au 纳米粒子转移到 CdS 纳米棒的动力学过程<sup>[40]</sup>。他们通过可见与红外范围的瞬态吸收谱发现,CdS 纳米棒中产生的激子通过电子转移到 Au 尖端而分离[图 6(a)];在 Au 尖端被激发的 SPs 会弛豫为电子-空穴对,形成热电子并注入到 CdS 纳米棒[图 6(b)]。选择 CdS 纳米棒作为研究对象是因为它有明确的激子跃迁,而且激子跃迁能量与 Au 的 SPR 间隔较远,便于选择性地激发 Au 或 CdS 纳米棒。CdS 纳米棒的平均长度和宽度分别是 26.7 nm 和 3.6 nm,Au 尖端的平均直径是 5.4 nm。在吸收谱上,CdS 有 453、401 nm 两个激子吸收峰,CdS-Au 除了具有 CdS 的两个激子峰外,在 533 nm 附近还有较宽的吸收峰,同时其在紫外区域的吸收更强。

通过抽运-探测瞬态吸收光谱可以进一步研究半导体和金属激发态的动力学过程。研究以 CdS 纳米棒和 Au 纳米粒子的简单物理混合作为对照组,并保证在某一激发光下,对照组与实验组吸收相同的光子数。第 1 组实验中抽运光波长为 400 nm,这一条件下既能激发 CdS 纳米棒的 1II 激子峰,也能引起金纳米粒子 d 带到 sp 带的带间跃迁及其 SPs 吸收;分析发现 CdS 中产生的激子分离,电子转移到 Au 尖端,这一过程发生的半衰期为 4.8 ps。第 2 组实验中抽运光波长为 590 nm,不能引起 CdS、Au 的带间跃迁,但可以激发 SPs。通过对比分析,最终将漂白信号归结于 Au 尖端 SPs 弛豫产生的热电子向 CdS 的转移过程,而信号的衰减则是由电子从 CdS 反向转移到 Au,即电子的复合引起的;这一反向转移与第 1 组实验的物理过程相同,但是转移时间(1.8 ps)比前者更快。研究最后估算得 CdS-Au 异质结 SPs 热电子转移的量子产率大约为 2.75%。该工作探究了 CdS-Au 异质结体系中 SPs 与激子的相互作用机制,研究了 SPs 热电子转移到量子受限半导

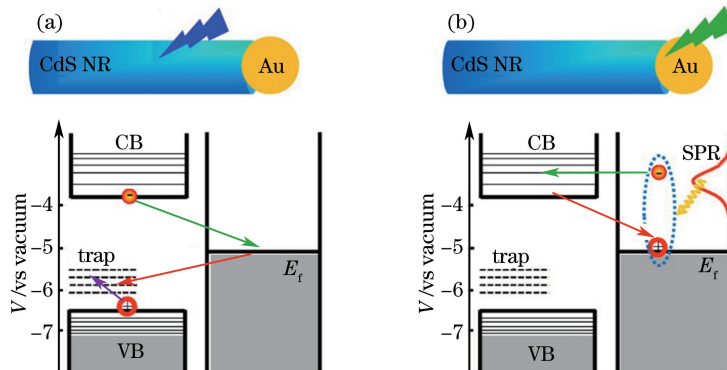


图 6 CdS-Au 异质结电荷转移过程示意图。(a)激发 CdS 纳米棒跃迁引起的电荷转移;

(b)激发 Au 尖端表面等离激元引起的电荷转移<sup>[40]</sup>

Fig. 6 Diagram of charge separation in CdS-Au heterostructure. (a) Charge transfer induced by exciting transitions of CdS nanorod; (b) charge transfer induced by exciting surface plasmons in Au tip<sup>[40]</sup>

体纳米棒中的动力学过程。

Harutyunyan H 等<sup>[41]</sup>在 2015 年报道了热点区域金属/氧化物纳米结构的超快 SPs 热电子动力学过程。他们的研究体系是“三明治”结构:30 nm 厚的金膜上沉积了几纳米的隔离层(氧化铝或  $\text{TiO}_2$ ),然后利用电子束刻蚀的方法制备直径约为 100~150 nm 的金圆盘(图 7)。在这个结构中,金纳米圆盘产生的 SPs 与由它诱导产生的金膜上镜像电荷相互作用,几纳米的间隔层中的电场剧烈增强。当间隔层厚度由 8 nm 变为 4 nm 时,由于相互作用增强使 SPRs 峰位红移。

首先,他们采用反射式抽运-探测技术研究氧化铝作为间隔层材料时热电子的动力学过程,抽运光波长选择在 SPRs 波长附近(950 nm)。当间隔层厚度为 8 nm 时,在光谱和时间演化上得到的信号与溶胶中纳米颗粒或单粒子的结果类似。从光谱结果上看,瞬态反射谱在 SPRs 峰附近出现了负、正信号成分,说明 SPRs 峰发生红移,这与金纳米圆盘中被光激发的电子引起介电常数改变的设想是一致的。当间隔层厚度缩减为 4 nm 时,实验结果发生了巨大变化,出现了飞秒尺度的超快成分。为保证激发光波长在 SPRs 波长附近,抽运光波长选为 1250 nm。虽然通过改变抽运光功率可以调节电场强度,但是瞬态信号的形状与激发功率无关,这意味着 8 nm 与 4 nm 间隔层的瞬态反射谱信号有本质的差别。此外,研究将间隔层厚度为 4 nm 的  $\text{TiO}_2$  作为对照组,抽运光波长调整为 1200 nm,结果没有出现共振红移现象,而是观察到了 SPRs 峰的瞬态漂白,这个现象可以归结于 SPs 热电子从金纳米圆盘向  $\text{TiO}_2$  层转移而导致电子密度的下降。

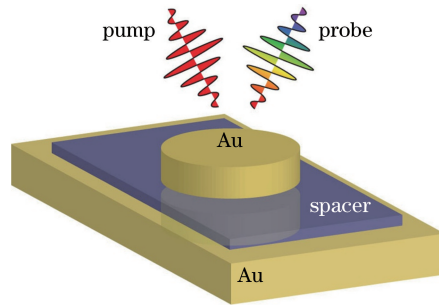


图 7 实验体系示意图<sup>[41]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of experimental system<sup>[41]</sup>

2016 年,Gomez D E 研究组报道了在强耦合状态下 SPs 热电子的超快转移过程,证明了 LSP 与波导模式的强耦合会使热电子注入到半导体波导中,而且增强的注入率是由强耦合导致的 SPs 辐射弛豫速率下降所致<sup>[42]</sup>。为了研究波导模式和 LSP 强耦合下的热电子转移问题,该研究设计了能支持这两种模式的结构[图 8(a)]:首先在玻璃衬底上以电子束蒸发镀膜的方法沉积 200 nm 厚的  $\text{TiO}_2$ ,然后利用电子束刻蚀方法制备宽 80 nm、高 30 nm 的具有不同周期的金纳米光栅。图 8(b)为样品的扫描电子显微镜(SEM)图。光栅周期从 250 nm 开始增加,随着周期变大,波导模式会与 LSP 模式形成共振。通过测量不同周期光栅的稳态消光谱推断出波导-SPs 耦合产生的极化激元(波导模式与 LSP 模式的线性叠加)的存在。

该研究还通过采用超快抽运-探测技术探讨波导-表面等离极化激元弛豫的动力学过程,抽运光波长选择在可见光波段,探测光波长选择在近红外波段,研究对象是光栅周期为 425 nm 的样品,因为它靠近波导-

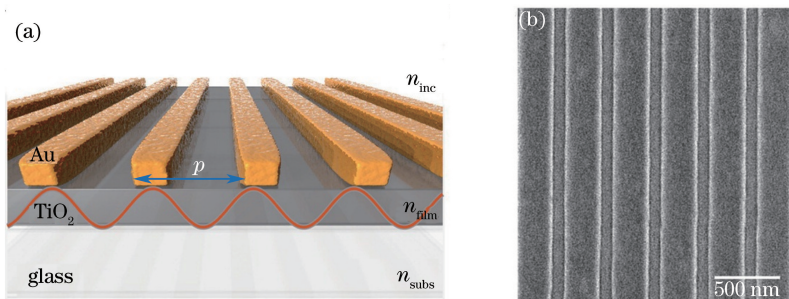


图 8 (a)实验体系结构示意图;(b)代表性的纳米条带 SEM 图<sup>[42]</sup>

Fig. 8 (a) Schematic of the experimental system; (b) representative SEM image of nanowires<sup>[42]</sup>

SPs 共振峰。在光谱上,瞬态透射谱信号在 800~900 nm 之间有变化,而且主要由低能量极化激元共振峰附近正、负两部分信号构成,这是由于材料介电函数改变而引起的。接着,研究制备了不同的对照组:金光栅直接放置在玻璃衬底上(对照组)以及在原有结构基础上再在  $\text{TiO}_2$  层上镀 Ti 黏附层(形成欧姆接触,实验组)。结果发现实验组与对照组瞬态信号幅度的不同是由接触的势垒不同引起的,说明实验组中 SPs 热电子注入了具有肖特基势垒的  $\text{TiO}_2$  导带中。同时实验还发现在相同探测光下(990 nm),不同光栅周期的样品产生不同的瞬态信号幅度,这个信号幅度与热电子注入的量子产率( $\phi_{inj}$ )和叠加态分解到 SPs 的系数模方( $|c_p^+|^2$ )的乘积成正比。前者随光栅周期的增加而下降,而后者随周期的增加而上升,最终得到一个最优的光栅周期(500 nm),其对应的信号幅度最大。

2016 年,方哲宇课题组发表了 SPs 热电子从金纳米天线(Au NA)转移到二维材料  $\text{MoS}_2$  的研究工作<sup>[43]</sup>。 $\text{MoS}_2$  能带宽度可以通过层数调节(1~2 eV),而且单层  $\text{MoS}_2$  是一种直接带隙半导体,因而受到研究人员的广泛关注。该研究通过结合模板与溅射技术制备了 Au NA/ $\text{MoS}_2$  和 Au NA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{MoS}_2$  异质结[图 9(a)],这种方法最大的优点是成本低、重复率高。图 9(b)是  $\text{MoS}_2$  的光学像,通过拉曼光谱证明了其为单层结构。由于纳米棒之间的相互作用,两种异质结样品的吸收谱均非常宽(550~1000 nm),这对制造宽谱光电探测器是非常有利的。异质结样品随功率变化的光致发光谱表明  $\text{MoS}_2$  的激子能量被金纳米阵列结构增强、耦合并辐射出去。

该课题组利用反射式抽运-探测系统来研究是否有电荷从金纳米棒转移到  $\text{MoS}_2$  中。抽运光波长为 400 nm,探测光波长选择为 675 nm。通过对瞬态反射信号( $\Delta R/R$ )的双指数拟合,发现 Si/ $\text{SiO}_2$ / $\text{MoS}_2$ 、Au NA/ $\text{MoS}_2$  和 Au NA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{MoS}_2$  弛豫的快过程时间常数分别为 0.27、0.75、0.91 ps,慢过程(激子寿命)时间常数分别为 26.65、26.93、28.89 ps。由于 SPs 能够增强  $\text{MoS}_2$  的电子跃迁,Au NA/ $\text{MoS}_2$  样品的基态漂白效应强于 Au NA/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ / $\text{MoS}_2$ ,相应的 Au NA/ $\text{MoS}_2$  的瞬态反射信号峰值应该更大,但结果却相反。分析后认为这是因为 Au NA/ $\text{MoS}_2$  样品中的 SPs 热电子转移到  $\text{MoS}_2$  导带,从而导致  $\text{MoS}_2$  对探测光的吸收减小,即  $\Delta R/R$  信号峰值变大。最后,估算的热电子转移时间为 200 fs 量级,注入的电子密度约  $5.6 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$ 。

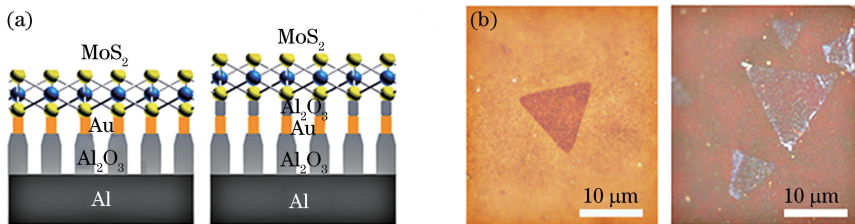


图 9 (a)结构示意图;(b)两个样品的光学像<sup>[43]</sup>

Fig. 9 (a) Schematic diagram of the structure; (b) optical images of two samples

上述文献是近几年来表面诱导热电子转移机制研究领域中的重要进展。在制备方法上,从化学合成的金属-半导体异质结纳米颗粒逐渐发展为利用微纳加工技术制备金属-半导体异质结,结构更加精确可控;在研究对象上,半导体材料从传统的块材发展到二维半导体材料,材料更加新颖;在物理内容上,从直接探测 SPs 热电子转移,到利用 SPs 近场增强特性调制 SPs 热电子超快响应,再到研究 LSP 与波导模式在强耦合下的热电子转移,内容更加丰富。

### 3.2 SPs 诱导界面电荷转移跃迁机制

2015 年,Lian T Q 课题组发现了一种新的 SPs 诱导界面电荷转移跃迁引起的高效率热电子转移机制<sup>[44]</sup>。在此之前,大部分 SPs 引起的电荷转移机制都是 SPs 诱导热电子转移机制,即 SPs 通过朗道阻尼效应弛豫为电子-空穴对,然后热电子转移到邻近的半导体或分子中[图 10(a)]。这种机制要求在热电子能量耗散之前将其转移到邻近的电子接受体中,由于热电子弛豫时间非常短,因此效率往往较低。另一种电子转移机制为直接型金属到半导体界面电荷转移跃迁(DICTT),如图 10(b)所示。这种机制下,金属中的电子被直接激发到半导体的导带,由于转移效率非常低,导致其难以成为有效的光捕获途径。在这一工作中,SPs 诱导界面电荷转移跃迁机制结合了前面两者的特点,既充分利用了金属 SPs 对光的高效吸收,SPs 弛豫产生的热电子又能够直接跃迁到半导体导带中[图 10(c)]。实验中研究的体系是 CdSe-Au 异质结,利用的研究



手段是超快瞬态吸收谱。抽运光波长的选择满足以下条件:能够激发 Au 尖端的 SPs,但能量不能大于 CdSe 带隙,最终抽运光波长选择为 800 nm。通过观测位于可见光范围的  $1\Sigma$  激子带的漂白效应(由  $1\sigma_e$  能级电子填充引起)或处于中红外波段的  $1\sigma_e \sim 1\pi_e$  的带内吸收来证明电子已转移到 CdSe 导带中,因此探测光波长选择为 3000 nm 和 580 nm。

对实验结果进行数据拟合后发现,信号的上升部分形成时间,即 SPs 诱导的热电子转移时间为  $(20 \pm 10)$  fs;注入 CdSe 的电子反向流回 Au,即电子复合的半衰期为  $(1.45 \pm 0.15)$  ps。这一体系中 SPs 诱导的电荷分离量子产率大于 24%,而且量子产率与激发光能量无关,这一结果直接佐证了提出的电荷转移机制。因为 PICTT 机制中 SPs 通过将电子直接激发到 CdSe 导带而进行弛豫,量子产率与电子高于 CdSe 导带边的能量大小无关,与量子产率与激发光能量无关这一观测结果一致。在 PHET 机制起作用的 CdS-Au 异质结中,电子转移时间为  $(90 \pm 20)$  fs,量子产率为 2.75%。相比而言,新发现的 PICTT 机制转移时间更快、效率更高。PICTT 机制的高电子转移效率已经引起了人们的广泛关注,在理论和实验上对其进行更深入的研究对于提高器件效率具有十分重要的意义。

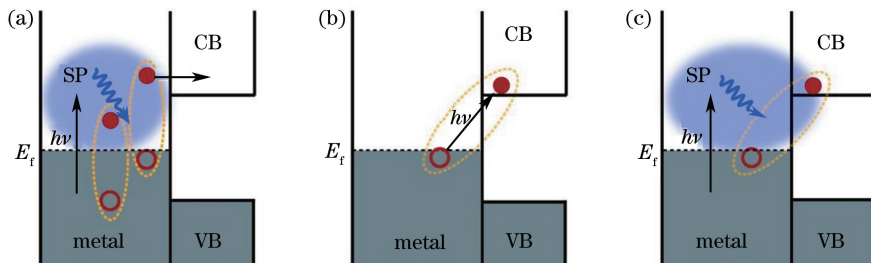


图 10 金属到半导体的电荷转移过程。(a)传统的 PHET 机制;(b) DICTT 机制;(c) PICTT 机制<sup>[44]</sup>

Fig. 10 Schematic of metal-to-semiconductor charge transfer processes. (a) Conventional PHET mechanism; (b) DICTT mechanism; (c) PICTT mechanism<sup>[44]</sup>

上述文献是 SPs 热电子超快转移领域发展历程中代表性工作的报告,在实验体系的选择、研究手段的利用、实验结果的分析等方面具有重要参考价值。此外当然还有许多其他优秀的研究性文章和综述,例如 Narang P 等<sup>[45]</sup>综述了 SPs 热载流子的动力学过程,研究将动力学过程分为 4 个部分,分别为 SPs 的激发、SPs 热载流子的产生、热载流子的输运和收集。以上 4 个不同的过程需要用利用不同的理论描述,如 SPs 的激发(即将自由空间光耦合到 SPs)可以用经典的电磁学理论描述,而凝胶模型及第一性原理电子结构方法可以描述 SPs 的弛豫过程。该文献厘清了 SPs 热载流子的动力学过程,对进一步认识和利用热载流子具有重要意义。金属-半导体异质结体系具有丰富的物理过程,除了能发生 SPs 热电子转移到半导体的物理过程之外,还能实现受激态半导体向金属注入电子以及 SPs 诱导的共振能量转移<sup>[46-48]</sup>,利用不同效应的协同作用提升金属-半导体器件效率仍是有待研究的课题。

## 4 结束语

能源与环境是人类社会不可缺少的要素,为了满足未来的能源、环境需求,太阳能的高效利用是全世界科学家努力攻关的课题。对于太阳能利用的研究领域来说,将 SPs 与半导体材料相结合是一种十分有潜力的新方法。近年来,SPs 在光伏器件、光电化学等太阳能利用领域有着重要的应用,有效提高了传统半导体光电子器件的效率。SPs 热电子是 SPs 将太阳能转化为电能、化学能的关键,而热电子的产生、转移则是其中重要的物理过程。

虽然目前科学家们基本了解了 SPs 弛豫产生热电子的主要过程,但是对更具体的物理机制仍然未充分认识,例如如何调制 SPs 弛豫过程、非平衡态下热载流子的输运过程受哪些因素影响、散射过程的详细分析等。此外,对热电子注入到半导体量子效率起决定性作用的转移机制需要更深入的研究。SPs 量子本质的研究对热电子的高效利用也十分重要。最后,SPs 热电子产生后会迅速弛豫而耗散能量,这导致热电子利用效率不高,器件效率远远达不到实际应用的水平,因此在热电子弛豫前及时地将其转移也是一个重要课题。SPs 光子学在未来几年仍将会是研究热点,而且随着纳米技术的进步,可能会带来科学技术上的重大突破。

## 参 考 文 献

- [1] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Plasmon-induced hot carrier science and technology[J]. *Nature Nanotech*, 2015, 10(1): 25-34.
- [2] Clavero C. Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices[J]. *Nature Photon*, 2014, 8(2): 95-103.
- [3] Atwater H A, Polman A. Plasmonics for improved photovoltaic devices[J]. *Nature Mater*, 2010, 9(3): 205-213.
- [4] Kneipp K, Wang Y, Kneipp H, *et al.* Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS)[J]. *Phys Rev Lett*, 1997, 78(9): 1667-1670.
- [5] Nie S, Emory S R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced raman scattering[J]. *Science*, 1997, 275(5303): 1102-1106.
- [6] Kauranen M, Zayats A V. Nonlinear plasmonics[J]. *Nature Photon*, 2012, 6(11): 737-748.
- [7] Ren Mengxin, Xu Jingjun. Surface plasmon polariton enhanced nonlinearity and applications [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(8): 080002.  
任梦昕, 许京军. 表面等离子体激元增强非线性原理及应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(8): 080002.
- [8] Gao Jun. Investigation of silver nanoparticle films in plasmonics for use as fluorescence enhancement of RH6G molecules[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(6): 061601.  
高 俊. Ag 纳米薄膜的等离激元对 RH6G 分子的荧光增强研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(6): 061601.
- [9] Wang Yue, Wang Xuan, Li Longwei. Properties of light trapping of thin film solar cell based on surface plasmon polaritons[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(9): 092401.  
王 玥, 王 暄, 李龙威. 基于表面等离激元薄膜太阳能电池陷光特性的研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(9): 092401.
- [10] Chalabi H, Brongersma M L. Plasmonics: Harvest season for hot electrons[J]. *Nature Nanotech*, 2013, 8(4): 229-230.
- [11] Schuck P J. Hot electrons go through the barrier[J]. *Nature Nanotech*, 2013, 8(11): 799-800.
- [12] Hartland G V. Optical studies of dynamics in noble metal nanostructures[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(6): 3858-3887.
- [13] Link S, El-Sayed M A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles[J]. *J Phys Chem B*, 1999, 103(21): 4212-4217.
- [14] Link S, Burda C, Wang Z L, *et al.* Electron dynamics in gold and gold-silver alloy nanoparticles: The influence of a nonequilibrium electron distribution and the size dependence of the electron-phonon relaxation[J]. *J Chem Phys*, 1999, 111(3): 1255-1264.
- [15] Voisin C, Christofilos D, Fatti N D, *et al.* Size-dependent electron-electron interactions in metal nanoparticles[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(10): 2200-2203.
- [16] Fatti N D, Flytzanis C, Vallee F. Ultrafast induced electron-surface scattering in a confined metallic system[J]. *Applied Physics B*, 1999, 68(3): 433-437.
- [17] Groeneveld R H M, Sprik R. Femtosecond spectroscopy of electron-electron and electron-phonon energy relaxation in Ag and Au[J]. *Phys Rev B*, 1995, 51(17): 11433-11445.
- [18] Bigot J, Merle J, Cregut O, *et al.* Electron dynamics in copper metallic nanoparticles probed with femtosecond optical pulses[J]. *Phys Rev Lett*, 1995, 75(25): 4702-4705.
- [19] Ahmadi T S, Logunov S L, El-Sayed M A. Picosecond dynamics of colloidal gold nanoparticles[J]. *J Phys Chem*, 1996, 100(20): 8053-8056.
- [20] Logunov S L, Ahmadi T S, El-Sayed M A, *et al.* Electron dynamics of passivated gold nanocrystals probed by subpicosecond transient absorption spectroscopy[J]. *J Phys Chem B*, 1997, 101(19): 3713-3719.
- [21] Weiner A M. Ultrafast-pulse measurement methods[M]. John Wiley & Sons, Inc, 2008: 85-146.
- [22] Weiner A M. Ultrafast time-resolved spectroscopy[M]. John Wiley & Sons, Inc, 2008: 422-506.
- [23] 翁羽祥, 陈海龙. 超快激光光谱原理与技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013: 268-274.
- [24] Schoenlein R, Lin W, Fujimoto J, *et al.* Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals[J]. *Phys Rev Lett*, 1987, 58(16): 1680-1683.

- [25] Sun C K, Vallee F, Acioli L H, *et al.* Femtosecond-tunable measurement of electron thermalization in gold[J]. *Phys Rev B*, 1994, 50(20): 15337-15348.
- [26] Mubeen S, Lee J, Singh N, *et al.* An autonomous photosynthetic device in which all charge carriers derive from surface plasmons[J]. *Nature Nanotech*, 2013, 8: 247-251.
- [27] Park J Y, Kim S M, Lee H, *et al.* Hot-electron-mediated surface chemistry: toward electronic control of catalytic activity[J]. *Acc Chem Res*, 2015, 48(8): 2475-2483.
- [28] Kang Y, Najmaei S, Liu Z, *et al.* Plasmonic hot electron induced structural phase transition in a MoS<sub>2</sub> monolayer[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(37): 6467-6471.
- [29] Fang Z, Liu Z, Wang Y, *et al.* Graphene-antenna sandwich photodetector[J]. *Nano Lett*, 2012, 12(7): 3808-3813.
- [30] Manjavacas A, Liu J G, Kulkarni V, *et al.* Plasmon-induced hot carriers in metallic nanoparticles[J]. *ACS Nano*, 2014, 8(8): 7630-7638.
- [31] Sundararaman R, Narang P, Jermyn A S, *et al.* Theoretical predictions for hot-carrier generation from surface plasmon decay[J]. *Nature Commun*, 2014, 5(5): 5788.
- [32] Bernardi M, Mustafa J, Neaton J B, *et al.* Theory and computation of hot carriers generated by surface plasmon polaritons in noble metals[J]. *Nature Commun*, 2015, 6: 7044.
- [33] Brown A M, Sundararaman R, Narang P, *et al.* Nonradiative plasmon decay and hot carrier dynamics: effects of phonons, surfaces, and geometry[J]. *ACS Nano*, 2016, 10(1): 957-966.
- [34] Lee Y K, Lee H, Lee C H, *et al.* Hot-electron-based solar energy conversion with metal-semiconductor nanodiodes [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28(25): 254006.
- [35] Kim S M, Lee S W, Moon S Y, *et al.* The effect of hot electrons and surface plasmons on heterogeneous catalysis[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2016, 28(25): 254002.
- [36] Jiang R, Li B, Fang C, *et al.* Metal/semiconductor hybrid nanostructures for plasmon-enhanced applications[J]. *Adv Mater*, 2014, 26(31): 5274-5309.
- [37] Ingram D B, Composite silver/titania photocatalysts for visible light water splitting: the role of silver surface plasmons [D]. *American: University of Michigan*, 2011: 30-34.
- [38] Zhang X, Chen Y L, Liu R S, *et al.* Plasmonic photocatalysis[J]. *Reports on Progress in Physics*, 2013, 76(4): 46401-46441.
- [39] Furube A, Du L, Hara K, *et al.* Ultrafast plasmon-induced electron transfer from gold nanodots into TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. *J Am Chem Soc*, 2007, 129(48): 14852-12853.
- [40] Wu K, Rodriguez-Cordoba W E, Yang Y, *et al.* Plasmon-induced hot electron transfer from the Au tip to CdS rod in CdS-Au nanoheterostructures[J]. *Nano Lett*, 2013, 13(11): 5255-5263.
- [41] Harutyunyan H, Martinson A B F, Rosenmann D, *et al.* Anomalous ultrafast dynamics of hot plasmonic electrons in nanostructures with hot spots[J]. *Nature Nanotech*, 2015, 10(9): 770-774.
- [42] Zeng P, Cadusch J, Chakraborty D, *et al.* Photoinduced electron transfer in the strong coupling regime: waveguide-plasmon polaritons[J]. *Nano Lett*, 2016, 16(4): 2651-2656.
- [43] Yu Y, Ji Z, Zu S, *et al.* Ultrafast plasmonic hot electron transfer in Au nanoantenna/MoS<sub>2</sub> heterostructures [J]. *Advanced Functional Materials*, 2016, 26(36): 6394-6401.
- [44] Wu K, Chen J, McBride J R, *et al.* Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition[J]. *Science*, 2015, 349(6248): 632-635.
- [45] Narang P, Sundararaman R, Atwater H A. Plasmonic hot carrier dynamics in solid-state and chemical systems for energy conversion[J]. *Nanophotonics*, 2016, 5(1): 96-111.
- [46] Mondal N, Samanta A. Ultrafast charge transfer and trapping dynamics in a colloidal mixture of similarly charged CdTe quantum dots and silver nanoparticles[J]. *J Phys Chem C*, 2016, 120(1): 650-658.
- [47] Li J, Cushing S K, Meng F, *et al.* Plasmon-induced resonance energy transfer for solar energy conversion[J]. *Nature Photon*, 2015, 9(9): 601-607.
- [48] Chen S C, Wu K H, Li J X, *et al.* In-Situ probing plasmonic energy transfer in Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> solar cells by ultrabroadband femtosecond pump-probe spectroscopy[J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 18354.