

FÉNY ÉS NANORENDSZEREK ULTRAGYORS KÖLCSÖNHATÁSA

Dombi Péter

PhD, tudományos főmunkatárs,
MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont,
Lendület Ultragyors Nanooptika Kutatócsoport,
ELI-HU Nonprofit Kft.
dombi.peter@wigner.mta.hu

Csete Mária

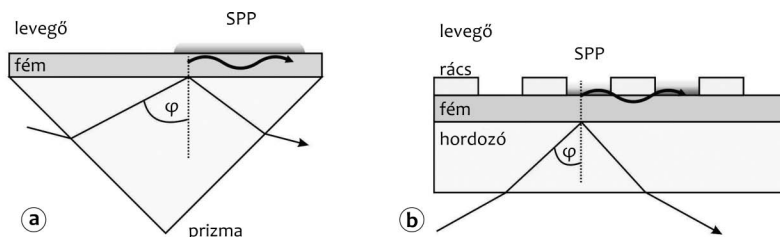
PhD, tudományos főmunkatárs,
Szegedi Tudományegyetem,
Optika és Kvantumelektronika Tanszék
Nanoplazmonika Kutatócsoport
mcsete@physx.u-szeged.hu

*Fény és nanorendszerek kölcsönhatása:
plazmonkeltés*

Különböző anyagok határfelületén fénnel felületi hullámok gerjeszthetők. Ezek az ún. *felületi plazmon polaritonok* a fém-dielektrikum határfelületen a (fény- vagy elektron-) besugárzás által az elektrongázban keltett kollektív oszcillációkból származó elektromágneses hullámok. Különleges tulajdonságuk, hogy a határfelületen nagy az intenzitásuk, attól távolodva azonban nanométeres skálán lecsengenek. Ezzel szemben a felület mentén történő terjedésük során lassabban csengenek le (1a. ábra és Kroó et al., 1991), bizonyos esetekben akár milliméteres távokat tudnak megtenni, mielőtt a veszteségek miatt

elhalnak. A felületi plazmonokról egységes kép kialakítását a fémek optikai tulajdonságainak Drude-féle értelmezése tette lehetővé. A plazmonok diszperziós karakterisztikája eltér a fénytől, ezért a fénnel történő gerjesztésükhöz speciális csatolási eljárásokat dolgoztak ki: ezek közé tartozik a prizmán keresztüli csatoláson alapuló Kretschmann-elrendezés (1a. ábra) vagy az optikai rácscsal történő csatolás (1b. ábra). A kísérleti technika egyszerű: a monokromatikus fénnel megvalósított felületi plazmongerjesztésnél a visszavert nyaláb intenzitásában (1a. ábra) minimum detektálható azon orientációban, ahol a fény energiája a felületi hullámba csatolódik.

A sík fémfelületek után először random és periodikus mintázatot tartalmazó felülete-



1. ábra • A fény felületi plazmon polaritonokba (SPP) csatolása (a) Kretschmann-féle prizmás elrendezésben vagy (b) a fém-dielektrikum határfelületén elhelyezkedő periodikus mintázattal

ken tanulmányozták a felületi plazmon polaritonok terjedését, és a diszperziós görbéken a fotonikus kristályokkal analóg tiltottsávjelenségeket mutattak ki. A hazai felületi plazmonos kutatásokat *Króó Norbert* és *Szentirmai Zsolt* alapozták meg a 80-as években.

A korai vizsgálatok már előrevetítették, hogy a fény hullámhosszával összemérhető periódusú plazmonikus struktúrákkal a fémrétegek spektrális tulajdonságai hangolhatóak, ami a felületi plazmonok gerjesztésében rejlő egyik legfontosabb, alkalmazási szempontból is fontos tudományos lehetőség. A plazmonikus spektrumszerkesztés nagy szabadsági fokkal történő megvalósítására a komplex struktúrák a legalkalmasabbak, azaz a hullámhossznál lényegesen kisebb objektumokból álló, ugyanakkor a hullámhosszal összemérhető periódusú struktúrák (2a. ábra).

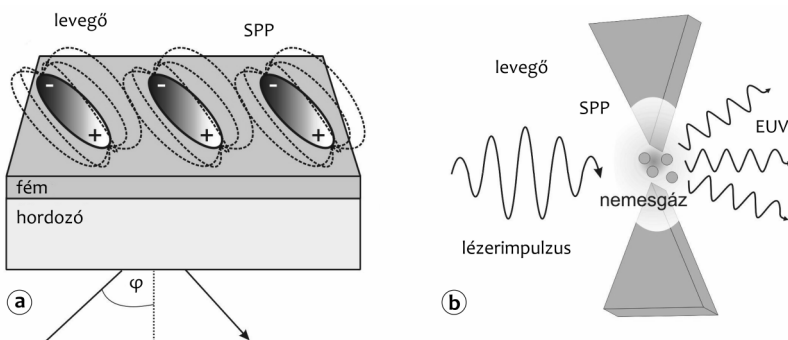
Egy további nagyon fontos tulajdonság, hogy mivel a plazmon polaritonok hullámhossza rövidebb, mint a gerjesztésükre alkalmazott fényé, lehetővé válik a fény diffrakciós limit által meghatározottnál lényegesen kisebb régiókba koncentrációja. Hazai eredmény egy olyan komplex litográfiai eljárás kidolgozása, amellyel nagy felületen hozhatóak létre a spektrum nagy szabadsági fokkal hangolá-

sára alkalmas fém mintázatok, kolloid gömbök monorétegének laterálisan modulált intenzitáseloszlású nyalábbal történő kivilágításával (Sipos et al., 2014).

Nanorészecskéken lokalizált plazmonok

A felületi plazmonikus struktúrák vizsgálata az utóbbi tizenöt évben a fény hullámhosszához lényegesen kisebb nanoobjektumokon gerjeszhető ún. *lokalizált plazmonokat* kísérő spektrális és közeltérbeli jelenségek felderítésével folytatódott. Ekkortól számíthatjuk a plazmonika új tudományának megjelenését és gyors fellendülését, amelyet a nanotechnológia és a közétér teljes feltérképezésére alkalmas mikroszkópiák (például: STM, SNOM) és a numerikus szimulációs eljárások fejlődése tett lehetővé.

A nanorészecskék spektrális hatása már évszázadok (sőt évezredek) óta ismert volt, műtárgyak arany-nanokoloidokkal történő színezésének módszerét számos helyen alkalmazták, már a római korban is (például a Lüikurgosz-kehely). A lokalizált plazmonok mögött a fém nanorészecskék elektronjainak olyan kollektív rezgése áll, amelyet egy erős nanolokalizált tér felépülése és a távotérbe kisugárzás során jellegzetes abszorpciós és



2. ábra • (a) Lokalizált plazmonok gerjesztése felületre helyezett nanoobjektumokon. (b) Extrém UV (EUV) sugárzás keltése háromszög alakú antennapárok intenzív plazmonikus közeltérében

szórási spektrum megjelenése kísér (2a. ábra). A spektrális hatások, vagyis a nanorészecskéken elnyelt és a szórt fény színe a nanoobjektumok alakjával, méretével és alakjával, valamint a környezet optikai tulajdonságaival kiválóan hangolhatóak. A Maxwell-egyenletek skálázhatóságából következik, hogy a nanoobjektumok antennaként viselkednek, és ún. multipoláris módusok gerjeszthetők rajtuk. Optimalizált konfigurációban, azaz a szerkezeti és kivilágítási paraméterek megfelelő választásával a multipoláris módusok szelektív gerjesztése is megvalósítható (Csete et al., 2014).

A plazmonikus rezonanciák különböző anyagok gerjesztési sávjába hangolhatósága lehetővé teszi az abszorberekkel és emitterekkel való kölcsönhatások erősítését. A lokalizált és terjedő plazmonikus módusok csatolása eredményeként megjelenő keskeny Fano-vonalak a geometriai paraméterekkel finoman hangolhatóak (Luk'yanchuk et al., 2010). Ezen elv számos alkalmazási területet forradalmasított, előrevetítve a fény–anyag kölcsönhatás teljes kontrolljának lehetőségét. A legfontosabb alkalmazások közé tartozik a plazmonikus erősített fotodetektlálás, bioszenzorizáció, fény- és elektronemisszió (Dombi et al., 2013), lézertény-generálás és szupersugárzás, valamint a nemlineáris folyamatok indukálása, vagy például az attoszekundumos tudomány alapjául szolgáló magasrendű felharmonikusok keltése.

Az interdiszciplináris alkalmazási területek számára lassanként elérhetővé válnak a kompakt, nanoplazmonikus jelenségeken alapuló eszközök. Ezek körében nemrég lehetővé vált infravörös egyfoton-detektorok hatásfokának megduplázása (Csete et al., 2013). A plazmonikus struktúrák fotodetektorokba integrálásával biztosítható a polarizációban és a fény pálya-impulzuszórában

kódolt kvantuminformáció kinyerése is a kvantuminformaticai alkalmazások során. Új plazmonikus bioszenzorizációs platformokat dolgoztak ki, ezek közül az egyik legígéretesebb a fluoreszcencia erősítésén alapul, mivel az abszorpció és az emisszió is plazmonikus erősíthető a kettős rezonanciát mutató plazmonikus struktúrákkal (Giannini et al., 2010). A plazmonikus erősített fluoreszcencia lehetővé teszi a specifikusság biztosítását, és az érzékenység növelése mellett a molekulalokalizáció precizitásának javítását is, akár egyetlen molekula mikroszkópos detektálása során.

A plazmonikus módusok fontos előnye, hogy a közelterületben nagy erősítés érhető el a Purcell-effektus révén, mivel a módustérfogó inherensen kicsi, ugyanakkor az ún. plazmonikus spektrumszerkesztéssel a jósági faktor javítható. Újonnan felívelő tudományterület a kvantumplazmonika, a rezonátor-quantum-elektrodinamika plazmonikára adaptálása fokozatosan lehetővé teszi plazmonikus erősítők és lézerek kialakítását. Rezonátorként mag-héj nanoobjektumokat, Bragg-rácsokat, komplex struktúrából képezett plazmonikus kristályokat alkalmaznak. A plazmonikus struktúrák a magasrendű felharmonikusok keltésében, az attoszekundumos tudományban is fontos szerepet tölthetnek be (2b. ábra).

Az ultragyors tudomány napjainkban

A rövid impulzusú lézerekkel kapcsolatos tudományterület is hatalmas átalakuláson ment keresztül az elmúlt huszonöt évben a lokalizált plazmonokkal és a felületi plazmon polaritonokkal foglalkozó tudományág, a plazmonika fejlődésével párhuzamosan. A lézer hatvanas évekbeli feltalálását követően rövid időn belül megjelentek az első ún. módusszinkronizált lézerek is, amelyek minden addiginál rövidebb ideig tartó fényfelvillanásokat

(ún. lézerimpulzusokat) tudtak kibocsátani. A világrekord rövidségű lézerimpulzus már a nyolcvanas évek végén mindössze 6 femtoszekundumos volt ($1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$). Az egyre rövidebb lézerimpulzusok előállítása természetesen nem a lézerfizikusok valamiféle öncélú játéka, hanem a természet leggyorsabban lejátszódó folyamatainak megfigyelésére szolgáló módszer. Számos kémiai átalakulás és reakció, az atomfizika számos folyamata a belső héjak elektronjainak átmenetétől kezdve az Auger-folyamatokon keresztül a fotoionizációig femtoszekundumos vagy annál is rövidebb (attoszekundumos, $1 \text{ as} = 10^{-18} \text{ s}$) időskálán megy végbe. Mindezen folyamatok időfeloldott vizsgálatát nevezik ultragyors tudománynak.

Az alaprobléma a következő: a természet bármilyen ultragyors folyamatának időbontott vizsgálatához egy, a vizsgálandó folyamatnál gyorsabb, kontrolláltan előállítható esemény szükséges (egy analógia: egy vonalzóval is olyan tárgyak mérhetőek csak le, amelyek dimenzióinál a vonalzó beosztása finomabb). Ilyen eszköz a femtoszekundumos „világban” is létezik, de kizárólag a rövid lézerimpulzusok formájában. A kilencvenes évek éppen ezért lett a femtokémia évtizede: sok ultragyors kémiai folyamat 100 femtoszekundum alatti időskálán játszódik le. Ezeket kiválóan lehetett az akkoriban széles körben elterjedő, egyszerűen kezelhető lézerekkel gerjeszteni („pumpálni”), majd az adott kémiai rendszer állapotát egy, a pumpanyalábból leválasztott, ahhoz képest femtoszekundumos pontossággal késleltetett impulzussal letapogatni (szondázni). A rendszernek a késleltetés függvényében mért valamely tulajdonságából (például fluoreszcenciaspektrumából) rajzolódik ki a folyamat femtoszekundumos pontosságú lefutása. Innen származik ennek a funda-

mentális vizsgálati módszernek az elnevezése: pumpa-szonda-spektroszkópia, mely aztán *Ahmed Zewail* 1999-es kémiai Nobel-díját megalapozó módszerre nőtte ki magát. (Az így vizsgálható folyamatok elképesztő gyorsaságához egy adalék: elektronikus eszközökkel ennél három-négy nagyságrenddel lassabb folyamatok oldhatóak csak fel időben.)

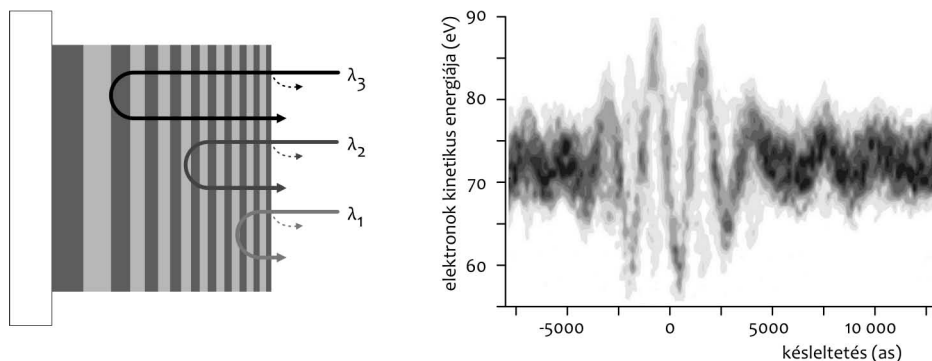
A kilencvenes években újabb találmány jelent meg, amely a rövid lézerimpulzusok szempontjából (mindenféle túlzás nélkül) forradalmi jelentőségű: a Ti:zafir-lézerek (titánnal adalékolt zafir-kristály). Az ilyen lézer 800 nm körüli hullámhosszához tartozó optikai ciklushossz 2,7 fs, ami az impulzus hosszát is korlátozza. Egy 800 nm-es lézerrel tehát nem lehet közvetlenül attoszekundumos impulzust kelteni. Van azonban egy egyszerű(nek tűnő) megoldás: a Fourier-szintézis. Ha ugyanis ilyen intenzív femtoszekundumos lézerimpulzusok nemesgázatomokkal hatnak kölcsön, akkor a lézerfrekvencia meglepően magasrendű felharmonikusai állíthatóak elő, tipikusan akár a századik harmonikus rendig is, vagyis egészen a lágyröntgen-tartományig. A felharmonikusok intenzitása és újabb mérések szerint a fázisuk is állandó bizonyos spektrális tartományban. Innen már csak egy lépés az attoszekundumos impulzusvonulatok szintetizálása: sok felharmonikust azonos fázissal összeadva rövid impulzusokból álló vonulatokat kapunk. Ezt az elképzelést 1992-ben publikálta a KFKI-s *Farkas Győző* és *Tóth Csaba*, azonban a felismerést nem követhették tettek: nem voltak elegendően rövid impulzusú, megfelelően intenzív lézerek a megvalósításhoz.

Nemsokára azonban egy újabb hungarikum jelent meg szintén a KFKI-ban *Krausz Ferenc*, *Szipöcs Róbert* és *Ferencz Kárpát* jóvoltából, majd az ezen alapuló közel évtizedes

lézerfejlesztési munka végül lehetővé tette attoszekundumos impulzusok 2001-es bécsi előállítását. A találmányt fáziskorrigáló tükröknek (*chirped mirror*, lásd 3a. ábra) hívják, amelyet itt sajnos nem tudunk részletesebben bemutatni. Ezzel a találmánnyal, az erre épülő lézerekkel megnyílt az út a kísérleti attofizika előtt, amely például lehetővé teszi belső atomi elektronok dinamikájának vizsgálatát. Csak egy példa 2002-ből: Auger-elektronok segítségével sikerült kripton egy M-héjbeli vakanciájának élettartamát közvetlenül megmérni, ami 7,9 (+1,0/-0,9) fs-nak adódott, és ez már joggal nevezhető attoszekundumos pontosságnak (Drescher et al., 2002). E kutatások másik látványos eredménye az a mérés, amellyel egy (látható tartománybeli) femtoszekundumos fényimpulzus elektromos térének lefutását tették attoszekundumos időskálán láthatóvá (3b. ábra). Az atom- és molekulfizikában az attoszekundumos módszerek használata azóta is több jelentős felfedezést eredményezett (Goulielmakis et al., 2004).

Ultragyors plazmonika és egy lehetséges alkalmazás, az optikai tranzisztor

Attoszekundumos folyamatok azonban nem csak fény és atomok/molekulák kölcsönhatása során jelennek meg. A gyakorlati alkalmazások szempontjából sokkal fontosabb eset, amikor a rövid lézerimpulzusokkal fémnanoszerkezeteket világítunk meg. A nanorészecskéken létrejövő plazmonoszillációk, az elektronok kollektív viselkedése szintén néhány száz attoszekundumos időskálán épül fel, és általában femtoszekundumos időskálán cseng le. Ha ezeket a folyamatokat a már ismertetett „gyorsfényképezési eljárásokkal”, időbontott módon láthatóvá tudjuk tenni, akkor rögtön egy fontos új alapkutatósi feladatot sikerül megvalósítani. Ha tudjuk, hogy a plazmongerjesztés és a plazmonoszilláció lecsengése miként valósul meg, jó esély van arra is, hogy formált lézerimpulzusokkal és a nanorészecskék geometriájának precíz megtervezésével a teljes kölcsönhatási folyamatot



3. ábra • „Made in Hungary” – a fáziskorrigáló tükrök működési elve (balra). A széles spektrumú rövid lézerimpulzus különböző λ hullámhosszú spektrális komponensei (színei) a dielektrikumrétegstuktúra különböző mélységeiből verődnek vissza. A tükrök diszperziója a rétegvastagságok optimalizálásával így bizonyos korlátok között tetszőlegesen szabályozható, $\lambda_3 > \lambda_2 > \lambda_1$. Jobbra egy mindössze 5 fs-os rövidségű lézerimpulzus elektromos térének időbeli lefutása látható (a mérési módszer szerint ez lineárisan áttanszformálható fotoelektronok kinetikus energiájává).

mind térben (nanométeres skálán), mind időben (femtosekundum alatti időskálán) kézben tudjuk tartani. Ezeket a törekvéseket ma már a világ számos vezető ultragyors laboratóriumának programjában megtaláljuk, az MTA Wigner Lendület-csoport is ilyen irányú kutatások meghonosítását tűzte ki célul. Ha sikerül egyidejűleg attosekundumos és nanométeres kontrollt megvalósítani nano-rendszerekben, rengeteg további perspektívikus alkalmazás előtt nyílik meg az út.

A legfontosabb lehet ezek közül az optikai tranzisztorok megvalósítása. Az elektronikus eszközöket alkotó elemek minimális kapcsolási ideje már évekkel ezelőtt megállt a néhány 100 ps-os tartományban, ami azt is jelenti, hogy a processzorok maximális órajele 3 GHz körüli értéknél rekedt meg az elmúlt években. Ez számos technológiai tényező együttes hatásának következménye: a tranzisztorokat összekötő interkonnektek 100 ps körüli töltési ideje és a processzorbéli hődisszipációs folyamatok határozzák meg ezt az értéket (részletesebben az okokról lásd Krausz – Stockman, 2014). Ha elektronikus jelek kapcsolása helyett optikai jelek kapcsolásával sikerülne tranzisztor megvalósítása, az nyilvánvalóan nagyobb kapcsolási sebességet tenne lehetővé: ha csak például a látható fény frekvenciáját, az elérhető legrövidebb lézerrimpulzushosszakat nézzük, akkor optikai úton akár 100 000 GHz-es kapcsolási sebességek is elképzelhetővé válnának. Az egyetlen ok, amiért erre alapozva eddig még senki nem épített optikai számítógépet, az a szükséges struktúrák mi-

niatürizálási lehetőségeinek korlátozott volta. Ismert, hogy fényjeleket hagyományos módszerekkel csak a hullámhosszal összemérhető méretre lehet koncentrálni (például fókuszálni), ez az ún. diffrakciós limit, ami a mikroszkópok felbontásának is sokáig határt szabott. Emiatt nagyszámú optikai tranzisztort sem lehet kis területen elhelyezni. Nanoméretű optikai tranzisztorok konstrukciójára az egyetlen lehetőség plazmonok keltésében és azok nemlineáris kölcsönhatásaiban rejlik. Mint már bemutattuk, plazmonkeltéssel a fényt nanométeres térrészre lehet koncentrálni. Ha megfelelő elrendezésben különböző plazmonjelek egymással nemlineáris kölcsönhatásba tudnak lépni, el is készültünk a nanoméretű, az eddigieknél százszorosra gyorsabban kapcsolható optikai tranzisztor prototípusával. Természetesen ekkor még számos további technológiai kérdés merül fel a jel tranzisztoronkénti veszteségétől kezdve a komplex számítástechnikai architektúrák megvalósításának kérdéséig, de a fent leírtak megvalósításával fontos lépés történe az optikai számítógépek megalkotásának irányában.

Ultrarövid fényimpulzusok és nanorendszerek kölcsönhatásának vizsgálata tehát sok alap- és alkalmazott kutatási érdekességet rejthet a közeljövőben, és ez az új kutatási irány egyre több hazai tudományos műhelyben kezd meghonosodni.

Kulcsszavak: lézerrimpulzusok, femtosekundumos folyamatok, nanotudomány, plazmon, spektrumszerkesztés

IRODALOM

Csete Mária et al. (2013): Improvement of Infrared Single-photon Detectors Absorptance by Integrated Plasmonic Structures. *Scientific Reports*. 3, 240. DOI: 10.1038/srepo2406 • <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1208/1208.6285.pdf>

Csete Mária et al. (2014): Collective Plasmonic Resonances on Arrays of Cysteine-Functionalized Silver Nanoparticle Aggregates. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118, 31, 17940–17955. DOI: 10.1021/jp503465f

- Dombi Péter et al. (2013): Ultrafast Strong-field Photoemission from Plasmonic Nanoparticles. *Nano Letters*. 13, 674–678. DOI: 10.1021/nl304365e • <http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/nl304365e>
- Drescher, Markus et al. (2002): Time-resolved Atomic Inner Shell Spectroscopy. *Nature*. 419, 803–807. DOI:10.1038/nature01143 • <http://www.nature.com/nature/journal/v419/n6909/full/nature01143.html>
- Giannini, Vincenzo et al. (2010): Controlling Light Localization and Light–matter Interactions with Nanoplasmonics. *Small*. 6, 22, 2498–2507. DOI: 10.1002/smll.201001044
- Goulielmakis, E. et al. (2004): Direct Measurement of Light Waves. *Science*, 305, 1267–1269. DOI:10.1126/science.1100866
- Krausz Ferenc - Stockman, Mark I. (2014): Attosecond Metrology: from Electron Capture to Future Signal Processing. *Nature Photonics*. 8, 205–213. DOI: 10.1038/nphoton.2014.28
- Kroó Norbert et al. (1991): Decay Length Of Surface Plasmons Determined With A Tunneling Microscope. *Europhysics Letters*. 15, 289–293. DOI: 10.1209/0295-5075/15/3/010
- Luk'yanchuk, Boris et al. (2010): The Fano Resonance in Plasmonic Nanostructures and Metamaterials. *Nature Materials*. 9, 707–715. DOI:10.1038/nmat2810
- Sipos Áron et al. (2014): Plasmonic Spectral Engineering Via Interferometric Illumination of Colloid Sphere Monolayers. *Plasmonics*. 9, 5, 1207–1219. DOI: 10.1007/s11468-014-9732-1 • <http://link.springer.com/article/10.1007%2F11468-014-9732-1>

