

飞秒时间分辨近场光学系统实现及其应用*

李 智 张家森† 杨 景 龚旗煌

(北京大学物理系, 人工微结构和介观物理国家重点实验室 北京 100871)

(2006 年 12 月 4 日收到, 2007 年 1 月 31 日收到修改稿)

结合飞秒光脉冲和近场光学显微镜, 成功实现了飞秒时间分辨近场光学系统. 系统通过高频声光调制和差频锁相探测, 极大提高了信噪比并消除了抽运、探测光本底信号, 从而在收集模式下测得了飞秒时间分辨的透射光微弱信号变化. 同时获得了 80 nm 的空间分辨和小于 200 fs 的时间分辨测量. 利用该实验系统, 研究了金纳米结构的热电子弛豫动力学过程, 观察到不同位置间热电子弛豫动力学的差异.

关键词: 飞秒近场, 扫描近场光学显微镜, 飞秒光脉冲, 金纳米颗粒

PACC: 0779, 7847, 7865

1. 引 言

近年来, 随着飞秒脉冲激光技术的发展, 飞秒时间分辨光谱技术^[1,2]在纳米材料的载流子弛豫动力学^[3]、化学反应动力学^[4]、光合作用超快过程^[5]等研究领域得到了广泛的应用. 在这些领域中, 很多研究对象的超快动力学性质具有高度的空间依赖性, 如纳米材料、量子线、量子点以及光合系统捕光色素复合物等. 普通的远场飞秒光谱技术由于衍射极限的限制, 无法对纳米结构的非均一性所造成的精细结构加以分析, 因此有必要在突破光学衍射极限的尺度上进行探测. 这一要求可以由近年来发展的扫描近场光学显微镜 (SNOM) 来满足. 利用纳米尺度的光学探针扫描在距离样品表面几个纳米的近场区, 近场光学显微镜可以获得几十纳米以下的超高空间分辨^[6-9]. 结合飞秒技术的高时间分辨和近场光学的高空间分辨, 飞秒近场系统可以同时给出时空四维高分辨^[10], 这为我们研究介观尺度下的超快物理过程提供了有力的工具^[11-18].

然而, 由于飞秒时间分辨光谱技术和近场光学显微镜本身都比较复杂, 二者的结合就更为困难. 尤其是近场光学显微镜本身的信号微弱, 结合飞秒时间分辨技术后系统的信噪比很低, 实现起来难度很大. 本文中, 我们通过高频声光调制和差频锁相探测

提高信噪比, 成功建立了收集模式下的飞秒时间分辨近场光学系统, 获得了 80 nm 的空间分辨和小于 200 fs 的时间分辨. 利用该系统, 我们观察到金纳米颗粒不同位置下热电子弛豫动力学的明显差异.

2. 收集模式飞秒近场系统的建立

实验中所采用的飞秒激光器是美国相干公司的 Mira-900F 钛蓝宝石激光系统, 激光的脉宽约为 130 fs, 重复频率 76 MHz, 波长 830 nm, 锁模状态下激光的平均功率约 1 W. 近场光学显微镜是德国 Omicron 公司的 TwinSNOM 系统, 光纤探针通光孔径约 80 nm. 我们所建成的收集模式飞秒近场光学系统光路如图 1 所示, 飞秒激光经半透半反镜分成等强度的两束光, 两束光分别经过声光调制器对其加以调制. 其中一路光束还经过扫描延迟线, 再与另一光束合束后从下方进入近场光学显微镜, 经过一个 4 倍物镜聚焦后照射在样品上, 在样品上方用近场光纤探针收集透射光信号, 近场光纤的另一端用光电二极管直接探测光强.

我们选择在收集模式下建立飞秒近场系统, 首先不会受到近场光纤探针的低通光和低损伤阈值的限制, 可以达到较高的激发光强, 从而提高抽运探测信号强度. 此外, 由于飞秒近场系统的时间分辨取决于飞秒光到达样品时的脉宽, 通过样品后在 SNOM

* 国家自然科学基金 (批准号: 31043420, 10521002) 和国家重点基础研究发展计划 (973 项目 (批准号 2007CB307001)) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jszhang@pku.edu.cn

光纤中的传播展宽对时间分辨没有影响,因此收集模式下不需要额外的光纤色散补偿装置就可以实现

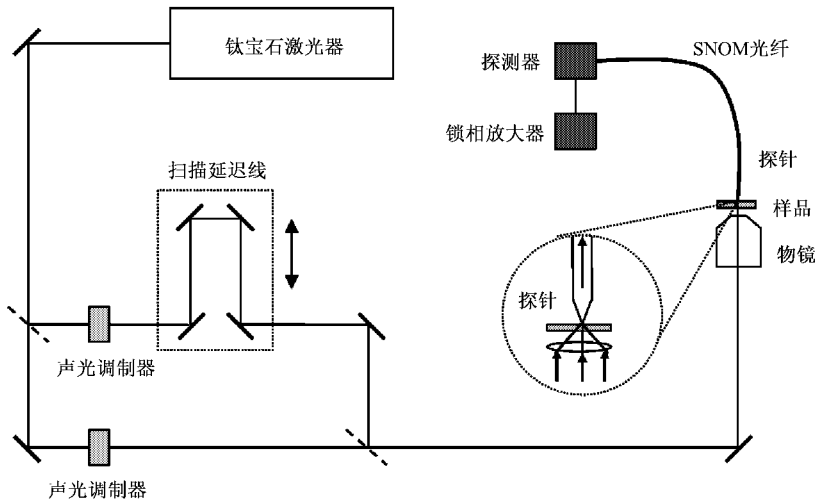


图1 收集模式的飞秒近场系统示意图

光和探测光可以采用非共线配置,二者在空间上很容易分离.而在我们的近场抽运探测实验中,却无法对近场探针收集到的抽运光和探测光直接加以区分.为此我们采用了等脉冲相关测量方法(equal pulse correlation, EPC)^[9],即采用完全相同的抽运光和探测光,对抽运光和探测光不做区分,这将得到相对于时间延迟零点对称的同时含有抽运光和探测光信号变化的抽运探测曲线.

实验中所测量的抽运探测信号是抽运光和探测光总透射信号的变化,该变化非常微小,为了获得好的信噪比,需要消除透射光自身的本底信号,直接探测其变化量.我们通过锁相探测技术实现了这一点.由于抽运探测信号同时依赖于抽运光和探测光,实验中对抽运光和探测光分别采用不同的频率进行调制,再探测其差频或和频信号,这样可以消除抽运光和探测光本底,只测量抽运探测信号成分.锁相探测同时也可以极大地抑制各种无关的噪声信号,一般来说,调制和探测频率越高,对噪声的抑制作用越明显.考虑到常用锁相放大器的最大参考信号频率为100 kHz左右,我们采用声光调制器对抽运光和探测光分别在1 MHz和1.05 MHz进行调制,再探测50 kHz的差频信号,由此极大提高了信噪比.

使用声光调制器的另一个好处是消除了抽运光与探测光之间的相干性.激光通过声光调制器时将发生一个频率移动,频移的大小等于调制器中的声子频率.我们实验中两激光束通过各自的声光调制器后,分别选择了+1和-1级衍射光做为实验光

脉宽量级的时间分辨.

在通常的远场飞秒抽运探测实验中,由于抽运

束,这样两束光一束光频率下移,另一束光频率上移,相差两个声子频率.在我们的实验中,该频差大约为200 MHz.由于我们对单个数据点的采集时间在ms以上,在此时间内平均后,可以认为两束光完全不相干.这种抽运光和探测光的相干性消除对于探测延迟零点附近的抽运探测信号非常必要,否则由于抽运光和探测光在延迟零点附近激光脉冲宽度范围内的相干所产生的大信号,将使该范围内的抽运探测信号很难分辨.

3. 金纳米结构热电子弛豫动力学

我们选择仅几纳米厚的金薄膜做为系统测试样品,金的自由电子吸收激发光后形成热电子,将改变金的介电常数,进而改变样品的透射率.抽运探测信号通过测量透射率随抽运光-探测光相对延迟时间的变化,获得热电子的弛豫衰减动力学信息.具体实验的薄膜样品通过磁控溅射制备在光学玻璃衬底上,有效质量厚度只有几个纳米,这种金膜实际上是由金的纳米颗粒构成的.由于金与玻璃衬底的不浸润,成膜的初始阶段金首先在衬底上形成一个个纳米岛,再逐渐长大并连接成膜.而当镀膜的有效质量膜厚小于10nm时,纳米岛并未连接成膜,仍以颗粒的形式存在.我们对这种超薄样品的电阻进行了测量,其阻值超过了万用表的电阻量程,说明此时的样品以金纳米颗粒岛的形式存在,并未连接成膜.适当尺度的金纳米颗粒岛可通过其表面等离子共振极

大增强其光吸收,进而提高热电子激发密度,所以抽运探测信号强度主要取决于表面等离激元的共振程度.

对样品进行抽运探测实验,并利用 SNOM 探针从近场收集透射光信号,我们成功获得了超薄金膜的近场抽运探测信号.首先固定抽运光-探测光的相对延迟时间,利用探针对样品进行空间扫描,扫描范围 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$.图 2(a)(b)分别给出了样品形貌图和抽运光-探测光相对延迟时间为 $2\ \text{ps}$ 时的近场抽运探测图.由图 2(a)可见,样品起伏在 $10\ \text{nm}$ 以下,为不规则结构,抽运探测信号在图中各点普遍存在,

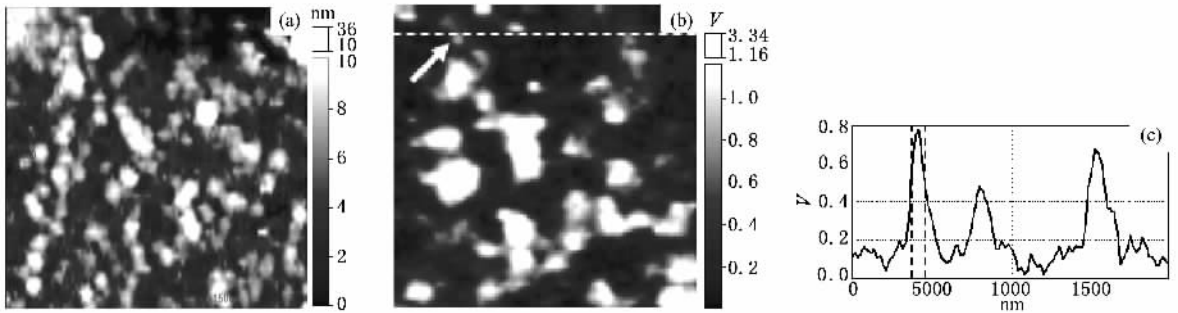


图 2 (a)样品形貌图 (b)抽运光-探测光相对延迟时间为 $2\ \text{ps}$ 时的近场抽运探测信号图像 (c)沿虚线各点抽运探测信号强度分布

变延迟线改变抽运光-探测光之间的延迟时间,在抽运光-探测光相对延迟为 $0.500\ \text{fs}$ 和 $2\ \text{ps}$ 时,分别测得近场抽运探测信号,如图 3 所示,三幅图采用同样的灰度标尺.整体上可以看到,随着延迟时间增加,抽运探测信号强度下降,反映出样品中热电子的弛豫衰减过程.

另外,从图 3 来看,不同位置上的弛豫过程不完全相同.图 3 中三幅图采用相同的灰度标尺,这可以很好地反应整个抽运探测信号随时间的衰减过程,但不同区域间的衰减差异不易区分.改用相对的灰度标尺,可以更好的反应出不同位置间信号相对强度随时间的变化.我们在图 4 中给出相对灰度标尺

但信号分布与形貌没有明显的关联.这是因为对于入射波长,特定尺寸的金颗粒产生最大的等离激元共振增强,抽运探测信号强度也最大,抽运探测信号主要反映了相应的金颗粒共振增强的大小.另外,根据抽运探测信号图像,我们还可以判断系统的空间分辨能力.图 2(b)中的虚线经过一个较小的光学结构(箭头所指亮点),沿虚线各点抽运探测信号强度如图 2(c)所示.根据该小结构的宽度判断收集模式下系统的空间分辨约为 $80\ \text{nm}$,与探针孔径大小一致.

为了实现飞秒近场抽运探测测量,我们通过改

下,相对延迟为 $0.500\ \text{fs}$ 和 $2\ \text{ps}$ 时的近场抽运探测信号.可以明显看出,随延迟时间变化不同位置抽运探测信号的相对强度不同,说明其热电子衰减动力学存在差异.图 4 中右上角和右下角就是两个典型区域,分别用箭头指出.以右上角为例,实线经过的两个信号极大区域(两小箭头所指亮区)间相对强度随时间出现明显变化,上方区域的相对强度不断下降,说明这里的信号衰减更快.图 5 给出了沿实线从上至下各点抽运探测信号的强度分布,更直观地显示了不同位置衰减动力学的差异.左边峰衰减快,右边峰衰减慢,二者相对强度随延迟时间增加发生了反转.

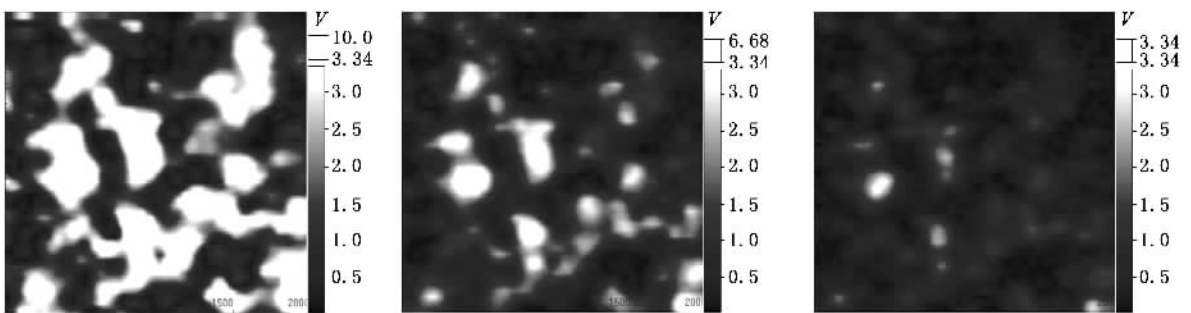


图 3 相对延迟为 $0.500\ \text{fs}$ 和 $2\ \text{ps}$ 时,近场抽运探测信号图(绝对灰度标尺)

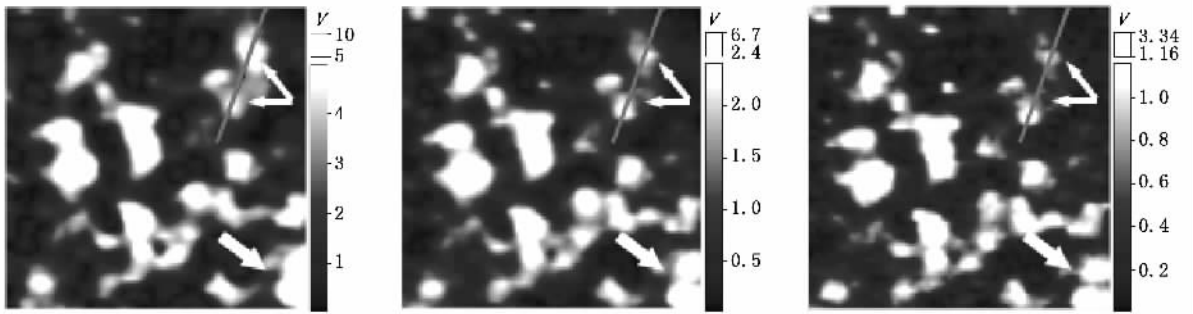


图 4 相对延迟为 0, 500 fs 和 2 ps 时, 近场抽运探测信号图(相对灰度标尺)

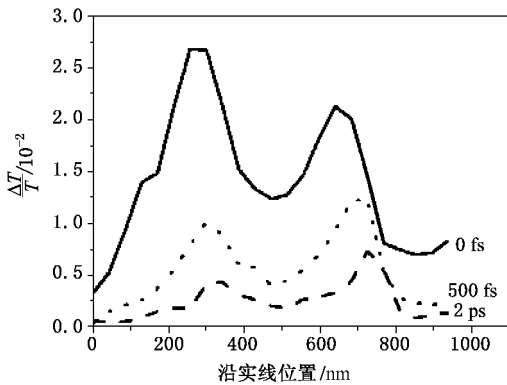


图 5 不同延迟时间下沿图 4 中实线各点的抽运探测信号强度

我们也可以在近场固定探针位置, 扫描时间延迟线, 从而得到某一特定位置上抽运探测信号的时间演化过程. 图 6(a) 是在之前 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ 扫描区域的左下角也就是坐标为 $(0, 0)$ nm 处所得到的近场抽运探测曲线. 由于是采用 EPC 方法, 曲线关于延迟零点左右对称, 通过对自相关曲线解卷积可以得到通常意义下的非对称的抽运探测曲线. 曲线中包括一个 200 fs 的快过程和一个 1.5 ps 的慢过程, 二者分别对应于电子-电子碰撞弛豫和电子-声子碰撞弛豫^[20]. 根据该快过程的宽度, 我们还可以判断出, 飞秒近场系统的时间分辨率好于 200 fs. 移到右下角的强信号点, 即坐标 $(2000, 40)$ nm 处, 得到图 6(b). 此时的衰减也包括相似的两个过程, 但相对比例不同于图 6(a), 这里快过程所占的相对比例更大. 我们看到不同位置的热电子弛豫过程存在明显差异. 上述结果进一步验证了实验系统的时空高分辨测量本领.

作为对比, 我们也在远场进行了抽运探测实验. 即在激光引入近场显微镜前, 直接将激光聚焦到样品上进行远场实验, 并收集探测瞬态透射信号, 结果如图 7 所示. 可以看到, 远场信号弛豫过程与近场相似, 相当于大量不同空间位置的近场超分辨测量的

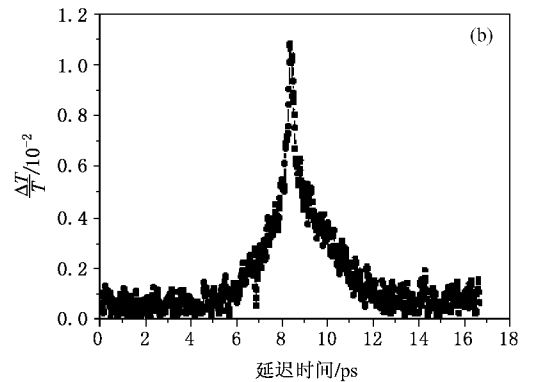
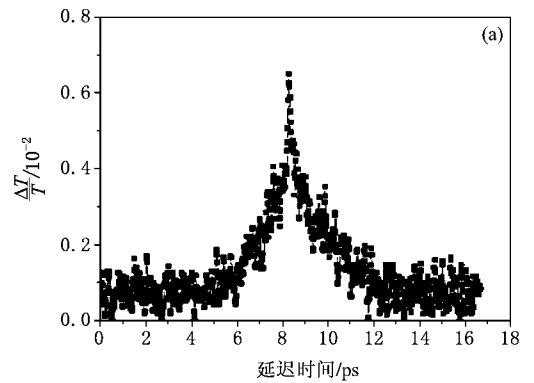


图 6 不同空间位置上扫描延迟线得到的近场抽运探测曲线

平均结果. 在远场我们还可以进一步确认抽运探测信号的来源. 沿光轴方向改变样品位置使之偏离焦点, 结果发现抽运探测信号随着对焦点的偏离而降低、消失; 与此同时, 线性透射信号本身的强度并没有发生明显的变化, 说明抽运探测信号并非源于探测器或锁相等探测系统, 而是来自样品自身的非线性. 进一步加入滤光片证实此信号全部来自于基频抽运探测信号而非和频自相关.

以上所研究的超薄金膜结构比较随机, 金纳米颗粒没有固定的形貌和结构, 不利于进一步深入分析. 但上述实验对我们飞秒近场系统的时空高分辨

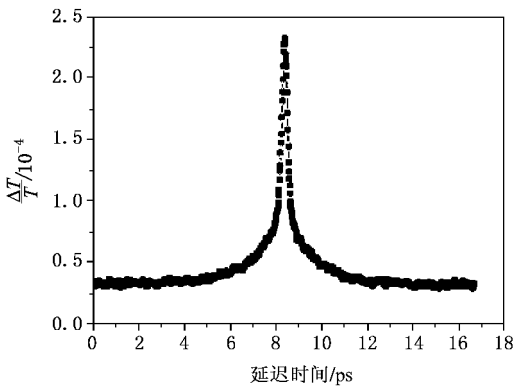


图 7 超薄金膜的远场抽运探测曲线

能力给予了很好检验. 利用此空间/时间同时高分辨实验系统, 我们将制备具有特定形状和明确尺度的金属等材料的纳米结构, 研究其中的热电子弛豫动力学与具体结构的关系.

4. 结 论

利用抽运光探测光从远场激发样品, SNOM 探针从近场收集, 我们成功建立了收集模式下的飞秒近场光学实验系统. 使用声光调制器以 1 和 1.05 MHz 分别高频调制抽运光和探测光, 并对 50 kHz 的差频信号进行锁相探测, 我们极大提高了系统信噪比并消除了抽运光和探测光本底信号的影响. 利用该系统, 我们研究了金纳米结构的热电子弛豫动力学, 分别在不同的采集模式下成功获得了近场抽运探测信号, 观察到不同位置间热电子弛豫动力学的差异, 获得了 80 nm 的空间分辨和小于 200 fs 的时间分辨. 超高时空分辨飞秒近场系统的成功实现为进一步在介观体系的超快动力学方面开展研究奠定了基础.

- [1] Hannaford P 2005 *Femtosecond Laser Spectroscopy* (New York : Springer)
- [2] Yang H , Zhang T Q , Wang S F , Gong Q H 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1292 (in Chinese) [杨 宏、张铁桥、王树峰、龚旗煌 2000 *物理学报* **49** 1292]
- [3] Shah J 1996 *Ultrafast Spectroscopy of Semiconductors and Semiconductor Nanostructures* (Berlin : Springer)
- [4] Fleming G R 1986 *Chemical Applications of Ultrafast Spectroscopy* (New York : Oxford University Press)
- [5] Peterman E J G , Monshouwer R , Stokkum I H M , Grondelle R , Amerongen H 1997 *Chem. Phys. Lett.* **264** 279
- [6] Pohl D W , Denk W , Lanz M 1984 *Appl. Phys. Lett.* **44** 651
- [7] Betzig E , Trautman J K , Harris T D , Weiner J S , Kostelak R L 1991 *Science* **251** 1468
- [8] Xu S F , Zhu X , Zhou H T , Shen Y M , Fei T , Zhang Y , Yin Y , Zhang B , Dai L , Liu X L , Hu J C , Lu P , Zhai Z H 2001 *Chin. Phys. J.* **10** S195
- [9] Xu G Z , Liang H , Bai Y Q , Lau K M , Zhu X 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 5344 (in Chinese) [徐耿钊、梁 琥、白永强、刘纪美、朱 星 2005 *物理学报* **54** 5344]
- [10] Lewis A , Ben-Ami U , Kuck N , Fish G , Diamant D , Lubovsky L , Lieberman K , Katz S , Saar A , Roth M 1995 *Scanning* **17** 3
- [11] Nechay B A , Siegner U , Morier-Genoud F , Schertel A , Keller U 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 61
- [12] Achermann M , Nechay B A , Morier-Genoud F , Schertel A , Siegner U , Keller U 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2101
- [13] Achermann M , Nechay B A , Siegner U , Hartmann A , Oberli D , Kapon E , Keller U 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 2695
- [14] Achermann M , Siegner U , Wernersson L E , Keller U 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3370
- [15] Guenther T , Emiliani V , Intonti F , Lienau C , Elsaesser T , Notzel R , Ploog K H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3500
- [16] Guenther T , Lienau C , Elsaesser T , Glanemann M , Axt V M , Kuhn T , Eshlaghi S , Wieck A D 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 057401
- [17] Nagahara T , Imura K , Okamoto H 2003 *Chem. Phys. Lett.* **381** 368
- [18] Levy J , Nikitin V , Kikkawa J M , Cohen A , Samarth N , Garcia R , Awschalom D D 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1948
- [19] Smith S , Holme N C R , Orr B , Kopelman R , Norris T 1998 *Ultramicroscopy* **71** 213
- [20] Imura K , Nagahara T , Okamoto H 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 16344

Realization of femtosecond-resolved near-field optical system and its application ^{*}

Li Zhi Zhang Jia-Sen[†] Yang Jing Gong Qi-Huang

(*Department of Physics and State Key Laboratory for Mesoscopic Physics , Peking University , Beijing 100871 , China*)

(Received 4 December 2006 ; revised manuscript received 31 January 2007)

Abstract

By combining femtosecond laser with the scanning near-field optical microscope (SNOM) , we have successfully realized the femtosecond-resolved near-field optical system. Through high frequency acousto-optic modulation and difference frequency lock-in detection , the signal-to-noise ratio was greatly improved and the background signals of the pump and probe light were removed. Therefore , we can measure a femtosecond-resolved weak transmission change in the collection mode SNOM. Spatial resolution of 80 nm and temporal resolution better than 200 fs were achieved simultaneously. Using this system , we studied the relaxation processes of hot electrons in gold nanostructures and the difference in relaxation dynamics was observed at different sample positions .

Keywords : femtosecond-SNOM , scanning near-field optical microscope (SNOM) , femtosecond laser , gold nanoparticle

PACC : 0779 , 7847 , 7865

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10434020 , 10521002) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB307001).

[†] Corresponding author. E-mail : jszhang@pku.edu.cn