
等离激元纳米结构中的热电子动力学

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/29104.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

等离激元纳米结构中的热电子动力学。

ISSN 2662-8643(online)

CN 22-1427 / O4

ISSN 2097-1710(print)

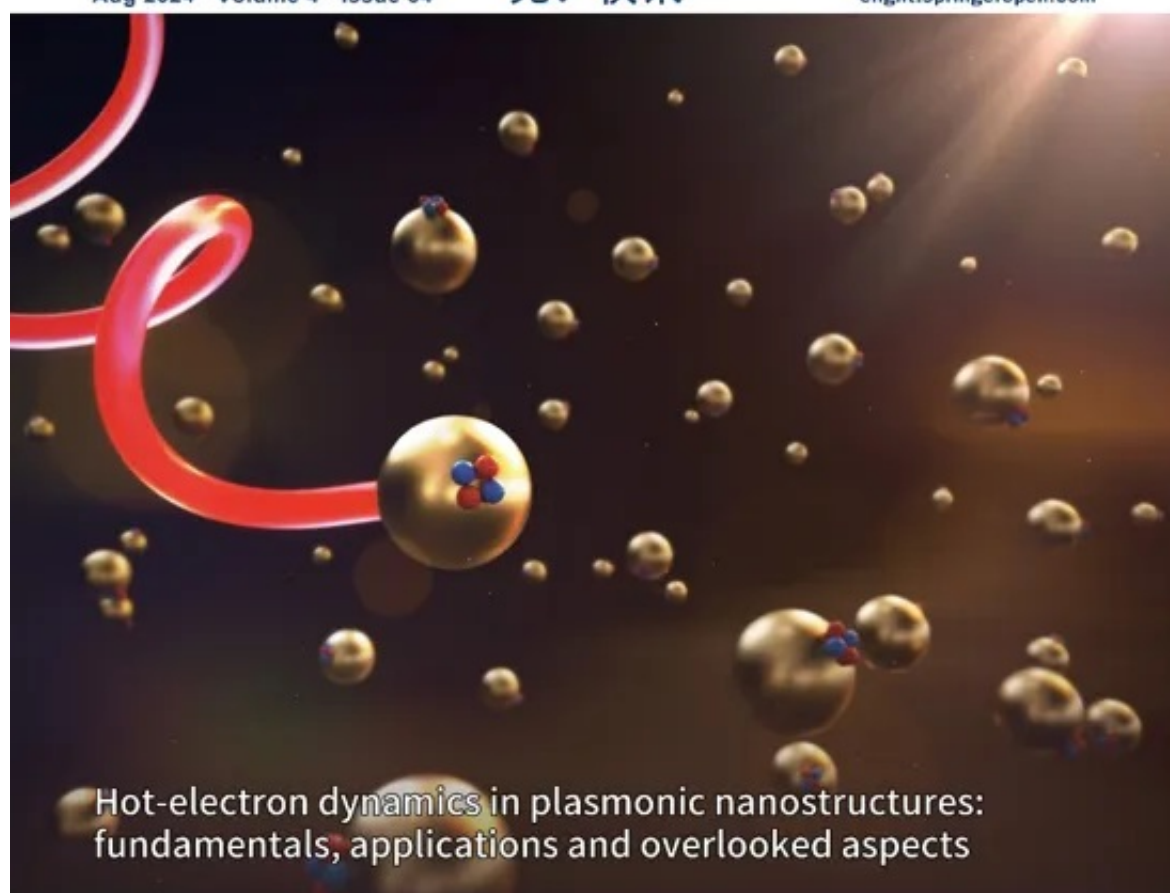
eLight



Aug 2024 · Volume 4 · Issue 34

光：快讯

elicht.springeropen.com



Hot-electron dynamics in plasmonic nanostructures:
fundamentals, applications and overlooked aspects

ISSN 2097-1710



SPRINGER NATURE

本篇综述是由等离激元领域的两位巨擘：英国伦敦国王学院的Anatoly Zayats教授（通信作者）和美国约翰霍普金斯大学的Jacob Khurgin教授（第一作者）携手打造的eLight开年综述（即2024年首篇综述），题为Hot-electron dynamics in plasmonic nanostructures: fundamentals, applications and overlooked aspects。

背景

当材料吸收光时，会生成热载流子（电子、空穴），热载流子的能量取决于入射光子的能量以及材料的能带结构。在半导体中，入射的光子能量应该超过带隙，但是在金属或掺杂的半导体中，光子吸收可以是带内/带间跃迁，而带间跃迁则可由等离子体激发。

过往，等离子体领域取得了长足发展，并应用于传感、信息处理以及纳米医疗等领域。这些应用大多依赖于金属表面附近的局域场增强（即自由电子的相干振荡，也即表面等离子体）。然而，在强场下，金属纳米结构中电子的能量分布不断变化，同时等离子体激发产生的热电子可能从金属向环境中相邻的分子或材料转移，这些都将显著影响金属表面的物理和化学过程，却直至近年才被研究和考虑。因此，我们亟需理解和综述等离子体激发产生的热电子的动力学过程及其相关效应，这对于超快探测器、非线性光学元件、宽带光催化器件、纳米级光电器件、超快温度控制等具有重要意义。

首先，热电子在等离子体结构中的产生可以通过平滑金属界面激发（即表面等离子体激发）或纳米结构金属界面激发（即局域表面等离子体激发）。一方面，通过等离子体共振实现强光吸收，可以实现高效的热电子产生。另一方面，由于不受半导体能隙的限制，可以通过改变激发波长来获取不同能量的热电子。同时，可以将高密度热电子转移到邻近的半导体，从而在金属热化前高效的提取热电子。

但是，等离子体激发的电子分布开始是非热平衡的，随后通过内部热化以及外部过程（例如电子或能量转移到周围环境）以复杂的方式演变。热电子的弛豫时间由电子-电子、电子-声子散射及载流子提取概率决定，并可通过改变其纳米结构形态及其与周围环境的相互作用来调控。在热平衡状态下，电子的能量分布由晶格温度决定。非热平衡状态下，热电子的能量分布不取决于单一晶格温度。热化过程导致热电子具有热费米-狄拉克分布，其特征是温度不同于晶格温度，并且晶格温度可能与周围环境的温度不同。热平衡下比非热平衡下的热电子平均能量低得多。这些热电子的热化过程在不同的时间尺度上发生，具有不同能量的热电子对于多种物理及化学过程均具有重要意义。

因此，在该eLight论文中，伦敦国王学院的Anatoly Zayats教授和约翰霍普金斯大学的Jacob Khurgin教授综述了等离子体纳米结构中热电子产生和演变的基本知识、微观过程及其相应的宏观效应；包括：描述了等离子体中的光吸收和热化过程，讨论了热载流子的产生率，并比较了连续光和脉冲光激发两种情况。总结了热载流子产生的四种机制，并分析了将热载流子注入金属界面（尤其是金属-半导体界面），将热载流子注入环境相关的化学效应及其对热载流子动力学的影响。此外，本文还研究了热载流子激发在等离子体纳米结构中引起的非线性光学响应，并讨论了金属界面热电子过程最有前途的应用。

综述部分亮点

1、为更深入理解热载流子生成与衰退过程中的量子特性，研究人员讨论了脉冲激光照明与热光源及其他非相干光源照明之间的区别。脉冲激光照明能够达到 GW/cm^2 的功率密度，该特性使其作为研究和理解飞秒尺度流子动力学以及非线性光学应用的有力工具。非相干光照明的光照强度通常限于 $100\text{W}/\text{cm}^2$ 左右，仅约为前者的大约千分之一，更适用于太阳能驱动的化学应用。

2、研究人员描述了等离子体纳米粒子中的光吸收，介绍了相关的热化过程，并讨论了热载流子的产生率。本文比较了连续波（例如太阳光）和脉冲（例如飞秒激光）激发的特点。如图1所示，研究人员使用不同入射强度的连续波光源照射直径为 $5\sim 30$ 纳米的等离子体球形纳米粒子组成的集合体，根据产生的局域表面等离子体(LSP)共振，分析了离散特性下的纳米粒子中热载流子

激发及其影响。

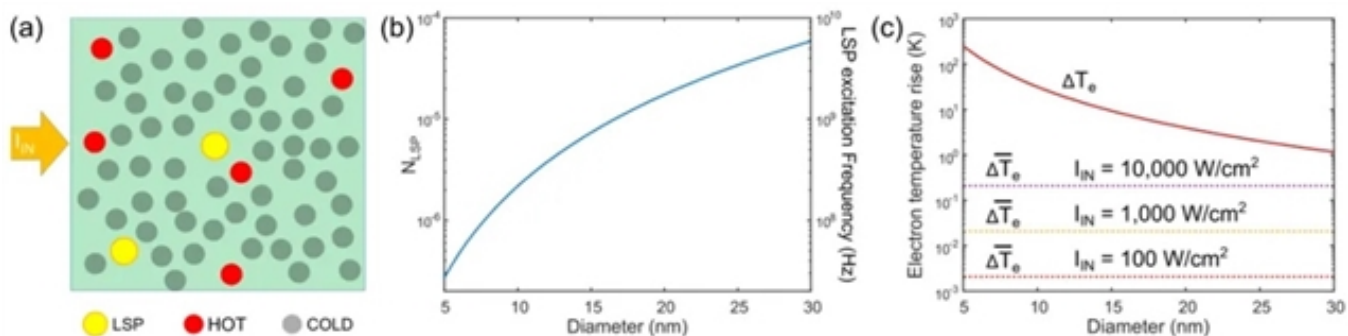


图1：离散特性下的纳米粒子中热载流子激发及其影响。(a)

在某一特定时间点，由连续波(CW)光源以入射强度 (I_{in}) 照射的多个纳米球中，局域表面等离激元(LSPs，表现为橙色环状)仅在少数几个纳米粒子(黄色标记)上被激发；同时，一些热点纳米粒子(以红色标记)内激发了非平衡态的热载流子，而绝大多数纳米粒子中的电子状态仍保持冷态，即接近晶格温度。(b) 给定时刻特定纳米粒子上LSP被激发的概率 N_{LSP} ，以及在入射强度 ($I_{in} = 100 \text{ W cm}^{-2}$) 条件下的激发频率 f_{SPP} 。(c) LSP衰变后电子温度的瞬时升高曲线 ΔT_e (实线表示)，此增加与入射强度无关；以及忽略吸收过程的量子本质时，不同大小的入射强度下，相对于晶格温度的平均电子温度曲线 (虚线)。

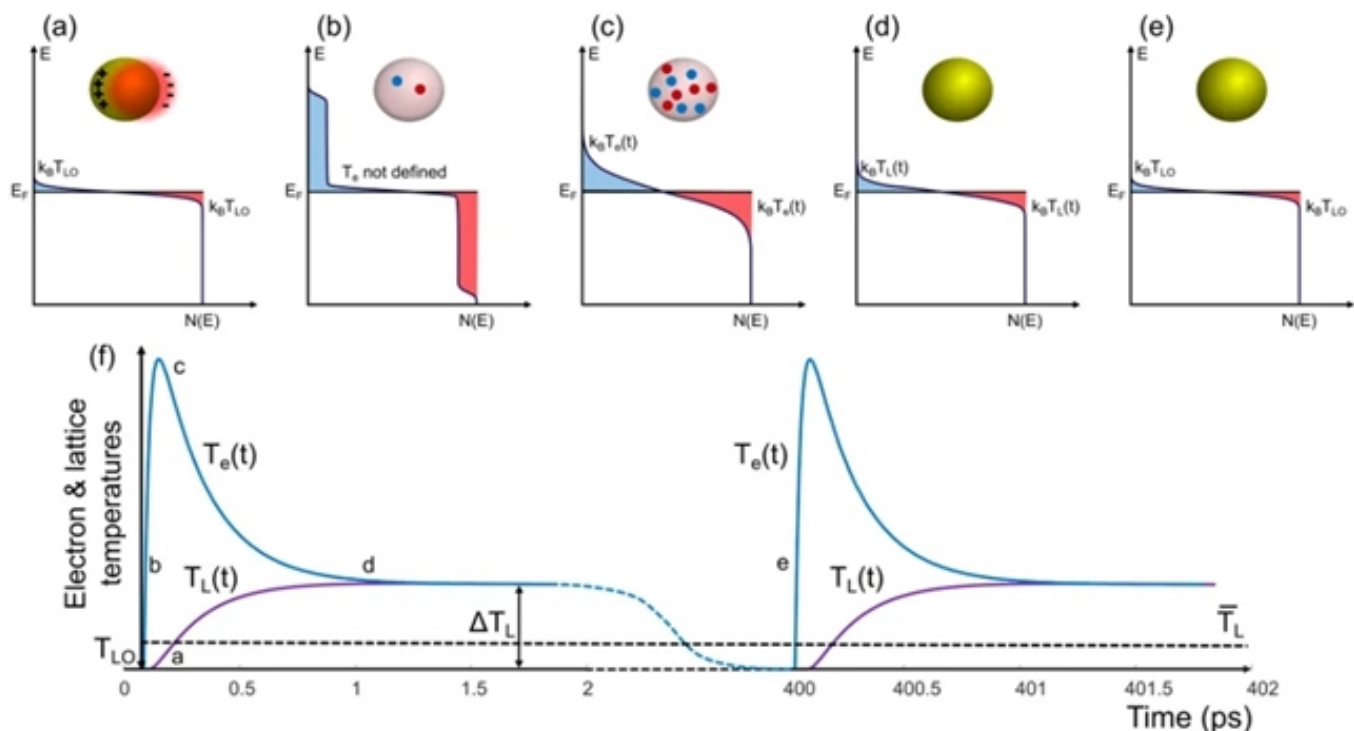


图2：在等离激元纳米粒子中热载流子的演变。(a-

e) 在不同时间点纳米粒子内电子的能量分布：(a) 在局域表面等离激元(LSP)衰减之前；(b) 在LSP衰减后的瞬时分布；(c) 在载流子热化并建立了电子温度之后；(d) 在与晶格建立热平衡之后；(e) 在下一个LSP激发之前的瞬时分布；(f) 通过阶段(a-e)电子和晶格温度的演变曲线。

3、研究人员分析了热载流子产生的四种机制：直接带间跃迁、声子辅助的间接跃迁、电子-电子散射辅助的跃迁、朗道阻尼（表面碰撞辅助）跃迁，并对比了不同机制间产生的热载流子的平均能量。

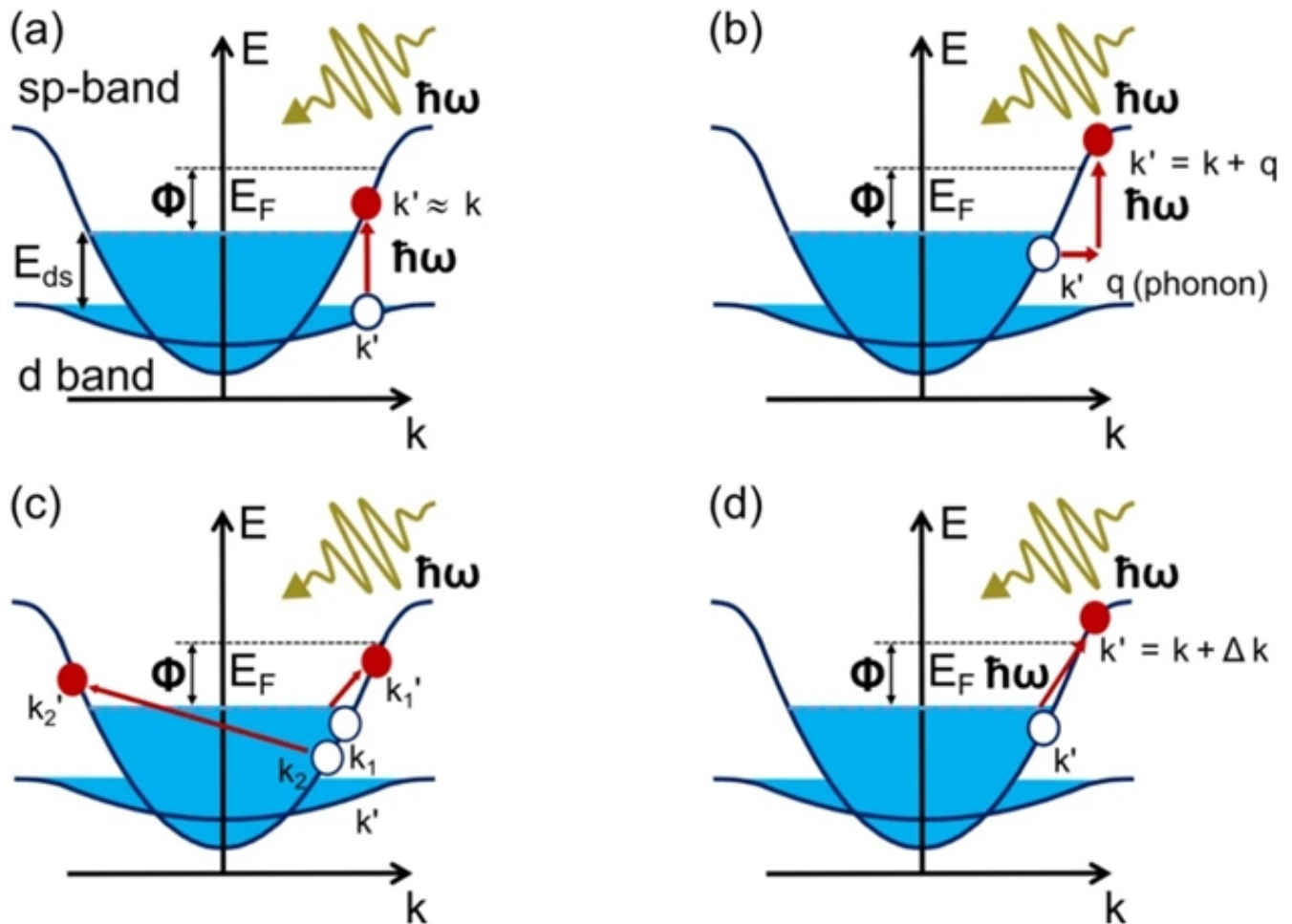


图3：金属中产生电子-空穴对的四种机制。(a) 直接（动量守恒）带间跃迁，激发具有低动能的电子和空穴。(b) 声子（或缺陷/杂质）辅助的间接跃迁，激发每个载流子的平均能量为 $\hbar\omega/2$ 的电子和空穴。(c) 通过电子-电子散射辅助的跃迁，每个LSP/SPP产生的两个电子-空穴对，每个载流子的平均动能为 $\hbar\omega/4$ 。(d) 朗道阻尼（表面碰撞辅助）跃迁，产生一个平均载流子动能为 $\hbar\omega/2$ 的电子-空穴对。

4、研究人员讨论了不同金属界面的热电子注入，特别是金属-半导体界面，并考虑了与热载流子注入周围环境有关的化学效应及其对热载流子动力学的影响。

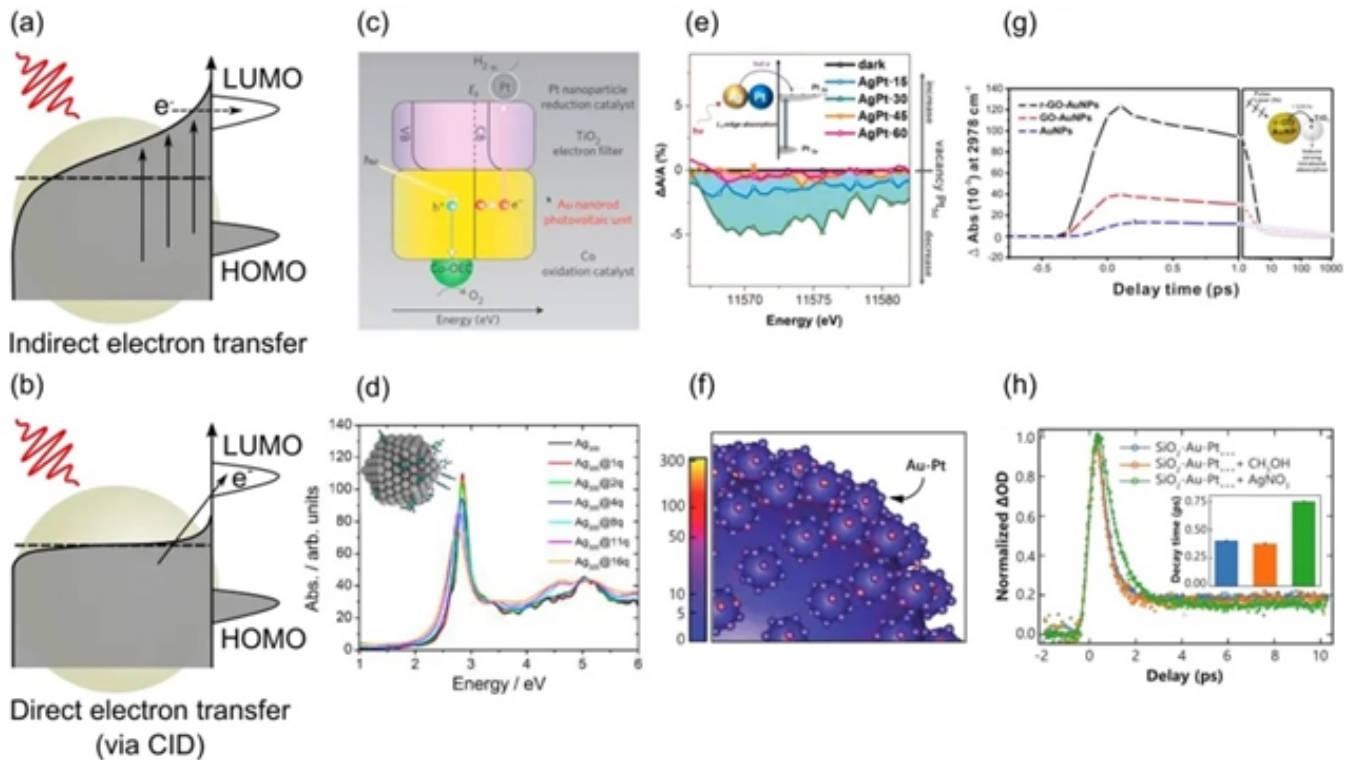


图4：化学过程中的热电子影响。(a, b) 两种热载流子激发机制 (a) 热电子注入和 (b) 直接电子转移。(c) 设计的金属/半导体器件，其中金纳米棒作为等离激元热电子源，TiO₂作为热电子滤波器，钴和铂纳米粒子作为氧气和氢气的催化剂。(d) 通过化学界面阻尼在银簇团表面产生的等离激元共振的变化曲线。(e) XANES光谱，展示了光催化双金属银/铂等离激元合金中的热载流子转移：光照可以降低Pt5d空位浓度。(f) 设计的金/铂异质纳米粒子结构，将金纳米粒子和铂纳米粒子形成的光催化单元沉积在硅粒子表面。(g-h) 瞬态吸收光谱用于监测化学反应过程中的热载流子动力学：(g) 金/还原氧化石墨烯光催化剂，源自TiO₂的瞬态吸收信号来自金纳米粒子注入的热电子，该信号取决于中间层的厚度；(h) 金纳米粒子中的热载流子种群的衰减取决于热电子清除剂AgNO₃的存在，而不取决于热空穴清除剂CH₃OH。

5、研究人员还讨论了热载流子激发在等离激元纳米结构中引起的非线性光学响应。

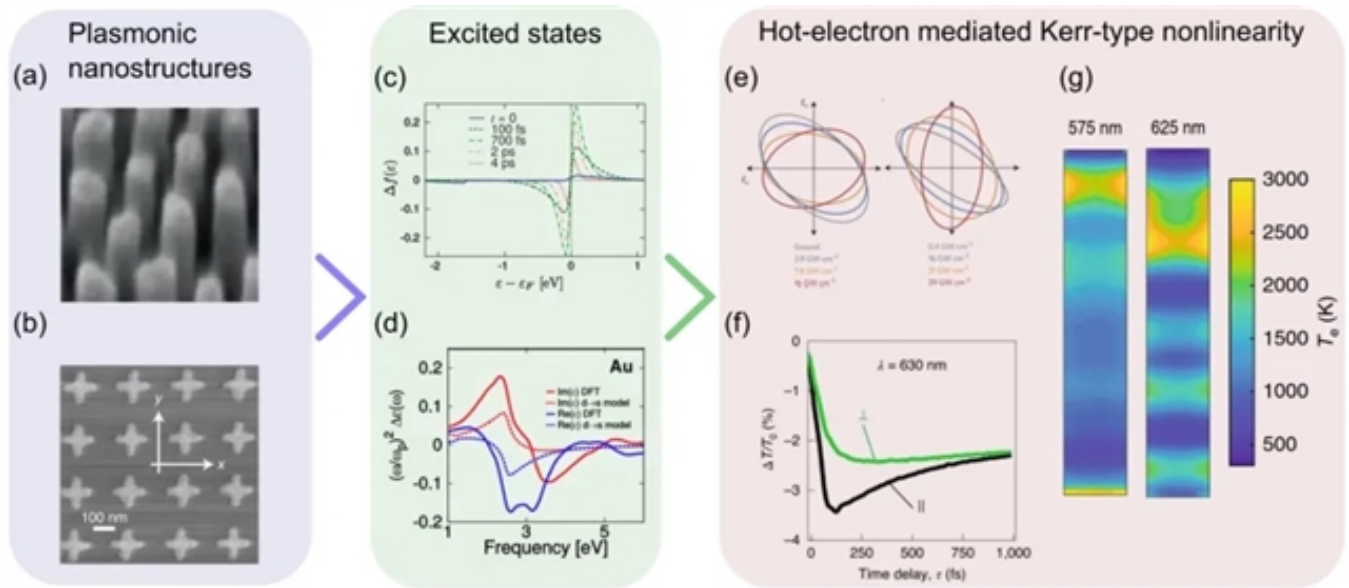


图5：从等离激元超表面到超快非线性光学。(a, b) 用于光操控的等离激元超材料/超表面结构：(a) 纳米棒结构。(b) 纳米十字结构。(c) 在金纳米粒子光激发后不同时间点下，费米能级附近的热电子能量分布曲线。(d) 使用不同模型，在5000 K电子温度下计算出的金的电磁导率实部和虚部的变化曲线。(e) 在不同的激发功率下，利用热电子诱导的非线性效应对纳米棒超材料中光的偏振的影响。(f) 在等离激元纳米十字中观察到的诱导各向异性。(g) 在超材料中金纳米棒内部的局部波长依赖的热电子分布，这些分布决定了光学响应的动力学。

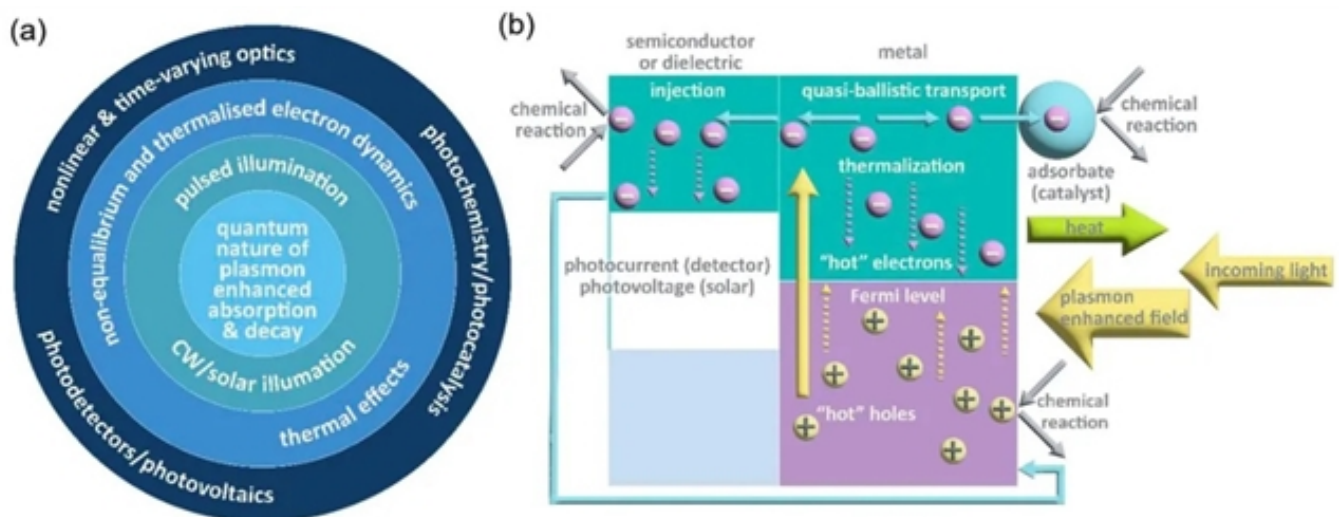


图6：热电子过程之间的相互关系。(a) 不同的热载流子激发方式下，热载流子会产生相互关联的光学非线性、光化学热效应。(b) 金属-半导体/电介质异质结构中的热载流子过程示意图，将光化学和非线性光学相关联。（来源：中国光学微信公众号）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1186/s43593-024-00070-w>

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“来源”，并自负版权。

等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费等事宜，请与我们联系。
作者：Anatoly Zayats 来源：eLight

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发