

Плененные фононы в сверхтонких металлических пленках: интерпретация недавних фемтосекундных экспериментов

А.О.Меликян, Г.Р.Минасян

Обсуждаются результаты недавних экспериментальных и теоретических работ по исследованию неравновесной динамики электронов и фононов в сверхтонких металлических пленках при возбуждении фемтосекундными лазерными импульсами. Экспериментальные данные, полученные методом фемтосекундной накачки – пробной волны (ФНПВ), анализируются с точки зрения существующих теорий – двухтемпературной модели и нетермальных моделей. Обосновывается решающая роль размерного квантования фононного спектра в динамике фононов и электрон-фононного взаимодействия. Отдельно обсуждается применение метода ФНПВ в исследованиях по сверхпроводимости.

Ключевые слова: фемтосекундный импульс, сверхтонкая пленка, размерное квантование, электрон-фононное взаимодействие.

1. Введение

В настоящее время техника получения сверхтонких пленок достигла своего теоретического предела – сейчас исследуются пленки толщиной в один атомный слой. Физические свойства таких пленок сильно отличаются от свойств массивных образцов, и детальное объяснение всех отличий, по-видимому, дело будущего. Экспериментальное изучение сверхбыстрых процессов в пленках, которые представляют наибольший интерес, стало возможным благодаря развитию техники получения фемтосекундных лазерных импульсов заданной длительности в различных областях спектра.

Интерес к сверхтонким металлическим пленкам и активное изучение их свойств обусловлены широким использованием этих пленок в устройствах сверхбыстрой электроники и оптоэлектроники в качестве контактов. Понятно, что быстроедействие таких устройств определяется временем релаксации электронной подсистемы. Именно этот параметр, как показали еще первые эксперименты с фемтосекундными импульсами, зависит от толщины пленки: с ее уменьшением время релаксации увеличивается, что отрицательно сказывается на быстродействии. Выяснение механизмов данного явления представляет большой теоретический и прикладной интерес.

Понятие пленки нуждается в уточнении: должно быть четко указано, какие именно свойства конкретного образца нас интересуют, и уже в соответствии с этим будет решаться вопрос, можно ли назвать данный образец пленкой. Если нас интересует проводимость металлического образца, то критерием пленочности может служить зависимость сопротивления от толщины, обусловленная диффузным рассеянием носителей на неровностях поверхности, вклад которого становится сравнимым с вкла-

дом обычных механизмов сопротивления при уменьшении толщины пленки. Здесь важным параметром является длина свободного пробега электронов по отношению к рассеянию электронов на примесях и на колебаниях решетки.

Круг рассматриваемых в настоящем обзоре задач связан с изучением процессов, протекающих в тонких металлических пленках после воздействия на них фемтосекундными лазерными импульсами. Следует иметь в виду, что, как правило, очень тонкие пленки получают нанесением атомов вещества на подложку, и поэтому влияние последней на характер рассматриваемых процессов может оказаться существенным. Как и следовало ожидать, при толщинах, больших средней длины свободного пробега электронов, релаксация горячих электронов протекает так же, как и в массивном образце. Критерий пленочности по отношению к чисто фононным процессам, таким как тепловое расширение и распространение звука, в нашем случае зависит от свойств подложки и обсуждается в разд.5.

Вопрос о роли размерного квантования спектра электронов в пленке решается следующим образом. Есть две характерные длины – длина свободного пробега l_{fp} и дебройлевская длина волны λ_B . В случае $l_{fp} \leq \lambda_B$ независимо от толщины пленки эффекты квантования несущественны из-за сильного уширения уровней. Если выполняется обратное неравенство, $l_{fp} \geq \lambda_B$, то когерентность состояния электрона сохраняется на длине волны порядка дебройлевской и более, и при толщине пленки, сравнимой с λ_B , размерное квантование начнет проявляться. Например, в типичных полупроводниках с эффективной массой носителей в зоне проводимости, примерно в десять раз меньшей массы свободного электрона, дебройлевская длина волны электронов при комнатной температуре составляет $\sim 10-100$ нм, поэтому эффекты размерного квантования электронов становятся существенными при толщинах, сравнимых с этим значением.

В металлах же дебройлевская длина волны электронов равна порядка 0.1 нм, и тем не менее размерное

квантование, как будет показано ниже, влияет на характер электрон-фононного взаимодействия в металлических пленках при толщинах 10 нм, но теперь уже благодаря квантованию спектра фононов. Однако при таких толщинах, когда расстояние между электронными уровнями размерного квантования больше дебаевской частоты металла и испускание фононов электронами сильно затрудняется, роль размерного квантования электронов становится весьма существенной.

В отличие от металлических пленок, размерное квантование фононного спектра и его влияние на электрон-фононное взаимодействие в полупроводниковых пленках хорошо исследованы.

2. Обзор экспериментов

Сверхбыстрой динамике неравновесных электронов в металлах в последнее время уделяется значительное внимание [1–10]. Наиболее современный экспериментальный метод исследования этих процессов основан на применении фемтосекундных лазерных импульсов, которые подаются на исследуемый образец с некоторой задержкой, причем первый импульс играет роль импульса накачки, а второй зондирует изменения в образце, вызванные импульсом накачки. Этот метод носит название метода фемтосекундной накачки – пробной волны (ФНПВ). Суть его заключается в измерении коэффициента отражения R пробного импульса как функции времени задержки между пробным импульсом и импульсом накачки.

В последние годы в ряде экспериментов было показано, что сверхбыстрое возбуждение электронов в сверхтонких металлических пленках фемтосекундными лазерными импульсами приводит к неравновесной динамике частиц и к их нетермальному транспорту [1–11]. Эти два процесса вызывают изменение коэффициента отражения пленки вследствие изменения концентрации зарядов в приповерхностном слое с толщиной, равной глубине проникновения света в металл (иногда этот слой называют скин-слоем). Можно использовать два импульса накачки с определенной задержкой, что позволяет извлечь более детальную информацию о динамике горячих электронов [12]. В тех экспериментах, когда оба импульса падают на одну и ту же поверхность металлической пленки (попутные импульсы), коэффициент отражения пробного импульса доставляет информацию только о временах релаксации горячих электронов, если же импульсы направлены на разные поверхности пленки (встречные импульсы), можно извлечь дополнительную информацию о транспорте электронов.

Начиная с первых ФНПВ-экспериментов, проводимых в середине 80-х годов, отмечалась зависимость коэффициента отражения пробного импульса от толщины пленки. Ниже приведены результаты экспериментов с попутными импульсами ([5], рис.1; [11], рис.2) и встречными импульсами ([10], рис.3), из которых видна указанная зависимость для пленок толщиной менее 100 нм. Из результатов с попутными импульсами ясно виден также неэкспоненциальный (линейный) характер релаксации R при временах задержки менее 7 пс для пленок толщиной 10 нм и 1 пс – толщиной 50 нм.

Новые экспериментальные данные по динамике теплового расширения, полученные с использованием модифицированного ФНПВ-метода, представлены в работе [13], авторы которой исследовали колебания в сверхтон-

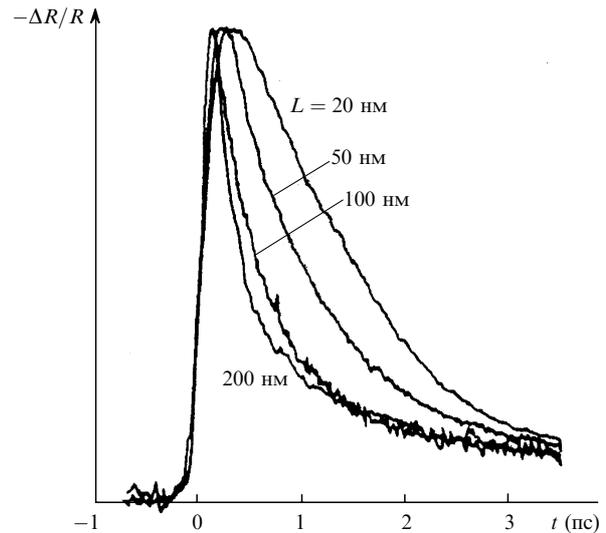


Рис.1. Зависимости относительного изменения коэффициента отражения $-\Delta R/R$ от времени задержки t между импульсом накачки и пробным импульсом, падающими на одну и ту же поверхность пленки; время релаксации R убывает с увеличением толщины пленки L вплоть до 100 нм, далее изменение незначительно.

кой никелевой пленке, возбуждаемые фемтосекундными импульсами. Было показано, что скорость распространения импульса теплового расширения убывает с уменьшением толщины пленки. Колебательные моды и тепло-

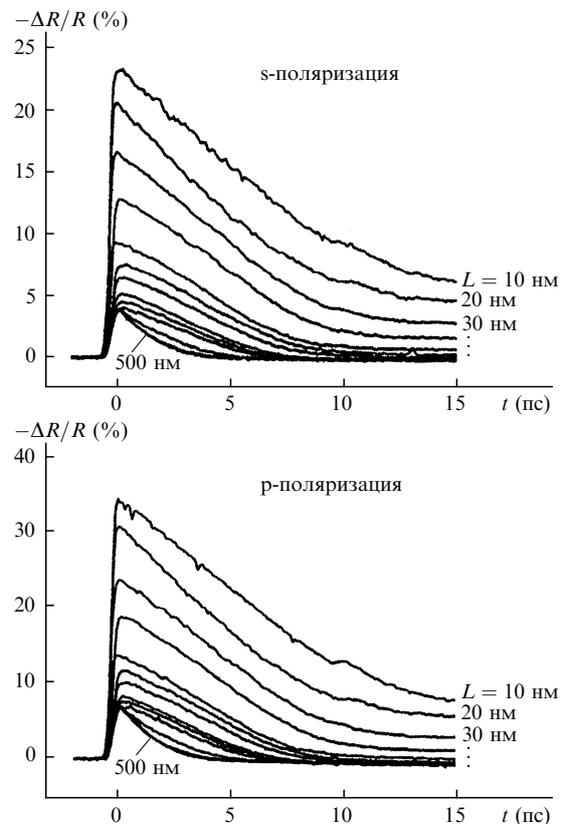


Рис.2. Зависимости относительного изменения коэффициента отражения $-\Delta R/R$ от времени задержки t между импульсом накачки и пробным импульсом, падающими на одну и ту же поверхность пленки, для s- и p-поляризации при длительности импульсов 100 фс, длине волны 500 нм и разных толщинах пленки L ; от 10 до 100 нм толщина пленки изменялась с шагом 10 нм, далее измерения проводились для толщин 200, 300 и 500 нм.

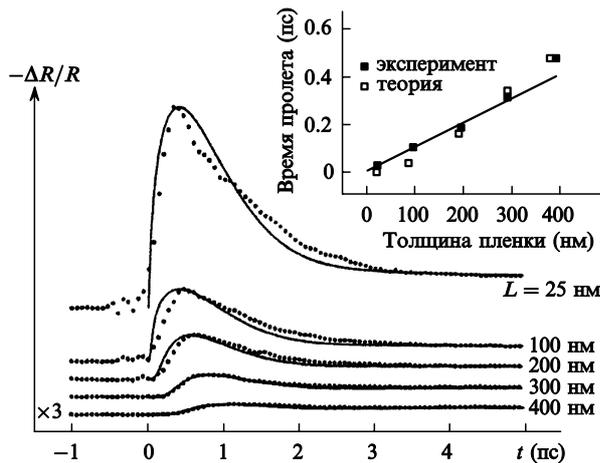


Рис.3. Зависимости относительного изменения коэффициента отражения $-\Delta R/R$ монокристаллической золотой пленки от времени задержки t между импульсом накачки и пробным импульсом, падающими на разные поверхности пленки. При отрицательных временах все кривые совпадают (разнесены для удобства), для пленки с толщиной $L = 400$ нм масштаб изменен. На вставке показана зависимость времени, за которое изменение R на обратной стороне пленки достигает 15 % максимального значения, от толщины пленки (расчеты выполнены в предположении диффузионного характера движения электронов).

вое расширение сверхтонкой никелевой пленки на медной подложке регистрировались благодаря поверхностной чувствительности ГВГ в центросимметричной среде. В этих экспериментах импульсы с длительностью 150 фс и длиной волны 800 нм направлялись на никелевую пленку и возбуждали электроны d -зоны, что сопровождалось возбуждением колебательных мод пленки, вызывая тепловое расширение.

Механизм детектирования этих процессов можно описать следующим образом. Из-за теплового расширения, вызванного накачкой, уменьшается дисперсия d -электронов никеля, что эквивалентно увеличению плотности состояний. Это в свою очередь приводит к усилению сигнала ГВГ от пробного импульса, следующего за накачкой с определенной задержкой. Последующее измерение интенсивности сигнала ГВГ от пробного импульса как функции времени задержки дает информацию о колебаниях и тепловом расширении пленки. Отношение интенсивностей импульсов накачки и пробного импульса составляло 20 : 1, так что пробный импульс не вызывал дополнительных колебаний. Оказалось [13], что интенсивность сигнала ГВГ от пробного импульса осциллирует в зависимости от времени задержки, но для пленок с толщиной более 6 атомных слоев осцилляции не наблюдаются. Это объяснялось сильной диссипацией энергии колебаний. Другая особенность заключается в уменьшении скорости звука с уменьшением толщины пленки (см. рис.4).

Эти особенности говорят о том, что для понимания зависимости времени релаксации электронов и скорости звука от толщины пленки необходимы тщательный анализ существующих экспериментальных данных и получение новых.

3. Существующие модели

Первая попытка понимания представленных экспериментальных результатов была основана на двухтемпера-

турной модели (ДТМ) [14]. В данном подходе предполагается, что возбужденные электроны могут быть описаны так называемым горячим фермиевским распределением с некоторой температурой, отличной от температуры решетки. Это предположение правомерно, если формирование горячего ферми-распределения происходит намного быстрее, чем электронный газ успевает передать заметное количество энергии решетке. Термализация электронного газа осуществляется вследствие электрон-электронного рассеяния и неупругих процессов типа оже-рекомбинации. Несмотря на то что теория ДТМ позволяет получить количественное описание некоторых особенностей релаксации электронов, условия ее применимости выполнены в ФНПВ-экспериментах не полностью [8–13, 15], и были предложены более общие подходы, основанные на теории ферми-жидкости [16]. В частности, в [15] в рамках этой теории пренебрегалось обратным влиянием передачи энергии от электронов решетке на кинетику электрон-электронного взаимодействия. При этом удалось достичь хорошего согласия акустического отклика тонкой (62.4, 73.2 и 93.3 нм) алюминиевой пленки, возбуждаемой фемтосекундными лазерными импульсами, с экспериментальными данными. Поскольку толщина пленки была сравнима с длиной свободного пробега электронов, акустический импульс возникал в результате передачи энергии электронов решетке и последующего теплового расширения. Однако необходимо отметить, что акустический отклик не может нести полной информации о кинетике взаимодействующих электронов и фононов.

Для объяснения весьма длинного релаксационного «хвоста», наблюдаемого в работе [8], в кинетические уравнения теории ферми-жидкости был введен феноменологический член, описывающий обратную передачу энергии от решетки электронам [10]. Однако, как было указано в работе [17], подобный член содержится и в уравнениях теории ДТМ.

Двухтемпературная модель. В рамках этой модели скорость передачи энергии от электронов решетке дается следующим выражением (см [14]):

$$U = B \left[\left(\frac{T_e}{T_D} \right)^5 \int_0^{T_D/T_e} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} - \left(\frac{T_{lat}}{T_D} \right)^5 \int_0^{T_D/T_{lat}} \frac{x^4 dx}{e^x - 1} \right], \quad (1)$$

где T_e и T_{lat} – температуры электронов и решетки соответственно; T_D – температура Дебая; B – фактор, не зависящий от температуры. Как отмечено в [14], в случае высоких температур ($T_{lat}, T_e \gg T_D$) скорость U принимает следующую обычно используемую форму:

$$U = g(T_e - T_{lat}), \quad (2)$$

где g – константа электрон-фононного взаимодействия. Можно без труда показать, однако, что следующий член разложения по степеням отношений T_D/T_{lat} и T_D/T_e мал даже при T_{lat}, T_e примерно равных T_D , так что соотношение (2) справедливо в достаточно широких пределах. С помощью (2) получаются макроскопические уравнения баланса энергии

$$C_e(T_e) \frac{dT_e}{dt} = K \frac{d^2 T_e}{dz^2} - g(T_e - T_{lat}) + P, \quad (3)$$

$$C_{\text{lat}} \frac{dT_{\text{lat}}}{dt} = g(T_c - T_{\text{lat}}), \quad (4)$$

где C_e и C_{lat} – теплоемкости электронного газа и решетки соответственно; K – коэффициент теплопроводности; P – плотность поглощенной мощности. Решив эти уравнения и сравнив результаты с экспериментальными данными, можно оценить времена релаксации горячих электронов, а также другие важные параметры процесса. В частности, как показано в [11], при условии, что коэффициент отражения прямо пропорционален абсолютной температуре, уравнения (3), (4) подтверждают линейный закон релаксации R для толщин менее 100 нм в течение нескольких первых пикосекунд после прохождения импульса накачки (см. рис.2). Действительно, в самом начале процесса передачи энергии, но после прохождения импульса накачки, длительность которого составляла 150 фс, $T_c \gg T_{\text{lat}}$. В случае тонких пленок можно также пренебречь диффузионным членом. Кроме того, поскольку при температурах, низких по сравнению с температурой вырождения, электронную теплоемкость можно представить как $C_e(T_c) = AT_c$, где A – известная для каждого металла константа, а решеточная теплоемкость при температурах выше дебаевской постоянна, из уравнения (3) получаем $T_c(t) = T_{c\text{max}} - (g/A)t$. Наклон прямой дает возможность определить константу электрон-фононной связи g . Так, например, для золота при толщинах пленок 10–100 нм и длинах волн 540–546 нм константа $g = (2.1 - 2.6) \times 10^{10}$ Вт·см⁻¹·К⁻¹ [13], что с погрешностью $\pm 10\%$ близко к значениям, полученным другими методами [6–9].

Нетермальные модели. Как показано в [7], время установления квазиравновесной температуры в электронной подсистеме при фемтосекундном возбуждении превышает по крайней мере 0.6 пс. Следует думать, что в этом случае условия применимости ДТМ выполняются не очень хорошо, и ДТМ не описывает самое начало процесса обмена энергией между электронами и решеткой, протекающего в течение первой пикосекунды после возбуждения. Поэтому были созданы нетермальные модели, основанные на кинетике электрон-электронных и электрон-фононных взаимодействий в духе теории ферми-жидкости.

Так, в работе [15] предполагалось, что возбужденные электроны рассеиваются на электронах, находящихся ниже уровня Ферми E_F , а столкновения между возбужденными электронами для процесса термализации несущественны. Тогда число возбуждений $n(E)$ с энергией E изменяется со временем согласно уравнению

$$\frac{dn(E, t)}{dt} = -\frac{n(E, t) E^2}{\tau_0 E_F^2} + 6 \int_E^\infty \frac{dE'}{E_F} \frac{E' - E}{E_F} \frac{n(E', t)}{\tau_0}, \quad (5)$$

где

$$\tau_0 = \frac{128}{\pi^2 \sqrt{3} \omega_p}; \quad (6)$$

ω_p – плазменная частота. Первый член в правой части (5) описывает процессы «ухода» из состояния с энергией E в результате рассеяния возбужденных электронов на экранированном кулоновском потенциале невозбужденных электронов, причем множитель E^2/E_F^2 появляется, как доказывается в теории ферми-жидкости, из-за учета

принципа Паули. Второй член в правой части (5) описывает процессы «прихода» в данное состояние.

Выражение (6) получено в приближении электронного газа высокой плотности. Скорость передачи энергии решетке пропорциональна числу возбуждений. Используя эту теорию, авторы [15] исследовали акустический отклик тонкой ($\sim 60 - 90$ нм) алюминиевой пленки, возбужденной фемтосекундным лазерным импульсом, и обнаружили хорошее количественное согласие с экспериментальными данными для времен задержки вплоть до 60 пс, причем без подгоночных параметров. Однако, как уже отмечалось, акустический отклик не дает полной информации о кинетике процесса.

В работе [10] изменение коэффициента отражения приписывалось горячим электронам, возникающим в тонкой золотой пленке под влиянием накачки. Весьма длинный релаксационный «хвост» наблюдался для пленок разных толщин. Для объяснения аномально больших времен релаксации авторы ввели феноменологический параметр S , описывающий обратную передачу энергии от решетки электронам. Эволюция числа возбуждений со временем определяется уравнением

$$\frac{dn(E, t)}{dt} = -\frac{n(E, t) E^2}{\tau_0 E_F^2} + 6 \int_E^\infty dE' \frac{E' - E}{E_F} \frac{n(E', t)}{\tau_0} - \frac{Qn(E, t)}{\langle E \rangle} + S \frac{Qn_p(E, t)}{\hbar \Omega_{\text{av}}}, \quad (7)$$

где Q – скорость передачи энергии от квазичастиц решетке; $\langle E \rangle$ – средняя энергия квазичастиц; Ω_{av} – средняя энергия акустических фононов; $n_p(E, t)$ – число фононов.

Величина S играет роль подгоночного параметра, причем для пленок толщиной 25–400 нм разброс значений S , обеспечивающих согласие с экспериментальными данными, составил 15%. Кроме того, данные, полученные в работе [10], свидетельствуют в пользу баллистического пролета электронов через пленку (см. вставку на рис.3). Однако скорость транспорта электронов (баллистического пролета), составившая $\sim 1.06 \times 10^6$ м/с, оказалась, согласно измерениям [10], меньше скорости электронов на ферми-поверхности, равной $\sim 1.4 \times 10^6$ м/с. Как будет показано в разд.4, эффекты размерного квантования фононного спектра способствуют бесстолкновительному режиму пролета электронов через пленку.

Важно отметить, что последний член в (7), обеспечивающий согласие с экспериментальными данными, реально выполняет ту же роль, что и член с T_{lat} в уравнении (3) (оба имеют положительный знак). Вот почему как ДТМ, так и нетермальная теория [10] примерно одинаково описывают поведение коэффициента отражения при больших временах. Одновременно становится очевидным главный недостаток кинетического подхода, основанного на теории ферми-жидкости (уравнение (5)), по сравнению с ДТМ – неучет передачи энергии от фононов электронам.

Однако все указанные теории не учитывают влияния эффектов размерного квантования фононов на динамику электрон-фононного взаимодействия. Очевидно, что для проявления этих эффектов неопределенность энергии электронов при электрон-электронном рассеянии должна быть меньше интервала размерного квантования фононного спектра. Другими словами, они становятся

определяющими при толщинах пленок, меньших длины свободного пробега электронов относительно электрон-электронного рассеяния, т. е. менее 100 нм [17].

В противоположность металлическим пленкам, эффекты размерного квантования в полупроводниковых пленках хорошо изучены и теоретически и экспериментально, что было стимулировано многочисленными применениями последних [18]. В данном случае имеет место квантование спектра и электронов и фононов. Электрон-фононное [19] и электрон-фотонное [20] взаимодействия при этих условиях существенно отличаются от взаимодействий в случае массивного образца, главным образом из-за специфических ограничений, накладываемых законами сохранения энергии и импульса. Они приводят к заметным изменениям скорости релаксации электронов, влияя на рабочие характеристики полупроводниковых электронных устройств [21, 22]. С этой точки зрения учет эффектов размерного квантования в теории процессов в сверхтонких металлических пленках весьма актуален, тем более что изготовление пленок толщиной в 1–4 атомных слоя уже является реальностью [13, 23].

4. Плененные фононы

Поведение электронов, фононов, экситонов и других квазичастиц в тонких твердотельных пленках отличается от их поведения в массивных образцах. Дело в том, что в силу граничных условий, накладываемых на волновую функцию квазичастицы, ее волновой вектор в перпендикулярном направлении принимает дискретные значения, что приводит к сильной перестройке частотного и энергетического спектров, а также к своеобразной зависимости энергии квазичастицы от толщины пленки. Это напоминает ситуацию, когда частица локализована в квантовой яме (квантовое пленение). В случае квазичастиц данный эффект носит название размерного квантования [19]. Например, когда границы тонкой пленки накладывают ограничение на движение фононов (пленение фононов), размерное квантование их частотного спектра является причиной зависимости матричного элемента электрон-фононного взаимодействия от толщины пленки и возникновения кинематических ограничений (также зависящих от толщины) в законах сохранения энергии-импульса [17].

Как показано в работе [17], в металлической пленке размерное квантование может привести к существенному уменьшению вероятности электрон-фононного рассеяния. Влияние размерного квантования становится очевидным, например, в случае очень низких температур. Дело в том, что в пленке частотный спектр фононов имеет ненулевую нижнюю границу

$$\omega_{\min} = \frac{a\omega_{\max}}{2} \frac{\pi}{L}, \quad (8)$$

где a – межплоскостное расстояние; ω_{\max} – максимальная частота колебаний, причем $(1/2)a\omega_{\max}$ совпадает со скоростью звука v_s в массивном образце; L – толщина пленки. Отсюда при низких температурах вероятность электрон-фононного рассеяния

$$W \propto \frac{W_{\text{bulk}}}{\exp(\hbar\omega_{\min}/kT) - 1}, \quad (9)$$

где W_{bulk} – вероятность рассеяния в массивном образце. При толщине пленки 10 нм, скорости звука 3×10^3 м/с и

температуре 10 К знаменатель в (9) становится очень большим, в результате чего имеем $W \ll W_{\text{bulk}}$. Заметим, что вероятность рассеяния W_{bulk} зависит от толщины пленки L , поскольку последняя определяет ω_{\min} через минимальную частоту.

При комнатных температурах и тех же значениях других параметров показатель экспоненты будет много меньше единицы и зависимость от толщины пленки сохранится, однако надо учитывать и другой фактор – конечность длины свободного пробега электронов вследствие электрон-электронного рассеяния. Как показывает численный расчет (см. рис. 1 в [17]), при совместном учете двух указанных факторов вероятность электрон-фононного рассеяния заметно уменьшается с уменьшением толщины пленки. При $L > \Lambda$, где Λ – длина свободного пробега электрона, W хорошо аппроксимируется следующим выражением:

$$W = W_{\text{bulk}} [1 - \exp(-L/\Lambda)]. \quad (10)$$

Из (8) и (9) можно видеть, что константа электрон-фононной связи зависит от толщины пленки, и этот факт должен учитываться при построении теории кинетических явлений в металлических пленках. Очевидно, что сверхтонкие пленки наиболее подходят для экспериментального подтверждения эффектов размерного квантования, т. к. в них дискретность спектра проявляется сильнее. Более того, в сверхтонких пленках роль эффектов, нарушающих когерентность (например, диффузии), пренебрежимо мала. Важно отметить также, что для проявления эффекта размерного квантования фононного спектра необходимы времена наблюдения, превышающие время пролета фонона от одной границы пленки до другой $-L/v_s$. Это как раз то самое время, за которое формируется частотный спектр плененного фонона. При скорости звука 2×10^3 м/с и толщине пленки 10 нм оно составляет ~ 5 пс. Именно это явление, по-видимому, наблюдалось в работе [11], где зависимость коэффициента отражения пробного импульса от толщины пленки проявлялась только при временах задержки пробного импульса относительно импульса накачки, превышающих 5 пс. Понятно, что и времена релаксации должны быть больше времени пролета фонона.

5. Квантованные акустические фононы в сверхтонкой никелевой пленке

Для того чтобы обнаружить пленение фононов в металлических пленках, вовсе не обязательно исследовать электрон-фононное взаимодействие. Интересной демонстрацией этого эффекта стали результаты недавних ФНПВ-экспериментов [13] с никелевыми пленками толщиной от 40 до 1 нм на медной подложке, когда наблюдалась зависимость скорости звука от толщины пленки в направлении квантования (001) (см. рис. 27 в работе [11]). Это явление может быть интерпретировано с точки зрения пленения фононов, как мы покажем ниже (см. также [24]).

Акустический импульс распространяется в среде со скоростью, равной групповой скорости фононов

$$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial q} = \frac{1}{2} \omega_{\max} a_1 \cos\left(\frac{qa_1}{2}\right), \quad (11)$$

где q – волновой вектор в направлении (001); a_1 – межплоскостное расстояние в направлении (001). В условиях размерного квантования выражение (11) для групповой скорости должно быть изменено, т. к. частотный спектр фононов дискретен. Действительно, в простейшем случае, когда возбуждены всего две волны с близкими частотами ω_1 и ω_2 и волновыми векторами q_1 и q_2 , максимум волнового пакета распространяется со скоростью

$$v_g = \frac{\omega_2 - \omega_1}{q_2 - q_1}. \quad (12)$$

В случае массивного образца спектр непрерывен, и отношение конечных разностей в (12) переходит в производную, как в (11). Найдем теперь спектр частот фононов в условиях размерного квантования, причем пленка нанесена на подложку. Обозначим индексом 1 атомный слой, примыкающий к подложке, а смещение из положения равновесия слоя с индексом v – через u_v . При этом $v = 0$ соответствует непосредственно примыкающему к пленке неподвижному атомному слою подложки, т. е. $u_0 = 0$. Уравнения для смещений имеют вид

$$m\ddot{u}_1 = -ku_1 + k(u_2 - u_1), \quad (13)$$

$$m\ddot{u}_v = -k(2u_v - u_{v+1} - u_{v-1}), \quad v > 1,$$

а граничное условие –

$$u_{N+1} = u_N.$$

Здесь N – число атомных слоев; k – силовая константа. При расчете спектра можно пренебречь небольшой разницей в силовых константах $k_{\text{Ni-Ni}} = 37.90$ кг/с² и $k_{\text{Ni-Cu}} = 33$ кг/с² [13], которая приводит к незначительному сдвигу частот. Другое важное приближение заключается в пренебрежении потоком энергии в подложку. Известно, что утечка энергии приводит к появлению мнимой части частоты, определяя ширину линии.

Решение системы (13) ищем в виде

$$u_v = u \sin(v\varphi) \exp(-i\omega t). \quad (14)$$

Фазовый сдвиг φ определяем из второго граничного условия $\sin(N\varphi) = \sin[(N+1)\varphi]$, откуда

$$\varphi_n = \frac{2n-1}{2N+1} \pi. \quad (15)$$

Частотный спектр находим, подставляя решение (14) в исходную систему (13) и учитывая (15):

$$\omega_n = \omega_{\max} \left| \sin\left(\frac{2n-1}{2N+1} \frac{\pi}{2}\right) \right|, \quad n = 1, 2, 3, \dots, N. \quad (16)$$

Из (11), (16) можно видеть, что зависимость групповой скорости от толщины пленки для $n \ll N$ определяется выражением

$$v_g(L) \simeq v_{\text{bulk}} \left(1 - \frac{\pi^2 n^2 a_1^2}{8L^2}\right), \quad v_{\text{bulk}} = \frac{\omega_{\max} a_1}{2}, \quad (17)$$

где v_{bulk} – групповая скорость в массиве. Из (17) следует, что групповая скорость убывает с уменьшением толщины пленки.

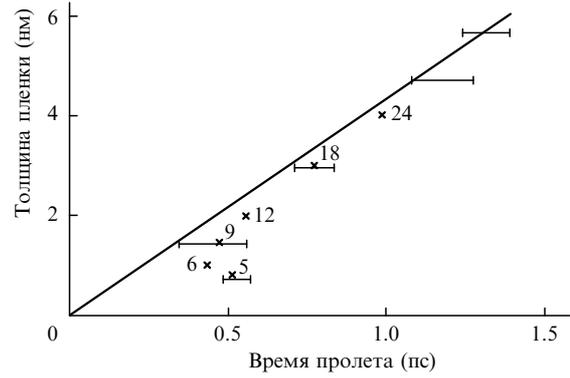


Рис.4. Связь толщины пленки и времени пролета акустического сигнала через пленку; сплошная линия соответствует скорости звука в массивном образце, горизонтальными отрезками обозначены экспериментальные данные, крестиками – значения, рассчитанные в [24], цифры – число атомных слоев в образце.

Интересно отметить, что минимальная частота в случае четырех атомных слоев, т. е. при $N = 4$, $n = 1$, вычисленная в [24] согласно (16), очень хорошо согласуется со значением 1.4 ТГц, измеренным в [13]. Действительно, подставив в (16) с учетом (17) принятые в [13] значения параметров, а именно $v_{\text{bulk}} = 4200$ м/с и $a_1 = 0.17$ нм, получим для частоты значение ~ 1.39 ТГц.

На рис.27 из работы [13] (см. также рис.4 настоящей работы) по осям отложены толщина пленки и время появления первого максимума второй гармоники от пробного импульса. Для пленок толщиной более 20 атомных слоев (~ 4 нм) экспериментальные данные прекрасно ложатся на прямую, наклон которой соответствует скорости звука в массиве (4200 м/с). Для меньших толщин мы видим тенденцию к уменьшению скорости, что качественно согласуется с (17). Это обстоятельство ясно говорит о том, что в эксперименте действительно измерялась групповая скорость акустических фононов. Таким образом, экспериментальные данные должны соответствовать кривой, описываемой уравнением

$$\frac{L}{v_g(L)} = \tau, \quad (18)$$

где τ – время, за которое акустический фонон пробегает от фиксированной стенки пленки до свободной. Конечно, согласно измерениям отношение L/τ убывает с уменьшением толщины пленки.

Для количественной интерпретации этих данных мы будем исходить из формул (12), (16) и (18). Наилучшее согласие с измеренными значениями получается в предположении (обоснование которого дано в разд.6), что наиболее существенны фононные моды с номерами 4 и 5, откуда

$$v_g = \frac{\omega_5 - \omega_4}{q_5 - q_4} = \frac{2v_s}{\pi} (2N+1) \sin\left(\frac{\pi}{4N+2}\right) \cos\left(\frac{4\pi}{2N+1}\right). \quad (19)$$

Значения, вычисленные согласно (18) и (19), находятся в прекрасном согласии с измеренными, как это видно из рис.4. Видно также, что с возрастанием числа атомных слоев крестики приближаются к прямой линии, т. е. групповая скорость нечувствительна к толщине для $n \leq 5$.

Согласно результатам измерений [13], колебания в пленке толщиной в четыре атомных слоя экспоненциаль-

но затухают с характерным временем 1.6 пс, что мы приписываем утечке энергии в подложку. Это означает, что фоновые частоты должны иметь ширину ~ 0.6 ТГц. Это очень близко к значению, полученному из фурье-анализа экспериментальных данных (вставка на рис.24 из работы [13]). Когда разность частот соседних мод оказывается сравнимой с этой шириной, пленка начинает вести себя подобно массивному образцу – естественно, относительно рассматриваемого явления. Действительно, используя указанные значения параметров ($\omega_{\max} \sim 8$ ТГц), получаем

$$\omega_5 - \omega_4 = \frac{4\pi}{N} [\text{ТГц}]$$

и, приравняв это ширине, находим $N \approx 20$, что согласуется с результатами измерений, представленных на рис.4.

Таким образом, пленение фононов проявляет себя не только через электрон-фононное взаимодействие, но и через заметное влияние на процесс распространения звуковых волн в сверхтонких пленках.

6. Динамика теплового расширения сверхтонкой пленки

Для описания теплового расширения, возникающего в результате возбуждения колебаний решетки, достаточно в уравнениях для смещений ионов учесть ангармонические члены наинизшего порядка [25]

$$\ddot{u}_v + \frac{k}{m}(2u_v - u_{v+1} - u_{v-1}) = \alpha \left[(u_{v+1} - u_v)^2 - (u_v - u_{v-1})^2 \right] + f(t), \quad (20)$$

где u_v представляет собой смещение кристаллической плоскости (001) с индексом v как целого, причем плоскость с индексом 1 примыкает к подложке; функция $f(t)$ описывает возбуждение колебаний в процессе взаимодействия импульса накачки с d -электронами; α – константа ангармонизма.

Физически происхождение функции $f(t)$ связано с отдачей ионов при переходе d -электронов в зону проводимости под влиянием поля накачки [26]. Предполагается, что транспорт электронов через сверхтонкую пленку имеет баллистический характер [6, 8 – 10], и поэтому после прохождения импульса накачки возбуждения колебаний не происходит.

Таким образом, функция $f(t)$ отлична от нуля только в течение прохождения импульса накачки. Граничные условия остаются теми же, что и в разд.4, т.е. мы по-прежнему пренебрегаем утечкой энергии колебаний в подложку. Это приближение обосновывается тем, что никелевая пленка при нагревании расширяется гораздо быстрее медной подложки [13]. В нулевом приближении по константе ангармонизма решение системы (20) имеет вид

$$u_v^{(0)} = \sum_n \left[\frac{1}{m a_N \omega_n} \int_{-\infty}^t f(t') \sin \omega_n(t-t') dt' \times \sin(\varphi v) \sum_{v'} \sin(\varphi v') \right] + u_{v_n}^{(0)}, \quad (21)$$

где

$$a_N = \sum_v \sin^2 \left(\frac{2n-1}{2N+1} \pi v \right) = \frac{2N+1}{4}$$

– нормировочный коэффициент n -й моды. Последний член в правой части представляет собой решение соответствующего однородного уравнения в нулевом по ангармонизму приближении и описывает тепловые колебания решетки до начала их возбуждения импульсом накачки. Длительность импульса в эксперименте [13] составляла 150 фс, тогда как процесс наблюдения продолжался еще несколько пикосекунд после окончания импульса накачки. Следовательно, верхний предел интеграла в (21) можно заменить на бесконечность, и решение примет следующий вид:

$$u_v^{(0)} = \sum_n c_{vn} \sin \omega_n t, \quad (22)$$

где c_{vn} определяется из (21) при $t \rightarrow \infty$. Это выражение надо подставить в уравнение первого приближения

$$\ddot{u}_v^{(1)} + \frac{k}{m}(2u_v^{(1)} - u_{v+1}^{(1)} - u_{v-1}^{(1)}) = \alpha \left[(u_{v+1}^{(0)} - u_v^{(0)})^2 - (u_v^{(0)} - u_{v-1}^{(0)})^2 \right]. \quad (23)$$

В правой части (23) возникают члены, содержащие всевозможные комбинационные частоты $\omega_p \pm \omega_n$. Если одна или несколько таких частот совпадут с собственными частотами однородного уравнения для $u_v^{(1)}$, которые есть просто ω_n , тогда в процессе возбуждения будет иметь место резонансное усиление именно этих мод. Найдем резонансные условия, представив разность двух частот в виде

$$\omega_p - \omega_n = 2\omega_{\max} \sin \left(\frac{p-n}{2N+1} \frac{\pi}{2} \right) \cos \left(\frac{p+n-1}{2N+1} \frac{\pi}{2} \right). \quad (24)$$

Для того чтобы правая часть была равна какой либо собственной частоте, p и n должны иметь разные четности и должно выполняться следующее равенство:

$$2 \cos \left(\frac{p+n-1}{2N+1} \frac{\pi}{2} \right) = 1. \quad (25)$$

Поскольку $p, n \leq N$, из (25) следует, что $3(p+n-1) = 2(2N+1)$, что возможно, только если $2N+1$ делится на 3. Например, в случаях $N=4$ и $N=7$ (для которых имеются экспериментальные данные) резонансные условия согласно (25) будут иметь следующий вид:

$$\text{для } N=4 \quad \omega_4 = \omega_3 + \omega_1; \quad (26)$$

$$\text{для } N=7 \quad \omega_4 = \omega_7 - \omega_3, \quad \omega_5 = \omega_6 - \omega_1.$$

Необходимо отметить, что если $2N+1$ не делится на 3, тогда резонансные условия могут выполняться приближенно. Так,

$$\begin{aligned} \text{для } N=5 \quad 2\omega_2 - \omega_4 &= 0.01\omega_{\max}, \\ \omega_5 - (\omega_4 + \omega_1) &= 0.02\omega_{\max}; \end{aligned} \quad (27)$$

$$\text{для } N = 6 \quad \omega_5 - (\omega_4 + \omega_1) = 0.015\omega_{\max}; \quad (28)$$

$$\text{для } N = 9 \quad \omega_5 - (\omega_4 + \omega_1) = 0.008\omega_{\max},$$

$$\omega_8 - (\omega_4 + \omega_3) = -0.003\omega_{\max}. \quad (29)$$

Видно, что моды с номерами 4 и 5 присутствуют во всех случаях. Таким образом, становится понятным, почему наилучшее согласие с данными измерений [13] достигается в предположении о том, что в процессе наиболее существенны моды именно с номерами 4 и 5 [26, 27].

Как следует из (25), с ростом N возрастает число резонансов. Например, для $N = 10$ имеются уже три точных резонанса, хотя они и реализуются для мод с большими номерами. С увеличением толщины пленки резонансы перекрываются из-за конечности ширины и пленка приобретает свойства массивного образца; при этом скорость звука становится нечувствительной к толщине.

Мы уже отмечали, что для случая четырех атомных слоев минимальная частота наблюдалась экспериментально. Однако частоты ω_3 и ω_4 , удовлетворяющие резонансным условиям (26), не наблюдались. Мы объясняем это тем, что длительность пробного импульса составляла ~ 150 фс, и колебания с частотами, большими обратной длительности импульса, т. е. порядка 6–7 ТГц, усреднялись и не могли быть детектированы. При толщинах в 7 атомных слоев и более происходит наложение большого числа несоизмеримых частот, результат которого воспринимается как нерегулярные биения.

Мы предполагаем, что в экспериментах с более тяжелыми, чем никель, металлами, например золотом, будут наблюдаться более высокие фононные моды, что послужит подтверждением справедливости изложенного подхода.

7. Применение метода ФНПВ в исследованиях по сверхпроводимости

С развитием техники ФНПВ появилась надежда, что прецизионное определение значения константы электрон-фононной связи g в металлических пленках будет фундаментальным вкладом в физику сверхпроводимости [28–30]. Дело в том, что применение этого метода для исследования процессов в массивных образцах сопряжено с большими трудностями, которых удается избежать в случае сверхтонких пленок. Речь идет главным образом о том, что свет проникает в металл на глубину порядка 12–15 нм, и произведенное им возмущение быстро рассеивается в толще образца благодаря диффузии. При этом эффекты, подлежащие исследованию, не успевают проявиться.

Бардин и Фрелих показали [31], что эффективный матричный элемент процесса рассеяния двух электронов может описывать обмен виртуальным фононом, что при определенных условиях может отвечать притяжению, приводящему к сверхпроводящему состоянию. Известно, что электрон-фононное взаимодействие возмущает состояние тех электронов, энергии которых лежат в узком слое вблизи уровня Ферми. Если при этом энергия, переданная в акте рассеяния одним электроном другому, меньше дебаевской энергии, $\hbar\omega < \hbar u k_0$, то амплитуда рассеяния становится положительной, что означает притяжение между электронами

$$G = -\frac{\omega^2 k_0^2}{\rho(\omega^2 - u^2 k_0^2 + i0)}, \quad (30)$$

где $\hbar\omega$ – переданная энергия; $\hbar k_0$ – переданный импульс; u – скорость звука; ω^2 – постоянная, пропорциональная квадрату матричного элемента электрон-фононного взаимодействия; ρ – равновесная плотность среды. Подчеркнем, что обмен именно виртуальными фононами приводит к появлению притяжения между электронами и к образованию куперовских пар. Очевидно, что обмен реальными фононами, как это следует из закона сохранения импульса, может привести только к отталкиванию.

С другой стороны, релаксация горячих электронов, связанная с передачей энергии от электронов решетке, описывается как процесс испускания реальных фононов электронами. Таким образом, в уравнения сверхпроводимости входит обмен только виртуальными фононами, а в уравнения ДТМ – только испускание реальных фононов. Для того чтобы из экспериментальных данных по релаксации горячих электронов в тонких пленках извлечь информацию относительно константы электрон-фононного взаимодействия в теории сверхпроводимости, необходимо установить соответствие между параметрами, входящими в уравнения ДТМ и в теорию сверхпроводимости. Эта программа была успешно реализована Ф. Алленом [32], а последующие эксперименты подтвердили правильность его выводов [13]. Результат Аллена заключается в том, что константа g , входящая в уравнения ДТМ (2)–(4), выражается через второй момент электрон-фононной спектральной функции $a_c^2 F(\Omega)$, пропорциональной вероятности испускания электроном фонона с частотой Ω , посредством формулы

$$g = \frac{3\hbar\lambda\langle\omega^2\rangle}{\pi k_B T_e}, \quad (31)$$

где

$$\lambda\langle\omega^2\rangle = 2 \int_0^\infty \Omega^2 \left[\frac{a_c^2 F(\Omega)}{\Omega} \right] d\Omega;$$

k_B – постоянная Больцмана; a_c – постоянная. Именно соотношение (31) получило подтверждение в ряде экспериментов, причем измеренные значения g сравнивались с полученными при подстановке расчетных значений параметра $\lambda\langle\omega^2\rangle$. Согласие данных для золота и алюминия было вполне удовлетворительным в пределах $\pm 30\%$ [13, 15]. Следует отметить, что в цитированных в данном разделе работах молчаливо предполагалось, что электрон-фононное взаимодействие в пленках и в массиве происходит одинаковым образом. По-видимому, учет размерного квантования фононного спектра мог бы улучшить совпадение, особенно для очень тонких пленок.

8. Заключение

Фемтосекундные лазерные импульсы являются мощным средством исследования сверхбыстрых процессов в твердых телах. Актуальность подобных исследований возросла за последние годы в связи с обнаружением уникальных физических свойств систем с пониженной размерностью – сверхтонких пленок, проволок и наночастиц. Применение последних в сверхбыстрой электронике требует знания их параметров с высокой степенью точности. В настоящее время такая точность при определе-

нии релаксационных и оптических констант может быть достигнута лишь с помощью ФНПВ-метода. Более того, этот метод дал возможность проследить динамику теплового расширения сверхтонких пленок, что вряд ли было бы под силу традиционным методам.

Большинство изложенных в настоящей работе результатов стимулирует продолжение исследований. Особенно это касается определения зависимостей характеристик пленок от их толщины, поскольку эти зависимости непосредственно влияют на работу приборов и устройств. Мы уже убедились в том, что размерное квантование спектра фононов, или, другими словами, пленочные фононы в сверхтонких металлических пленках, ответственно не только за уменьшение времени электрон-фононной релаксации, но и за существенное уменьшение скорости распространения импульса теплового расширения – «скорости звука» в пленке. Можно надеяться, что дальнейшее развитие фемтосекундной техники позволит раскрыть новые закономерности в физике низкоразмерных металлических структур, которые, представляя чисто фундаментальный интерес, расширят сферу приложений этих структур.

1. Esley G.L. *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 2140 (1983).
2. Fujimoto J.G., Liu J.M., Ippen E.P., Bloembergen N. *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 1837 (1984).
3. Esley G. L. *Phys. Rev. B*, **33**, 2144 (1986).
4. Elsayed-Ali H.E., Norris T.B., Pessot M.A., Mourou G.A. *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 1212 (1987).
5. Brorson S.D., Fujimoto J.G., Ippen E.P. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1962 (1987).
6. Elsayed-Ali H.E., Juhasz T., Smith G.O., Bron W.E. *Phys. Rev. B*, **43**, 4488 (1991).
7. Fann W.S., Storz R., Tom H.W.K. *Phys. Rev. B*, **46**, 13592 (1992).
8. Juhasz T., Elsayed-Ali H.E., Smith G.O., Suarez C., Bron W.E. *Phys. Rev. B*, **48**, 15488 (1993).
9. Sun C.K., Vallee F., Aciolo L.H., Ippen E.P., Fujimoto J.G. *Phys. Rev. B*, **50**, 15337 (1994).
10. Suarez C., Bron W.E., Juhasz T. *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 4536 (1995).
11. Hohlfeld J., Müller J.G., Wellershoff S.S., Matthias E. *Appl. Phys. B*, **64**, 387 (1997).
12. Bonn M., Dencler D.N., Funk S., Wolf M., Wellershoff S.-S., Hohlfeld J. *Phys. Rev. B*, **61**, 1101 (2000).
13. Hohlfeld J., Wellershoff S.-S., Guedde J., Conrad U., Jaehnke V., Matthias E. *Chem. Phys.*, **251**, № 1–3, 237 (2000).
14. Каганов М.И., Лифшиц И.М., Танатаров Л.В. *ЖЭТФ*, **31**, 232 (1956).
15. Tas G., Maris H.J. *Phys. Rev. B*, **49**, 15046 (1994).
16. Pines D., Nozières P. *The theory of quantum liquids* (New York: W.A.Benjamin, 1966).
17. Melikyan A., Minassian H., Guerra A. III, Wu W. *Appl. Phys. B*, **68**, 411 (1999).
18. Shah J. *Hot carriers in semiconductor nanostructures: physics and applications* (New York: Academic Press, 1992).
19. Ridley B.K. *Rep. Progr. Phys.*, **54**, 169 (1991).
20. Avetisyan S.K., Melikyan A.O., Minassian H.R. *J. Appl. Phys.*, **80**, 301 (1996).
21. Alivisatos A.P. *Science*, **271**, 933 (1996).
22. Woggon U. *Optical properties of semiconductor quantum dots* (Berlin: Springer, 1997).
23. Whang E.-K., Oh J., Kim S.-K., Kim J.-S., Lee G. *Phys. Rev. B*, **63**, 075401 (2001).
24. Melikyan A., Minassian H. *Chem. Phys. Lett.*, **331** № 2–4, 115 (2000).
25. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978).
26. Melikyan A., Minassian H. *Sol. State Commun.*, **119**, № 8–9, 497 (2001).
27. Melikyan A., Minassian H. In *Femtochemistry and femtobiology: ultrafast dynamics in molecular science*. A.Zewail (Ed.) (Singapore: World Scientific, 2002).
28. Hohlfeld J., Grosenick D., Conrad U., Matthias E. *Appl. Phys. A*, **60**, 137 (1995).
29. Sun C.K., Valle'e F., Acioli L., Ippen E.P., Fujimoto J.G. *Phys. Rev. B*, **48**, 12365 (1993).
30. Corcum P.B., Brunel F., Sherman N.K., Srinivasan-Rao T. *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2886 (1988).
31. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Статистическая физика. Ч. 2* (М.: Наука, 1978).
32. Allen P.B. *Phys. Rev. Lett.*, **59**, 1460 (1987).