

Вырожденная четырехфотонная спектроскопия сверхтонких пленок Au и Pt

Ю.В.Бобырев, В.М.Петникова, К.В.Руденко, В.В.Шувалов

Приведены данные, полученные в ходе экспериментальных исследований сверхтонких (30–40 нм) металлических пленок Au и Pt методом пикосекундной вырожденной четырехфотонной спектроскопии. В рамках модели формирования нелинейного отклика, учитывающей когерентную суперпозицию вкладов от множества насыщающихся межзонных переходов в реальном спектре электронных состояний, определены характерные времена процессов внутрizonной релаксации, составившие 230 ± 30 и 180 ± 30 фс для пленок Au и Pt соответственно, и температура электронной подсистемы (600–800 K).

Ключевые слова: четырехфотонная спектроскопия, сверхтонкие пленки, электронные спектры.

1. Введение

В последнее годы большой интерес проявляется к исследованиям сверхбыстрой кинетики релаксации «ударного» электронного возбуждения в металлах, которое обычно реализуется с использованием сверхкоротких оптических (лазерных) импульсов [1–6]. При этом неравновесные состояния описываются статистическими параметрами (температурой электронной (T_e) и фононной (T_p) подсистем, положением уровня Ферми E_F и др.), значения которых недоступны прямым измерениям и оцениваются лишь косвенно. В подобных исследованиях может быть использован, например, метод пикосекундной вырожденной четырехфотонной спектроскопии (ВЧФС) [7, 8], основанный на зондировании «записываемого» в изучаемом образце пространственно-модулированного распределения (решетки) диэлектрической проницаемости.

Запись решетки осуществляется при возбуждении интерференционным полем (с пространственно-неоднородным распределением интенсивности I) двух распространяющихся под углом друг к другу и совмещенных по несущей частоте пикосекундных импульсов накачки. Зондирование решетки (т.е. измерение зависимости эффективности дифракции η на ней одного из импульсов накачки в процессе самодифракции от длины волны λ) проводится одновременно с записью. Отметим, что обычно метод ВЧФС используется для получения информации о резонансных механизмах нелинейности, т.е. для идентификации и количественного определения как спектрального положения и ширины имеющихся резонансов в полном нелинейном отклике, так и соотношения их амплитуд [7].

Уже первые исследования сверхтонких пленок Ni и Au, проведенные методом ВЧФС, показали, что η существенно зависит от λ [8]. Анализ полученных данных

позволил авторам [9] предположить, что по крайней мере в видимом диапазоне определяющую роль в формировании нелинейного отклика металлов играют процессы насыщения межзонных электронных переходов, и построить модель электронной части нелинейного отклика $\eta(\lambda)$, учитывающую вклады всех возможных одно- и двухфотонных межзонных электронных переходов в реальной зонной структуре исследуемого образца.

Было установлено, что результаты численного моделирования для сверхтонких пленок Ni практически точно описывают данные эксперимента при времени внутрizonной релаксации $T_2 = 200 - 250$ фс. На важнейшую роль межзонных переходов в процессе формирования нестационарного отклика ряда металлических пленок (Ni, Au и Cu) на сверхкороткий оптический импульс обращали внимание авторы [10–12], интерпретируя данные экспериментов, выполненных для разных модификаций метода пробного пучка.

Отметим, что учет избыточных (возбуждаемых светом) свободных носителей кардинально меняет традиционно используемые в подобных задачах представления о тепловом механизме энергообмена между возбужденной электронной и фононной подсистемами в металлах [13]. В результате снятия запрета на неупругое рассеяние носителей на поверхности [14] открывается быстрый канал релаксации энергии электронного возбуждения [15], за счет которого в металлической пленке толщиной $L = 20$ нм за время импульса длительностью $\tau_p = 20$ пс до 10 % поглощенной энергии может быть перекачено в энергию деформации поверхности [16].

В настоящей работе приведены и интерпретированы данные, полученные в ходе экспериментальных исследований сверхтонких ($L \approx 30 - 40$ нм) металлических пленок Au и Pt методом пикосекундной ВЧФС.

2. Эксперимент

В проведенных экспериментах задающим генератором (ЗГ) являлся импульсный (частота повторения 1–5 Гц) пикосекундный YAG : Nd³⁺-лазер, работающий в режиме пассивной синхронизации мод (краситель № 3274у

в полимерной матрице, вероятность синхронизации мод $\sim 98\%$). Линейно поляризованное излучение ЗГ (цуг импульсов длительностью ~ 40 пс с энергией ~ 2 мДж) удваивалось по частоте в кристалле KDP (длина 40 мм, ое-е-взаимодействие) с эффективностью $\sim 30\%$ и с помощью системы зеркал и фокусирующих линз направлялось в кюветы двух идентичных лазеров на красителе (ЛК), работающих в режиме синхронной накачки. В резонаторе каждого лазера находился дополнительный короткий (~ 2 мм) низкодобротный резонатор, образованный внутренними гранями окон кюветы с красителем ФН-70 (коэффициенты отражения 0.1% и 50%). Это обеспечивало быстрое формирование затравки для пикосекундной генерации. Поворот глухих зеркал спектрально-селективных «синхронных» резонаторов ЛК, длины которых согласовывались с длиной резонатора ЗГ, позволял перестраивать длины волн $\lambda_{1,2}$ излучения генерации в диапазоне 590–645 нм.

Частоты генерации обоих ЛК контролировались спектрометром с разрешением ~ 4 см⁻¹ (использовалась дифракционная решетка 1200 мм⁻¹, работающая во втором порядке дифракции). Для абсолютной привязки длины волны λ_1 излучения одного из ЛК использовался интерференционный фильтр с полосой пропускания менее 1 нм. Длина волны излучения второго ЛК λ_2 совмещалась с λ_1 ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_p$) подстройкой его резонатора на максимум эффективности η самодифракции импульсов излучения двух ЛК в тонкой ($L \sim 10$ мкм) пленке GaSe. Точность совмещения определялась шириной $\delta\omega$ спектра генерации и составляла ~ 1 см⁻¹. Грубое и точное согласование длин резонаторов осуществлялось по максимумам энергии цуга импульсов ЛК и его второй гармоники (кристалл KDP длиной 1 мм, оо-е-взаимодействие). Излучение каждого ЛК представляло собой цуг из пяти импульсов практически одинаковой длительности $\tau_p \sim 20$ пс с пиковой мощностью до 50 кВт при $\delta\omega \sim 1.5$ см⁻¹. Измерения τ_p и $\delta\omega$ проводились по корреляционной методике (использовались неколлинеарная ГВГ и самодифракция в кристаллах KDP и GaSe). Пучки излучения ЛК фокусировались линзами (фокусное расстояние $f = 400$ мм) и под углом $\Theta \sim 7^\circ$ направлялись в исследуемый образец. Угол Θ определял период $A = \lambda_p/2 \sin(\Theta/2)$ (около 5 мкм при $\lambda_p = 620.4$ нм) пространственной модуляции оптических параметров изучаемых пленок в интерференционном поле двух компонент накачки. Моменты прихода импульсов ЛК совмещались линиями задержки. Плоскость установки образца и значения f выбирались исходя из условий обеспечения лучевой прочности (отсутствия необратимых изменений) изучаемых пленок.

Используемая система регистрации имела пять независимых входных каналов. Осуществлялся автоматический контроль энергии импульсов первой и второй гармоник излучения ЗГ, генерации двух ЛК и полезного сигнала, в качестве которого использовались генерируемые в изучаемой пленке импульсы самодифракции. Для регистрации энергии в контрольных каналах использовались интегрирующие фотодиоды. Полезный сигнал детектировался ФЭУ-119, включенным в аналогичном режиме. Дисперсия этого сигнала снижалась за счет установки цифровых «ворот» (программного дискриминатора), ограничивающих снизу и сверху предельно допустимые значения сигналов в каждом из контрольных каналов. Реализации, в которых уровень хотя бы одного

из контрольных сигналов не попадал в ворота, отбрасывались. При установке ворот, ширина которых была равна двум стандартным отклонениям по каждому из контрольных сигналов, 50%–80% реализаций удовлетворяло критериям отбора.

Используемая система регистрации позволяла регистрировать полезный сигнал в экспериментах с металлическими пленками толщиной до 10 нм. При максимальном (для лучших образцов) соотношении сигнал/шум ~ 10 –30 динамический диапазон измерений достигал $\sim 10^2$, что обеспечивало вполне удовлетворительную повторяемость экспериментальных результатов.

3. Исследуемые образцы

Исследовались сверхтонкие металлические пленки Au и Pt, нанесенные на подложки из стекла К8 методом лазерного напыления в ИПЛИТ РАН. Используемая методика механической и химической полировки подложек обеспечивала размер шероховатостей рабочих граней менее 5 нм. Тем не менее для отбора лучших подложек из изготовленной партии перед напылением проводились измерения уровня рассеяния излучения ЛК. Толщина напыляемых пленок L контролировалась как в процессе их изготовления, так и после его завершения. При этом учитывалось число использованных лазерных импульсов (для напыления монослоя их требовалось около 10) и по так называемой четырехточечной схеме измерялась электропроводность изготовленных пленок. После завершения процесса грубая и точная оценки L проводились по коэффициентам отражения/пропускания и данным метода рентгеновской рефлексометрии. Измерения электропроводности пленок золота с $L < 20$ нм показали, что их структура имеет кластерный характер. Результаты экспериментов, проведенных с образцами такой толщины, существенно менялись при смене освещаемого излучением ЛК места пленки. Более того, оказалось, что даже сама кластерная структура меняется под действием лазерных импульсов, поэтому ниже описаны воспроизводимые результаты, полученные для заведомо сплошных образцов пленок Au и Pt толщиной 30–40 нм.

4. Результаты эксперимента

В проведенных нами экспериментах перестройка длин волн генерации обоих ЛК осуществлялась одновременно ($\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda_p$) в диапазоне 620.4–635.1 нм. При этом в каждой точке (фиксированное значение λ_p) проводилась серия измерений с небольшим (± 10 см⁻¹) изменением частоты генерации одного из ЛК. Точка совмещения частот ($\lambda_1 = \lambda_2$) определялась по максимуму эффективности самодифракции η . На рис. 1, 2 показаны экспериментальные зависимости $\eta(\lambda_p)$ для сплошных сверхтонких пленок Au и Pt. Эти зависимости построены по результатам трех серий измерений, проведенных для разных мест фокусировки пучков ЛК в образец. Совпадение результатов показывает, что либо изучаемые пленки были практически однородными, либо масштаб имеющихся в них неоднородностей был много меньше размера пятна фокусировки пучков ЛК (100–150 мкм).

Наиболее важным экспериментальным фактом является то, что на зависимостях $\eta(\lambda_p)$ для пленок Au и Pt имеются спектральные особенности: характерный под-

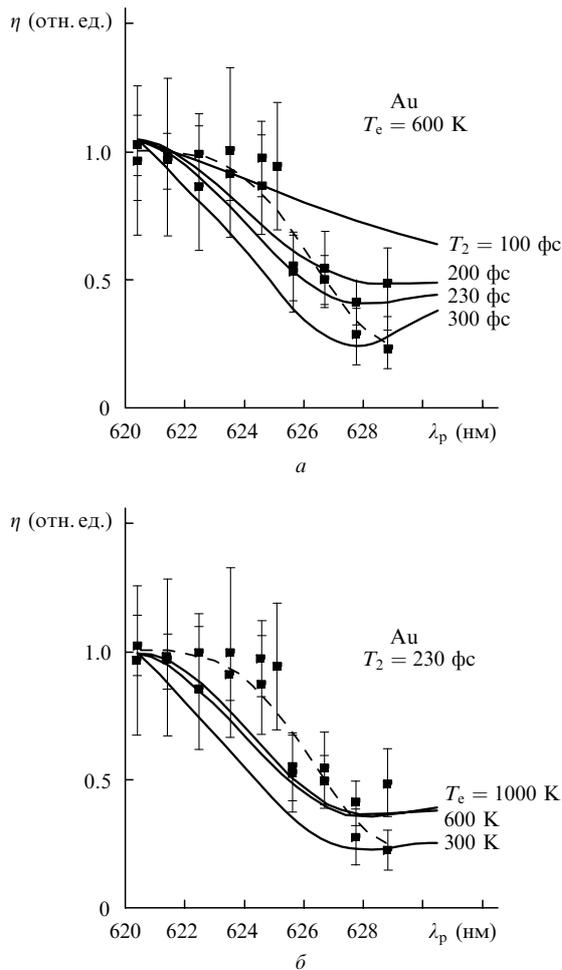


Рис.1. Экспериментальные данные (точки), их полиномиальная аппроксимация (штриховые кривые) и расчетные (сплошные кривые) зависимости $\eta(\lambda_p)$ для пленки Au при $T_e = 600$ K и разных T_2 (a), а также при $T_2 = 230$ фс и разных T_e (б); $L = 5$ нм, $S = 0.01$.

ем η (в окрестностях точек $\lambda_p \sim 622$ нм для Au и 629 нм для Pt) сменяется провалом при $\lambda_p \sim 632 - 635$ нм. Отметим, что о существовании провала нелинейного отклика на длине волны зондирования ~ 632 нм уже сообщали авторы сходных экспериментов по нелинейной спектроскопии тонких пленок YBaCuO, Cu, C₆₀ и Ni [9, 10, 17–19]. Важность этого обстоятельства достаточно очевидна. Действительно, если предположить, что сигнал самодифракции обусловлен спектрально-неселективными процессами поглощения на свободных носителях и последующей записи в образце акустических и/или тепловых дифракционных решеток [13], то η не должно зависеть от λ_p .

Таким образом, немонотонный характер зависимости $\eta(\lambda_p)$ для пленок Au и Pt (рис.1, 2) свидетельствует о существенной роли межзонных переходов при формировании когерентного нелинейного отклика металлических пленок в оптическом диапазоне. Действительно, в рамках этого предположения с учетом достаточно большой (~ 2 эВ) энергии кванта накачки процесс возбуждения должен затрагивать распределение носителей в нескольких энергетических зонах. При этом суперпозиция («интерференция») вкладов от нескольких одновременно протекающих межзонных переходов может приводить к спектральной селективности когерентного нелинейного отклика.

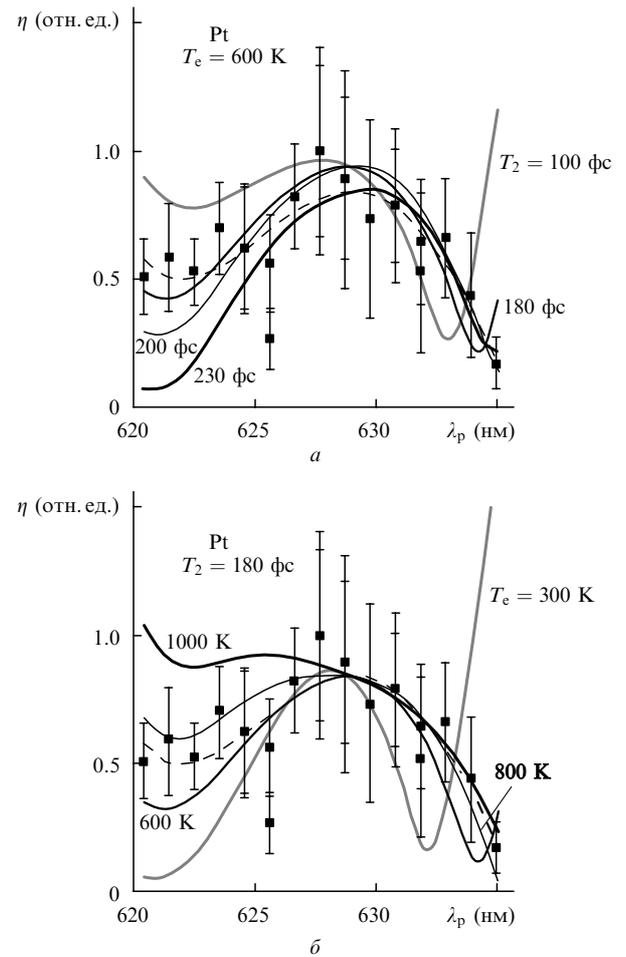


Рис.2. Экспериментальные данные (точки), их полиномиальная аппроксимация (штриховые кривые) и расчетные (сплошные кривые) зависимости $\eta(\lambda_p)$ для пленки Pt при $T_e = 600$ K и разных T_2 (a), а также при $T_2 = 180$ фс и разных T_e (б); $L = 5$ нм, $S = 0.01$.

5. Численное моделирование

Результаты эксперимента интерпретировались в рамках модели электронной нелинейной восприимчивости, основанной на учете насыщения межзонных электронных переходов в спектре электронных состояний сверхтонких металлических пленок [9]. Данные для интерполяции зонной структуры Au и Pt на всю зону Бриллюэна заимствовались из [20, 21]. Результаты расчета подгонялись к данным эксперимента с помощью свободных параметров: эффективной температуры электронной подсистемы T_e , унифицированного релаксационного параметра T_2 и максимального уровня относительного изменения населенности электронных состояний S . Температура T_e менялась в диапазоне 1000–300 K (оценки T_e при медленном и быстром отводе энергии от электронной подсистемы), перекрывающем диапазон оценок значений T_e (600–800 K), полученных разными авторами [2, 19, 22] при сходных режимах возбуждения. Параметр T_2 считался результатом совокупного действия всех внутри- и межзонных релаксационных процессов и варьировался от 50 до 700 фс. Величина S менялась от одного до 10 %, поскольку при использованных уровнях возбуждения ($10^{-3} - 10^{-4}$ Дж/см²) и сравнительно длинных импульсах накачки ($\tau_p \sim 20$ пс) существенное изменение чисел заполнения было маловероятным.

Отметим, что проведенный в [23] расчет для узкозонного полупроводника РbТе показал, что величина S скачивается в основном на амплитуде нелинейного отклика. Однако в металлических пленках, где уровень Ферми E_F пересекает одну или даже несколько энергетических зон, учет насыщения мог оказаться гораздо более важным, поскольку в этой случае повышается роль электронных состояний, значительно отстоящих по энергии от уровня E_F .

Процедура извлечения спектроскопической информации из данных эксперимента выглядела следующим образом. Для разных T_e , T_2 и S рассчитывались серии зависимостей $\eta(\lambda_p)$. Набор значений параметров считался имеющим смысл в тех случаях, когда на этих зависимостях имелись те же характерные особенности, что и на полученных экспериментально. Результат расчета $\eta(\lambda_p)$, показанный для пленок Au и Pt на рис. 1, 2 сплошными линиями (как и для пленок Ni [9]), резко зависит от значения T_2 . Для пленок Au расчет удовлетворительно (в пределах погрешности, рис.1,а) соответствует данным эксперимента при $T_2 = 230 \pm 30$ фс, что согласуется с данными работы [1]. Вариации значений T_e и S практически не меняют характера $\eta(\lambda_p)$ (рис.1,б). Для пленок Pt результат расчета соответствует данным эксперимента при $T_2 = 180 \pm 30$ фс (рис.2,а). В этом случае изменения T_e гораздо сильнее сказываются на характере зависимости $\eta(\lambda_p)$ (рис.2,б), что позволяет оценить возможные значения и этого параметра: $T_e = 600 - 800$ К.

6. Обсуждение результатов

Итак, проведенный нами расчет показал, что характерные особенности существенно немонотонных экспериментальных зависимостей $\eta(\lambda_p)$ удается воспроизвести подбором значений всего двух свободных параметров (T_2 и T_e) модели, учитывающей когерентную суперпозицию вкладов от множества насыщающихся межзонных электронных переходов. Поэтому можно утверждать, что при достаточно большой энергии кванта (сравнимой или превышающей 2 эВ) четырехфотонный отклик сверхтонких металлических пленок на пикосекундное возбуждение формируется преимущественно за счет

именно этого механизма нелинейности. Благодаря интерференции вкладов от нескольких межзонных переходов нелинейный отклик в методе ВЧФС оказывается чрезвычайно чувствительным к изменениям фаз отдельных компонентов, зависящих от характерных времен внутризонных релаксационных процессов. Это и позволяет дать для этих времен весьма точную ($\pm 10\%$) оценку. Как уже отмечалось, на сегодня нам известны три коллектива авторов [10–12], высказавших предположение о весьма существенной роли межзонных электронных переходов в процессах формирования нелинейного отклика металлических пленок на пико- и фемтосекундные оптические импульсы.

Авторы признательны РФФИ (грант № 02-02-16603) и ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники» за финансовую поддержку настоящей работы.

1. Vaterlaus A., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 3314 (1991).
2. Fann W.S., et al. *Phys. Rev. B*, **46**, 13592 (1992).
3. Wright O.B. *Phys. Rev. B*, **49**, 9985 (1994).
4. Hohlfield J., et al. *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 4861 (1997).
5. Hohlfield J., et al. *Appl. Phys. B*, **68**, 505 (1999).
6. Hohlfield J., et al. *Chem. Phys.*, **251**, 237 (2000).
7. Ахманов С.А., Коротеев Н.И. *Методы нелинейной оптики в спектроскопии рассеяния света: активная спектроскопия рассеяния света* (М.: Наука, 1981).
8. Петникова В.М. и др. *Квантовая электроника*, **28**, 69 (1999).
9. Кузнецова Л.П. и др. *Квантовая электроника*, **30**, 175 (2000).
10. Lozovik Yu.E., et al. *Phys. Lett. A*, **223**, 303 (1996).
11. Pawlik S., et al. *Surface Science*, **377–379**, 206 (1997).
12. Aeschlimann M., et al. *J. of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **88–91**, 179 (1998).
13. Gusev V.E., Wright O.B. *Phys. Rev. B*, **57**, 2878 (1998).
14. Гантмахер В.Ф., Левинсон И.Б. *Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках* (М.: Наука, 1984).
15. Alig R.C. *Phys. Rev.*, **178**, 1050 (1969).
16. Устинов В.В., Окулов В.И. *Физика металлов и металловедение*, **37**, 39 (1974); **37**, 263 (1974).
17. Бобырев Ю.В. и др. *Квантовая электроника*, **31**, 1067 (2001).
18. Farztdinov V.M., et al. *Phys. Rev.*, **56**, 4176 (1997).
19. Dobryakov A.L., et al. *Phys. Scripta*, **60**, 572 (1999).
20. Seraphin B.O., Cristersen N. *Phys. Rev. B*, **4**, 3321 (1971).
21. Friedel J., et al. *Chem. Sol.*, **25**, 781 (1964).
22. Sun C.-K., et al. *Phys. Rev B*, **50**, 15337 (1992).
23. Верещагина Л.Н. и др. *ЖЭТФ*, **109**, 923 (1996).