

# 飞秒脉冲激光驱动的薄膜中的 非平衡态电子弛豫\*

吴锦雷 王传敏

(北京大学电子学系, 光纤通信国家重点实验室 北京 100871)

**提要** 在飞秒脉冲激光的驱动下, 使用泵浦-探测技术测量了复合薄膜 Au-Ba-O 的瞬态光学透过率随延迟时间的变化曲线, 观察到了薄膜对光的吸收迅速增大并在皮秒时间内恢复原状的现象。该现象是薄膜中 Au 超微粒子内费米能级附近电子被飞秒激光脉冲激发, 产生非平衡态电子而经历瞬态弛豫造成的。从理论上给出了复合薄膜中 Au 超微粒子的电子声子相互作用常数  $g$  的数值。

**关键词** 飞秒脉冲激光, 薄膜, 电子弛豫

## 1 引 言

随着激光技术的发展, 人们能获得的激光脉冲越来越短, 这样可对物质在亚皮秒领域内的超快现象进行直接的瞬态弛豫研究。超短光脉冲与物质的相互作用是科学与技术的一个前沿领域。利用超短激光脉冲诱导出样品中的非平衡态载流子, 测量样品的瞬态光谱的变化是近年来发展的一种研究样品中非平衡态电子弛豫的新技术<sup>[1]</sup>。样品的瞬态光谱变化反映了费米面附近电子能带的结构信息, 而非平衡态载流子的弛豫过程主要受电子-声子相互作用的影响。关于纯金属薄膜中热电子的瞬态弛豫现象已经进行过一些研究。Schoenlein 等<sup>[2]</sup>报道了纯 Au 薄膜的瞬态反射率随延迟时间的变化, Eesley<sup>[3]</sup>和 Elsayed-Ail 等<sup>[4]</sup>则分别通过对纯 Cu 薄膜反射率和透射率瞬态变化的测量研究了 Cu 膜中热电子的瞬态弛豫。普遍认为电子被超短激光脉冲加热到高于晶格温度, 通过电子声子相互作用, 电子与晶格温度在较快时间内达到一局部的平衡, 然后由热传导决定的一个较慢的弛豫过程使该区域同周围温度达到一致。Allen<sup>[5]</sup>提出了对上述问题的理论分析。

另一方面, 光子器件的发展要求寻找三阶非线性系数大而且响应速度很快的材料。将金属超微粒子埋藏在介质中做成的超微粒子-介质复合体系, 由于表面作用和量子尺寸效应的影响, 具有比普通材料大得多的三阶非线性光学系数<sup>[6]</sup>, 因此引起了人们极大的兴趣。然而关于这种复合体系中超快过程的直接观测还未见报道。

我们将贵金属与介质通过真空沉积的方式作成一种复合薄膜<sup>[7]</sup>。在这类薄膜中, 金属呈超微粒子状态, 金属周围充满了介质, 表现出很多独特的性能。该薄膜体系是稳定的, 在长时间暴

\* 国家自然科学基金资助项目。

露大气的情况下不会发生性质的变化<sup>[8]</sup>。由于该类薄膜在高速光通信器件和检测超短光脉冲方面具有良好的应用前景,因此研究该薄膜在激光作用下的电子的瞬态响应现象,在理论和实验两方面都有重要的意义。

本文给出了在 647 nm 波长, 150 fs 超短激光脉冲作用下, Au-Ba-O 中非平衡态电子的瞬态弛豫现象,并给出了理论解释。

## 2 实验装置及样品

在超快激光脉冲作用下引起样品瞬态光学透过率随时间变化的测量中,使用了飞秒脉冲激光器、泵浦-探测技术、计算机控制的光学延迟线、锁相放大及数据采集系统<sup>[9]</sup>。实验原理见图 1。

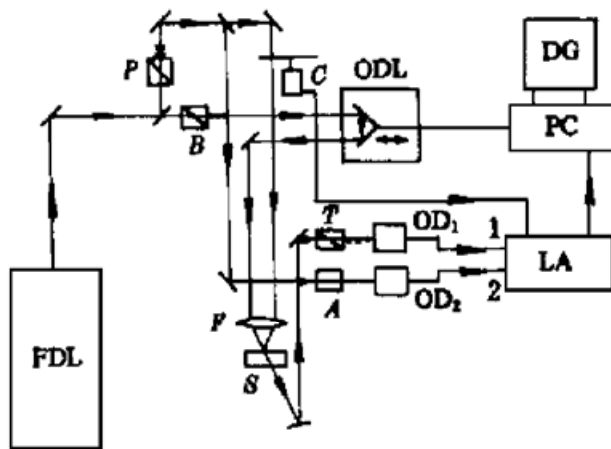


图 1 光学瞬态弛豫测试系统

Fig. 1 The system for measuring optical transient relaxation

FDL: femtosecond dye laser; ODL: optical delay line; PC: computer; LA: lock-in amplifier; OD: photodiode; DG: data gathering system; P: pulsed pump beam; B: pulsed probe beam; C: chopper; T: polarizer; A: attenuator; F: focusing lens; S: sample

以连续锁模 Nd:YAG 激光器(Coherent, Autares76-s)的二次谐波同步泵浦飞秒染料激光器(Coherent Satori Model 714)作为超短脉冲光源,波长为 647 nm,脉冲半高峰宽为 150 fs,重复频率为 76 MHz。将该超短脉冲光分为泵浦束(P)和探测束(B)两束,其光强比为 7:1,通过偏振片使其极化方向互相垂直。2770 Hz 的斩波器(C)将泵浦束斩波,探测束中加入由计算机(PC)控制的可变光学延迟线(ODL)。通过焦距  $F = 10$  cm 的透镜(F)将两束光会聚到样品(S)同一点上,光斑直径为  $20 \mu\text{m}$ 。使透射光通过偏振片(T)以滤去泵浦光成份,然后被光电二极管(OD<sub>1</sub>)接收,进入锁相放大器(LA)的 1 通道。为消除激光脉冲能量涨落对测量的影响,从斩波前的泵浦束中分出一个弱参考信号,被另一光电二极管(OD<sub>2</sub>)接收,进入锁相放大器的 2 通道。通过可变衰减器(A)调整该束强度,从通道 1 中的信号扣除通道 2 中的信号得到一个信噪比较好的信号,通过 A/D 转换卡存入计算机。利用计算机控制与调节光学延迟线及采集记录透射光变化数据可得到探测束透射信号随延迟时间的变化曲线,即样品的光学瞬态响应曲线。

实验中所用样品是用真空蒸发沉积的方法制得的:(1) 在高真空条件下( $< 3 \times 10^{-4}$  Pa)在玻璃基底上沉积一定厚度的 Ba 膜;(2) 通入氧气使 Ba 膜氧化成 BaO 薄膜;(3) 室温下蒸一定量的 Au,使其沉积在 BaO 薄膜中,然后加温退火 20 min;(4) 将制备的样品暴露于大气中,为提高样品的稳定性,在 100℃大气状态下退火 2 h。

这样做成的薄膜样品称为金钡氧(Au-Ba-O)薄膜。薄膜厚度约为 300 nm,薄膜中金属是以超微粒子形式和形成迷津结构的形式存在的,金属周围充满了介质。

### 3 实验结果

测量了 Au-Ba-O 薄膜样品由于飞秒光脉冲引起的光透射率随探测光相对泵浦光的延迟时间的变化。测量结果见图 2。在样品处泵浦光单脉冲能量为 0.5 nJ。

图 2 中的曲线在泵浦光入射前的阶段反映信号在透射率基准线附近涨落的情况, 纵坐标单位为相对单位。Au-Ba-O 样品经泵浦光入射后透过率迅速下降, 出现负的峰值 (AB 段)。曲线经负峰后的弛豫过程为 4 ps (BC 段)。实验结果表明, Au-Ba-O 薄膜具有极快的光学瞬态响应, 这就使该薄膜在高速光通信器件方面产生应用背景。

### 4 结果分析

由于 BaO 介质禁带宽度较大, 在可见光领域内是基本透明的, 因此 BaO 介质对光的吸收可以忽略。样品对激光的吸收主要表现为金属超微粒子对激光的吸收, 样品的瞬态响应主要由金属超微粒子决定。

一般认为, 金属可以被看成由晶格和电子两个相关的热力学系统组成。当一束超短光脉冲投射到样品上后, 光子能量首先被金属费米能级附近的自由电子吸收, 随即通过电子之间的散射迅速将能量传给其他电子, 使电子被加热, 然后通过电子声子散射将能量传递给晶格。如果入射光脉冲持续时间与电子声子能量传递时间相比足够短, 那么电子晶格之间将产生一个温度上的差异, 不再是热平衡状态。电子温度  $T_e$  与晶格温度  $T_i$  随时间变化趋向平衡态的过程可以用两个非线性微分方程描述<sup>[10]</sup>

$$C_e(T_e) \partial T_e / \partial t = K \nabla^2 T_e - g(T_e - T_i) + A(r, t) \quad (1)$$

$$C_i \partial T_i / \partial t = g(T_e - T_i) \quad (2)$$

式中  $C_e$  和  $C_i$  分别为电子和晶格的热容量,  $K$  为热导率,  $A(r, t)$  为激光加热源在样品处单位时间单位体积的能量,  $g$  为电子声子相互作用常数。我们利用计算机求解方程(1)和(2)得到  $T_e$  与  $T_i$  随时间变化的曲线。

图 2 观察到的是样品经泵浦光照射后所引起的透过率随延迟时间的变化曲线。材料的透过率反映了材料对光的吸收特性, 是由材料的复介电常数决定的。考虑到泵浦光的脉冲宽度, 瞬变的峰前沿说明与泵浦光照射相联系的是样品中电子吸收泵浦光子能量而激发的快速过程。在飞秒实验中, 入射泵浦光激发电子使电子温度升高, 电子温度升高改变了费米面附近的电子态密度, 比费米面低的电子态密度减小, 比费米面高的电子态密度增加, 使费米面进一步模糊, 引起电子跃迁几率的变化, 从而改变了样品的介电常数和吸收系数。而透过率恢复的过程则是热电子弛豫使费米面恢复原状的过程。

当金属粒度较小时, 由于量子尺寸效应的影响, 其能带结构可能在一定程度上偏离块体金

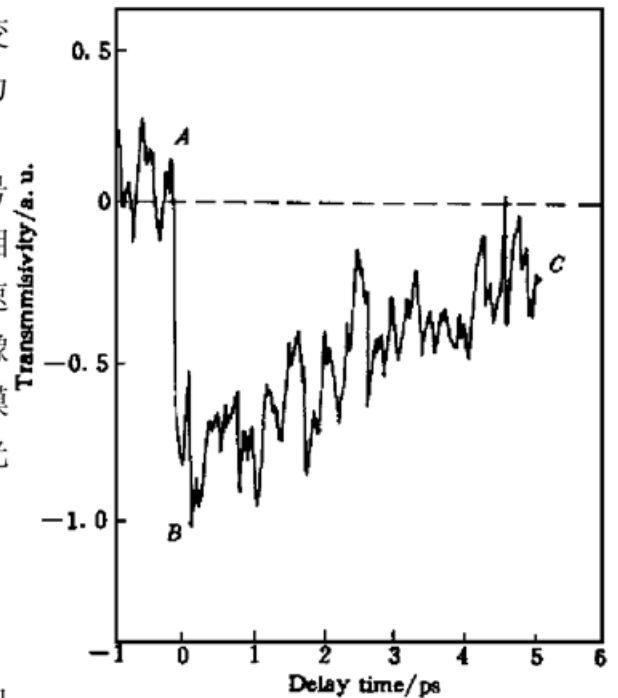


图 2 Au-Ba-O 薄膜的光透射率随时间的变化关系

Fig. 2 Time-resolved transmissivity of the Au-Ba-O thin film

属的能带结构。但是按照 Bachelet 等人的计算与讨论<sup>[11]</sup>, 当尺度超过 4 nm 时, 这种影响即小到可以忽略不计的程度。在我们的实验中, 金属超微粒子的粒径大部分大于 4 nm, 因此讨论样品中金属超微粒子的能带结构可以用一般的金属能带结构来近似。

在实验中, 探测束探测的是金属超微粒子中  $d$  带内的电子吸收入射探测束光子到费米能级附近跃迁几率的变化。由于入射激光波长为 647 nm, 对应的光子能量为 1.92 eV, 而在 Au 中  $d$  带顶  $E_d$  到费米能级  $E_F$  的能量差为 2.40 eV<sup>[12]</sup>, 因此跃迁主要发生在  $d$  带顶到费米能级下方。由于泵浦束的光强是探测束的 7 倍, 它的加热作用使费米能级下方的电子态密度减少, 而空态增加, 致使上述跃迁几率增加, 因而对探测束的吸收增加, 这正是图 2 中透过率出现负峰的原因。

金属中被加热电子的冷却, 将主要通过电子声子相互作用进行, 也就是通过电子晶格碰撞将能量直接传递给晶格, 使晶格温度升高, 在激光照射区域附近电子晶格温度达到平衡。在室温下 Au 中电子声子碰撞周期为  $4 \times 10^{-14}$  s<sup>[13]</sup>, 可见热电子在皮秒量级时间内的冷却过程中要发生几十甚至上百次的碰撞。

通过求解方程(1)和(2), 对电子温度  $T_e$  与晶格温度  $T_i$  随时间  $t$  的变化进行了理论拟合。计算所用数据及结果列于表 1。

表 1 理论计算中所用数据及结果

Table 1 Result and data used in the theoretical calculation

	Au-Ba-O
initial temperature/K	300
pump energy of single pulse/nJ	0.5
electronic heat capacity, $C_e(T_e)$ /J/m <sup>3</sup> K	$71.4 T_e$
lattice heat capacity, $C_i$ /J/m <sup>3</sup> K	$2.5 \times 10^6$
transmissivity at the wavelength of 647 nm/%	85
volume fraction of metal/%	25
thickness of sample/nm	300
peak temperature of electron, $T_e$ max/K	800
elevated temperature of lattice, $\Delta T_i$ /K	8

根据计算结果给出图 3。为了作图的方便, 我们假设泵浦光脉冲入射时间从 1 ps 处开始。然而, Au 薄膜的  $g$  值未见报道, 需要通过理论计算与实验结果比较去确定它的值。图 3 为 Au-Ba-O 薄膜在常数  $g$  取不同值时  $T_e$  与  $T_i$  随时间的变化情况。电子晶格达到平衡的时间强烈地依赖于  $g$  值的大小, 峰值电子温度却与  $g$  值关系不大。我们在图 3 中的模型给出一个 800 K 左右的峰值电子温度和  $\Delta T_i \approx 8$  K 时晶格温度升高的四条曲线。通过与图 2 所示样品瞬态响应实验结果的对比, 可以从理论上得到常数  $g$  的取值应为  $2 \times 10^{16}$  W/m<sup>3</sup>K。这一  $g$  值即为 Au 超微粒子-介质复合薄膜中电子声子相互作用常数的取值。

由于光作用区域温度高于周围区域温度, 因此一个主要由热传导决定的较慢的弛豫过程将使该区域同周围区域温度达到一致, 从而产生瞬态谱中的慢弛豫成份。对金属-介质复合薄膜, 金属超微粒子在介质内近似均匀分布, 我们认为薄膜在较大范围内是各向同性的, 根据能量守恒定律, 热传导方程可表示为

$$\rho C \partial T(r, t) / \partial t - K \nabla^2 T(r, t) = 0 \quad (3)$$

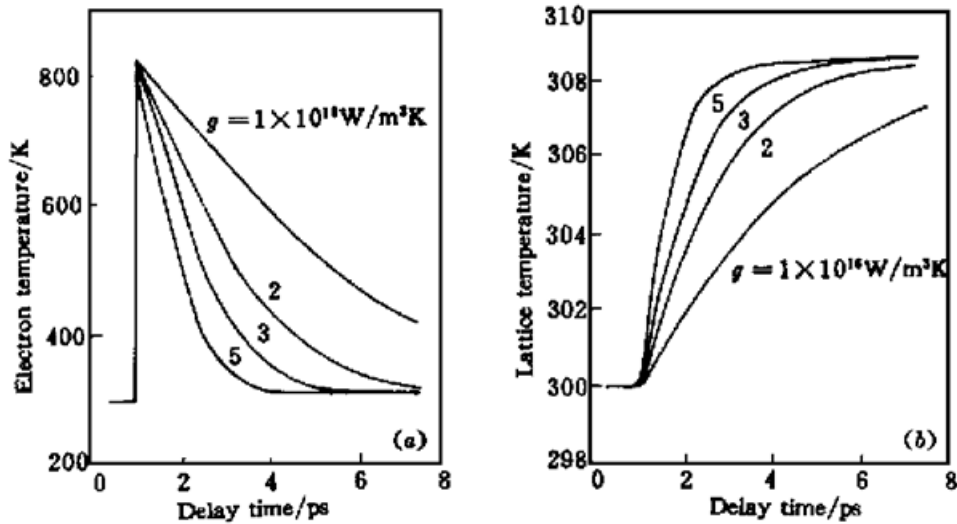


图3 Au-Ba-O 薄膜中电子与晶格温度随时间延迟与不同  $g$  值的关系

(a) 电子; (b) 晶格

Fig. 3 Electron temperature (a) and lattice temperature (b) vs time delay with variant  $g$  in the Au-Ba-O thin film

其中  $T(r, t)$  为样品温度,  $\rho C$  为单位体积的热容,  $K$  为热导率。该热传导过程是一个较慢的过程, 需几十皮秒。

## 5 结 论

在飞秒脉冲激光的驱动下, 使用泵浦-探测技术测量了复合薄膜 Au-Ba-O 的瞬态透过率随延迟时间的变化曲线。观察到薄膜中非平衡态电子的快速产生及其弛豫过程, 该过程被认为是 Au 超微粒子内费米能级附近电子被飞秒激光脉冲加热, 然后由于电子声子相互作用使电子温度冷却到晶格温度的过程。本文首次给出复合薄膜中 Au 超微粒子的电子声子相互作用常数  $g$  的数值, 它为  $2 \times 10^{16} \text{ W/m}^3\text{K}$ 。

由于具有极快的光学瞬态响应, 这类埋藏于介质中的金属超微粒子薄膜有可能在高速光通信器件方面得到应用。

**致谢** 本工作得到北京大学物理系介观物理国家重点实验室邹英华教授的大力支持, 在此表示衷心的感谢。

## 参 考 文 献

- 1 K. S. Wong, S. G. Han, Z. V. Vardeny. Studies of resonant and preresonant femtosecond degenerate four-wave mixing in unoriented conducting polymers. *J. Appl. Phys.*, 1991, **70**(3) : 1896~ 1898
- 2 R. W. Schoenlein, W. Z. Lin, J. G. Fujimoto. Femtosecond studies of nonequilibrium electronic processes in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(16) : 1680~ 1683
- 3 G. L. Eesley. Observation of nonequilibrium electron heating in copper. *Phys. Rev. Lett.*, 1983, **51**(23) : 2140~ 2143
- 4 H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot *et al.*. Time-resolved observation of electron-photon relaxation in copper. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **58**(12) : 1212~ 1215
- 5 P. B. Allen. Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**(13) :

1460~ 1463

- 6 F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis. Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1986, **3**(12) : 1647~ 1655
- 7 J. L. Wu, X. Zhang, W. M. Liu *et al.*. Formation and properties of Ag ultrafine embedded in barium oxide thin films. *Surface Review and letters*, 1996, **3**(1) : 1077~ 1081
- 8 Wu Jinlei, Liu Weimin, Dong Yinwu *et al.*. Experimental study on photoemissive thin films with ultrafine particles. *Chinese Science Bulletin (科学通报)*, 1993, **38**(3) : 210~ 211 (in Chinese)
- 9 J. L. Wu, C. M. Wang, Q. D. Wu *et al.*. Study of optical transient relaxation of an Ag-O-Ba thin film. *Thin Solid Films*, 1996, **281**(1~ 2) : 249~ 251
- 10 S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, T. L. Perel'man. Electron Emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *Sov. Phys. JETP*, 1974, **39**(2) : 375~ 377
- 11 G. B. Backelet, F. Bassani, M. Bourg *et al.*. Surface and size effects on the electronic states of small metallic clusters: a model calculation. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1983, **16**(21) : 4305~ 4319
- 12 W. J. Scouler. Temperature-modulated reflectance of gold from 2 to 10 eV. *Phys. Rev. Lett.*, 1967, **18**(12) : 445~ 448
- 13 K. Ujihara. Reflectivity of metals at high temperatures. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**(5) : 2376~ 2383

## Nonequilibrium Electron Relaxation in the Thin Film Stimulated by Femtosecond Pulse Laser

Wu Jinlei Wang Chuanmin

(Department of Electronics, State Key Laboratory of Optical Fiber Communication System,  
Peking University, Beijing 100871)

**Abstract** The pump-probe method was used for measuring the transient change of optical transmissivity of a composite thin film Au-Ba-O which was stimulated by a femtosecond pulsed laser. A phenomenon was observed that the optical absorption in the thin film rapidly increased and then recovered in a few picoseconds. Optical relaxation is a process in which nonequilibrium electrons, excited by laser pulses and originating from Au ultrafine particles, return to the equilibrium state. In this paper, a theoretical value of the electron-phonon coupling constant  $g$  of Au ultrafine particles in the composite thin film was given.

**Key words** femtosecond pulse laser, thin film, electron relaxation