

# Cu-Ba-O 薄膜在超短激光脉冲作用下的光透射率特性\*

吴锦雷 王传敏

(北京大学电子学系, 北京 100871)

邹英华

(北京大学物理系, 介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

**摘 要** 用泵浦-探测技术测量了金属-介质复合薄膜 Cu-Ba-O 的光学透射率在超短激光脉冲作用下随延迟时间的瞬态变化曲线, 获得了薄膜对光的透射率迅速减小并在皮秒时间内恢复原状的实验结果。该现象是由薄膜中金属超微粒子内费米能级附近电子被飞秒激光脉冲激发所产生的非平衡态电子经历瞬态弛豫造成的。本文从理论上给出了薄膜中 Cu 超微粒子的电子声子相互作用常数  $g$  的修正数值。

**关键词** 光学透射率, 超短激光脉冲, 薄膜。

## 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, 可以对物质在亚皮秒领域的超快现象进行直接的瞬态弛豫研究。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 等人<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 Elassyed-Ail 等人<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。但是关于金属-半导体介质复合体系的光学瞬态响应研究尚未有报道。

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

\* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1997-06-02; 收到修改稿日期: 1997-09-15

体系中超快过程和直接观测还未见报道。

作者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周围充满了介质。该薄膜体系是稳定的,在长时间暴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,故研究该薄膜在激光作用下的电子的瞬态响应现象,在理论上和实验上都有重要的意义。

本文给出了在 647 nm 波长、150 fs 超短激光脉冲作用下, Cu-Ba-O 薄膜的光学透射率瞬态变化现象,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射率随时间变化的测量装置的实验原理图如图 1 所示<sup>[9]</sup>。

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 647 nm,脉冲半高峰宽 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)以滤去泵浦光成分,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 中信号得到一个信噪比较好信号,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 Cu,使其沉积在 BaO 薄膜中,然后加温退火 20 分钟;
- 4) 将制备的样品暴露大气,为提高样品的稳定性,在 100℃ 大气状态下退火 2 小时。

这样制成的薄膜样品称为铜钡氧(Cu-Ba-O)薄膜,薄膜厚度约 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 BaO 半导体介质。

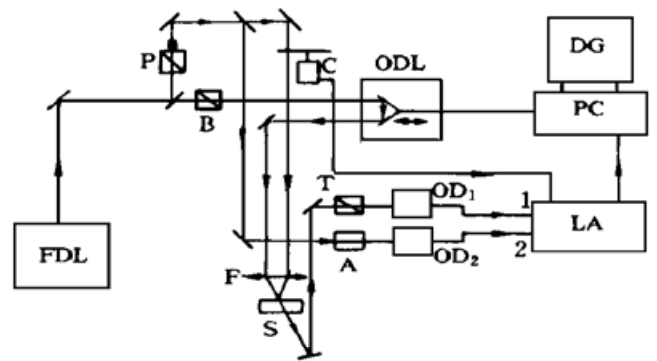


Fig. 1 The system for measuring optical transient relaxation. FDL: femtosecond dye laser, ODL: optical delay line, PC: computer, LA: lock-in amplifier, OD: photodiode, DG: data gathering system, P: pump pulse beam, B: probe pulse beam, C: chopper, T: polarizer, A: attenuator, F: focusing lens, S: sample

### 3 实验结果

对 Cu-Ba-O 薄膜样品测量了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。测量结果如图 2 所示。在样品处泵浦光单脉冲能量为 0.5 nJ。

图中的曲线在泵浦光入射前的阶段反映信号在透射率的基准线附近涨落的情况, 纵坐标单位为相对单位。Cu-Ba-O 样品经泵浦光入射后透射率迅速下降, 出现负的峰值(AB 段)。曲线经负峰后的弛豫包括两种成分: 一极快的成分(BC 段)和一较慢的成分(CD 段)。从图 2 中得到 BC 段的快弛豫过程为 500 fs, 较慢的 CD 段弛豫过程需几十皮秒。

实验结果表明, Cu-Ba-O 薄膜具有极快的光学瞬态响应, 这就使薄膜在高速光通信器件方面产生应用背景。

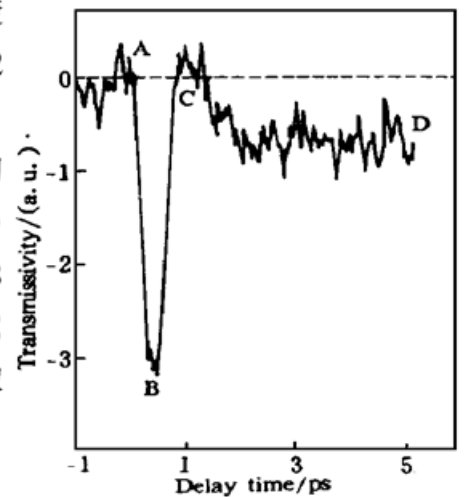


Fig. 2 Time-resolved transmissivity of Cu-Ba-O thin film

### 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>:

$$\frac{C_e(T_e) \partial T_e}{\partial t} = k \nabla^2 T_e - g(T_e - T_i) + A(r, t), \quad (1)$$

$$\frac{C_i \partial T_i}{\partial t} = g(T_e - T_i), \quad (2)$$

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。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 观察的是样品经泵浦光照射后所引起的透射率随延迟时间的变化曲线。材料的透射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。而透射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。在本文的实验中,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,入射激光波长 647 nm,对应的光子能量为 1.92 eV,探测束探测的是金属超微粒子中  $d$  带中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。而在 Cu 中  $d$  带顶  $E_d$  到费米能级  $E_F$  的能量差为 2.15 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 透射率出现负峰的原因。本实验把初始温度设定为室温 300 K,已知泵浦束激光单脉冲的能量为 0.5 nJ,电子的热容量为 96.6 J/m<sup>3</sup>K,若 Cu-Ba-O 薄膜厚度为 300 nm,金属体积百分数为 20%,对 647 nm 波长激光的透射率为 40%,那么该薄膜在超短激光脉冲作用下,计算结果得到电子的峰值温度达 500 K。

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。这一过程对应于图 2 中的快速衰减成分。在室温下 Cu 中电子声子碰撞周期为  $2 \times 10^{-14}$  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上百次的碰撞。

本文通过求解方程(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。

Table 1. Result and data used in Cu-Ba-O film for the theoretical calculation

initial temperature/K	300	volume fraction of metal/%	20
pump energy of single pulse/nJ	0.5	thickness of sample/nm	300
electronic heat capacity, $C_e(T_e)/(J/m^3K)$	$96.6T_e$	peak temperature of electron, $T_e \text{ max}/K$	500
lattice heat capacity, $C_i/(J/m^3K)$	$3.5 \times 10^6$	elevated temperature of lattice, $\Delta T_i/K$	2.8
transmissivity in the wavelength of 647 nm/%	40		

根据计算结果如图 3 所示。为了作图的方便,假设泵浦光脉冲入射时间从 1 ps 处开始。图 3 为 Cu-Ba-O 薄膜在激光作用下  $T_e$  与  $T_i$  变化的理论结果。常数  $g$  取文献[6]给出的纯 Cu 膜的数值  $g = 1 \times 10^{17}$  W/m<sup>3</sup>K。

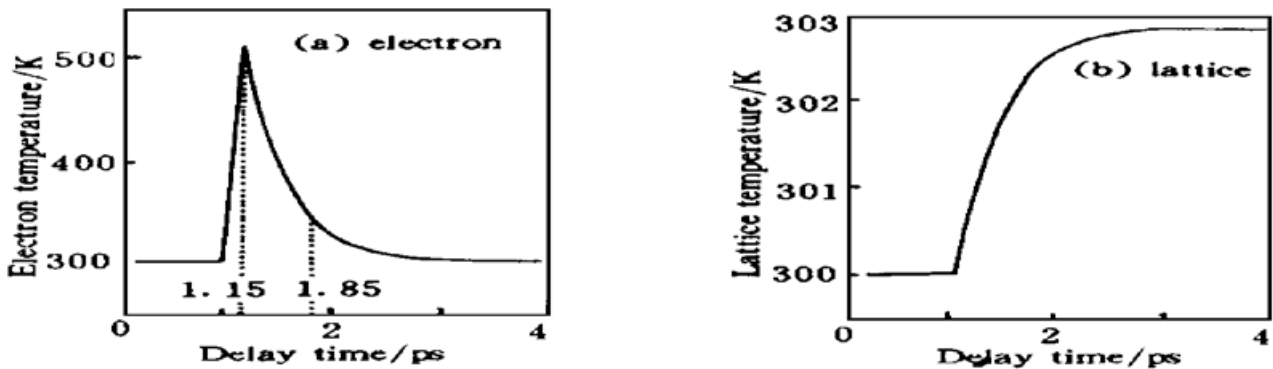


Fig. 3 Theoretical curves of electron temperature (a) and lattice temperature (b) vs time delay in the Cu-Ba-O thin film. (a) Electron, (b) Lattice

图 3 示出,电子同晶格在 ps 量级内确实存在一温度上的差异,其中电子的峰值温度可达 500 K,电子晶格达到局部平衡时温度升高  $\Delta T_i$  为 2.8 K。这一平衡过程是在约 700 fs 的时间内完成的,同图 2 示出的 Cu-Ba-O 薄膜的瞬态响应结果上基本一致的,这说明把实验结果归

于激光同样品中金属超微粒子的作用的解释是可行的。但计算结果比实际结果弛豫时间要长些,表明金属超微粒子-介质薄膜中  $g$  值应稍大于纯金属膜中的  $g$  值。作者认为这恰是金属超微粒子与介质构成复合薄膜所产生的影响,使金属超微粒子内声子自由程减小,从而使电子-声子相互作用增强。所以应把纯 Cu 薄膜中的  $g$  值修正为  $g = 1.3 \times 10^{17} \text{ W/m}^3\text{K}$ ,才符合金属超微粒子-介质薄膜的实际情况。

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分。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,作者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

$$\frac{\rho C \partial T(r, t)}{\partial t} - k \nabla^2 T(r, t) = 0, \quad (3)$$

式中  $T(r, t)$  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。

**结 论** 用泵浦-探测技术测量了金属-介质复合薄膜 Cu-Ba-O 的光学瞬态透射率在超短激光脉冲作用下随延迟时间的变化曲线。得到薄膜对光的透射率迅速减小,并在皮秒时间内恢复原状的实验结果,该过程被认为是金属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。本文给出复合薄膜中 Cu 超微粒子的电子声子相互作用常数  $g$  的修正数值,它应为  $1.3 \times 10^{17} \text{ W/m}^3\text{K}$ 。

由于具有极快的光瞬态响应,这类埋藏于介质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。

### 参 考 文 献

- [1] K. S. Wong, S. G. Han, Z. V. Vardeng, 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] B. Allen, Theory of thermal relaxation of electrons in metals. *Phys. Rev. Lett.*, 1987, **59**(13): 1460~ 1463
- [6] F. Hache, D. Ricard, C. Flytznis, Optical nonlinearities of small metal particles: surface-mediated resonance and quantum size effects. *J. Opt. Soc. Am.*, 1986, **B3**(12): 1647~ 1655
- [7] J. L. Wu, X. Zhang, W. M. Liu *et al.*, Formation and properties of Ag ultrafine particles embedded in barium oxide thin films. *Surface Rev. and Letters*, 1996, **3**(1): 1077~ 1081
- [8] 吴锦雷, 刘惟敏, 董引吾等, 超微粒光电转换薄膜的实验研究. 科学通报, 1993, **38**(3): 210~ 211
- [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): 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. Baakelet, F. Bassani, M. Bourg *et al.*, Surface and size effects on the electronic states of

small metallic clusters: a model calculation. *J. Phys. (C)*, 1983, **16**(21) : 4305~ 4319

[12] R. Rosei, D. W. Lynch, Thermomodulation spectra of Al, Au and Cu. *Phys. Rev. (B)*, 1972, **5** (10) : 3883~ 3893

[13] K. Ujihara, Reflectivity of metals at high temperature. *J. Appl. Phys.*, 1972, **43**(5) : 2376~ 2383

## Characteristics of Optical Transmissivity of Cu-Ba-O Thin Film under Action of Ultrashort Laser Pulses

Wu Jinlei      Wang Chuanmin

(*Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871*)

Zou Yinghua

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

(Received 2 June 1997; revised 15 September 1997)

**Abstract** The pump-probe method was used for measuring the transient change of optical transmissivity of metal particle-matrix composite thin film Cu-Ba-O exposed to ultrashort laser pulses. The phenomenon was observed that the optical transmissivity in the thin film rapidly decreased and then recovered in a few picoseconds. The optical relaxation is a process in which nonequilibrium electrons, excited by laser pulses and originating from near Fermi level in Cu ultrafine particles, return to the equilibrium state. An amended theoretical value of electron-phonon coupling constant  $g$  of Cu ultrafine particles in the composite thin film was given.

**Key words** optical transmissivity, ultrashort laser pulse, thin film.