

金属超微粒子-半导体薄膜的光学瞬态响应^{*}

王传敏 吴锦雷¹⁾

(北京大学无线电电子学系, 光纤通信国家重点实验室, 北京 100871)

夏宗炬 邹英华

(北京大学物理系, 人工微结构和介观物理国家重点实验室, 北京 100871)

(1995 年 5 月 30 日收到)

利用飞秒脉冲激光和泵浦-探测技术测量了金属超微粒子-半导体复合薄膜 Ag-BaO 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漂白现象, 并在不到 2 ps 时间内恢复. 该现象是薄膜中金属超微粒子内费密能级附近电子被飞秒激光脉冲激发, 产生非平衡电子而经历瞬态弛豫造成的. 弛豫主要包括非平衡电子越过超微粒子和周围介质的界面位垒进入周围介质, 以及非平衡电子同晶格和界面的散射两种过程. 超微粒子粒径的差别会引起非平衡电子弛豫时间的差别.

PACC: 7847; 7865; 6860

1 引 言

超短光脉冲与物质的相互作用是科学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费密面附近电子的能带结构及非平衡电子弛豫的新技术. 在泵浦-探测光学实验方法中, 超短脉冲泵浦激光束将样品中载流子激发到非平衡位置, 改变了样品的光学性质. 利用延时到达的探测光可以测量样品中被激发的非平衡载流子弛豫过程. 超短光脉冲及检测技术的进展推进了这一领域的研究工作^[1,2]. 利用飞秒激光脉冲可以研究亚皮秒级的弛豫过程, 使用锁相放大与差分技术可以探测相对光强 10^{-5} 的变化, 计算机控制的光学延迟线与数据采集系统可以方便地检测瞬态光谱及进行数据拟合.

关于贵金属 Cu, Au 薄膜中非平衡电子的瞬态弛豫现象已进行过较多的研究. Schoenlein 等^[3]报道了 Au 膜的瞬态反射率随延迟时间的变化, Eesley^[4]和 Elsayed-Ali 等^[5]则分别通过对 Cu 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. 由于 Cu, Au 的 d 带顶 E_d 到费密能级 E_F 附近的能量差分别约为 2.15 和 2.4 eV, 因此在上述实验中, 探测束探测的是金属内 d 带顶电子到费密能级附近空态的跃迁, 对应于费密能级附近电子被超短激光脉冲加热到远高于晶格温度, 然后主要通过电子声子相互作用在较快时间内冷却下来的过程. 然而由于 Ag 的 d 带顶到费密能级附近的能量差约为 4 eV, 在光子能量约为

^{*} 国家自然科学基金资助的课题.

1) 通讯联系人.

2 eV 的激光作用下, 至今还没人观察到 Ag 膜的光学瞬态响应现象.

我们将贵金属与半导体介质通过真空沉积的方式作成一种复合薄膜. 在该薄膜中, 金属以超微粒子状态存在, 周围充满了半导体介质. 该体系的主要性质仍由金属决定, 但由于表面作用和尺寸效应的影响, 该体系具有比纯金属膜更大的光学吸收系数. 在入射光较弱的情况下, 电子更容易被加热. 将 Ag 超微粒子埋藏在半导体介质中做成的 Ag-BaO 薄膜是一种全新型的光电转换薄膜^[6], 它不含碱金属, 有很好的稳定性, 可以在大气中存放, 再置入真空系统不需要激活, 就能产生足以检测皮秒级激光脉冲信号的光电子发射. 在激光作用下有特殊的灵敏度. 这种光电薄膜有很好的应用前景.

在 647 nm, 150 fs 的超短激光脉冲作用下, 用泵浦探测法测量了 Ag-BaO 薄膜的光学瞬态响应现象, 发现该薄膜具有特殊的光学瞬态响应现象. 由于这类埋藏于半导体介质中的超微粒子薄膜具有很快的光学瞬态响应和良好的光电发射特性, 可能使其在高速光学器件方面具有应用前景.

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 (pump and probe) 技术、计算机控制的光学延迟线、锁相放大及数据采集系统. 实验原理图见图 1.

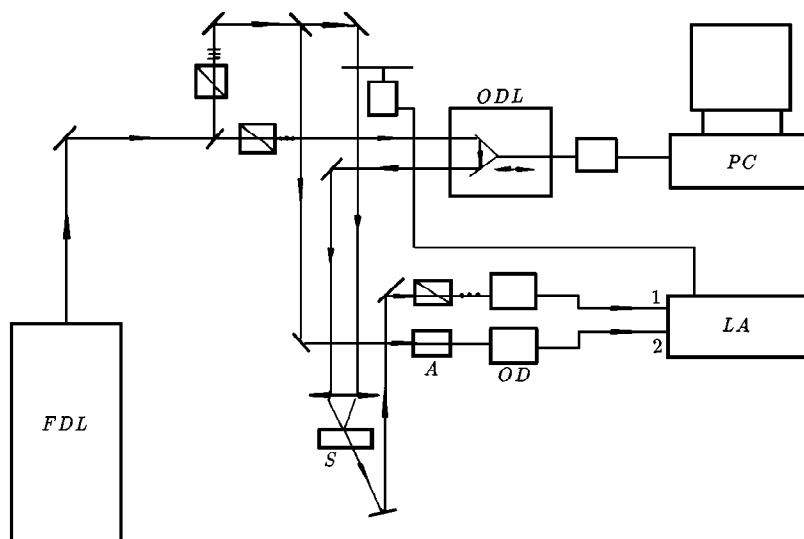


图1 光学瞬态过程的泵浦-探测系统原理图 FDL 为飞秒染料激光器; ODL 为光学延迟线;
A 为可变衰减器; OD 为光电二极管; LA 为锁相放大器; PC 为计算机; S 为样品

以连续锁模 Nd:YAG 激光器 (型号为 Coherent, Autaros76-s) 的二次谐波同步泵浦飞秒染料激光器 (型号为 Coherent SATORI Model 714) 作为超短脉冲光源, 波长为 647 nm, 脉冲半峰宽为 150 fs, 重复频率为 76 MHz. 将该超短脉冲光分为泵浦束和探测束两束, 其光强比为 7:1, 通过偏振片使其极化方向互相垂直. 2770 Hz 的斩波器将泵浦束斩波, 探测

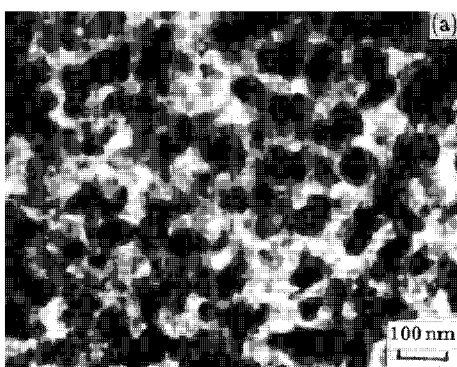
束中加入由计算机(PC)控制的可变延迟线(ODL).通过焦距为 $F=10\text{ cm}$ 的透镜将两束光会聚到样品同一点上,光斑直径约为 $20\text{ }\mu\text{m}$.使透射光通过偏振片以滤去泵浦光成分,然后被光电二极管(OD)接收,进入锁相放大器(LA)的通道1.为消除激光脉冲能量涨落对测量的影响,从斩波前的泵浦束中分出一个弱参考信号,被另一光电二极管接收,进入锁相放大器的通道2.通过可变衰减器(A)调整该束强度,从通道1中信号扣除通道2中信号得到一个信噪比较好的信号,通过A/D转换卡存入计算机.利用计算机控制与调节光学延迟线及采集记录透射光变化数据,可得到探测束透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:

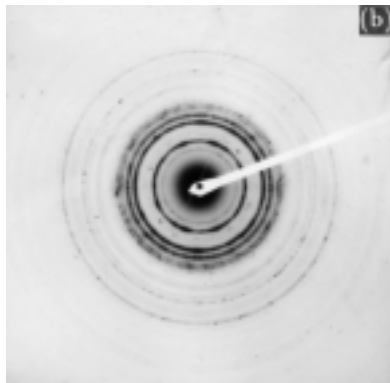
- (1)在高真空条件下(小于 $3 \times 10^{-4}\text{ Pa}$)在玻璃基底上沉积一定厚度的Ba膜;
- (2)通入氧气使Ba膜氧化成BaO薄膜;
- (3)室温下蒸一定量的金属Ag,使其沉积在BaO薄膜中,然后加温退火20 min;
- (4)将制备的样品暴露大气,为增加样品的稳定性,在大气状态下 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 退火2 h.

这样做成的薄膜样品我们称为Ag-BaO或Ag-Ba-O(银钡氧)薄膜.

为便于分析和比较,我们研究了Ag超微粒子粒径不同的两个样品.图2和图3

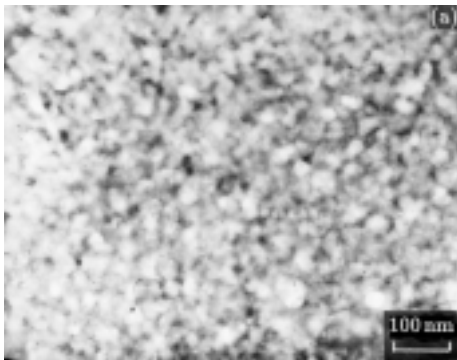


(a) 形貌像

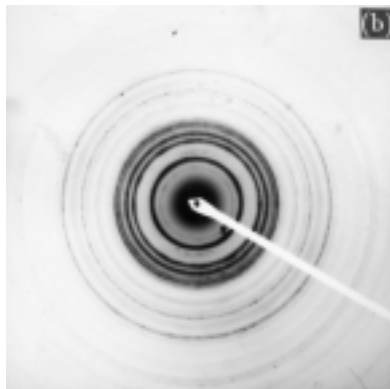


(b) 衍射图

图2 样品1的形貌与衍射图



(a) 形貌像



(b) 衍射图

图3 样品2的形貌与衍射图

分别为两个样品的透射电子显微镜(TEM)形貌与衍射图.两图示出,薄膜中 Ag 都是以超微粒子形式存在的,Ag 超微粒子周围充满了介质,二者之间没有形成化合物.Ag 和介质均为多晶状态,介质的主要成分是 BaCO_3 和少量的 BaO .但是,样品 1 中 Ag 超微粒子平均粒径为 80 nm 左右,而样品 2 中 Ag 超微粒子平均粒径在 20 nm 左右.

3 实验结果

分别对样品 1 和样品 2 测量了由于飞秒光脉冲引起的透射率 T 随探测光相对泵浦光的延迟时间的变化.测量结果见图 4 和图 5.在样品处泵浦光单脉冲能量为 0.5 nJ.

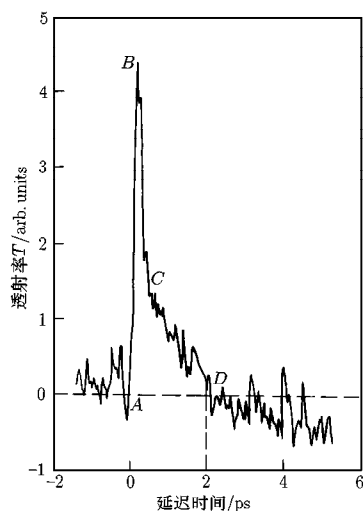


图 4 样品 1 的飞秒瞬态透射率随时间的变化

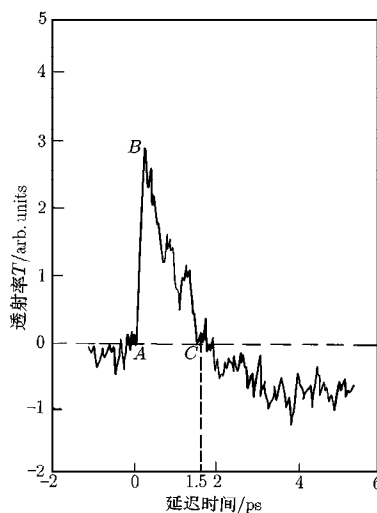


图 5 样品 2 的飞秒瞬态透射率随时间的变化

图 4 和图 5 中的曲线为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.经泵浦光照射后两种样品的透过率 T 均迅速增大,对应处出现峰值.但两个样品经峰值后的衰减出现明显的差别.图 4 显示出两种衰减成分,一较快的衰减成分(BC 段)和一稍慢的衰减成分(CD 段).从图 4 中得到 BC 段的快衰减过程约为 150 fs.稍慢的衰减过程为 2 ps.而对应于样品 2 的图 5 示出,曲线经峰值后的衰减成分已不好区分快慢两部分,其衰减时间比样品 1 的慢过程稍快,为 1.5 ps.另外,两种样品均出现恢复后的透过率较原来稍有减小的现象.

两个样品均表现为吸收漂白现象,这与文献[3—5]中 Au, Cu 薄膜的吸收增加表现出完全不同的情形.样品 1 中的快衰减成分是一个极快的光学瞬态弛豫过程,比文献[3—5]报道的 Au, Cu 薄膜的瞬态过程(几皮秒)都要快许多,两个样品稍慢的衰减成分也比 Au, Cu 薄膜的要稍快.这说明 Ag-BaO 具有特殊的光学瞬态响应特点.

4 理论分析与讨论

4.1 样品的光吸收

透射电子显微镜的观察结果表明,在薄膜样品中金属与介质之间形成的是一固溶体系,而没有形成化合物.由于介质禁带宽度较大,在可见光领域内是基本透明的,因此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对激光的吸收.因此我们首先考虑金属超微粒子与激光的相互作用.

当金属微粒粒度较小时,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^[7]的计算与讨论,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 Ag 超微粒子的平均粒径大于 4 nm,因此在讨论中金属 Ag 超微粒子的能带结构可以用金属 Ag 块体的能带结构来近似.

图 4 和图 5 观察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 T 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.两图中的透过率瞬态变化峰曲线均有很快变化的峰前沿.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.由于 Ag 的平滑 d 带顶到费密能级附近的能量差约为 4 eV, d 带电子对激光的吸收可以忽略,薄膜的光吸收过程应该主要是 Ag 中类自由电子的光吸收过程,即费密能级附近的电子吸收光子跃迁到较高能级的过程.

按照 Segall^[8]给出的 Ag 块体的能带结构,费密能级附近下方一个满态密度峰 L'_2 ,在费密能级之上有一个空态密度峰 X'_4 ,二者能量差约为 2.0 eV,近似等于入射光子的能量.样品吸收光子的过程主要是满态密度峰 L'_2 附近的电子吸收光子跃迁到空态密度峰 X'_4 附近的过程.这是一个间接跃迁过程,吸收仅与初态 L'_2 的电子态密度 $\rho_c(L'_2)$ 和终态 X'_4 的空态密度 $\rho_v(X'_4)$ 成正比^[9],即

$$N_e \propto \rho_c(L'_2) \rho_v(X'_4), \quad (1)$$

N_e 为发生跃迁的电子数.

由于样品对泵浦光的吸收改变了初态和终态的电子态密度,使初态电子密度和终态空态密度减小,因此对探测光吸收减小,导致透过率迅速增加出现峰值,从而出现吸收漂白现象.这同样品 1 与样品 2 的瞬态响应结果是一致的.随着非平衡电子的弛豫,初态电子密度和终态空态密度逐渐恢复,样品透过率恢复原状.

4.2 非平衡电子的弛豫

样品的透过率恢复的过程对应于样品中非平衡电子的弛豫过程,是由初态电子密度和终态空态密度的恢复决定的.在 Au, Cu 薄膜中非平衡电子的瞬态弛豫主要由薄膜内的电子声子相互作用决定的. Ag-BaO 样品较快的电子弛豫与其有相似之处,同时是与 Ag 的超微粒子状态和周围半导体介质的影响分不开的.

单纯 Ag 超微粒子的表面位垒在 4 eV 以上, 吸收 2 eV 左右的光子的非平衡电子很难跃过表面位垒出去. 然而将金属超微粒子埋藏在半导体介质中后, 为使二者费密能级保持一致, 超微粒子与介质之间将交换电子, 在界面形成一电偶极层, 使超微粒子界面位垒大大降低^[10]. 未暴露过大气的 Ag-BaO 薄膜的能带图如图 6 所示^[11], 其中 Ag 与 BaO 介质之间的界面位垒为 1.7 eV. 暴露大气后由于介质的成分发生变化, 界面位垒会有所升高, 但在薄膜内部 Ag 微粒与介质间的等效界面位垒一般不会高于 2 eV, 这同吸收光子后产生的非平衡电子动能已比较接近. 因此, 会有部分非平衡电子在与界面的碰撞过程中越过 Ag 超微粒子与介质的界面或者通过隧道效应扩散进入周围介质中去. 这正是我们的 Ag-BaO 薄膜作为一种优良的光电发射薄膜的必要条件之一. 该过程所需时间可以表示为

$$t_A = nD / V_e, \quad (2)$$

其中 D 为超微粒子的粒径, n 为电子扩散入周围介质前与界面的碰撞次数, V_e 为非平衡电子速度.

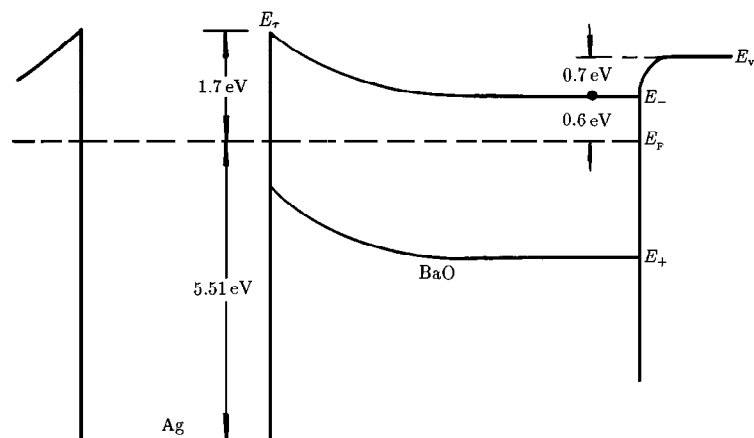


图 6 未暴露过大气的 Ag-BaO 薄膜的能级图

正是由于部分非平衡电子进入到半导体介质中去, 使终态的空态密度增加, 样品的透过率得到部分恢复. 这是非平衡电子的一种弛豫过程.

超微粒子内没有扩散进入周围介质中的非平衡电子, 由于其温度高于金属晶格温度, 将通过电子与晶格的散射(电子声子散射)以及电子与界面的散射损失能量, 最后弛豫到费密能级附近, 与晶格温度达到平衡, 样品透过率基本恢复. 这是非平衡电子的另一种弛豫过程.

样品中电子温度 T_e 与晶格温度 T_L 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^[12]

$$\begin{aligned} C_e(T_e) \partial T_e / \partial t &= -g(T_e - T_L), \\ C_L \partial T_L / \partial t &= g(T_e - T_L), \end{aligned} \quad (3)$$

其中 C_e 和 C_L 分别为电子和晶格的热容量, 且 $C_e = \gamma T_e$, g 为电子声子相互作用常数.

样品中电子与界面散射的平均频率 ν_{es} 由超微粒子的尺度决定, 可表示为

$$\nu_{es} = V_e / R = 2 V_e / D, \quad (4)$$

R 为超微粒子的半径.

如果认为每次电子与界面散射损失能量近似等于每次电子晶格散射损失能量 δE , 则能量比费密能级 E_F 高出 ΔE 的非平衡电子通过电子与晶格及界面的散射弛豫回费密能级附近所需时间可近似表示为

$$t_B \approx (\nu_{ep} + \nu_{es})^{-1} \Delta E / \delta E, \quad (5)$$

其中 ν_{ep} 为超微粒子内电子声子散射频率.

结合上面的讨论分别考虑样品 1 与样品 2 中非平衡电子的弛豫.

A. 样品 1 取 $D=80 \text{ nm}$, $n=2$, $\nu_{ep}=8 \times 10^{13} \text{ s}^{-1[13]}$, $\delta E=0.0075 \text{ eV}^{[9]}$, 如果 V_e 近似以费密能级附近电子的速度代替

$$V_e \approx V_F = 1.39 \times 10^6 \text{ m/s}^{[14]},$$

由(2)式可得

$$t_{A1} \approx 110 \text{ fs};$$

由(4)式与(5)式可得

$$t_{B1} \approx 2.2 \text{ ps}.$$

图 7 为样品 1 中非平衡电子产生及弛豫引起样品透过率变化的理论示意图, 假定参与两种弛豫过程的电子数之比为 2:1. 曲线 a 仅考虑越过界面位垒进入周围介质中的部分电子, 曲线 b 仅考虑与晶格及界面碰撞冷却下来的部分电子, 曲线 c 为两部分电子都考虑的情形, 此时样品的透过率恢复过程与图 4 所示实验结果是基本一致的. 因此我们认为样品 1 中较快的衰减成分 (BC 段) 主要是非平衡电子越过 A_g 超微粒子与周围介质之间的界面位垒进入周围介质中造成的, 稍慢的衰减成分 (CD 段) 是由于非平衡电子与晶格及界面碰撞冷却下来造成的.

B. 样品 2 对样品 2 粒径 $D=20 \text{ nm}$, 可得非平衡电子越过界面进入介质中所需时间

$$t_{A2} \approx 27 \text{ fs}.$$

该过程同样应该是样品 2 中非平衡电子弛豫的一种方式. 但由于 t_{A2} 与整个延时范围相比较小, 强度又比较弱, 在测量过程中被锁相放大器平均掉了, 故在图 5 中没有出现这一极快的衰减成分.

同理, 由(4), (5)式可得非平衡电子通过与晶格及界面碰撞冷却下来所需时间

$$t_{B2} \approx 1.2 \text{ ps}.$$

这一理论时间值与图 5 所示样品 2 的衰减过程的实验结果是基本一致的. 因此我们

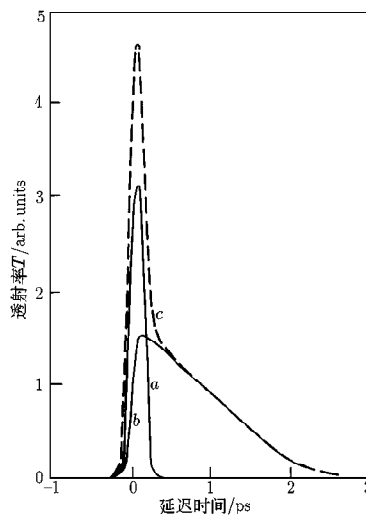


图 7 样品 1 中非平衡电子产生及弛豫引起透过率变化的理论示意图 曲线 a 为仅考虑越过界面位垒进入周围介质中的部分电子; 曲线 b 为仅考虑与晶格及界面碰撞冷却下来的部分电子; 曲线 c 为考虑曲线 a 和 b 两种情形

认为图 5 所示样品 2 的衰减过程是由于样品中非平衡电子与晶格和界面散射逐渐弛豫回费密能级附近造成的。

由前面的分析可知, 由于在超微粒子内非平衡电子与界面的散射使超微粒子内非平衡电子的弛豫比连续膜内的弛豫时间要短些。同样由于样品 2 中非平衡电子与界面的散射频率大于样品 1 中非平衡电子与界面的散射频率, 图 5 中的衰减成分与图 4 中相应的衰减成分相比要稍短些。这正是超微粒子的独特性质。

另外, 两个样品均出现在激光脉冲作用几皮秒后透过率 T 比作用前稍有减小的现象, 我们认为这是由于介质中自由载流子吸收增加引起的。越过界面位垒进入周围介质中的非平衡电子将增加介质内的自由电子浓度, 使介质中的自由电子吸收增加, 从而引起样品透过率的变化。随着介质中自由电子浓度的逐渐减小, 最终透过率恢复常态。这是一个相对较慢的过程。

5 结 论

利用飞秒脉冲激光和泵浦-探测技术测量了具有不同金属 Ag 超微粒子粒径的 Ag-BaO 薄膜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漂白现象及其恢复过程, 该过程是金属超微粒内费密能级附近电子被飞秒激光脉冲激发, 然后扩散进入周围半导体介质中或者通过与其它自由电子以及与晶格和界面的散射重新回到费密能级附近造成的。超微粒子粒径的差别引起非平衡电子弛豫时间的差别。得到了理论与实验较一致的结论。

由于具有很快的光学瞬态响应和良好的光电发射特性, 这类埋藏于半导体介质中的超微粒子薄膜有可能在高速光学器件方面得到应用。

- [1] P. C. Becker, H. L. Fragnito and C. H. B. Cruz, *Appl. Phys.*, **53**(1988), 2089.
- [2] K. S. Wong, S. G. Han and Z. V. Vardeng, *J. Appl. Phys.*, **70**(1991), 1896.
- [3] R. W. Schoenlein, W. Z. Lin and J. G. Fujimoto, *Phys. Rev. Lett.*, **58**(1987), 1680.
- [4] G. L. Eesley, *Phys. Rev. Lett.*, **51**(1983), 2140.
- [5] H. E. Elsayed-Ali, T. B. Norris, M. A. Pessot and G. A. Mourou, *Phys. Rev. Lett.*, **53**(1984), 1837.
- [6] 吴锦雷、刘惟敏、董引吾、吴全德, 物理学报, **43**(1994), 1554.
- [7] C. B. Backeler, *J. Phys.*, **C16**(1983), 4305.
- [8] B. Segall, *Phys. Rev.*, **125**(1962), 109.
- [9] C. N. Bergland, W. E. Spicer, *Phys. Rev.*, **136A**(1964), 1030.
- [10] 薛增泉、吴全德, 薄膜物理(电子工业出版社, 北京, 1991), 第 425 页。
- [11] J. L. Wu, X. Zhang, W. M. Liu, Z. Q. Xue and Q. D. Wu, Seventh International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, Proceeding (Kobe, Japan, 1994), p. 244.
- [12] S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovch and T. L. Perel'man, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, **66** (1974), 776.
- [13] Kikuo Ujihara, *J. Appl. Phys.*, **43**(1972), 2376.
- [14] 田民波、刘德令编译, 薄膜科学与技术手册(机械工业出版社, 北京, 1991), 第 124 页。

OPTICAL TRANSIENT RESPONSE OF METALLIC ULTRAFINE PARTICLES EMBEDDED IN SEMICONDUCTOR THIN FILM

WANG CHUAN-MIN WU JIN-LEI

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

XIA ZONG-JU ZOU YING-HUA

(*Department of Physics, State Key Laboratory for Artificial Microstructure and Mesoscopic Physics,
Peking University, Beijing 100871*)

(Received 30 May 1995)

ABSTRACT

The femtosecond laser pulses and pump-probe method have been used to measure the transient change of transmissivity of metallic ultrafine particles (UFPs) embedded in semiconductor thin film (Ag-BaO). The phenomena that the optical absorption of the films decreases and then restores within 2 ps have been observed. The phenomena are due to the fact that electrons near the Fermi energy level in Ag UFPs are excited by femtosecond laser pulses and then the generated nonequilibrium electrons undergo a transient relaxation. The relaxation includes two parts: first, nonequilibrium electrons from Ag UFPs enter the matrix; then, nonequilibrium electrons are scattered by the lattice and interface between the Ag UFPs and the matrix. The different diameters of Ag UFPs affect the relaxation time of nonequilibrium electrons.

PACC: 7847; 7865; 6860