

用超快电子衍射技术研究 Al 薄膜的 超快动力学行为*

梁文锡¹⁾ 朱鹏飞¹⁾ 王 瑄²⁾ 聂守华²⁾ 张忠超³⁾ 曹建明^{2)†} 盛政明¹⁾³⁾ 张 杰^{1)3)‡}

1)(中国科学院物理研究所北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100190)

2)(Physics Department and National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee 32310, USA)

3)(上海交通大学物理系, 上海 200240)

(2008 年 11 月 27 日收到; 2008 年 12 月 9 日收到修改稿)

超快电子衍射(UED)技术因其同时具有亚皮秒的时间分辨和亚毫埃的空间分辨能力,成为研究物质瞬态结构变化,特别是研究晶格材料超快动力学的有力工具.应用国内首台自行研制的 UED 系统,我们实时测量了超快激光脉冲激发下,20 nm 金属 Al 多晶薄膜产生的相干声子和晶格热运动.实验结果显示,在晶格热运动加剧的同时,热应力的作用使晶格产生了相干振荡,并最终膨胀达到新的平衡位置.实验中测得的振荡周期以及晶格上升的温度与理论计算的结果符合较好,展示了 UED 技术在超快晶格动力学研究方面的广阔应用前景.

关键词: 超快电子衍射, 相干声子, 晶格热运动

PACC: 6114H, 6320

1. 引 言

声子的产生机制一直是固体研究中广泛开展的课题,包括透明和吸收介质中的光学声子产生机制^[1-3]、对薄膜和纳米粒子进行超快加热产生声学声子等^[4-6].通过控制激发声子的状态,可以实现相干控制以便对原子、分子以及晶体的电子和结构响应进行操纵^[7,8].

UED 技术因其同时具有超快时间分辨和超高空间分辨能力,早在 20 世纪 80 年代就开始在金属的熔化相变研究中发挥作用^[9].随着时间和空间分辨能力的提高,UED 技术在固体相变结构动力学的研究中取得越来越多的进展,其中的成果包括从原子尺度测量单一金属的熔化^[10],到复杂金属氧化物体系的相变结构途径观测^[11].曹建明等则将 UED 技术引入到金属薄膜内相干声子的产生和控制研究中,利用自行开发的 UED 系统所具有的亚皮秒时间分辨和亚毫埃空间分辨的探测能力^[12],通过同时直接测量晶格的相干运动和无序运动,在时间域内区

分出电子和晶格对相干声子产生的贡献,在实验上第一次量化地证明了在电子和声子非热化的非平衡态条件下自由热电子压对相干声子产生有重要作用^[13,14],并在此基础上实现了对相干晶格运动的光学控制^[15].应用 UED 技术,开发出一种新颖的测量电子 Grüneisen 常数的方法,可以在室温条件下精确地测量材料的该常数值,克服了传统方法测量此常数时的低温限制以及对磁性材料测量的失效性^[16,17].这一系列的成就表明了 UED 技术在晶格超快结构动力学研究领域有着独特的优越性.

我们在国内建成了第一台具有亚皮秒时间分辨和亚毫埃空间分辨能力的 UED 系统^[18,19].应用该系统,同时测量了金属 Al 薄膜由飞秒激光脉冲激发所产生的相干声子和晶格热运动.实验测得在光脉冲激发后 Al 薄膜内部立即产生了一个周期约为 7.4 ps 的相干振荡,同时晶格被加热至温度上升约 77 K.测量得到相干振荡的阻尼衰减时间比同类研究的相应结果大为缩短,表明金属多晶薄膜内部的相干声子衰减可能与样品的颗粒尺寸有关.

* 国家自然科学基金(批准号: 10728409, 10734130, 10735050, 60621063)和国家重点基础研究发展计划(批准号: 2007CB815102)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: jcao@magnet.fsu.edu

‡ 通讯联系人. E-mail: jzhang@aphy.iphy.ac.cn

2. 实验方法

2.1. 实验方案

用 UED 测量金属 Al 薄膜超快动力学行为的实验配置如图 1 所示.

钛蓝宝石 (Ti: sapphire) 飞秒激光器提供的 1 kHz、中心波长为 800 nm 的入射光被分作两路, 约 90% 的能量作为激发超快动力学过程的抽运光, 其余约 10% 的能量作为产生电子脉冲的探针光. 抽运光经过一个可调的光学延时平台, 然后通过一个 $\lambda/2$ 波片和偏振分光片 (polarized beam splitter) 的组合调

节能量的大小, 最后被 $f = 500 \text{ mm}$ 的透镜聚焦到达样品, 在时间零点 t_0 激发动力学过程. 探针光经三倍频仪转换为 266 nm 的波长, 被石英透镜聚焦进入飞秒电子枪产生飞秒光电子脉冲^[19], 再经过电子光路的加速、聚焦和偏转, 在时间 t_1 到达样品产生衍射图样, 记录下 t_1 时样品的结构变化. 通过调节延时光路在 t_0 与 t_1 之间产生不同的时间差 Δt , 在不同的 Δt 对样品的结构进行衍射成像, 样品的超快动力学行为的整个过程就被记录下来. 在长时间的数据采集过程中, 可能产生累积的系统误差. 为避免系统误差及其他偶发因素 (如激光抖动等) 对结果造成影响, 在每一个 Δt , 我们都采集没有抽运光的衍射图样作为参考.

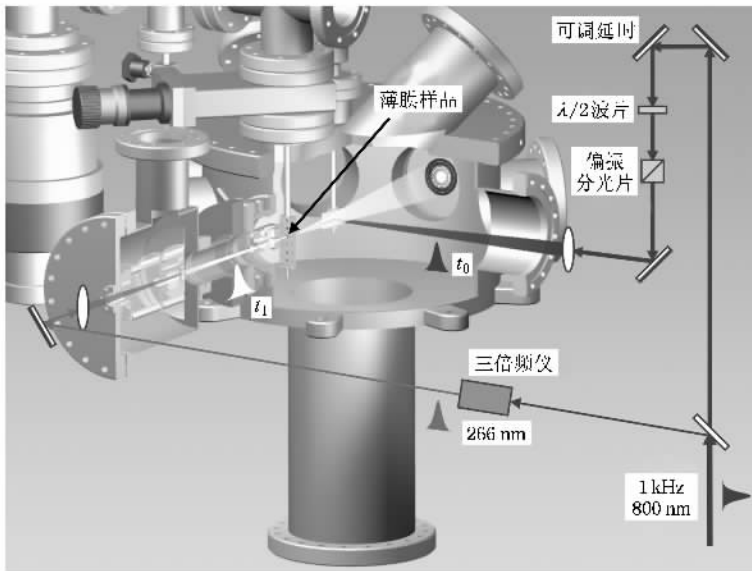


图 1 UED 测量金属 Al 薄膜超快动力学行为的实验配置

2.2. 样品的制备和探测区域的选择

实验中使用的样品为多晶 Al 薄膜, 薄膜的平均厚度为 $(20 \pm 3) \text{ nm}$, 用日本 ULVAC 公司生产的 MPS-

3000-HC5 型磁控溅射仪制备. 样品制作时准备好单晶 NaCl 的薄片, 在 NaCl 薄片的新鲜剥离面上通过溅射镀上样品薄膜, 如图 2(a) 所示. 镀好的样品放入去离子水中, NaCl 溶解离子水中, 样品薄膜就漂

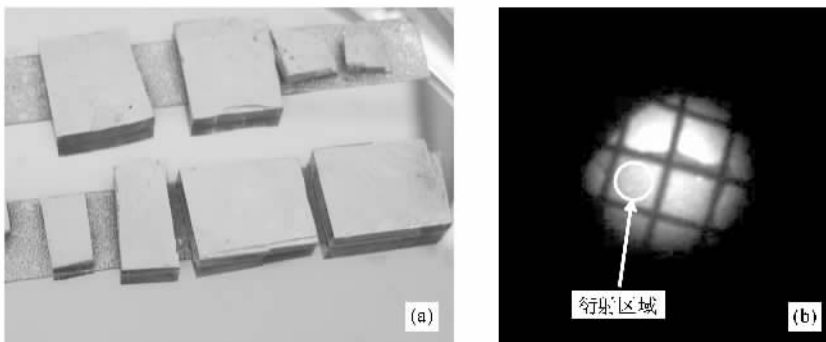
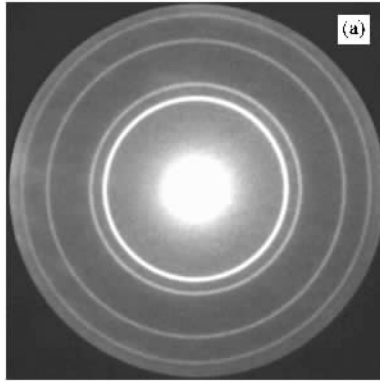


图 2 自由悬挂薄膜样品的制备及选择的衍射区域 (a) 薄膜样品, (b) 选择的衍射区域

浮在水的表面.用直径为3 mm的标准 TEM Cu 网格将样品捞起,得到自由悬挂的薄膜样品,如图 2(b)所示.网格由样品架载入 UED 靶室进行实验.

UED 系统的探测电子脉冲经过电子枪聚焦后,在样品处的束斑直径约为 $400\ \mu\text{m}$,小于网格的一个网孔,选择如图 2(b)所示的区域进行衍射成像.聚焦在样品处的抽运光脉冲束斑直径约为 $1.6\ \text{mm}$,远远大于电子脉冲的束斑直径.又因为抽运光在样品的穿透深度约为 $8\ \text{nm}$,加热后的电子会迅速地进行弹



道扩散(ballistic diffusion),考虑到样品的厚度只有 $(20 \pm 3)\ \text{nm}$,可以认为在衍射成像区域样品被均匀加热.

2.3. 数据的拟合处理

得到记录样品动力学过程状态的衍射图样后,需要知道衍射峰的峰值位置、积分强度等参数以便进行定量分析.为此,我们需要对衍射图样进行处理,然后拟合.图 3 为抽运光激发状态下的衍射图样及相应的布拉格衍射峰强度分布.

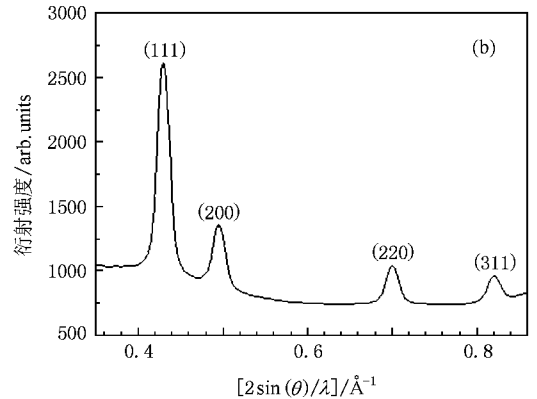
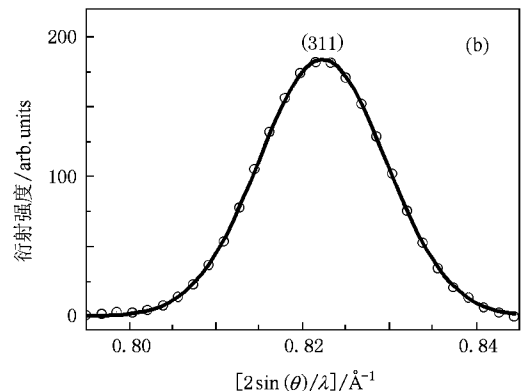
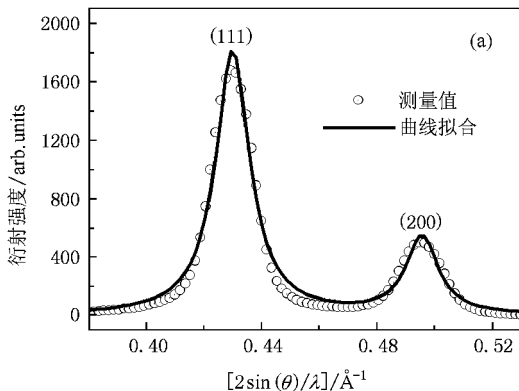


图 3 抽运光激发状态下的衍射图样及相应的布拉格衍射峰强度分布 (a)衍射图样,(b)强度分布

图 3(a)为实验中记录的一幅衍射图样,该图样由 2×10^4 个电子脉冲($20\ \text{s}$ 积分时间),每个脉冲约含 1900 个电子.衍射成像时样品被约为 $5.0\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的抽运光能量所激发,抽运光增加了衍射图样的本底值.衍射图样通过图像处理,得到各个布拉格衍射峰沿径向的强度分布曲线,如图 3(b)所示.

将衍射峰的径向强度分布曲线减去本底值后,可以对衍射峰曲线进行拟合.在衍射成像的过程中,

样品的颗粒尺寸、探测电子脉冲的聚焦状态和电子脉冲的单色性等多种因素都会对衍射峰曲线展宽,使得衍射峰曲线偏离理想的高斯分布.因此必须针对具体的衍射峰曲线选择合适的拟合函数.图 4(a)所示为用双洛伦兹曲线拟合多晶 Al 的(111)和(200)衍射峰,图 4(b)所示为用高斯曲线拟合(311)衍射峰.拟合后得到各个衍射峰的峰值位置、腰宽和积分强度等参数,根据这些参数可以对样品的动力学行为进行计算和定量分析.



4 双洛伦兹曲线拟合(111)和(200)衍射峰及高斯曲线拟合(311)衍射峰 (a)双洛伦兹曲线拟合的(111)和(200)峰,(b)高斯曲线拟合的(311)峰

3. 晶格动力学行为的描述

3.1. 相干声子

对吸收型介质, 通常认为其相干声子产生的机制是位移型激发相干声子 (displacive excitation of coherent phonons)^[2,20]. 当超快激光脉冲激发晶格体系时, 电子吸收激光的能量并通过强烈的非弹性电子-电子散射重新分配能量, 达到一个准稳态. 由于电子的热容小, 电子热化后温度迅速升高, 此时晶格的温度相对要低很多, 晶格系统内部通过电子-声子耦合的过程重新建立热平衡. 在这个过程中, 晶格无法迅速响应至新的平衡位置, 电子和晶格的热应变使得沉积的能量转变为晶格系统内部的势能. 这个势能导致晶格围绕新的平衡位置形成振荡运动. 因为这个振荡具有高度的相干性而被称为相干声子运动. 在单声学声子模式、小振幅条件下, 晶格相干振荡的位移 Q 可以由一个阻尼谐振子描述^[20], 即

$$\frac{d^2 Q}{dt^2} + 2\beta \frac{dQ}{dt} + \omega_0^2 Q = C\sigma(t), \quad (1)$$

式中 ω_0 是声子的角频率, β 为衰减时间常数, C 是振幅比例参数, $\sigma(t)$ 是驱动谐振子的热应力, 由电子和晶格的热运动共同构成^[14,21]. 考虑到薄膜样品从热辐射和热扩散损失能量所需的时间在 10 ns 以上, $\sigma(t)$ 可以简化描述为

$$\sigma(t) = A - Be^{-t/t_{e-ph}}, \quad (2)$$

式中 A , B 是常数参量, t_{e-ph} 是电子-声子耦合的时间常数, 亦即晶格被加热的时间常数. 将测量所得布拉格衍射峰位置随时间的演化对(1)式进行拟合, 可以计算得到样品内相干声子运动的状态.

3.2. 晶格的热运动

晶格围绕平衡位置的随机振动会导致衍射强度下降, 这种下降随着晶格温度的上升而增强, 因此测量布拉格衍射峰的强度值可以直接得出晶格热运动的信息. 衍射峰强度衰减与晶格的温度关系通过德拜-沃勒效应描述^[22],

$$I_{hkl}(T) = I_{hkl}(0) \exp\left[-\frac{1}{2} S_{hkl}^2 B(T)\right], \quad (3)$$

式中 hkl 是晶面指数, $S = 2\sin(\theta)/\lambda$, $B(T)$ 是德拜-沃勒因子. 根据德拜理论, 德拜-沃勒因子由下式给出^[22]:

$$B(T) = \frac{6h^2 T}{mk_B \theta_D^2} \left[\frac{T}{\theta_D} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x dx}{e^x - 1} + \frac{1}{4} \frac{\theta_D}{T} \right], \quad (4)$$

式中 h 是普朗克常数, m 是原子的质量, k_B 是玻尔兹曼常数, θ_D 是材料的德拜温度. 当温度 $T > \theta_D$ 时, $B(T)$ 非常近似地线性依赖于 T , 具有如 $B(T) = a_0 + a_1 T$ 的形式, a_0 和 a_1 为常数参量. 由此可以得到下列描述晶格温度变化与衍射强度变化的关系:

$$I_{hkl}(T + \Delta T)/I_{hkl}(T) = \exp\left(-\frac{1}{2} S_{hkl}^2 a_1 \Delta T\right). \quad (5)$$

因此, 在已知德拜-沃勒因子并测定布拉格衍射峰强度变化的条件下, 可以由(5)式推断出样品晶格温度的变化.

4. 结果和讨论

4.1. 相干声子运动

受到抽运光激发后, (200), (220) 和 (311) 衍射峰的峰值位置随时间的演化如图 5 所示. 图 5 中的实线为各个衍射峰峰值位置测量结果对(1)式的拟合, 时间延迟正值表示探测电子脉冲在抽运光脉冲之后到达样品.

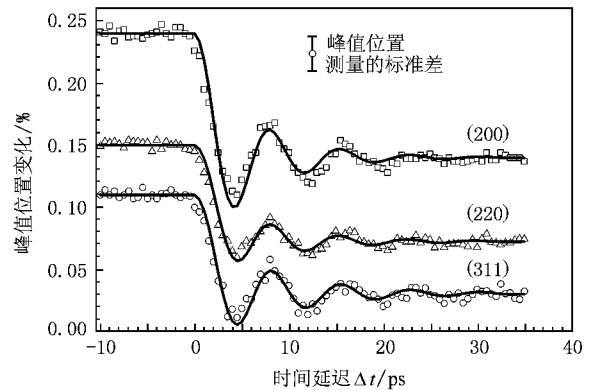


图 5 各个衍射峰峰值位置的相干振动. 为了显示方便对峰值位置变化进行了平移. 数据经过归一化处理

由图 5 可见, 当薄膜样品被抽运光激发后, 晶格围绕新的平衡位置建立了一个振荡运动. 新的平衡位置使样品的衍射表现为衍射环半径的收缩, 对应晶格的膨胀. 这些振荡具有近似余弦函数的形式, 符合位移型激发机制的特征^[2]. 由图中可见各个衍射峰的振荡高度同相, 通过拟合得到一致的振荡周期约为 (7.4 ± 1.1) ps. 衍射峰位置的相干振荡, 可以

理解为当样品薄膜受到超快激光脉冲激发时,薄膜吸收光子的能量而产生形变,在薄膜内部沿薄膜表面法线方向产生一维驻波,形成各晶面同步的“呼吸”运动.这个驻波的周期为 $2L/v$,其中 L 为薄膜的厚度, v 为 Al 内部的声速^[4].代入样品厚度 (20 ± 3) nm 和 Al 内部的声速 6420 m/s^[23],计算值与拟合值符合较好.

对(200),(220)和(311)衍射峰振荡拟合得到的衰减时间 β 分别为 (6.3 ± 0.9) ps, (7.1 ± 1.1) ps, (8.3 ± 1.2) ps,这些值大大低于同类研究的相应结果^[13-16].考虑到与文献[13-16]中所用薄膜样品的制备方法不同(热蒸发)导致多晶颗粒尺寸的不同,衰减时间 β 的变化表明样品颗粒尺寸可能对声子的衰减产生影响.

4.2. 晶格的温度上升

通过测量关联的布拉格峰衍射强度的变化,我们推算了样品受抽运光激发的温度上升过程,如图6所示.图6中实心方格点是归一化的(311)峰衍射强度,空心圆点是根据衍射强度下降代入(5)式

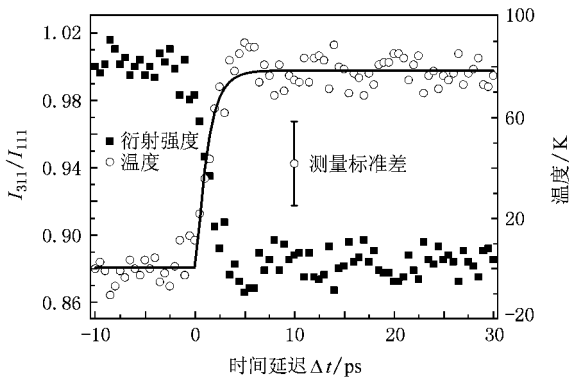


图6 (311)峰的衍射强度随时间的下降以及晶格温度随时间的上升 数据经过归一化处理

计算得到的温度值.计算(5)式所需的德拜-沃勒因子系数可由已测定的归一化衍射峰强度对温度的依赖关系得出^[21].在抽运光能量约为 5.0 mJ/cm² 的激发条件下,晶格上升的温度约为 77 K.

图6中实线是将温度变化对下式所示指数函数进行拟合:

$$\delta T_1 = \Delta T_1 (1 - \exp^{-t/\tau_{e-ph}}). \quad (6)$$

拟合所得的曲线上升沿时间常数由两部分卷积而成,分别是晶格被加热时对应的电子-声子耦合常数 τ_{e-ph} 和探测电子脉冲的时间宽度.将实验配置所得的系统时间分辨约为 800 fs 代入拟合结果进行去卷积^[19,24],得到 $\tau_{e-ph} \approx (760 \pm 110)$ fs,与已有的金属 Al 电子-声子耦合过程研究的相应结果符合良好^[13-16].这个结果进一步证明了双温度模型不合理地过高估算电子-声子耦合的强度导致过快的晶格加热率^[13,25].

5. 结 论

应用具有亚皮秒时间分辨和亚毫埃空间分辨能力的 UED 系统,对金属 Al 多晶薄膜在飞秒激光脉冲激发下的超快动力学行为进行了测量.实验测得在抽运光的激发下,样品薄膜内部沿表面法线方向产生了周期约为 (7.4 ± 1.1) ps 的相干振荡,晶格的温度最终上升约 77 K.结果验证了金属薄膜相干声子的产生机制,证实了在约 5.0 mJ/cm² 的驱动能量条件下,双温度模型在解释电子-声子耦合过程时的不合理性.这个实验的成功为应用 UED 系统开展深入的超快晶格动力学研究打下了基础.

感谢凌行工程师对制备 Al 薄膜样品的帮助.

[1] Yan Y X, Gamble E B, Nelson K A, 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 5391
 [2] Zeiger H J, Vidal J, Cheng T K, Ippen E P, Dresselhaus G, Dresselhaus M S 1992 *Phys. Rev. B* **45** 768
 [3] Garrett G A, Albrecht T F, Whitaker J F, Merlin R 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3661
 [4] Thomsen C, Strait J, Vardeny Z, Maris H J, Tauc J, Hauser J J 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 989
 [5] Krauss T D, Wise F W 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 5102

[6] Perner M, Gresillon S, Marz J, Plessen G V, Feldmann J, Porstendorfer J, Berg K J, Berg G 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 792
 [7] Weiner A M, Leaird D E, Wiederrecht G P, Nelson K A 1990 *Science* **247** 1317
 [8] Warren W S, Rabitz H, Dahleh M 1993 *Science* **259** 1581
 [9] Williamson S, Mourou G, Li J C M 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 2364
 [10] Siwick B J, Dwyer J R, Jordan R E, Miller R J D 2003 *Science* **302** 1382
 [11] Baum P, Yang D S, Zewail A H 2007 *Science* **318** 788

- [12] Cao J, Hao Z, Park H, Tao C, Kau D, Blaszczyk L 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1044
- [13] Park H, Wang X, Nie S, Clinite R, Cao J M 2005 *Solid State Commun.* **136** 559
- [14] Park H, Wang X, Nie S, Clinite R, Cao J M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 100301
- [15] Park H, Nie S, Wang X, Clinite R, Cao J M 2005 *J. Chem. Phys. B* **109** 13854
- [16] Nie S H, Wang X, Park H, Clinite R, Cao J M 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 025901
- [17] Wang X, Nie S H, Li J J, Clinite R, Wartenbe M, Martin M, Liang W X, Cao J M 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 121918
- [18] Liang W X, Zhu P F, Wang X, Nie S H, Zhang Z C, Cao J M, Sheng Z M, Zhang J 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 020701
- [19] Liang W X, Zhu P F, Wang X, Nie S H, Zhang Z C, Cao J M, Sheng Z M, Zhang J 2008 *Acta Phys. Sin.* **58** 5539 (in Chinese)
[梁文锡、朱鹏飞、王 、聂守华、张忠超、曹建明、盛政明、张 杰 2009 物理学报 **58** 5539]
- [20] Kuznetsov A V, Stanton C J 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 3243
- [21] Nie S H, Wang X, Li J J, Clinite R, Cao J M 2008 *Microsc. Res. Tech.* **72** 131
- [22] Charles K 1996 *Introduction to Solid State Physics* (7th Ed) (New York: Wiley)
- [23] Lide D R 2002 *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Roca Raton: Chemical Rubber Company)
- [24] Wang X, Nie S H, Park H, Li J J, Clinite R, Li R K, Wang X J, Cao J M 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 013902
- [25] Tas G, Maris H J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 15046

Ultrafast dynamics of thin-film aluminum observed by ultrafast electron diffraction^{*}

Liang Wen-Xi¹⁾ Zhu Peng-Fei¹⁾ Wang Xuan²⁾ Nie Shou-Hua²⁾ Zhang Zhong-Chao³⁾
Cao Jian-Ming^{2)†} Sheng Zheng-Ming¹⁾³⁾ Zhang Jie^{1)3)‡}

¹⁾(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

²⁾(Physics Department and National High Magnetic Field Laboratory, Florida State University, Tallahassee 32310, USA)

³⁾(Department of Physics, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

(Received 27 November 2008; revised manuscript received 9 December 2008)

Abstract

Ultrafast electron diffraction (UED) is a powerful technique for the measurement of transient structures. Employing our UED system, with its capability of detecting a sub-milli-ångstrom lattice spacing change with a sub-picosecond temporal resolution, we performed the real-time observation of both the coherent phonon and thermal lattice motions of polycrystalline 20 nm Al film, which was excited by femtosecond laser pulses. The obtained coherent oscillation period of ~ 7.4 ps and temperature rise of ~ 77 K agree well with those from theoretical calculation. This achievement offers great promise to conduct measurements of transient structures with atomic spatiotemporal resolution in many dynamical processes that can be initiated by ultrafast optical excitation.

Keywords: ultrafast electron diffraction, coherent phonon, thermal lattice motion

PACC: 6114H, 6320

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10728409, 10734130, 10735050, 60621063) and the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2007CB815102).

† Corresponding author. E-mail: jcao@magnet.fsu.edu

‡ Corresponding author. E-mail: jzhang@aphy.iphy.ac.cn