Письма в ЖЭТФ, том 110, вып. 4, с. 230 – 234

Сверхбыстрая широкополосная диагностика заполнения *s*-зоны при двух-фотонном фемтосекундном лазерном возбуждении золотой пленки

С. И. Кудряшов[+*1)], *А. А. Самохвалов*[+], *С. Н. Шелыгина*[+], *Н. И. Буслеев*[*], *А. К. Иванова*[*], *Н. А. Смирнов*[*], *С. Г. Бежанов*[*], *С. А. Урюпин*[*], *А. А. Ионин*[*], *В. П. Вейко*[+]

[+] *Национальный исследовательский университет ИТМО, 197101 С.-Петербург, Россия*

[*] *Физический институт им. П. Н. Лебедева, 119991 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 27 июня 2019 г.
После переработки 27 июня 2019 г.
Принята к публикации 10 июля 2019 г.

Экспериментально исследовано пропускание фемтосекундных лазерных импульсов ближнего инфракрасного диапазона (длина волны – 800 нм) и генерируемого ими излучения суперконтинуума (300–750 нм) погруженной в воду золотой пленкой толщиной 50 нм в зависимости от мощности фокусированного лазерного излучения в диапазоне 1–10 ГВт. С ростом уровня возбуждения отмечается "синее" смещение края полосы экстинкции пленки, сопоставляемое с заполнением электронных состояний *s*-зоны с низкой плотностью состояний в результате двухфотонных межзонных переходов из *d*-зон с высокой плотностью состояний.

DOI: 10.1134/S0370274X19160033

1. Возбуждение плазмонных наноструктур из благородных металлов ультракороткими лазерными импульсами (УКИ) активно исследуется в направлении нелинейно-оптической конверсии с плазмонным усилением [1, 2], генерации "нетермических" электронов для целей фотокатализа и фотовольтаики [3–5]. Как правило, при этом выбираются доабляционные режимы УКИ-возбуждения (интенсивности $\sim$ ГВт/см^2), так что даже с учетом локального плазмонного усиления в ближнем поле (10^2–10^3 по интенсивности электромагнитного поля) порог повреждения наноструктур не достигается [6]. С учетом локального усиления, электромагнитные поля в плазмонных наноструктурах оказываются существенными, чтобы в масштабе возбуждающих УКИ изменить их линейные и нелинейные оптические свойства и, таким образом, влиять на сам процесс плазмонного усиления. В большинстве работ фактор мгновенных изменений оптических свойств плазмонных материалов под действием УКИ не учитывается и существует очень ограниченное количество работ, где такое самовоздействие УКИ обнаружено и исследовано [7]. В качестве начального приближения при анализе возможных проявлений самовоздействия УКИ при взаимодействии с резонансными усиливающими плазмонными наноструктурами удобно выбрать слабоусиливающие плазмонные наноструктуры – например, тонкие пленки – и исследовать их мгновенные оптические свойства при высоком варьируемом уровне возбуждения. В частности, при взаимодействии УКИ с плазмонными благородными металлами (в более общем случае – с переходными металлами с областями *s*- и *d*-зон, соответственно, с низкой и высокой плотностью электронных состояний в энергетическом спектре) в режиме сильного фотовозбуждения УКИ проявляются эффекты насыщения линейного и нелинейного поглощения [8–10], в том числе – с нелинейной эмиссией электронов и плазмы [11, 12]. В настоящее время соответствующие мгновенные распределения электронов в энергетическом спектре исследуются при умеренном возбуждении УКИ накачки с использованием время-разрешенной двухфотонной эмиссии, инициируемой пробными УКИ, и масс-спектральной регистрацией фотоэлектронов разных энергий в качестве метода зондирования [13]. Кроме ограниченного уровня возбуждения материалов, для данного метода может иметь место неоднозначность в интерпретации получаемых энергетических спектров фотоэлектронов в связи с самой электронной динамикой.

В настоящей работе рассматривается прямая оптическая диагностика заполнения возбужденных электронных состояний в *s*-зоне золота в условиях сильного двухфотонного возбуждения УКИ

[1)] e-mail: kudryashovsi@lebedev.ru; sikudryashov@itmo.ru

БИК-диапазона с использованием ультракоротких импульсов излучения суперконтинуума (СК) [14], зондирующих тонкую фотовозбужденную пленку металла.

2. В исследованиях использовались золотые пленки толщиной $d \approx 50$ нм, полученные из мишени золота (чистота – 99.99 %, Сбербанк РФ) методом низковакуумного магнетронного напыления на подложки флюорита (CaF_2) толщиной 2 мм. Оптические спектры пропускания пленок были получены с помощью спектрофотометра СФ-2000 (рис. 1a).

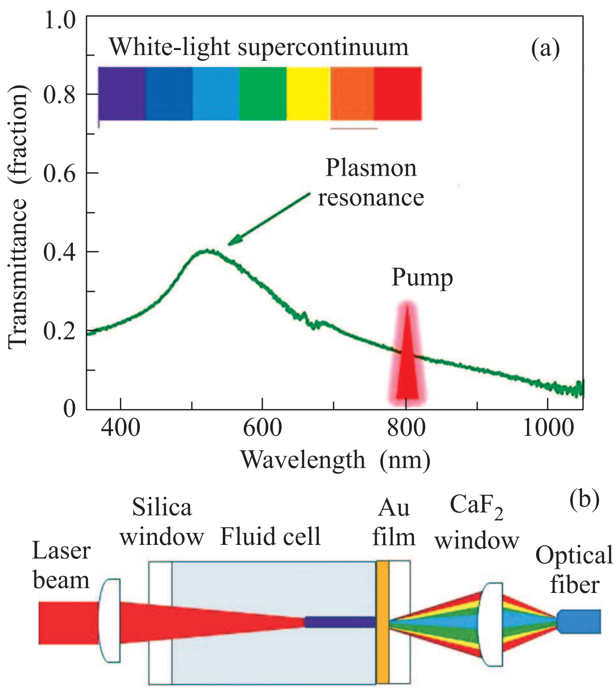

Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Спектр линейного пропускания нанокристаллических золотых пленок толщиной 50 нм на флюоритовой подложке. Показаны положения плазмонного резонанса нанокристаллитов, полосы фемтосекундного лазера накачки и диапазон зондирующего СК-излучения. (b) – Блок-схема филаментационной генерации суперконтинуума в воде, возбуждения и зондирования золотой пленки на просвет

Для возбуждения и спектральной диагностики использовалось излучение титансапфирового лазера (800 нм, 100 фс, 10 Гц) с энергией в импульсе до 1.2 мДж (максимальная пиковая мощность $P \approx$ ≈ 12 ГВт), которая изменялась бинарным дифракционным ослабителем и фокусировалась стеклянной линзой К-8 (фокусное расстояние – 45 мм) в ячейку с дистилированной водой двойной перегонки длиной 5 см через входное окно из стекла К-8 на поверхности золотой пленки на флюоритовой подложке (рис. 1b), которая выполняла роль выходного окна ячейки, прозрачного в УФ-ИК диапазоне. Ячейка располагалась на двухкоординатной моторизованной платформе, управляемой персональным компьютером. Для калибровки источника СК в другой серии измерений излучение СК генерировалось в объеме воды в ячейке с выходным флюоритным окном без золотой пленки. Спектры СК-излучения для различных пиковых мощностей УКИ и положений геометрического фокуса относительно золотой пленки собирались за 100 импульсов с помощью линзы из плавленого кварца с фокусировкой прошедшего излучения в апертуру входного оптического волокна (плавленый кварц) спектрометра AvaSpec-ULS3648-USB2 (спектральный диапазон – 200–760 нм, разрешение ~ 0.3 нм). В процессе спектральных измерений ячейку перемещали в поперечной плоскости (перпендикулярной направлению распространения лазерного излучения) во избежание абляции пленки, достигаемой в стационарном режиме.

3. Измерение спектров СК без и с золотой пленкой в зависимости от мощности УКИ показывает при наличии пленки существенный провал в видимой области, который претерпевает "синий" сдвиг длинноволнового края и уменьшение глубины по мере роста P (рис. 2). С определенными, указанными ниже допущениями падающее СК-излучение можно рассматривать как низкоинтенсивный широкополосный источник зондирующих УКИ, где возбуждение в пределах филаментов в воде осуществляется преимущественно исходными УКИ накачки на длине волны 800 нм, и нормировать спектры пропускания пленки на спектры падающего СК-излучения при аналогичных мощностях. Результирующий спектральный коэффициент пропускания золотой пленки в масштабе УКИ накачки пересчитывался с учетом ее толщины и коэффициента пропускания флюоритной подложки (≈ 0.93) в коэффициент экстинкции (рис. 3). Рассчитанные спектры СК-зондирования возбужденной пленки неплохо согласуются со спектром невозбужденной пленки, полученным методом стационарной спектрофотометрии, даже несмотря на временное и пространственное усреднение пропускания по области возбуждения пленки, а также другие экспериментальные погрешности, большей частью связанные с генерацией СК-излучения.

Примечательной особенностью спектров коэффициента экстинкции фотовозбужденной золотой пленки на рис. 3 является монотонный "синий" сдвиг с ростом P длинноволновой границы эффекта, которая отсутствует в спектре невозбужденного материала (тот же рисунок). Граница появляется в области ≈ 750 нм (энергия фотона – 1.6–1.7 эВ), что пример-

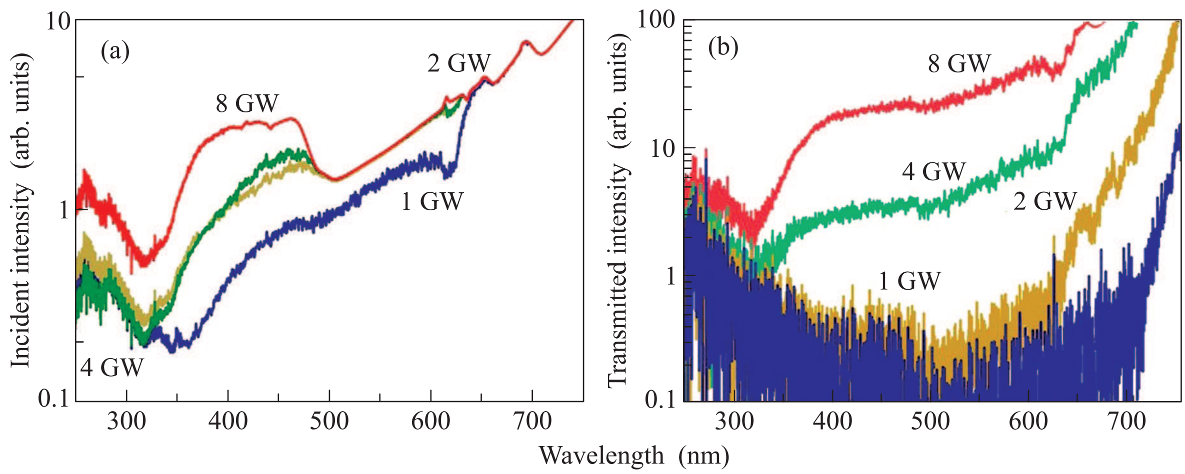

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Спектры СК-эмиссии при филаментационной генерации в воде для разных пиковых мощностей УКИ. (b) – Соответствующие спектры интенсивности СК-излучения, прошедшего далее через золотую пленку

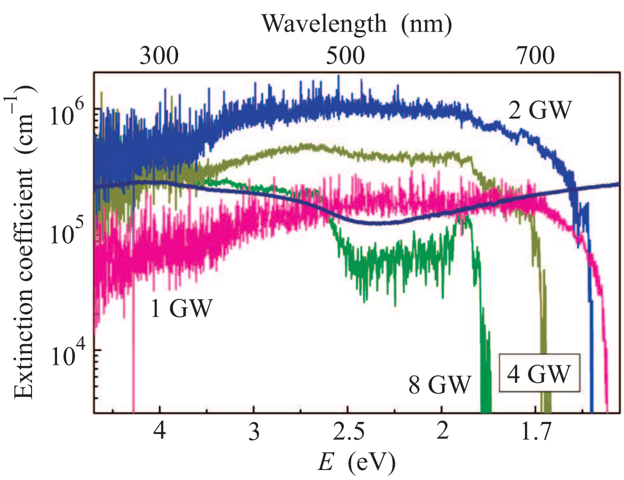

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектры коэффициента экстинкции золотой пленки – невозбужденной (темная кривая, стационарная спектрофотометрия) и возбужденной УКИ накачки с варьируемой пиковой мощностью 1–8 ГВт в зависимости от длины волны (верхняя ось) и энергии квантов излучения (нижняя ось). Желтым цветом выделена область плазмонного резонанса пленки, фиолетовой стрелкой показано положение уровня Ферми невозбужденного золота. Разброс величины коэффициента экстинкции для разных мощностей связан с экспериментальными погрешностями генерации СК-излучения

но соответствует энергетической щели в 1.7 эВ между потолком d-зон и уровнем Ферми невозбужденного материала [15] и заметно превышает величину фотона УКИ накачки (1.55 эВ). С ростом мощности УКИ длинноволновая граница спектра экстинкции на рис. 3 сдвигается до 650 нм – примерно на 0.4 эВ. Природа сдвига связывается нами с заполнением электронных состояний s-зоны с низкой плотностью [15] в результате двухфотонных переходов через указанную щель из d-зон с высокой плотностью спектра энергетических состояний – эффектом, ранее отмечавшимся для переходных металлов и, в частности, золота для условий интенсивного линейного и нелинейного возбуждения УКИ [6, 8–10].

Для оценки эффекта заполнения электронных состояний предполагалось, что эффект двухфотонных межзонных d-s переходов для фотонов с длиной волны 800 нм существенно выше, чем эффект внутризонных s-s переходов, что ранее было показано нами для резонансных условий поглощения в области плазмонного резонанса с использованием УКИ с длиной волны 1030 нм [10]. Тогда перенос электронов в s-зону (с лимитирующим эффектом оже-рекомбинации, уже включенным в коэффициент двухфотонного поглощения β) составит порядка [10]

$$N(I) \approx \frac{\beta (TI)^2 \tau}{2\hbar\omega_{\text{las}}}, \tag{1}$$

что приближенно соответствует сплошному (“холодному”, $T = 0$ K) заполнению квазипараболической s-зоны с плотностью состояний вблизи энергии Ферми $g(1.6\,\text{эВ}) \approx 2.4 \cdot 10^{22}\,\text{см}^3/\text{эВ}$ [15] на глубину $1.6 + \Delta(I)$ эВ, где 1.6 эВ – положение энергии Ферми над принятым за начало отсчета потолком d-зон, а $\Delta(I) \ll 1.6$ эВ – сдвиг вверх уровня Ферми вследствие двухфотонного заполнения состояний (эффект Бурштейна–Мосса) в виде

$$N(I) \approx \int\limits_{1.6}^{1.6+\Delta} g(\varepsilon) d\varepsilon \propto \Delta. \tag{2}$$

Поскольку изменение интенсивности УКИ накачки в филаментах с ростом пиковой мощности импульсов достаточно сложно оценить, для полуколичественных оценок были проведены калориметрические измерения коэффициента пропускания [10] для той же золотой пленки толщиной 50 нм (на флюоритной подложке) в воздухе по отношению к самим УКИ накачки (800 нм) варьируемой интенсивности I (рис. 4). Заметно, что диапазон интенсивности,

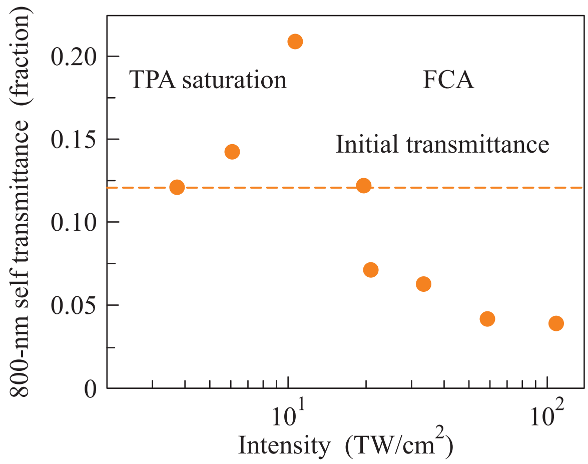

Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициента пропускания золотой пленкой (50 нм) УКИ накачки с длиной волны 800 нм от пиковой интенсивности падающего излучения. Пунктирной линией показан начальный уровень пропускания, обозначены режимы насыщающегося двухфотонного поглощения и увеличивающегося поглощения свободных носителей

где пропускание пленки растет в силу насыщения двухфотонного поглощения перед последующим спадом из-за роста поглощения нагреваемых свободных носителей (исходных и фотоинжектированных), составляет 3–10 ТВт/см^2. Этот диапазон можно соотнести с условиями возбуждения этой пленки в филаментах, где, согласно расчетам [16], достигаются локальные интенсивности возбуждающего излучения, не превышающие указанных. Аналогично, одноимпульсная абляция золотой пленки в филаментах (типичный порог абляции в воздухе УКИ с длиной волны 1030 нм ~ 0.1 Дж/см^2, или ~ 1 ТВт/см^2) подтверждает достижение этого диапазона интенсивности УКИ.

Для нерезонансных условий двухфотонного поглощения в золоте величина β может уменьшиться на два-три порядка по сравнению с резонансными (например, $\beta \sim 1$ см/МВт [10]), т.е. составить ~ 1–10 см/ГВт (например, для УКИ $\beta(630\,\text{нм}) \sim 10$ см/ГВт [6, 17]), что обычно наблюдается для разных материалов в отсутствие плазмонного резонанса [18, 19]. Тогда, согласно выражению (1), при максимальной интенсивности ~ 10 ТВт/см^2 (с учетом коэффициента пропускания ~ 0.1 (рис. 1a) интенсивность в пленке ~ 1 ТВт/см^2) плотность фотоинжектированных носителей составит $N \sim 10^{21}-10^{22}$ носителей/см^3. С учетом плотности состояний s-зоны вблизи энергии Ферми $g(1.6\,\text{эВ}) \approx 2.4 \cdot 10^{22}$ см^3/эВ, согласно выражению (2), ожидаемый сдвиг уровня Ферми составит 0.1–1 эВ, что полуколичественно согласуется с наблюдаемыми в работе сдвигами 0.1–0.4 эВ и подтверждает предлагаемое объяснение.

4. Таким образом, в данной работе путем филаментации в воде высокоинтенсивных ультракоротких ИК-лазерных импульсов накачки генерировались низкоинтенсивные ультракороткие импульсы широкополосного излучения суперконтинуума, которые использовались для линейной спектроскопии пропускания золотой пленки в области ее взаимодействия с филаментом. Обнаруженный эффект появления и последующего "синего" сдвига длинноволнового края спектров коэффициента экстинкции пленки с ростом пиковой мощности импульсов накачки связывался с заселением электронных состояний s-зоны золота в результате двухфотонных межзонных d-s переходов в масштабе возбуждающего импульса.

Работа поддержана грантом Министерства высшего образования для Университета ИТМО (074-U01) и грантом Российского фонда фундаментальных исследований (проект # 17-02-00648).

1. L. Wang, A. S. Shorokhov, P. N. Melentiev, S. Kruk, M. Decker, C. Helgert, F. Setzpfandt, A. A. Fedyanin, Yu. S. Kivshar, and D. N. Neshev, ACS Photonics **3**(8), 1494 (2016).
2. M. Navarro-Cia and S. A. Maier, ACS Nano **6**, 3537 (2012).
3. S. Mukherjee, F. Libisch, N. Large, O. Neumann, L. V. Brown, J. Cheng, J. B. Lassiter, E. A. Carter, P. Nordlander, and N. J. Halas, Nano Lett. **13**, 240 (2012).
4. L. Zhou, D. F. Swearer, C. Zhang, H. Robatjazi, H. Zhao, L. Henderson, L. Dong, P. Christopher, E. A. Carter, P. Nordlander, and N. J. Halas, Science **362**, 69 (2018).
5. C. Clavero, Nat. Photonics **8**, 95 (2014).
6. R. W. Boyd, Z. Shi, and I. De Leon, Opt. Commun. **326**, 74 (2014).
7. М. А. Губко, А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, А. А. Руденко, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, Письма в ЖЭТФ **97**, 687 (2013).

8. Е. В. Голосов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачев, Ю. Н. Новоселов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, ЖЭТФ **140**(1), 21 (2011).
9. S. G. Bezhanov, P. A. Danilov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, V. N. Lednev, S. M. Pershin, A. A. Rudenko, I. N. Saraeva, L. V. Seleznev, E. S. Sunchugasheva, S. A. Uryupin, and D. A. Zayarny, Laser Phys. Lett. **13**(3), 035302 (2016).
10. С. И. Кудряшов, П. А. Данилов, С. Г. Бежанов, А. А. Руденко, А. А. Ионин, С. А. Урюпин, С. Ф. Уманская, Н. А. Смирнов, Письма в ЖЭТФ **109**, 387 (2019).
11. S. Amoruso, X. Wang, C. Altucci, C. De Lisio, M. Armenante, R. Bruzzese, N. Spinelli, and R. Velotta, Applied Surface Science **186**, 358 (2002).
12. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, С. В. Макаров, П. Н. Салтуганов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, Письма в ЖЭТФ **101**, 336 (2015).
13. C. A. Schmuttenmaer, M. Aeschlimann, H. E. Elsayed-Ali, R. J. D. Miller, D. A. Mantell, J. Cao, and Y. Gao, Phys. Rev. B **50**, 8957 (1994).
14. С. И. Кудряшов, А. А. Самохвалов, Э. И. Агеев, В. П. Вейко, Письма в ЖЭТФ **109**, 301 (2019).
15. Z. Lin, L. V. Zhigilei, and V. Celli, Phys. Rev. B **77**, 075133 (2008).
16. S. I. Kudryashov, A. A. Samokhvalov, Y. E. Geintz, E. I. Ageev, and V. P. Veiko, JOSA B **36**, A125 (2019).
17. W. K. Burns and N. Bloembergen, Phys. Rev. B **4**, 3437 (1971).
18. A. D. Bristow, N. Rotenberg, and H. M. Van Driel, Appl. Phys. Lett. **90**, 191104 (2007).
19. А. А. Ионин, С. И. Кудряшов, Л. В. Селезнев, Д. В. Синицын, А. Ф. Бункин, В. Н. Леднев, С. М. Першин, ЖЭТФ **143**, 403 (2013).