Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 5, с. 299 – 303 © 2021 г. 10 марта

Усиление поглощения излучения интенсивных фемтосекундных лазерных импульсов видимого диапазона в пленке серебра

П. А. Данилов[+], С. И. Кудряшов[+1)], К. П. Мигдал[*], А. С. Ривнюк[×], А. А. Ионин[+]

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

[*]*Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н. Л. Духова, 127055 Москва, Россия*

[×]*Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141700 Долгопрудный, Россия*

Поступила в редакцию 30 декабря 2020 г.
После переработки 15 января 2021 г.
Принята к публикации 15 января 2021 г.

Коэффициент пропускания серебряной пленки толщиной 30 нм для одиночных лазерных импульсов видимого диапазона с длиной волны 515 нм и длительностью 300 фс монотонно падает с ростом пиковой интенсивности лазерного излучения, указывая на связанный с этим рост коэффициента поглощения материала. С учетом высокой начальной плотности свободных s-электронов в материале нагрев электронного газа соответствует монотонному росту коэффициента поглощения серебра в зависимости от электронной температуры. С другой стороны, фотоинжекция дополнительных неравновесных свободных носителей ($\sim 10^{22}$ см$^{-3}$) за счет многофотонных межзонных d–s переходов из квазисвязанных d-состояний ниже уровня Ферми также неплохо описывает качественное поведение зависимости коэффициента поглощения серебра от пиковой интенсивности лазерного излучения. На примере серебра показывается, что для описания изменения оптических свойств переходных металлов в течение возбуждающего ультракороткого лазерного импульса необходимо учитывать как межзонную фотоинжекцию дополнительных носителей, так и возникающие в связи с этим неравновесные состояния электронного газа, вклады которых во многом определяются соотношением ширины зонной щели между уровнем Ферми в s-зоне и потолком d-зон, и энергией фотона.

DOI: 10.31857/S1234567821050025

1. Возбуждение электронной подсистемы металлов ультракороткими, наиболее часто – фемтосекундными, лазерными импульсами (УКИ) исследуется уже более пятидесяти лет [1], в том числе для целей абляции при высоких интенсивностях излучения (> 10 ТВт/см^2) – уже около 30 лет [3, 4]. В то же время, диагностика неравновесных состояний электронного газа, в том числе – в абляционном режиме и для металлов со сложным электронным спектром (переходные металлы, лантаниды), до сих пор опирается на упрощенные модели с неизменным числом носителей [5, 6]. Лишь в последнее десятилетие для диэлектрической проницаемости в явном виде стал учитываться вклад межзонных переходов [7, 8], тогда как ранее им пренебрегали в силу слабого возбуждения [9, 10] или учитывали в виде константы [3]. Более обобщенная модель фотовозбуждения материала УКИ, учитывающая изменение плотности свободных носителей в результате межзонных переходов, была разработана для полупроводников [11]. Однако, по сравнению с полупроводниками, в наиболее распространенных переходных металлах на фоне высокой начальной плотности свободных электронов и мощной пертурбации их газа интенсивными УКИ вклад межзонных переходов, зачастую – многофотонный [12], с фотоинжекцией дополнительных свободных носителей [7, 8, 12], но также и включением бесщелевого процесса Оже-рекомбинации с генерацией "горячих" электронов [13], долгое время считался маргинальным. Количественным критерием соотношения вкладов межзонных и внутризонных переходов в металлах со сложным электронным спектром, как и в случае полупроводников, может выступать соотношение ширины межзонной щели между уровнем Ферми в s-зоне свободных электронов и потолком d-зон квазисвязанных электронов, и энергией фотона. Для большой величины соотношения вероятность многофотонных межзонных переходов мала по сравнению с вероятностью внутризонных переходов свободных носителей (нагрев), тогда как при сопоставимых значениях ширины щели и энергии фотона могут доминировать межзонные переходы. На

1)e-mail: kudryashovsi@lebedev.ru

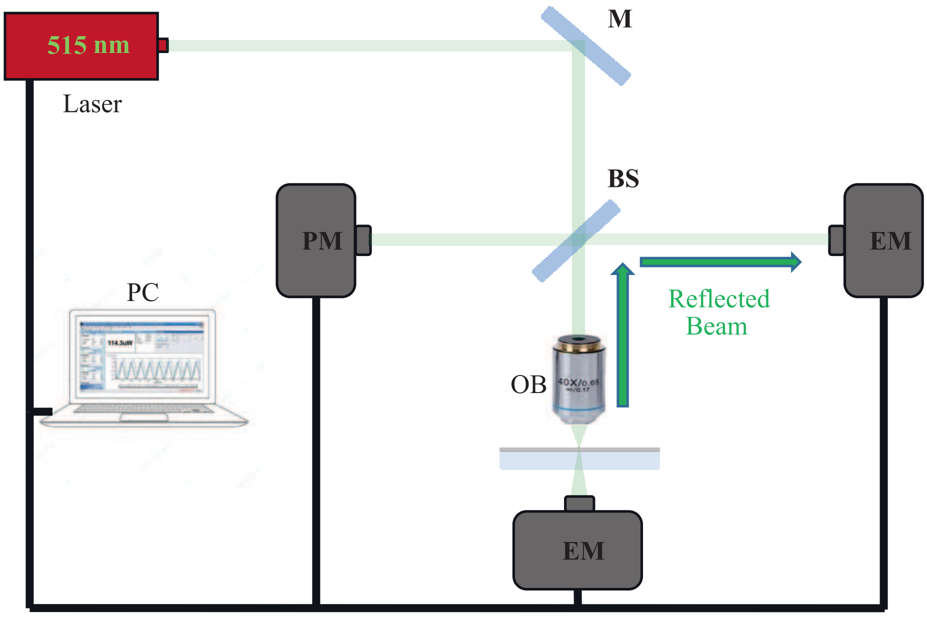

Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальная измерительная схема: M – зеркало, BS – 50 %-делитель пучка, OB – фокусирующий объектив с NA = 0.65, PM – измеритель мощности лазерного излучения, EM – измеритель энергии лазерных импульсов, PC – управляющий компьютер с программным обеспечением StarLab (Ophir)

самом деле, лишь в последние годы на полуколичественном уровне появились некоторые экспериментальные свидетельства существенного вклада межзонных переходов в плотность свободных электронов в переходных металлах [7, 8], однако, без существенного теоретического обоснования. Поэтому требуются дальнейшие экспериментальные и теоретические исследования неравновесной динамики межзонных переходов и плотности свободных носителей в нетермализованном состоянии при воздействии на поверхность переходных металлов интенсивных УКИ с различными длинами волн.

В настоящей работе в одноимпульсном режиме воздействия экспериментально исследована зависимость коэффициента пропускания тонкой серебряной пленки от пиковой интенсивности УКИ видимого диапазона (длина волны – 515 нм). Было интересно сравнить данные результаты с предыдущими, показывающими монотонный спад коэффициента поглощения серебряной пленки при воздействии УКИ ближнего ИК-диапазона (длина волны – 1 мкм) из-за преобладающего нагревания электронного газа, увеличивающего частоту соударений носителей выше лазерной частоты [14]. Кроме того, серебро – один из металлов с широкой (около 4 эВ) щелью между уровнем Ферми и потолком d-зон, и воздействие УКИ с фотонами с разной энергией должно показать разные основные тенденции в электронной динамике материала (при умеренной интенсивности УКИ предельные случаи – нагрев электронного газа для длинноволновых фотонов и межзонная фотоинжекция электронов с ростом их вырождения для коротковолновых электронов). Соответственно, обнаруженный необычный рост коэффициента поглощения материала при увеличении пиковой интенсивности УКИ сопоставлен с нагревом электронного газа и межзонной фотоинжекцией дополнительных свободных носителей.

2. Измерение зависимостей коэффициентов пропускания и отражения от интенсивности лазерного излучения для серебряной пленки толщиной 30 ± ± 5 нм, напыленной методом магнетронного распыления (SC7620, Quorum Technologies) в атмосфере аргона на подложке силикатного стекла, проводилось с использованием 50 %-делителя лазерного пучка (рис. 1) и измерителей мощности и энергии лазерных импульсов (Ophir). В качестве источника излучения использовалась вторая гармоника (ВГ) волоконного иттербиевого фемтосекундного лазера Satsuma с длиной волны $\lambda_{\text{las}} = 515$ нм, длительностью импульса $\tau \approx 300$ фс, максимальной энергией в импульсе ВГ $E_{\max} = 4$ мкДж в TEM_{00}-моде в одноимпульсном режиме. Лазерное излучение фокусировалось на поверхность образцов через микрообъектив Levenhuk с числовой апертурой NA = 0.65 в пятно с радиусом $R_{1/e} \approx 1.6 \pm 0.1$ мкм, соответственно. Образец закреплялся на трехкоординатной моторизированной шаговой трансляционной платформе

(Standa) с минимальным шагом перемещения 150 нм. Толщина пленок измерена с помощью сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Certus Standard.

3. Полученные зависимости коэффициента пропускания серебряной пленки толщиной $d = 30$ нм от пиковой интенсивности показывают монотонный спад от начального значения 0.45 (рис. 2) до асимптотической величины 0.15 ± 0.01. Соответствующий коэффициент экстинкции составляет $\kappa(I_0) \approx \approx \frac{1}{d}\ln\left(\frac{T_0}{(1-R(I_0))T(I_0)}\right)$, где T_0 – коэффициент пропускания стеклянной подложки, $R(I_0)$ и $T(I_0)$ – зависимости зеркального отражения и пропускания пленки в зависимости от I_0, и отвечает преимущественно поглощению, поскольку рассеяние на зернистой структуре пленки невелико. Для коэффициента отражения R, слабо изменяющегося (0.32–0.38) с ростом I_0 (рис. 2), разложение по малой величине R дает

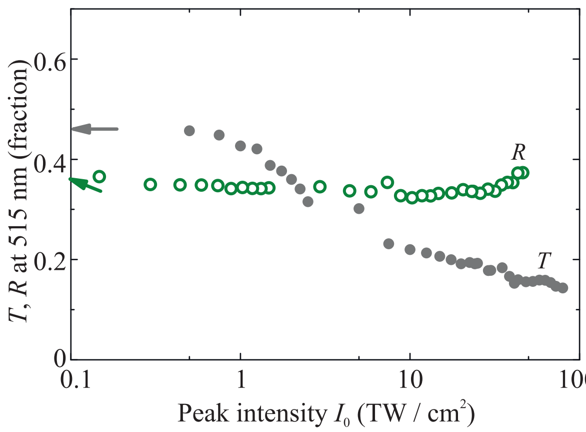

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость коэффициентов пропускания T (серые круги) и отражения R (светлые круги) серебряной пленки толщиной 30 нм от пиковой интенсивности I_0. Стрелки показывают начальные значения T и R для невозбужденной пленки

$$\kappa(I_0) \approx \frac{1}{d}\ln\left(\frac{T_0}{(1-R(I_0))T(I_0)}\right). \qquad (1)$$

В наших экспериментах начальная величина $\kappa \approx \approx 3 \cdot 10^5\,\text{см}^{-1}$ уступает табличному значению для невозбужденного серебра на длине волны 515 нм $\kappa_0 \approx 7.5 \cdot 10^5\,\text{см}^{-1}$ [15] из-за зернистости пленки и дополнительного плазмонно-индуцированного пропускания по границам зерен, и нуждается в корректировке на множитель ≈ 2.5. С поправкой на этот фактор, величина κ_0 с ростом I_0 сублинейно увеличивается примерно в 2 раза (рис. 3), что демонстрирует тенденцию, прямо противоположную результатам воздействия на серебряные пленки при схожих условиях УКИ ближнего ИК-диапазона [14], по-

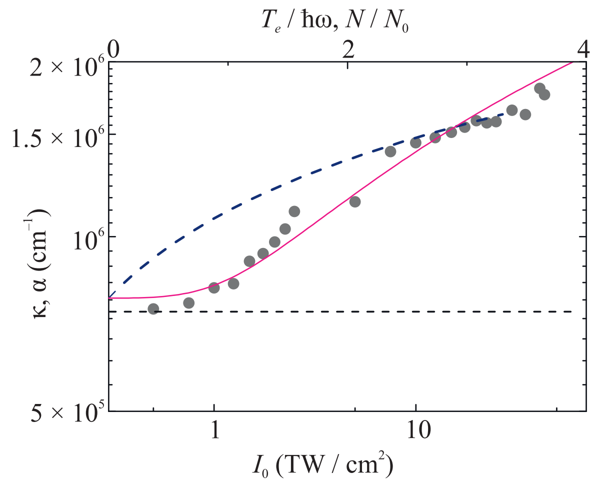

Рис. 3. (Цветной онлайн) Экспериментальная зависимость коэффициента экстинкции κ серебряной пленки толщиной 30 нм от пиковой интенсивности I_0 (нижняя ось) с учетом поправки на отражение и расчетные зависимости коэффициента поглощения α серебра на длине волны 515 нм от безразмерных параметров N/N_0 (синяя кривая) и $T_e/\hbar\omega$ (розовая кривая) на верхней оси. Диапазоны изменения $N = (0-2) \cdot 10^{23}\,\text{см}^{-3}$ и $T_e = = 0-10$ эВ. Горизонтальной линией показано начальное значение коэффициента поглощения невозбужденного серебра на длине волны 515 нм (по данным [15])

видимому, ввиду вдвое меньшего соотношения зонной щели и энергии фотона. Наблюдаемый рост поглощения может указывать как на рост концентрации поглощающих свободных электронов на величину N в результате двухфотонной инжекции или термической ионизации из d-зон (помимо начальной концентрации $N_0 \approx 6 \cdot 10^{22}\,\text{см}^{-3}$), так и на лазерный нагрев электронного газа с ростом частоты электронных соударений ниже частоты лазерного излучения, по сравнению с результатами для УКИ ближнего ИК-диапазона [14].

Для выяснения возможных причин роста коэффициента поглощения серебра были рассмотрены два модельных предельных случая – фотоинжекции дополнительных свободных носителей N (полная концентрация $N_0 + N$) при сохранении электронного газа "холодным" и, напротив, нагревания электронного газа до температуры T_e при постоянной концентрации свободных носителей N_0. Реальная ситуация является только качественно промежуточной, поскольку помимо внутризонных переходов свободных s-электронов в лазерном поле в результате межзонных переходов, связанных с фотоинжекцией неравновесных d-электронов, в d-зоне возникают дырки, которые рекомбинируют по Оже-механизму с одновременной генерацией надтепловых свободных электронов. Это еще более усложняет динамику релаксации s-электронов.

При моделировании лазерно-индуцированного поглощения серебра учитывалось, что на длине волны возбуждающего УКИ (515 нм) линейный оптический отклик носителей связан преимущественно с внутризонными переходами свободных s-электронов, т.е. определяется только вкладом Друде [2, 3]

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \frac{\omega_{\rm pl}^2}{\nu^2+\omega^2} + i\frac{\omega_{\rm pl}^2\nu}{\omega(\nu^2+\omega^2)}, \qquad (2)$$

где $\omega \approx 3.6$ ПГц, $\omega_{\rm pl}$ и ν – частоты лазерного излучения, плазменных колебаний s-электронов и частота их взаимного рассеяния соответственно. Частота плазменных колебаний $\omega_{\rm pl} \approx 14$ ПГц определяется путем аппроксимации табулированных данных для оптических постоянных невозбужденного серебра [15] по алгоритму из работы [7], если взять выражение для частоты рассеяния из теории Ферми-жидкости [16, 17]

$$\nu = K_{ee}\frac{(\hbar\omega)^2+(\pi T_e)^2}{1+\exp\left(-\frac{\hbar\omega}{T_e}\right)}, \quad K_{ee} = \frac{\pi^2\sqrt{3}\omega_{\rm pl}}{128E_F^2}, \qquad (3)$$

где ν зависит от энергии фотона, температуры газа и коэффициента рассеяния K_{ee}, тогда как последний зависит только от концентрации свободных носителей через плазменную частоту $\omega_{\rm pl}$ ($\propto N_0^{1/2}$) и энергию уровня Ферми E_F ($\propto N_0^{2/3}$). Для начальной концентрации электронов $N_0 \approx 6\cdot10^{22}\,$см$^{-3}$ по тому же алгоритму находится величина $K_{ee} \approx \approx 0.4\,$фс$^{-1}\cdot$эВ$^{-2}$, т.е. при комнатной температуре для энергии фотона лазерного излучения 2.4 эВ частота рассеяния $\nu \sim 1$ ПГц $\ll \{\omega, \omega_{pl}\}$. Отметим, что ранее при воздействии УКИ ближнего ИК диапазона нами для падающего с ростом I_0 коэффициента поглощения серебра был измерен коэффициент $K_{ee} = a/(\hbar E_F) \approx 6\,$фс$^{-1}\cdot$эВ$^{-2}$ для $a \approx 20$, $E_F \approx 5.5$ эВ и $\hbar \approx 0.6$ эВ$\cdot$фс [14], тогда как другие известные для серебра значения K_{ee} существенно ниже (~ 0.04–$0.3\,$фс$^{-1}\cdot$эВ$^{-2}$, см., например, [16]).

При этом условии в области доминирующего внутризонного поглощения можно, в первом приближении, пренебречь соответствующим слагаемым ν^2 в выражении (2), использовать табличные значения оптических постоянных невозбужденного серебра $\varepsilon_{1,0} \approx -10$, $\varepsilon_{2,0} \approx 0.8$ [15], а эффект увеличения концентрации свободных носителей на величину N учитывать в безразмерном множителе $(1+N/N_0)$ вида

$$\varepsilon_1(N) \approx \varepsilon_{1,0}\left(1+\frac{N}{N_0}\right), \quad \varepsilon_2(N) \approx \varepsilon_{2,0}\left(1+\frac{N}{N_0}\right)^{\frac{1}{6}}, \qquad (4)$$

или, аналогично, для нагревания электронного газа при постоянной концентрации носителей N_0 записать с множителем вида $[1+(\pi T_e/\hbar\omega)^2]$

$$\varepsilon_1(T_e) \approx \varepsilon_{1,0}, \quad \varepsilon_2(T_e) \approx \varepsilon_{2,0}\left[1+\left(\frac{\pi T_e}{\hbar\omega}\right)^2\right]. \qquad (5)$$

Полученные расчетные зависимости α от безразмерной концентрации электронов $N/N_0 = 0$–3 или их температуры $T_e/\hbar\omega = 0$–4 представлены на рис. 3.

Данные кривые показывают, что оба предельных случая объясняют рост коэффициента поглощения серебра при увеличении пиковой интенсивности УКИ в диапазоне 0.5–50 ТВт/см^2, хотя "тепловая" модель достигает лучшего согласия. В случае "холодной" фотоинжекции при увеличении I_0 полная концентрация поглощающих свободных носителей (N_0+N) растет на величину N до $2\cdot10^{23}\,$см$^{-3}$ (примерно 3 d-электрона), но из-за сопутствующего вырождения электронного газа падает частота рассеяния носителей. Напротив, в "тепловой" модели при постоянной концентрации поглощающих свободных электронов коэффициент поглощения растет вслед за частотой рассеяния электронов, стремящейся к частоте лазерного излучения, при изменении T_e в диапазоне до 10 эВ. При этом надо отметить линейную шкалу для переменных N/N_0 и $T_e/\hbar\omega$ против логарифмической шкалы для I_0, т.е. в рамках данного подхода указанные параметры N и T_e определяются кубическими степенными зависимостями от I_0. Отметим также, что похожие результаты были получены для более тонкой пленки толщиной 15 нм. Также, выше мы оперировали средними значениями переменных N/N_0 и $T_e/\hbar\omega$ в течение УКИ, тогда как реальная электронная динамика, несомненно, гораздо сложнее и связана не только с нагреванием термализованного электронного газа или фотоинжекцией дополнительных неравновесных носителей, но и сильно неравновесными носителями, возникающими вследствие оже-процессов рекомбинации и генерации надтепловых электронов [13]. Более детальная физическая картина электронной динамики будет представлена нами с использованием теоретического моделирования в рамках готовящейся развернутой статьи.

4. В заключение, в отличие от случая фотовозбуждения тонкой серебряной пленки ультракороткими лазерными импульсами ближнего ИК-диапазона в одноимпульсном режиме воздействия, при возбуждении фемтосекундным лазерным излучением видимого диапазона экспериментально обнаружен рост коэффициента поглощения материала при увеличении пиковой интенсивности излучения. Эффект может быть сопоставлен как с нагревом электронного газа, так и с многофотонной межзонной инжекцией дополнительных свободных носителей при их сопутствующей неравновесной динамике для данного, более низкого соотношения межзонной щели между уровнем Ферми и потолком d-зон, и энергией фотона.

1. С. И. Анисимов, Я. А. Имас, Г. С. Романов, Ю. В. Ходыко, *Действие излучения большой мощности на металлы*, Наука, М. (1970).
2. M. C. Downer, R. L. Fork, and C. V. Shank, JOSA B **2**(4), 595 (1985).
3. X. Y. Wang and M. C. Downer, Opt. Lett. **17**(20), 1450 (1992).
4. S. Nolte, C. Momma, H. Jacobs, A. Tünnermann, B. N. Chichkov, B. Wellegehausen, and H. Welling, JOSA B **14**(10), 2716 (1997).
5. S. T. Weber and B. Rethfeld, Appl. Surf. Sci. **417**, 64 (2017).
6. G. D. Tsibidis, J. Appl. Phys.**123**(8), 085903 (2018).
7. Е. В. Голосов, А. А. Ионин, Ю. Р. Колобов, С. И. Кудряшов, А. Е. Лигачев, Ю. Н. Новоселов, Д. В. Синицын, ЖЭТФ **140**(1), 21 (2011).
8. S. I. Kudryashov, A. A. Samokhvalov, S. N. Shelygina, and V. P. Veiko, Appl. Phys. Lett. **115**(16), 161903 (2019).
9. C. K. Sun, F. Vallée, L. H. Acioli, E. P. Ippen, and J. G. Fujimoto, Phys. Rev. B **50**(20), 15337 (1994).
10. N. Del Fatti, R. Bouffanais, F. Vallee, and C. Flytzanis, Phys. Rev. Lett. **81**(4), 922 (1998).
11. H. M. van Driel, Phys. Rev. B **35**(15), 8166 (1987).
12. S. G. Bezhanov, P. N. Danilov, A. A. Ionin, S. I. Kudryashov, V. N. Lednev, S. M. Pershin, and S. A. Uryupin, Laser Phys. Lett. **13**(3), 035302 (2016).
13. I. Campillo, A. Rubio, J. M. Pitarke, A. Goldmann, and P. M. Echenique, Phys. Rev. Lett. **85**(15), 3241 (2000).
14. S. G. Bezhanov, P. A. Danilov, A. V. Klekovkin, S. I. Kudryashov, A. A. Rudenko, and S. A. Uryupin, Appl. Phys. Lett. **112**(11), 113104 (2018).
15. *Handbook of optical constants of solids*, ed. by E. D. Palik, Academic press, San Diego (1998), v. 3.
16. R. H. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, Phys. Rev. B **51**(17), 11433 (1995).
17. M. Bauer, A. Marienfeld, and M. Aeschlimann, Progr. Surf. Sci. **90**(3), 319 (2015).