

УДК 53.043:535.015

СВЕРХБЫСТРАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ ПЛЕНКЕ СЕРЕБРА

© 2022 г. Л. А. Нуртдинова¹, *, А. В. Петров¹, И. В. Янилкин¹, А. И. Гумаров¹, Р. В. Юсупов¹

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
“Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань, Россия

*E-mail: nurlari@yandex.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.

После доработки 17.01.2022 г.

Принята к публикации 21.02.2022 г.

Исследована сверхбыстрая динамика коэффициента дифференциального отражения тонкой эпитаксиальной пленки серебра методом накачки-зондирования в условиях и вне условий плазмонного резонанса. Показано, что модификация условий возбуждения плазмонов происходит вследствие изменения как вещественной, так и мнимой компонент диэлектрической проницаемости. Зарегистрирована карта плазмонного резонанса от длины волны и угла падения света в геометрии Кречмана.

DOI: 10.31857/S0367676522060199

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день перспективными являются такие информационные системы, в которых обработка информации выполняется при помощи электронных, а передача — при помощи оптических компонент [1]. Поверхностные плазмоны, представляющие собой фотоиндуцированные самоподдерживаемые колебания электрического заряда на поверхности металлов, сохраняющие фазовую когерентность с возбуждающим их светом, являются одним из вариантов интерфейса между оптической и электронной подсистемами [2]. Поэтому важным направлением в исследованиях плазмонных резонансов является контроль теми или иными методами условий их возбуждения, в том числе на сверхкоротких временных масштабах. Одним из подходов к сверхбыстрой манипуляции плазмонными свойствами является фотовозбуждение материала, которое индуцирует изменения его диэлектрических констант, с задействованием сверхкоротких световых импульсов.

Действительно, явление плазмонного резонанса чувствительно к изменению действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости металла на оптической частоте. С помощью фотовозбуждения можно воздействовать на ансамбль электронов в образце и тем самым повлиять на условия возникновения поверхностного плазмонного резонанса. Иными словами, фотовозбуждение может приводить к смещению и изменению формы плазмонного резонанса. Во-

прос состоит в том, какие компоненты диэлектрической проницаемости модифицируются и с какими физическими процессами эти модификации взаимосвязаны.

Такого рода исследования лучше всего выполнять на хорошо изученных, классических материалах с предсказуемыми характеристиками, такими как золото и серебро.

Целью настоящей работы было экспериментальное исследование модификации поверхностного плазмонного резонанса в результате возбуждения фемтосекундными световыми импульсами в тонкой эпитаксиальной пленке серебра.

ОБРАЗЕЦ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленка серебра толщиной 48 нм была синтезирована в Лаборатории синтеза и анализа тонкопленочных систем КФУ методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В качестве подложки использовалась монокристаллическая пластинка MgO с ориентацией (001) и качеством обработки поверхности “epi-ready”. Постоянная решетки подложки (4.21 Å) характеризуется малым несоответствием (+3.7%) постоянной решетки серебра (4.05 Å). Сначала на подложку напылялся слой хрома толщиной 3 нм для обеспечения адгезии и эпитаксиального роста. Затем на подложку, находящуюся при температуре 150°C, осаждался слой 48 нм серебра чистоты 99.98%. На каждом этапе напыления осуществлялся контроль кристалличес-

ности полученной пленки методом дифракции медленных электронов *in situ*. Результаты рентгеновской дифракции свидетельствуют о высоком качестве пленки, ее монокристалличности и эпитаксии типа “куб на кубе”. Методами сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии было показано, что сразу после синтеза пленка — сплошная с шероховатостью менее 0.5 нм.

В экспериментах по фотоиндуцированной динамике коэффициента отражения в качестве источников возбуждения использовалось излучение на основной частоте (вблизи 800 нм, длительность импульса ~50 фс) и второй гармонике (вблизи 400 нм, длительность импульса ~100 фс) титан-сапфирового лазера Legend USP компании Coherent с частотой следования импульсов 1 кГц. В pump-probe экспериментах (400 нм накачка, 800 нм зондирование) энергия в импульсе накачки составляла 4 мкДж, радиус пятна накачки на образце — 300 мкм. Радиус пятна зондирования на образце составлял ~100 мкм. Излучение накачки и зондирования было *p*-поляризовано, за исключением регистрации динамики отражения вне условий плазмонного резонанса, когда поляризация пучка зондирования менялась с *p* на *s* при помощи полуволновой пластинки.

Зависимость коэффициента отражения от длины волны и угла падения света (статическая карта плазмонного резонанса) регистрировалась на спектроскопическом эллипсометре J.A.Woolam VASE в режиме отражения, где в качестве источника излучения служит ксеноновая лампа.

Все измерения проводились в геометрии Кречмана [3]. Образец пленки серебра на подложке помещался на большую грань прямоугольной или цилиндрической призмы (боросиликатное стекло BK-7) при помощи глицерина (рис. 1а). Глицерин имеет близкий к материалу призмы показатель преломления и обеспечивает хороший оптический контакт между призмой и подложкой MgO. В условиях полного внутреннего отражения отраженная волна распространяется вдоль границы раздела двух сред. Волновой вектор отраженной волны будет определяться волновым вектором падающей волны и углом падения. Если волновой вектор этой волны совпадет с волновым вектором поверхностного плазмона на поверхности металлической пленки, граничащей с воздухом (свободной поверхности), то произойдет интенсивная перекачка энергии падающего излучения в энергию плазмонов, распространяющихся вдоль свободной поверхности пленки — плазмонный резонанс. Поскольку при этом колебания электронного газа металла происходят в направлении распространения поверхностного плазмона, возбуждающее излучение должно быть поляризовано в плоскости падения волны на границу раздела. Таким образом, регистрируя зависимость коэффи-

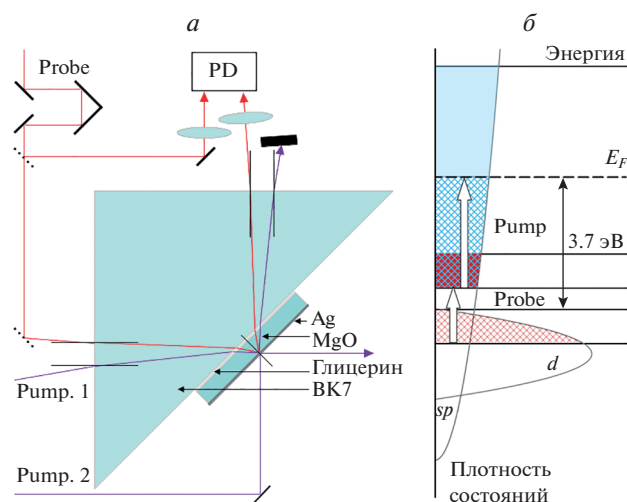


Рис. 1. Условия эксперимента. Геометрия эксперимента, где PD — фотодетектор, probe — пучок зондирования, pump.1 и pump.2 — различные геометрии канала накачки (со стороны призмы и со стороны свободной поверхности соответственно) (а). Зонная структура серебра, где E_F — уровень Ферми. Стрелками обозначены переходы под действием излучения в каналах накачки и зондирования. Штрихами обозначены состояния, с которых возможны переходы, а сплошным цветом — на которые возможны переходы в условиях pump-probe эксперимента с накачкой на длине волны 400 нм и зондированием на длине волны 800 нм (б).

циента отражения *p*-поляризованного лазерного излучения от угла падения на пленку, можно увидеть уменьшение коэффициента отражения, носящее резонансный характер. Резонансный характер отражения делает его очень чувствительным к оптическим свойствам металла.

Измерения быстрой динамики коэффициента отражения пленки серебра проводились в двух конфигурациях (рис. 1а): при возбуждении через призму (pump.1) и при возбуждении со стороны свободной поверхности (pump.2), тогда как пучок зондирования в обоих случаях проходил через призму. Кроме того, была зарегистрирована кинетика коэффициента отражения пучка зондирования от свободной поверхности пленки серебра, когда оба пучка — накачки и зондирования — заходились со стороны свободной поверхности пленки. При этом размер пятен накачки и зондирования на образце оставался неизменным. Перекрывание пучка накачки и зондирования контролировалось при помощи камеры. Для вращения призмы с образцом использовался моторизованный позиционер фирмы Standa с угловым разрешением до 0.00125 градуса. При проведении времяразрешенных pump-probe экспериментов в обеих конфигурациях по накачке условия плазмонного резонанса выполнялись для излучения зондирования (800 нм), тогда как излучение накачки (400 нм)

заходило под такими углами, когда возможность возникновения плазмонного резонанса на этой длине волны исключалась.

Межзонные переходы в серебре приходятся на энергии кванта начиная от ~ 3.7 эВ [4] (см. рис. 1б), поэтому поглощение излучения накачки на длине волны 400 нм (3.1 эВ) связано с внутризонными переходами в *sp*-зоне. Межзонные переходы из *d*- в *sp*-зону с поглощением квантов излучения на длине волны 800 нм в отсутствие высокоэнергетических квантов накачки не происходят. Однако в результате поглощения высокоэнергетических квантов накачки электроны из *sp*-зоны переходят на состояния с энергией, превышающей энергию Ферми E_F . Эти электроны имеют запас кинетической энергии (разность между энергией накачки 3.1 эВ и энергетическим барьером между начальным и конечным состоянием перехода) и называются горячими электронами. То есть импульс накачки создает неравновесное распределение электронов в зоне проводимости. Пока горячие электроны теряют избыточную энергию путем столкновений, перемещаясь по решетке (термализуются), становятся возможными переходы из *d*-зоны на эти освобожденные состояния с поглощением излучения на длине волны 800 нм. Пока электроны термализуются, температура кристаллической решетки остается неизменной. Охлаждение электронов (релаксация в исходное состояние) за счет электрон-фононного взаимодействия приводит к нагреву решетки с последующим долгим ее охлаждением. Каждый из этих процессов вносит вклад в изменения действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости металлической пленки. Анализируя времяразрешенную кинетику коэффициента отражения, можно определить характерные времена каждого из процессов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Угловые зависимости коэффициента отражения от пленки серебра на длине волны 400 и 800 нм (см. рис. 2а), зарегистрированные при возбуждении фемтосекундным лазером, существенно различаются шириной резонансной кривой и значением резонансного угла Θ . Моделирование резонансных кривых без учета и с учетом материала подложки, слоев хрома и оксида серебра дало удовлетворительное совпадение с результатами измерений по резонансному углу и ширине резонансного контура. Ширины резонансных кривых, зарегистрированных экспериментально, составляют 0.3° и 9° и хорошо соотносятся с ширинами рассчитанных кривых (0.25° и 7° соответственно). Наименьшее значение среднеквадратичного отклонения было получено для следующих значений действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) части диэлектрической проницаемости серебра: -24.0023 и

0.5572 (800 нм) и -3.4745 и 0.2825 (400 нм) соответственно. Симуляция проводилась в пакете Lumerical для многослойной структуры, содержащей боросиликатное стекло, подложку MgO, слой хрома толщиной 3 нм, слой серебра толщиной 48 нм и слой оксида серебра. Поскольку толщина слоя оксида серебра была неизвестной, она варьировалась до совпадения резонансного угла с экспериментальными значениями и составила ~ 2 нм.

Статическая карта плазмонного резонанса, зарегистрированная в диапазоне длин волн 300–1000 нм и углов падения света 25° – 55° , представлена на рис. 2в. Видно (рис. 2г), что положение плазмонного резонанса хорошо описывается моделью пленки серебра на подложке из MgO, в которой использовались диэлектрические постоянные серебра и подложки, определенные по результатам эллипсометрических измерений этого образца. Модель для расчета коэффициента отражения, полученная на основе формул Френеля и закона Снелла, была взята из [5]. Заметное отличие экспериментальных значений коэффициента отражения от рассчитанных связано, главным образом, с неидеальностью полукруглой призмы, которая приводила к деформации светового пучка, в результате чего небольшая его часть не попадала на детектор.

Кроме того, как глубина, так и положение и ширина плазмонного резонанса изменяются со временем. Поскольку между измерениями пленка хранилась в герметичной камере, заполненной особо чистым азотом, такое изменение свойств серебряной пленки со временем может быть связано как с химическим преобразованием пленки (например, образование на поверхности пленки оксида серебра, или сульфида серебра, или других соединений), так и с эволюцией морфологии пленки со временем, как свидетельствуют результаты, полученные в [6].

Исследование динамики отражения в условиях плазмонного резонанса позволяет увеличить чувствительность метода по отношению к изменению свойств металла при взаимодействии с полем излучения. Результаты моделирования наглядно демонстрируют, что даже малые изменения диэлектрической проницаемости приводят к существенным изменениям коэффициента отражения серебряной пленки (см. рис. 2б). Видно, что изменения действительной части $\Delta\epsilon_1$ приводит к сдвигу резонансной кривой по углу, а изменение мнимой ее части $\Delta\epsilon_2$ — к вариации глубины резонансной кривой и ее ширины. Видно, что вблизи резонанса даже малое изменение диэлектрической проницаемости в зависимости от знака приведет к резкому изменению коэффициента отражения в ту или другую сторону.

Исследования динамики отражения в пленке серебра проводились как в условиях плазмонного

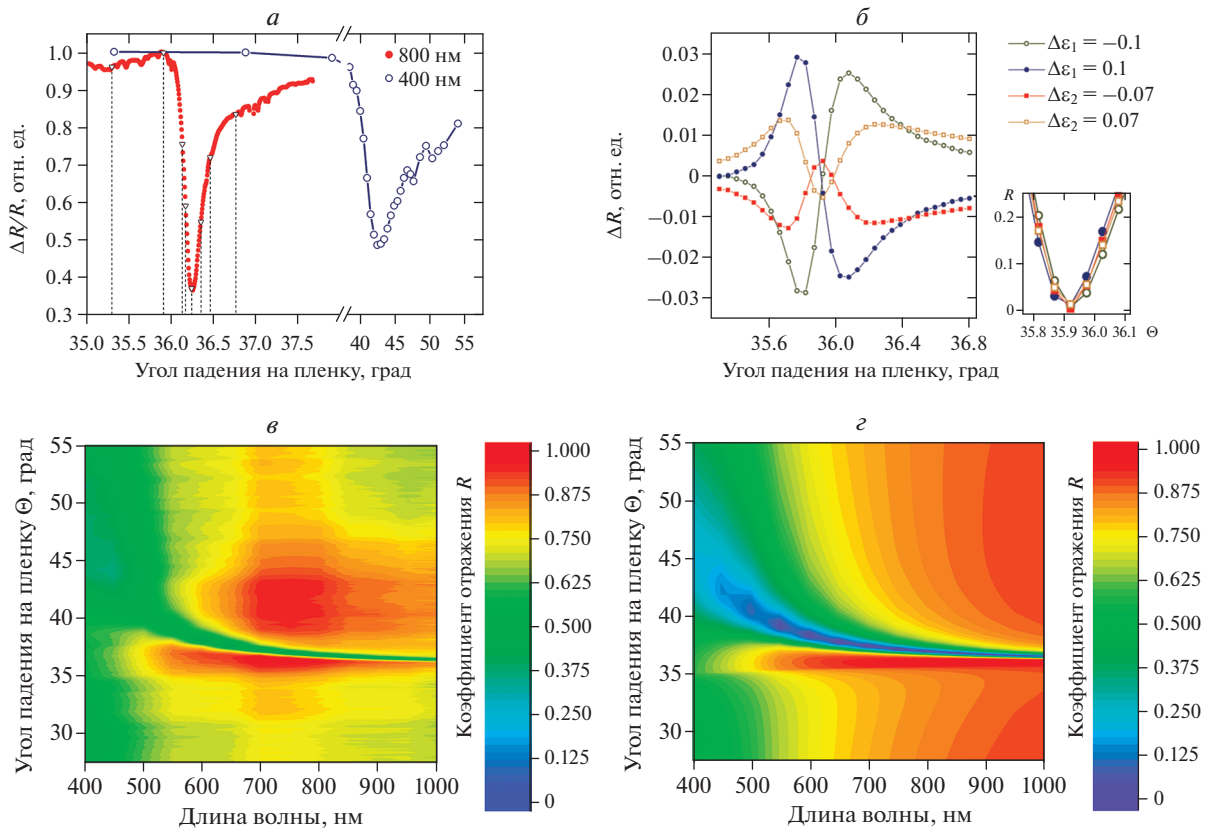


Рис. 2. Зависимость коэффициента отражения пленки серебра от угла падения и длины волны излучения в условиях плазмонного резонанса: при возбуждении фемтосекундным лазером, где белыми треугольниками обозначены углы, для которых проводились риптр-пробе эксперименты (а); при возбуждении ксеноновой лампой (экспериментальные данные и результаты моделирования соответственно) (в, д). Симуляция изменения зависимости коэффициента отражения от угла падения излучения в условиях плазмонного резонанса (на вставке: резонансные кривые вблизи резонансного угла) при небольших изменениях действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости серебряной пленки (б).

резонанса, так и вне его. В отсутствие плазмонного резонанса динамика отражения пленки серебра зависит от конфигурации возбуждения (см. рис. 3). Однако можно выделить, по крайней мере, три процесса релаксации: первый – быстрый (250–400 фс), связанный, по-видимому, с термализацией горячих электронов; второй (4–7 пс) – связанный с электрон-фононным взаимодействием резервуара свободных электронов с кристаллической решеткой металла; третий – медленный (сотни пикосекунд), обусловленный остыванием решетки. Видно, что в случае, когда оба пучка (накачка и зондирование) попадали на пленку серебра со стороны свободной поверхности, время нарастания сигнала отражения примерно соответствует длительности лазерного импульса накачки, тогда как в конфигурации, когда оба пучка заводятся через прямоугольную призму и попадают на пленку серебра со стороны подложки MgO, время нарастания сигнала отражения замедляется до сотен фемтосекунд. Кроме того, видно, что в этом случае быстрая динамика дифференциаль-

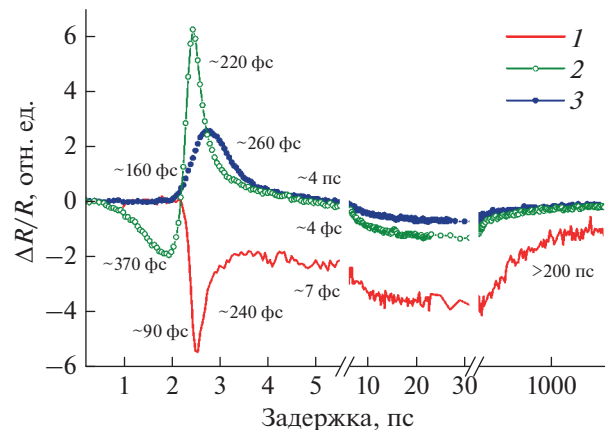


Рис. 3. Динамика дифференциального отражения пленки серебра в условиях, когда плазмонный резонанс не наблюдается, для различных геометрий эксперимента: 1 – зондирование и накачка со стороны свободной поверхности, 2, 3 – зондирование со стороны свободной поверхности, накачка со стороны призмы и со стороны свободной поверхности соответственно.

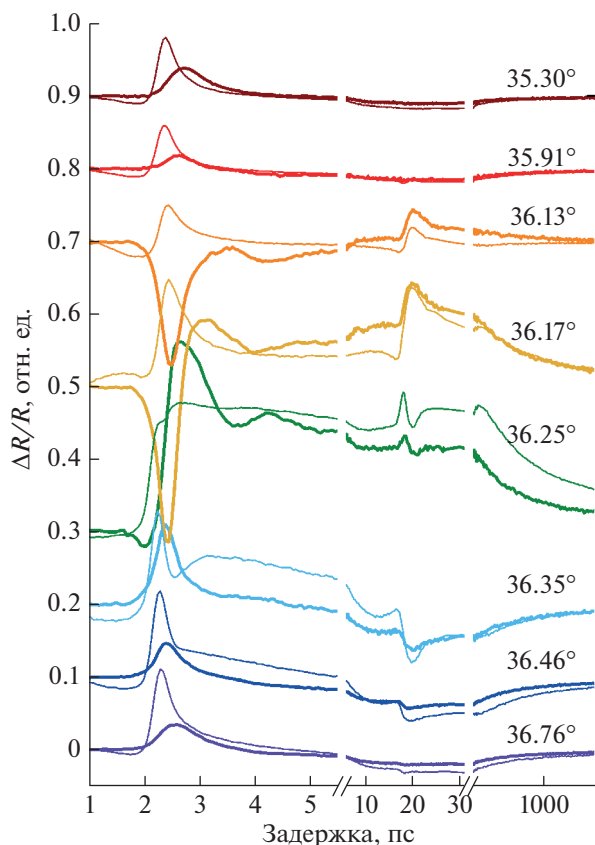


Рис. 4. Динамика дифференциального отражения пленки серебра в условиях плазмонного резонанса: жирные линии – накачка со стороны свободной поверхности, тонкие линии – накачка через призму.

ного отражения излучения зондирования представляет собой конкуренцию двух процессов. Можно предположить, что более затянута разгорание быстрой динамики (~ 370 фс), а также смена знака дифференциального отражения по сравнению с аналогичной динамикой в геометрии, когда накачка падает на пленку со стороны свободной поверхности (время разгорания ~ 160 фс) связаны с динамической модуляцией под действием достаточно мощной накачки (~ 30 ГВт/см²) на длине волны 400 нм показателя преломления подложки MgO, обладающей кубической нелинейностью $\chi_{1111}^{(3)} \sim 3 \cdot 10^{-14}$ СГСЭ [7]. Оценка дисперсионного расплывания импульса не может объяснить такую динамику, поскольку вклад этих процессов для условий эксперимента не превышает нескольких десятков фемтосекунд. Спад быстрой динамики в обеих геометриях происходит за время 220 и 260 фс соответственно, характерное для термализации подсистемы горячих электронов в зоне проводимости [8]. Дальнейшая, более медленная динамика, связанная с релаксацией кристаллической решетки, происходит на временах порядка сотен пикосекунд.

Результаты исследования динамики дифференциального отражения пленки серебра в условиях плазмонного резонанса представлены на рис. 4. Поскольку плазмонный резонанс возникает на свободной поверхности серебряной пленки, то и наиболее ярко выраженные изменения динамики дифференциального отражения в рунт-пробе экспериментах следует ожидать от изменений, происходящих на свободной поверхности. Видно, что по мере движения от крыльев резонансной кривой (рис. 2б) к резонансному углу, динамика отражения изменяется по сравнению со внрезонансными условиями. Во-первых, видно, что разные временные компоненты кинетики при прохождении через резонансный угол ведут себя по-разному, а именно: изменив знак на противоположный в условиях резонанса, какие-то из них восстанавливают свой знак к дорезонансному значению, а какие-то нет. Это прямое свидетельство того, что вклад в эти изменения обусловлен разной (действительной либо мнимой) компонентами диэлектрической проницаемости исследуемого материала (см. рис. 2б). Так, видно, что с изменением действительной части диэлектрической проницаемости связаны процессы остывания кристаллической решетки. Процессы быстрой динамики горячих электронов, а также процессы электрон-фононного взаимодействия, по-видимому, вносят вклад, главным образом, в изменение мнимой части диэлектрической проницаемости, поскольку хоть знак дифференциального отражения и меняется вблизи резонансного угла, но быстро восстанавливается по мере удаления от резонанса.

Во-вторых, дополнительный всплеск коэффициента отражения на задержке между импульсами накачки и зондирования ~ 15.5 пс, очевидно, связан с изменением действительной части $\Delta\epsilon_1$. Этот всплеск связан с возникновением продольной акустической волны, вызванной локальной приповерхностной деформацией, распространяющейся в пленке металла после поглощения импульса накачки (400 нм) и термализации горячих электронов, передавших избыточную энергию решетке. Ранее такие всплески в условиях плазмонного резонанса наблюдались рядом авторов (см., например, [9–15]) в пленках и наночастицах золота и серебра. В отличие от этих работ, где наблюдалось несколько (3–8) периодических всплесков, связанных с переотражениями акустической волны от поверхностей пленки, нам удалось зарегистрировать только два последовательных всплеска на задержке 15.5 и 31 пс, что может быть обусловлено либо малым коэффициентом отражения упругой волны от границ раздела, либо расплыванием акустического волнового пакета из-за морфологической эволюции пленки, связанной с неравномерностью толщины. Оценка скорости распространения этого возмущения,

исходя из задержки и толщины пленки, составляет ~ 3.1 км/с. Табличное значение скорости звука в серебре 3.65 км/с, опубликованное в [16], было, по-видимому, получено для объемного образца. Расхождение между справочным значением скорости звука объемного образца и рассчитанным нами на основе экспериментальных результатов для пленки серебра может быть обусловлено рядом причин: рождением волны деформаций не на поверхности, а на некоторой глубине (2–3 нм) в результате скин-эффекта; появление слоя (толщиной несколько нм) из-за постепенной химической или морфологической трансформации свободной поверхности пленки; значимое влияние границ раздела в пленке малой толщины. Так, известно, что некоторые свойства тонких пленок (толщиной единицы и десятки нанометров), отличаются от свойств объемных образцов [17, 18]. Более низкий показатель преломления в тонких пленках авторы этих работ объясняют, например, меньшей плотностью пленок по сравнению с объемным образцом. Однако какого-то общепринятого мнения по поводу зависимости оптических характеристик от толщины пленки в литературе найти не удалось, несмотря на имеющиеся данные о существовании такой зависимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования сверхбыстрой динамики коэффициента отражения монокристаллической эпитаксиальной пленки серебра в условиях и вне условий плазмонного резонанса позволили соотнести характерные этапы эволюции электронной и решеточной подсистем материала пленки – термализацию быстрых электронов, электрон-фононную релаксацию, тепловое расширение и динамическую волну деформации, процессы остывания кристаллической решетки – с изменениями мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости серебра. Накачка через призму в геометрии Кречмана приводит к затягиванию фотоиндуцированной модификации коэффициента отражения

и изменению ее знака на начальном этапе, предположительно, в связи с динамическим изменением показателя преломления материала подложки за счет кубической нелинейности.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету для выполнения государственного задания в сфере научной деятельности № FZSM-2020-0050.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Davis T.J., Gomez D.E., Roberts A.* // *Nanophotonics*. 2017. V. 6. No. 3. P. 543.
2. *Davis T.J.* // *Proc. SPIE*. 2013. V. 8923. Art. No. 89232.
3. *Kretschmann E.* // *Z. Phys. A*. 1971. V. 241. P. 313.
4. *Rosei R.* // *Phys. Rev. B*. 1974. V. 10. No. 2. P. 484.
5. *Devizis A., Vaicikauskas V., Gulbinas V.* // *Appl. Opt.* 2006. V. 45. P. 2535.
6. *Baburin A.S., Ivanov A.I., Lotkov E.S. et al.* // *Coatings*. 2020. V. 10. No. 10. P. 911.
7. *Adachi S.* Handbook on physical properties of semiconductors. V. 3. II–VI. Compound semiconductors. Boston: Springer, 2004. 1472 p.
8. *Del Fatti N., Voisin C., Achermann M. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. Art. No. 16956.
9. *Wang J., Guo C.* // *Appl. Phys. A*. 2013. V. 111. P. 273.
10. *Wang J., Guo C.* // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. Art. No. 184304.
11. *Yamaguchi S., Tahara T.* // *J. Raman Spectrosc.* 2008. V. 39. P. 1703.
12. *Perner M., Gresillon S., März J. et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 85. No. 4. P. 792.
13. *Hodak J.* // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 111. P. 8613.
14. *van Exter M., Lagendijk A.* // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 60. No. 1. P. 49.
15. *Wright O.B.* // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. No. 14. Art. No. 9985.
16. *Lide D.R.* CRC Handbook of chemistry and physics. 90th Edition. Boca Raton: CRC Press (Taylor and Francis Group), 2009. 2804 p.
17. *Gong J.* // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 9279.
18. *Lehmuskero A.* // *Opt. Express*. 2007. V. 15. No. 17. Art. No. 10744.

Ultrafast plasmon resonance modification in epitaxial silver film

L. A. Nurtdinova^{a, *}, A. V. Petrov^a, I. V. Yanilkin^a, A. I. Gumarov^a, R. V. Yusupov^a

^a Kazan Federal University, Kazan, 420008 Russia

*e-mail: nurlari@yandex.ru

Ultrafast dynamics of the reflection coefficient of a thin epitaxial silver film on- and off- plasmon resonance has been studied using pump-probe technique. We demonstrate that modification of surface plasmon excitation conditions originates from a change in both real and imaginary components of the dielectric constant. The map of the reflection coefficient of the film versus wavelength and angle of incidence of light was measured.