Письма в ЖЭТФ, том 101, вып. 9, с. 671 – 676 © 2015 г. 10 мая

Тепловое излучение горячих электронов металла

М. Б. Агранат, С. И. Ашитков, А. В. Овчинников, Д. С. Ситников[1], *А. А. Юркевич, О. В. Чефонов, Л. Т. Перельман*[+], *С. И. Анисимов*[*], *В. Е. Фортов*

Объединенный институт высоких температур РАН, 125412 Москва, Россия

[+]*Center for Advanced Biomedical Imaging and Photonics, BIDMC, Harvard University, Boston, 02215 Massachusetts, USA*

[*]*Институт теоретической физики им. Ландау РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 31 марта 2015 г.

Сообщается о первом достоверном наблюдении излучения горячего газа свободных электронов металла при более холодной решетке. Излучение наблюдается при действии на металл фемтосекундных лазерных импульсов. Отличительной особенностью такого излучения по сравнению с равновесным нагревом является зависимость квантового выхода излучения от параметров электрон-фононного взаимодействия.

DOI: 10.7868/S0370274X15090039

Известно, что металлы, так же как и любое вещество, при нагревании могут излучать свет (тепловое излучение). В конце 60-х годов был впервые обнаружен новый вид излучения d-металлов – фотолюминесценция массивов меди и золота, которая объяснялась возбуждением и переходом в sp-зону d-электронов валентной зоны и их последующей рекомбинацией в образовавшиеся "дырки" [1–7].

В 1974 г. было теоретически предсказано, что облучение металлов сверхкороткими лазерными импульсами с длительностью, меньшей времени электрон-фононной релаксации, может приводить к образованию неравновесного состояния с различными температурами электронной и фононной подсистем [8]. Электронная температура T_e может оказаться значительно выше температуры решетки T_l, что обусловлено разной теплоемкостью этих подсистем [8–10]. Такое двухтемпературное состояние существует в течение короткого (порядка пико- или фемтосекундного) промежутка времени. В последние годы свойства металлов в двухтемпературном состоянии интенсивно исследовались теоретически и экспериментально.

В 1979 г. в работе [11] было сделано предположение о наблюдении аномального теплового излучения горячего электронного газа при холодной кристаллической решетке. Однако экспериментальные исследования проводились с пикосекундными лазерными импульсами. При их воздействии происходит незначительный отрыв электронной температуры от температуры решетки. Это сделало данный результат недостаточно убедительным. Позже с развитием лазерных систем фемтосекундной длительности появилось большое число работ, описывающих различные безызлучательные эффекты вследствие неравновесного нагрева электронной и решеточной подсистем в металлах (например, динамика коэффициента отражения при нагреве газа свободных электронов в золоте до 1000 К [12]). Тем не менее излучение горячего газа свободных электронов в двухтемпературном состоянии до сих пор не наблюдалось. Соответствующих теоретических работ также не было. Вместе с тем характер и свойства такого излучения, когда в его формировании участвуют нагретые до разных температур электронная и ионная подсистемы металла, по мнению авторов, представляют фундаментальный научный интерес.

В настоящей работе приводятся экспериментальные доказательства существования неравновесного излучения горячих электронов золота при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов (ФЛИ).

Задачей экспериментальных исследований являлось измерение видимого спектра излучения массива золота в широком диапазоне интенсивностей нагревающего лазерного импульса и временной кинетики интегрального по полосе спектра излучения с пикосекундным временным разрешением. Схема спектральных измерений была аналогична установке для наблюдения широкополосного излучения золотых наночастиц при воздействии сверхкоротких лазерных импульсов [13]. В схеме, представленной на рис. 1a, использован инвертированный мик-

[1]e-mail: sitnik.ds@gmail.com

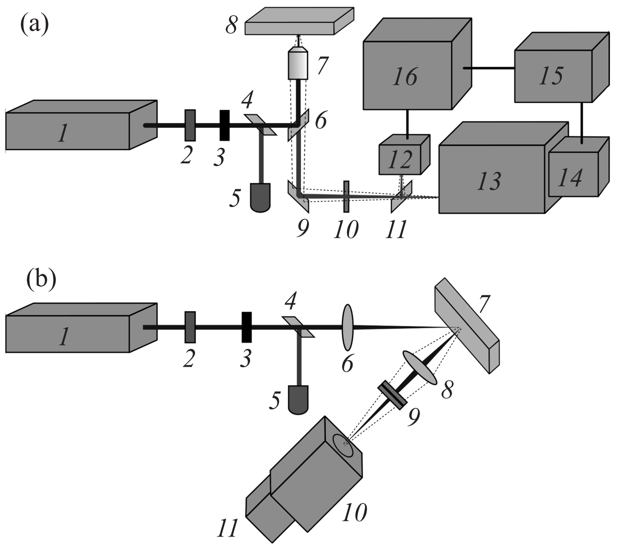

Рис. 1. Экспериментальные схемы измерений. Схема спектральных измерений (a): *1* – фемтосекундный Yb-лазер ТЕМА, *2* – поляризационный ослабитель, *3* – электромеханический затвор, *4* – светоделительная пластинка, *5* – фотодиод, *6* – дихроическое зеркало, *7* – микрообъектив, *8* – мишень, *9* – зеркало, *10* – спектральный фильтр, *11* – светоделительная пластинка, *12* – ФЭУ, *13* – спектрограф, *14* – ПЗС-камера, *15* – компьютер, *16* – осциллограф. Схема измерений с временным разрешением (b): *1* – фемтосекундный Ti:Sa лазер, *2* – поляризационный ослабитель, *3* – электромеханический затвор, *4* – светоделительная пластинка, *5* – фотодиод, *6* – линза, *7* – мишень, *8* – линза, *9* – спектральные фильтры, *10* – стрик-камера, *11* – ПЗС-камера

роскоп Olympus IX-71 с двумя боковыми портами. Излучение инфракрасного лазера ТЕМА "Авеста-Проект" (длина волны излучения 1048 нм, длительность импульса 110 фс, частота следования импульсов 71 МГц) использовалось для достижения на поверхности мишени интенсивности 10^{10}–10^{12} Вт/см^2. Лазерное излучение, прошедшее через поляризационный ослабитель, состоящий из полуволновой пластины и призмы Глана, электромеханический затвор и 4-процентную светоделительную пластинку, заводилось в правый порт микроскопа. Светоделительная пластинка использовалась для отражения части излучения на калиброванный кремниевый фотодиод, подключенный к осциллографу Tektronix TDS5054, для измерения энергии лазерного импульса.

Лазерное излучение с помощью дихроического зеркала, установленного в правом порту микроскопа, направлялось через микрообъектив Olympus UPLSAPO 20x, NA = 0.5 на исследуемый образец. Диаметр лазерного пятна составлял ~ 3 мкм. Излучение образца собиралось тем же микрообъективом и фокусировалось на входную щель спектрографа с пространственным разрешением (Acton SP2300i). В качестве приемника излучения использовалась ПЗС-камера с усилителем яркости (PI PIMAX), подключенная к компьютеру. В тракте между микрообъективом и щелью спектрографа был установлен полосовой фильтр для защиты ПЗС-камеры от лазерного излучения. Все моторизованные узлы в экспериментальной схеме, включая электромеханический затвор, ослабитель, ПЗС-камеру, спектрограф и осциллограф, управлялись с компьютера. Минимальное время лазерного воздействия определялось электромеханическим затвором и составляло 25 мс. Начало и завершение накопления сигнала ПЗС-камерой было синхронизовано с работой затвора. Аппаратная передаточная функция всего приемного тракта системы калибровалась с помощью источника абсолютно черного тела с температурой 2300 К.

Экспериментальная схема для измерения временных характеристик излучения представлена на рис. 1b. Излучение титан-сапфирового лазера (длина волны 800 нм, длительность 100 фс) проходило через поляризационный ослабитель, электромеханический затвор, светоделительную пластинку и фокусировалось на мишени с помощью линзы с фокусным расстоянием $f' = 30$ см в пятно диаметром 30 мкм. Угол падения излучения на образец составлял 45°. Излучение мишени в спектральном диапазоне 450–570 нм собиралось объективом и фокусировалось на входной щели стрик-камеры, временное разрешение которой было равно 3 пс. Для защиты приемного тракта использовались полосовые спектральные фильтры, ослабляющие лазерное излучение в 10^{13} раз. Эти фильтры также на 5 порядков ослабляли излучение второй гармоники, возникающей на поверхности мишени. Для измерения энергии лазерного импульса использовался калиброванный фотоприемник.

Для измерений использовалась массивная мишень золота с шероховатой поверхностью, SEM-изображение которой представлено на рис. 2. Как видно из рисунка, на поверхности присутствуют структурные неоднородности различных размеров (от сотен нанометров до нескольких микрон).

Были проведены измерения коэффициента отражения нагревающего импульса от шероховатой поверхности образцов (измерение отражения проводилось с помощью фотометрического шара Ульбрихта). Коэффициент отражения шероховатой поверхности составил $\approx 95\,\%$.

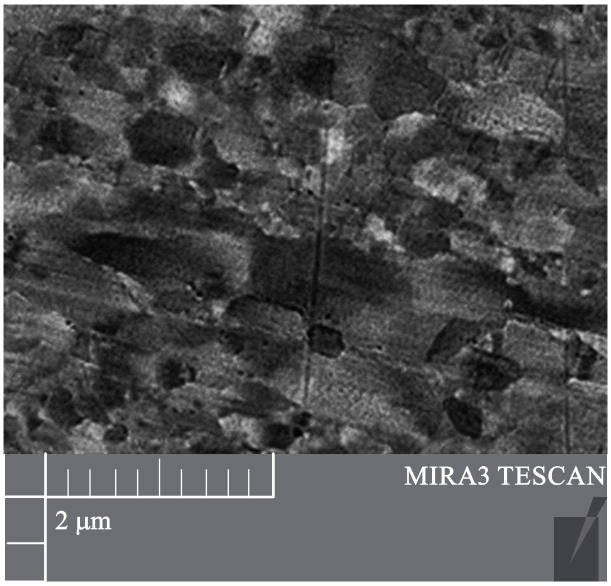

Рис. 2. SEM-изображение поверхности массивной мишени золота

На рис. 3 представлены результаты измерений спектра излучения мишени золота при двух значе-

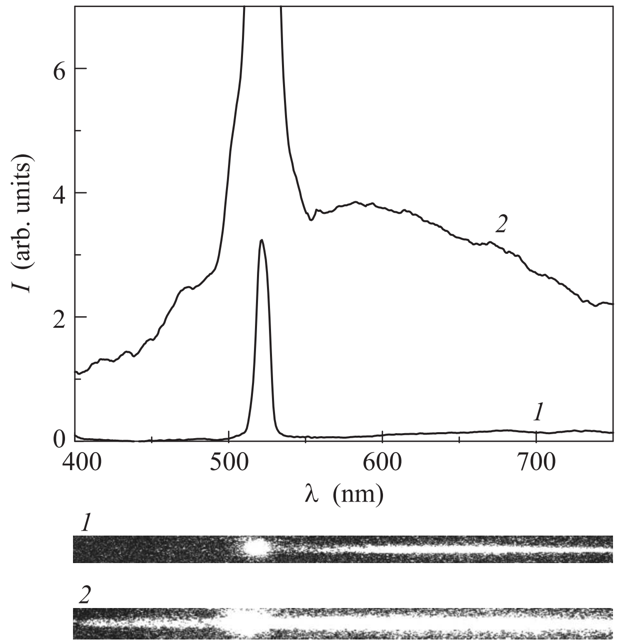

Рис. 3. Спектры излучения массивной мишени золота при интенсивностях лазерного излучения $1.2 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2 (кривая *1*) и $8.5 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2 (кривая *2*) и соответствующие цифровые изображения спектра

ниях лазерной интенсивности. За время измерения на образец падало $1.8 \cdot 10^7$ лазерных импульсов. На графике присутствуют как широкополосная спектральная компонента, так и излучение второй гармоники на длине волны 524 нм. При интенсивности $2.0 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2 наблюдается только стоксовая компонента относительно второй гармоники. Полученный спектр похож на результат измерения [5], в котором золото облучалось наносекундными лазерными импульсами на длине волны 1060 нм. Однако с ростом интенсивности в диапазоне $(2.0-5.0)\cdot 10^{11}$ Вт/см^2 появляется антистоксова широкополосная компонента.

Измерения динамики излучения были проведены с использованием массивных мишеней золота и вольфрама, времена релаксации которых существенно отличаются: 10–30 пс для золота [14, 15] и менее 3 пс для вольфрама [9].

На рис. 4 приведены временные зависимости интенсивности свечения $I(t)$ для золота и вольфра-

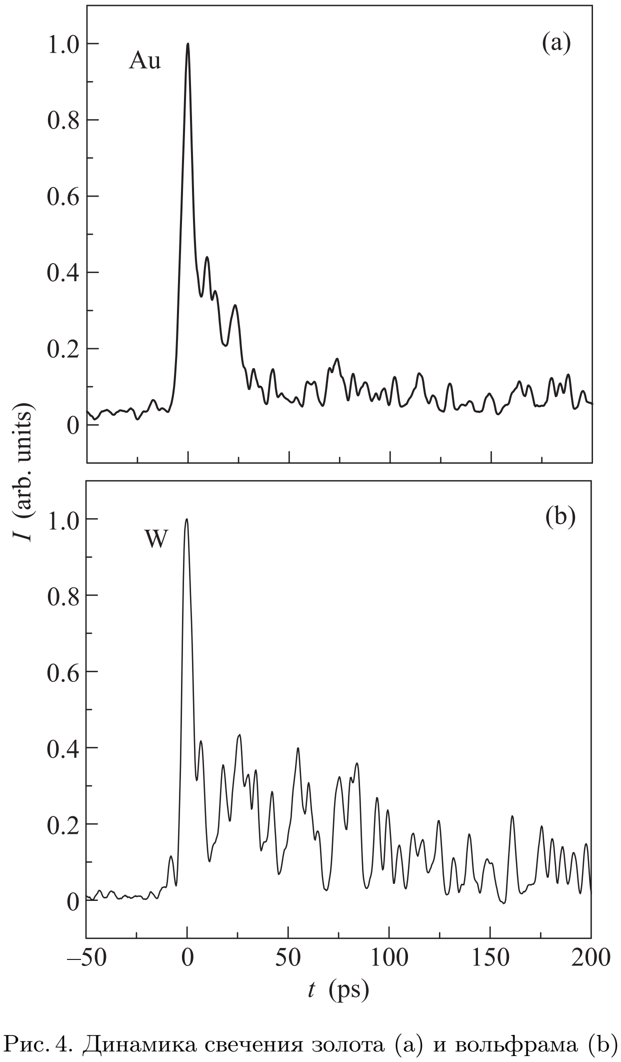

Рис. 4. Динамика свечения золота (a) и вольфрама (b)

ма, измеренные с помощью стрик-камеры. Измерения проводились при интенсивности лазерного излучения $7 \cdot 10^{12}$ Вт/см^2. В обоих случаях форма импульса свечения характеризуется резким передним фронтом с временем нарастания, соизмеримым с шириной аппаратной функции стрик-камеры. Однако по сравнению с вольфрамом на золоте наблюдается более длинный спад свечения. Аппроксимация данных рис. 4a экспоненциальной зависимостью вида $I(t) \sim \exp(-t/\tau)$ дает оценку времени спада свечения $\tau = 20$ пс. Она хорошо коррелирует с теоретически рассчитанным характерным временем релаксации электронной температуры [8, 14].

Люминесценция массива золота под действием наносекундных и фемтосекундных лазерных импульсов исследовалась в ряде работ [5, 16, 17]. При этом в фемтосекундном диапазоне использовался титан-сапфировый лазер ($\lambda = 800$ нм). Интенсивность нагревающего импульса составляла $I_p \sim 10^6{-}10^7$ Вт/см^2 в наносекундном диапазоне и $I_p \sim 10^8{-}10^9$ Вт/см^2 при фемтосекундных импульсах. Механизм возникновения люминесценции основывался на одно- и двухфотонном поглощении лазерного излучения. Поэтому в спектре излучения присутсвовала только стоксова часть относительно линии поглощения ($\lambda = 524$ нм), что и наблюдается в наших экспериментах при $I_p \sim 2 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2. Появление антистоксовой компоненты при $I_p > 2 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2 не может быть обусловлено трехфотонным поглощением, так как сечение трехфотонного поглощения значительно ниже двухфотонного. По нашему мнению, объяснить появление антистоксовой части спектра можно только температурным излучением горячего электронного газа металла.

Измерения спектра излучения проводились в диапазоне интенсивностей нагревающего лазерного импульса $I_p \sim (0.1{-}1.1) \cdot 10^{12}$ Вт/см^2, что ниже порога плавления массива шероховатого золота ($I_{\text{melt}} \approx (4{-}5) \cdot 10^{12}$ Вт/см^2 для $\lambda = 800$ нм при одноимпульсном [14, 18] и $2 \cdot 10^{12}$ Вт/см^2 при многоимпульсном воздействии [9]). Значения электронной и решеточной температур можно получить из численного решения уравнений баланса энергии для T_e и T_i [8]. Однако для этого нужно знать связь электронной теплоемкости и коэффициента электрон-фононного теплообмена с электронной температурой, которая в настоящее время является объектом дискуссий (см., например, [20]). Аналогично тому, как это делается, например, в [15, 20], положим зависимость электронной теплоемкости от электронной температуры линейной: $C_e = \gamma T_e$, где для Au [15] величина $\gamma = 1.5 \cdot 10^{-4}$ кал $\cdot$ моль$^{-1} \cdot$ K^{-2} [21]. Кроме того, воспользуемся экспериментальными данными [22], согласно которым тепловой пробег электронов в массиве золота составляет ≈ 100 нм за время, равное длительности лазерного импульса (≈ 100 фс). В таком случае можно грубо оценить величины T_e и T_i для различных I_p. Согласно [21]

$$T_e = \sqrt{I_{\text{abs}} \frac{4\tau_p E_{\text{F}}}{\pi^2 k_{\text{B}}^2 n_e \delta}}, \tag{1}$$

где $I_{\text{abs}} = (1 - R) I_p$, $n_e = 5.89 \cdot 10^{22}$ см$^{-3}$ – плотность электронного газа, $E_{\text{F}} = 5.5$ эВ – энергия Ферми, k_b – постоянная Больцмана, I_p – плотность мощности лазерного излучения, R – коэффициент отражения, $\tau_p = 110$ фс – длительность лазерного импульса, $\delta = 100$ нм – глубина теплового пробега. При $R \approx 0.95$ для шероховатой поверхности и $I_p = 2 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2 температура T_e составляет ≈ 2000 K. Также из баланса энергии можно приближенно оценить температуру решетки, $T_i - T_0 = (1-R) I_p \tau_p / c_i \rho \delta$, где T_0 – комнатная температура, $c_i = 0.1$ Дж/г $\cdot$ K и $\rho = 19.3$ г/см^3 – теплоемкость решетки и плотность золота соответственно. При $I_p = 2 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2 имеем $T_i \approx (350{-}400)$ K.

Таким образом, при интенсивностях нагревающего лазерного импульса $I_p < 2 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2 наблюдается излучение со спектром в стоксовой области, характерным для люминесценции, возбуждаемой двухфотонным поглощением лазерного импульса с длиной волны 1050 нм. В диапазоне I_p от $2 \cdot 10^{11}$ до $5 \cdot 10^{11}$ Вт/см^2 спектр в стоксовой области, характерный для люминесценции, сохраняется, но появляется антистоксова часть спектра, обусловленная, по мнению авторов, излучением горячих электронов. При дальнейшем увеличении I_p характер спектра в стоксовой области меняется. При этом температурное излучение горячих электронов доминирует.

Вторым доказательством существования излучения горячих электронов является его динамика. В соответствии с выражением (1) пиковое значение электронной температуры при $I_p = 7 \cdot 10^{12}$ Вт/см^2 достигает величины $T_e \sim 10^4$ K. Согласно двухтемпературной модели [8] характерное время релаксации электронной температуры $\tau_e = C_e/\alpha = \gamma T_e/\alpha$, где α – коэффициент электрон-фононного теплообмена. Полагая для Au $\alpha = 2.1 \cdot 10^{16}$ Вт $\cdot$ м$^{-3}$ K^{-1} [14], имеем $\tau_e \approx 30$ пс.

Отметим, что для вольфрама (рис. 4b), обладающего примерно на порядок большим параметром α, характерное время спада интенсивности свечения от максимального значения до уровня e^{-1} существенно меньше. Это может быть объяснено более быстрым остыванием электронной подсистемы за счет более быстрой передачи энергии в решетку.

Известно, что фотолюминесценция на золоте существует только во время действия лазерного импульса и довольно точно повторяет его временной профиль [16, 17]. В случае фемтосекундного возбуждения сигнал фотолюминесценции, регистрируемый стрик-камерой, должен совпадать по форме с ее аппаратной функцией [16]. Таким образом, приведенные выше результаты исследования временной динамики свечения золота свидетельствуют о том, что в рассматриваемом диапазоне интенсивности ФЛИ наблюдаемое излучение является тепловым излучением газа горячих электронов и не может быть объяснено фотолюминесценцией.

По мнению авторов, благодаря полученным результатам им впервые удалось экспериментально обосновать новое явление – тепловое излучение горячего газа свободных электронов металла при "холодной" решетке. Его отличительной особенностью по сравнению с тепловым излучением металлов при равновесном нагреве электронной и ионной подсистем является зависимость от параметров взаимодействия с решеткой (частоты электрон-ионных столкновений, коэффициента электрон-фононного теплообмена).

Тепловое излучение обусловлено столкновениями электронов и решетки. Следовательно, оно зависит от эффективной частоты электрон-фононных столкновений. Эффективная частота столкновений в металле плазмы определяется как

$$\nu_{\mathrm{met}} = C_{e-ph}\,\frac{T_i}{\hbar} + k_2\,\frac{T_e^2}{\hbar\, T_{\mathrm{F}}}, \tag{2}$$

где

$$C_{e-ph} = C_{00} + C_0\,\left[1 - \min\left\{\frac{T_i}{T_{\mathrm{melt}}}, 1\right\}\right]^{1/2}, \tag{3}$$

а T_{F} – температура Ферми.

Первое и второе слагаемые в (2) представляют вклады от электрон-фононного [23] и электрон-электронного [24] столкновений соответственно. Постоянная k_2 выбирается путем сравнения с экспериментальными данными (см. также [25]). Первое и второе слагаемые в (3) представляют вклады от внутризонных и межзонных переходов [21, 23] соответственно. Постоянная C_{00} определяется по данным статической проводимости металлов [21]. Постоянную C_0 выбирают таким образом, чтобы обеспечить табличный коэффициент отражения $|r|^2$ металла при комнатной температуре [26]. Когда температура решетки T_i превышает температуру плавления T_{melt}, зонная структура металла разрушается и вклад от межзонных переходов в частоту электрон-фононных столкновений равняется нулю. Это обстоятельство учитывается феноменологической зависимостью от T_i/T_{melt} в выражении (3).

Таким образом, можно утверждать, что при неравновесном нагреве электронов и решетки квантовый выход излучения будет отличаться от случая равновесного нагрева. Тепловое излучение горячих электронов в неравновесном металле зависит от температуры решетки. Оно будет различным, например, в случаях $T_e = 5000\,\mathrm{K}$, $T_i = 1000\,\mathrm{K}$ и $T_e = T_i = 5000\,\mathrm{K}$.

Тепловое излучение горячих электронов металла при холодной решетке представляет самостоятельный фундаментальный научный интерес и требует разработки новой теоретической модели.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант # 14-50-00124).

1. A. Mooradian, Phys. Rev. Lett. **22**, 185 (1969).
2. D. G. Whittle and E. Burstein, Bull. Am. Phys. Soc. **26**, 777 (1981).
3. M. Moskovits, Rev. Mod. Phys. **57**, 783 (1985).
4. J. P. Heritage, J. G. Bergman, A. Pinczuk, and J. M. Worlock, Chem. Phys. Lett. **67**, 229 (1979).
5. G. T. Boyd, Z. H. Yu, and Y. R. Shen, Phys. Rev. B **33**, 7923 (1986).
6. P. Apell, R. Monreal, and S. Lundqvist, Phys. Scr. **38**, 174 (1988).
7. V. G. Plekhanov and T. V. Siliukova, Phys. Sol. State **32**, 1268 (1990).
8. S. I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman, Sov. Phys. JETP **39**, 375 (1974).
9. J. G. Fujimoto, E. P. Ippen, J. M. Liu, and N. Bloembergen, Phys. Rev. Lett. **53**, 1837 (1984).
10. G. L. Eesley, Phys. Rev. B **33**, 2144 (1986).
11. M. B. Agranat, A. A. Benditskii, G. M. Gandel'man, A. G. Devyatkov, P. S. Kondratenko, B. I. Makshantsev, G. I. Rukman, and B. M. Stepanov, JETP Lett. **30**, 167 (1979).
12. R. W. Schoenlein, W. Z Lin, J. G. Fujimoto, and G. L. Eesley, Phys. Rev. Lett. **22**, 1680 (1987).
13. D. S. Sitnikov, A. A. Yurkevich, M. S. Kotelev, M. Ziangirova, O. V. Chefonov, I. V. Ilina, V. A. Vinokurov, A. V. Muradov, I. Itzkan, M. B. Agranat, and L. T. Perelman, Las. Phys. Lett. **11**, 075902 (2014).
14. D. S. Ivanov and L. V. Zhigilei, Phys. Rev. B **68**, 064114 (2003).
15. J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, and E. Matthias, Chem. Phys. **251**, 237 (2000).
16. M. R. Beversluis, A. Bouhelier, and L. Novotny, Phys. Rev. B **68**, 115433 (2003).

17. O. P. Varnavski, T. Goodson, M. B. Mohamedet, and M. A. El-Sayed, Phys. Rev. B **72**, 235405 (2005).
18. N. A. Inogamov, V. V. Zhakhovskii, S. I. Ashitkov, V. A. Khokhlov, Yu. V. Petrov, P. S. Komarov, M. B. Agranat, S. I. Anisimov, and K. Nishihara, Appl. Sur. Sci. **255**, 9712 (2009).
19. S. Besner, J.-Y. Degorce, A. V. Kabashinet, and M. Meunier, Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng. **5578**, 554 (2004).
20. M. Bonn, D. N. Denzler, S. Funk, M. Wolf, S. S. Wellershoff, and J. Hohlfeld, Phys. Rev. B **61**, 1101 (2000).
21. R. H. M. Groeneveld, R. Sprik, and A. Lagendijk, Phys. Rev. B **51**, 17 (1995).
22. N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Sol. State Phys. **2**, 47 (1976).
23. S. D. Brorson, J. G. Fujimoto, and E. P. Ippen, Phys. Rev. Lett. **59**, 1962 (1987).
24. D. Fisher, M. Fraenkel, Z. Henis, E. Moshe, and S. Eliezer, Phys. Rev. E **65**, 016409 (2001).
25. A. A. Abrikosov, *Fundamentals of the Theory of Metals*, Fizmatlit, M. (2010).
26. V. A. Isakov, A. P. Kanavin, and S. A. Uryupin, Quantum Electron **36**, 928 (2006).
27. E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, Academic Press, N.Y. (1998), v. 1, part I1, p. 290.