

УДК 537.52+[539.211:546.3]+[539.24:530.145]

О. С. Е р к о в и ч, А. В. К у р о ч к и н

ДИНАМИКА ФОРМИРОВАНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ЭЛЕКТРОННОГО СЛОЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ МИШЕНЬ

Найдена температурная зависимость распределения электронов вблизи поверхности металла для случая температур, меньших температуры Ферми. Показано увеличение размытия электронной плотности вблизи поверхности металла с ростом электронной температуры. Отдельно рассмотрен случай температур, больших температуры Ферми. Показано, что происходит увеличение концентрации электронов с ростом температуры в достаточно протяженной области.

E-mail: erkovitch@mail.ru; antkurochkin@gmail.com

Ключевые слова: приповерхностный электронный слой, электронная температура, концентрация электронов.

Вопросы взаимодействия лазерного излучения с веществом привлекают значительный интерес в связи с интенсивным развитием лазерных технологий. Характер такого взаимодействия во многом определяется характеристиками лазерного излучения (интенсивностью, длиной волны, длительностью импульсов и рядом других), а также физическими свойствами облучаемого конденсированного вещества.

Поэтому при рассмотрении данной проблемы имеет смысл выделить соответствующие области, где возможно с единых физических позиций рассматривать происходящие процессы. В работе [1] в качестве такого критерия используется шкала интенсивности и длительности лазерного импульса.

Как отмечено в [2], поглощение лазерного излучения приводит к нарушению термодинамического равновесия между электронным газом и решеткой вблизи поверхности металла. Поскольку теплоемкость вырожденного электронного газа мала, электронная температура отслеживает практически без задержки форму лазерного импульса. Разогрев решетки происходит значительно медленнее из-за существенной разности масс электронов и ионов. При интенсивностях лазерного излучения $I_{em} \sim 10^{14}$ Вт/м² время разогрева решетки для различных металлов $\sim 1-100$ пс [3], т.е. в случае субпикосекундного лазерного импульса поглощенная энергия излучения запасается в электронной подсистеме, в то время как решетка остается при значительно меньшей температуре.

Основной причиной формирования приповерхностного электронного слоя при воздействии ультракоротких лазерных импульсов на металлическую мишень является значительный отрыв температуры электронной компоненты (порядка одного электрон-вольта) от температуры решетки, что приводит к резкому увеличению термоэмиссионного тока и образованию вблизи поверхности достаточно протяженной области объемного отрицательного заряда [2].

Таким образом, электроны эмиссии являются основным фактором, влияющим на процесс образования приповерхностной лазерной плазмы.

Численные расчеты по определению влияния электронного слоя на указанные процессы проводятся, как правило, при условии установившегося максвелловского распределения электронов эмиссии по скоростям [4]. Однако для строгого описания процесса формирования приповерхностного электронного слоя необходимо описать весь процесс перехода электронов от вырожденного состояния в металле до стационарного максвелловского распределения под воздействием импульсного лазерного излучения.

Работа посвящена рассмотрению проблемы построения физической модели приповерхностного электронного слоя при импульсном лазерном воздействии на плоскую поверхность металлической мишени, находящейся в вакууме.

Распределение электронной плотности в зависимости от температуры в случае низких температур. Для изучения электронной структуры металлических поверхностей в стационарном случае применяется метод функционала плотности. В рамках этого метода получены обширные теоретические результаты [5–7], которые имеют хорошее согласие с экспериментальными данными.

Одночастичный метод функционала плотности основан на теореме Хоэнберга–Кона, которая гласит, что плотность $n(\vec{r})$ основного состояния связанной системы взаимодействующих электронов в некотором внешнем потенциале $v(\vec{r})$ однозначно определяет этот потенциал [8]. Таким образом, распределение электронной плотности $n(\vec{r})$ можно найти, решая систему одночастичных уравнений

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}[n; \vec{r}] \right\} \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (1a)$$

совместно с соотношением

$$n(\vec{r}) = \sum_i |\psi_i(\vec{r})|^2 n_i, \quad (1б)$$

где $\psi_i(\vec{r})$ — ортонормированные решения уравнения (1a); величина n_i равна единице для N низших по энергии решений и нулю в остальных

случаях. Локальный потенциал $v_{eff}[n; \vec{r}]$ определен как сумма полного электростатического и обменно-корреляционного потенциалов:

$$v_{eff}[n; \vec{r}] = \varphi[n; \vec{r}] + v_{xc}[n; \vec{r}].$$

Полная энергия определена выражением

$$E[n] = \sum_i \varepsilon_i n_i - \int d\vec{r} v_{eff}[n; \vec{r}] n(\vec{r}) + \\ + \int d\vec{r} V(\vec{r}) n(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{n(\vec{r}) n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[n],$$

где $E_{xc}[n]$ представляет собой функционал обменно-корреляционной энергии.

Трансляционная симметрия задачи приводит к тому, что функции $\psi_i(\vec{r})$ и функция плотности $n(\vec{r})$ зависят только от координаты z (ось Oz направлена в вакуум по нормали к поверхности металла).

Для описания металла была использована модель однородного фона (модель желе). Это поверхностный аналог модели, которая широко используется для изучения объемных свойств простых металлов (s - и p -металлов) [5, 7].

В этом случае электростатический потенциал примет вид

$$\varphi[n; \vec{r}] = V(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}',$$

где $V(\vec{r})$ — потенциал, создаваемый размазанным положительным зарядом, определенный соотношением

$$V(\vec{r}) = - \int d^3 \vec{r}' \frac{n_+(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|}.$$

Отрицательный знак учитывает разноименность зарядов электронов и ионов решетки.

Выражение для $v_{xc}[n; \vec{r}]$ имеет вид

$$v_{xc}[n; \vec{r}] = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\vec{r})}.$$

Простейшее приближение для обменно-корреляционной энергии $E_{xc}[n]$ (приближение локальной плотности) заключается в удержании первого (не градиентного) члена разложения:

$$E_{xc}[n] = \int \varepsilon_{xc}(n(\vec{r})) n(\vec{r}) d\vec{r},$$

где $\varepsilon_{xc}[n]$ — обменно-корреляционная энергия на одну частицу в однородном электронном газе плотностью $n(\vec{r})$.

При решении системы уравнений (1), как правило, не учитывается зависимость плотности электронного газа от температуры электронов. Считается, что температура электронов много меньше температуры Ферми, поэтому электронный газ является вырожденным и зависимость плотности электронного газа от температуры пренебрегают.

Однако с ростом электронной температуры профиль электронной плотности будет меняться.

Поскольку при температурах меньше температуры вырождения электронный газ в металле является вырожденным, то для описания распределения электронов проводимости в металле по энергиям используется функция распределения Ферми–Дирака

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1}, \quad (2)$$

где μ — химический потенциал, k_B — постоянная Больцмана, T — термодинамическая температура. Величина μ является функцией температуры и определяется из условия постоянства полного числа электронов в системе, т.е. из условия, что число электронов равно N . Функция распределения Ферми–Дирака (2) дает вероятность того, что в состоянии теплового равновесия электронного газа при температуре T состояние с энергией ε занято электроном [9].

Тогда для вырожденного электронного газа формулу (1б) можно переписать в следующем виде:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\varepsilon < \varepsilon_F} |\psi_\varepsilon(\vec{r})|^2.$$

Здесь ε_F — энергия Ферми, которая в общем случае является функцией плотности $n(\vec{r})$:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n(\vec{r}))^{\frac{2}{3}},$$

где \hbar — приведенная постоянная Планка, m — масса электрона.

С учетом формулы (2) получим зависимость концентрации электронного газа $n(\vec{r})$ от температуры для случая низких температур:

$$n(\vec{r}) = \int d\varepsilon f(\varepsilon) |\psi_\varepsilon(\vec{r})|^2.$$

Поскольку электронный газ подчиняется статистике Ферми–Дирака, то при рассмотрении электронного газа необходимо учитывать принцип Паули. Тогда формулу (2) можно переписать в следующем виде:

$$f(\varepsilon) = \sum_n \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon - \mu}{k_B T}\right) + 1} \delta(\varepsilon - \varepsilon_n),$$

где ε — полная энергия, приходящаяся на одну частицу; ε_n — энергия частицы на уровне n (n — главное квантовое число).

Для системы невзаимодействующих фермионов, находящихся при конечной температуре T , плотность ферми-газа примет окончательный вид

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{|\psi_i(\vec{r})|^2}{e^{\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}} + 1}. \quad (3)$$

Систему уравнений (1а) необходимо решать совместно с (3).

Метод решения и результаты вычислений для случая низких температур. Для определения $n(\vec{r}, T)$ в случае вырожденного электронного газа использован метод самосогласованных уравнений Хоэнберга–Кона–Шэма, согласно которому гамильтониан системы, представленный в виде (без учета релятивистских эффектов)

$$\hat{H} = \hat{T} + V + W, \quad (4)$$

где

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \Delta_i \right)$$

— оператор кинетической энергии;

$$V = \sum_{i=1}^N V(\vec{r}_i)$$

— потенциал, создаваемый размазанным положительным фоном (слагаемое W описывает кулоновское взаимодействие электронов

между собой: $W = \sum_{i=2}^N \sum_{j<i}^{N-1} W(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$, $W(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \frac{1}{r_{ij}}$),

заменяется эффективным гамильтонианом

$$\hat{H}_{eff} = \hat{T} + V + V_{ee},$$

в котором

$$V_{ee} = \sum_{i=1}^N V_{eei}$$

— одночастичный эффективный потенциал, однозначно определяемый плотностью электронного газа;

$$V_{eei} = \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{1}{\pi} [3\pi^2 n(\vec{r}_i)]^{1/3}. \quad (5)$$

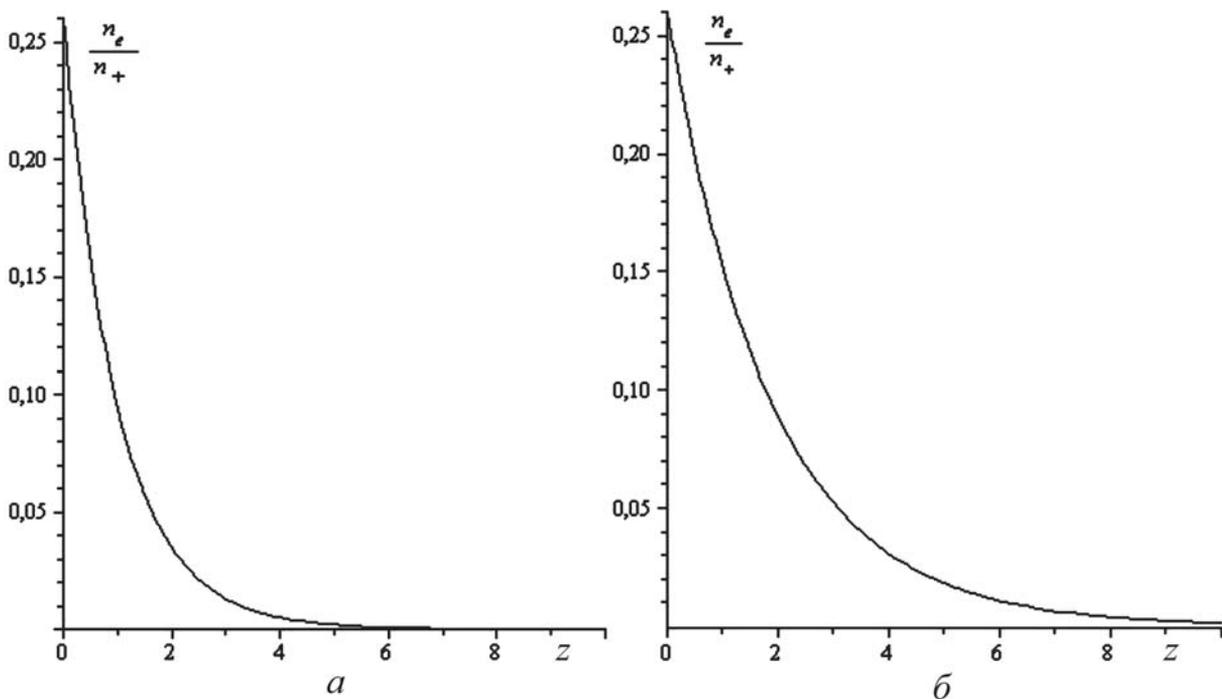


Рис. 1. Нормированное решение для плотности вырожденного электронного газа с использованием приближения Смита в области $z > 0$. Расстояние выражено в атомных единицах (для модели однородного фона):

$a - r_s = 4, \beta = 1,27, T = 0 \text{ К}, E_F = 3,23 \text{ eV}$; $b - r_s = 4, \beta = 1,27, T = 3,5 \cdot 10^4 \text{ К}, E_F = 3,23 \text{ eV}$

Второе слагаемое в (5) учитывает обменные эффекты. Для их описания использовалось приближение для обменного потенциала, полученное Слэтером [10]. Корреляционные эффекты не учитываются, так как их описание носит довольно сложный характер и в большинстве случаев обменные эффекты вносят большой вклад в процессы, протекающие в электронном газе.

Результатом реализации данной схемы расчета является пошаговое уточнение одночастичного эффективного потенциала V_{ee} [11].

Поскольку плотность электронного газа определяет одночастичный эффективный потенциал, то последовательный учет вклада каждого электрона в потенциал позволяет определить $n(\vec{r}, T)$.

В качестве начального приближения для дальнейших расчетов была выбрана электронная плотность, полученная Смитом [12]:

$$n_0(z) = \left(1 - \frac{1}{2}e^{\beta z}\right)n_+ \Theta(-z) + \frac{1}{2}n_+ e^{-\beta z} \Theta(z),$$

где n_+ представляет собой среднюю плотность положительного заряда ионной решетки.

Используемое начальное приближение позволяет при решении системы уравнений (1а), (3) применять методы решения задачи о частице, находящейся в прямоугольной потенциальной яме конечной глубины [13].

На рис. 1, *a* и *б* приведены зависимости нормированной концентрации электронного газа от расстояния для различных температур. Начало отсчета выбрано на границе раздела металл–вакуум.

На рис. 1, *a* представлена нормированная электронная плотность для случая $T = 0$ К. Поскольку была поставлена задача найти зависимость концентрации электронного газа от температуры, то на рис. 1, *б* представлена зависимость нормированной электронной плотности от расстояния для случая температур, близких к температуре вырождения, т.е. к температуре, при достижении которой электронный газ перестает быть вырожденным.

Из полученных результатов видно, что по мере роста электронной температуры происходит размытие электронной плотности вблизи поверхности металла. Данный результат согласуется с теорией, так как по мере роста электронной температуры число электронов, покинувших металл за счет термоэмиссии, увеличивается.

Метод решения и результаты вычислений для случая высоких температур. Определим зависимость $n(\vec{r}, T)$ для случая высоких температур, т.е. температур, существенно больших температуры вырождения металла. Тогда электронный газ становится невырожденным, распределение Ферми переходит в распределение Максвелла–Больцмана, что позволяет рассматривать электронный газ металла как систему классических частиц.

Ось z направлена в вакуум по нормали к поверхности металла; начало отчета выбрано на границе металл–вакуум. Тогда распределение потенциала самосогласованного электростатического поля Φ находится путем решения уравнения Пуассона:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \Phi}{dz^2} &= \frac{e}{\varepsilon_0} (n - n_i), & z < 0, \\ \frac{d^2 \Phi}{dz^2} &= \frac{e}{\varepsilon_0} n, & z > 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где n_i — концентрация ионных остатков в проводящем конденсированном веществе (металле), равная невозмущенной концентрации электронов проводимости при $z \rightarrow -\infty$.

Уравнения (6) должны быть дополнены соотношением, связывающим между собой концентрацию электронов n и потенциал Φ :

$$\mu - e\Phi = \text{const}, \quad (7)$$

где μ — химический потенциал, который в случае идеального классического газа равен

$$\mu = kT \ln \left(\frac{n}{2} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right). \quad (8)$$

Уравнениям (6) соответствуют граничные условия:

$$\begin{aligned} z \rightarrow -\infty \quad \Phi &= 0, \\ z \rightarrow +\infty \quad \Phi &\rightarrow -\infty. \end{aligned}$$

Граничные условия дополняются условием сшивки: потенциал Φ и его производная $\frac{d\Phi}{dz}$ должны быть непрерывны при $z = 0$.

Подставив (8) в (7) с учетом, что $n = n_i$ и $\Phi = 0$ при $z \rightarrow -\infty$, получим формулу Больцмана для распределения электронов в электростатическом поле:

$$n = n_i \exp\left(\frac{e\Phi}{kT}\right). \quad (9)$$

Второе уравнение (6) совместно с (9) можно проинтегрировать. Тогда распределение концентрации электронов в области $z > 0$ будет иметь вид

$$n(z) = n_0 \left(1 + \frac{z}{\sqrt{2D}}\right)^{-2}, \quad (10)$$

где $D = \frac{\varepsilon_0 kT}{e^2 n_0}$ — длина дебаевского экранирования. В данном случае n_0 определяется из условия сшивки на границе металл–вакуум. Строго говоря, граничная концентрация n_0 должна удовлетворять следующему условию вырождения: $E_F(n_0) \approx kT_e$.

На рис. 2 представлена нормированная зависимость концентрации электронов (10) от расстояния до металла и температуры для случая температур выше температуры вырождения металла.

Анализ полученных решений. Полученные ранее результаты были применены для расчета характеристик приповерхностного электронного слоя для поликристаллического натрия. Такой выбор диктовался тем, что, во-первых, для поликристаллического натрия в литературе имеется большое количество экспериментальных результатов, относящихся как к энергетическим характеристикам электронного газа вблизи поверхности раздела металл–вакуум, так и к пространственному распределению электронов. В то же самое время поверхность поликристаллического натрия представляет собой очень интересный с практической точки зрения объект, и новые результаты, относящиеся к распределению электронов в этой системе, могут найти практическое приложение как в физике конденсированного состояния вещества, так и при исследовании взаимодействия излучения с поверхностью металла.

На рис. 3 приведены результаты расчета зависимости электронной концентрации от расстояния до поверхности металла (поликристаллического натрия) для вырожденного электронного газа. Видно, что

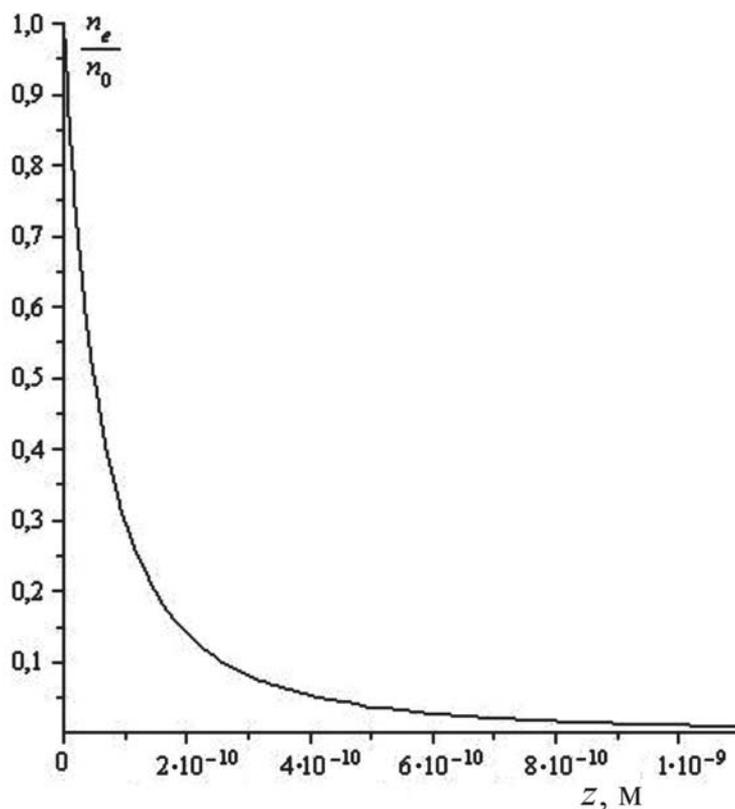


Рис. 2. Нормированное решение для плотности классического электронного газа в области $z > 0$ ($T = 4 \cdot 10^4$ К, $E_F = 3,23$ eV)

с ростом температуры происходит увеличение концентрации электронов в интересующей нас области.

В случае классического электронного газа (рис. 4) с ростом температуры продолжается размытие профиля электронной плотности. При этом происходит увеличение концентрации электронов в области $z > 0$. Это связано с тем, что при достижении температур порядка T_F поведение электронов приповерхностного электронного слоя описывается классической статистикой. При этом их распределение подчиняется (10), а граничная концентрация n_0 определяется из условия вырождения $E_F(n_0) \approx kT_e$, т.е. $n_0 \sim T_e^{3/2}$. Таким образом, концентрация при расчетах для вырожденного квантового электронного газа не совпадает с концентрацией в плоскости $z = 0$ для классического электронного газа, хотя они имеют один и тот же порядок, как это требует электронейтральность металла.

Следует отметить, что время установления распределения (10) вблизи поверхности металла имеет порядок $10^{-15} \dots 10^{-14}$ с, т.е. граничная концентрация $n_0(T)$ успевает “отслеживать” изменение температуры, происходящее за существенно бóльшие времена.

Выводы. В работе предложена физическая модель образования приповерхностного электронного слоя. Были проведены математические расчеты, результатом которых являются профили электронной плотности для различных температур.

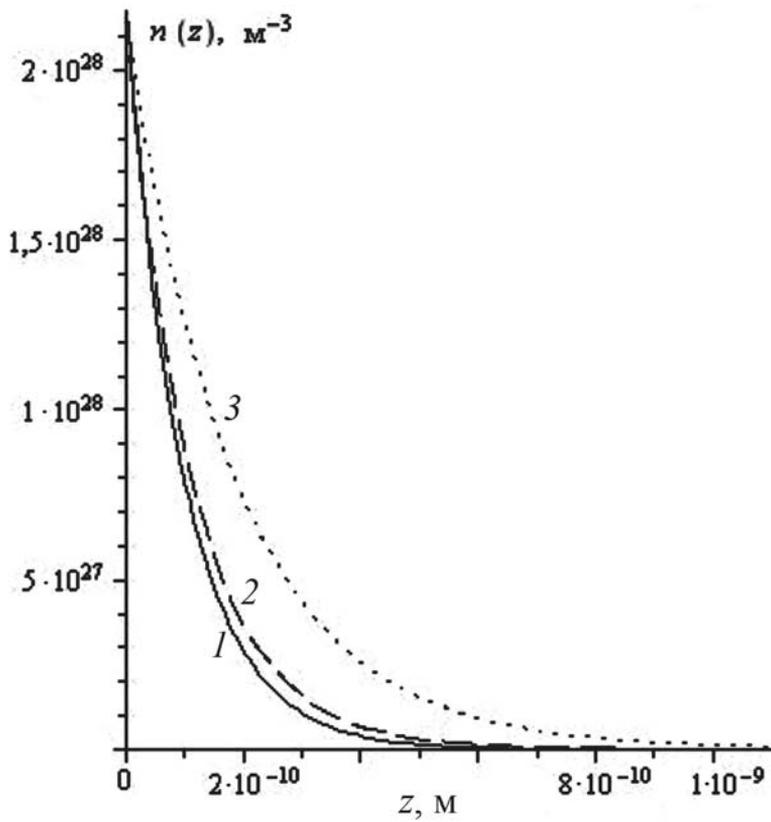


Рис. 3. Зависимость электронной плотности от расстояния до поверхности металла, полученная с использованием приближения Смита, при различных температурах электронного газа в случае температур, меньших T_F :
 1 – $T = 0 \text{ K}$, 2 – 20000 K , 3 – 35000 K

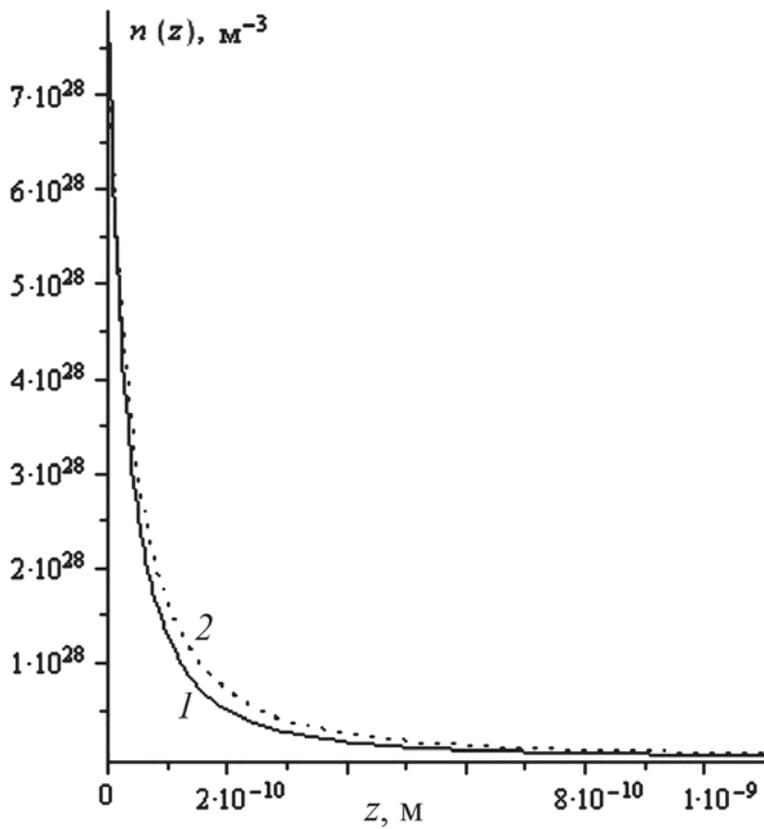


Рис. 4. Зависимость электронной плотности от расстояния до поверхности металла при различных температурах электронного газа в случае температур, больших T_F :
 1 – $T = 37500 \text{ K}$, 2 – 60000 K

Для температур, меньших температуры вырождения, определена температурная зависимость распределения электронов вблизи поверхности металла. Из полученных результатов следует, что с ростом температуры происходит размытие электронной плотности.

Отдельно рассмотрен случай температур выше температуры вырождения. Из полученных результатов можно сделать вывод, что с ростом температуры происходит существенное перераспределение электронной плотности вблизи границы раздела металл–вакуум.

Основываясь на полученных результатах, можно вывести заключение о том, что исследование распределения электронов в приповерхностном слое является необходимым этапом в описании приповерхностных процессов, в частности процесса образования плотной приповерхностной пикосекундной лазерной плазмы.

Полученные результаты могут быть использованы для описания взаимодействия импульсного лазерного излучения с веществом, в том числе при описании процессов переноса в этих системах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яковлев М. А. Особенности взаимодействия пикосекундных лазерных импульсов средней мощности с конденсированным веществом. // Динамика сложных систем. – 2009. – Т. 3. – № 1. – С. 8–24.
2. Яковлев М. А. Образование приповерхностной лазерной плазмы без разрушения поверхности мишени // Письма в ЖТФ. – 2001. – Т. 27. – № 5. – С. 87–94.
3. Анисимов С. И., Ретфельд Б. К теории взаимодействия сверхкороткого лазерного импульса с металлом // Изв. АН. Сер. физ. – 1997. – Т. 61. – № 8. – С. 1642–1655.
4. Афанасьев Ю. В., Канавин А. П. Генерации электромагнитных полей при эмиссии электронов с поверхности металлических мишеней, облучаемых лазером. // Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10. – № 11. – С. 2267–2271.
5. Lang N. D., Kohn W. Theory of metal surfaces: Charge density and surface energy. // Phys. Rev. B. – 1970. – Vol. 1. – No. 12. – P. 4555–4568.
6. Gupta A. K., Singwi K. S. Gradient corrections to the exchange-correlation energy of electrons at metal surfaces. // Phys. Rev. B. – 1977. – Vol. 15, no. 4. – P. 1801–1810.
7. Лундквист С., Марч Н. Теория неоднородного электронного газа. – М.: Мир, 1987. – 400 с.
8. Кон В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. – 2002. – Т. 172. – № 3. – С. 336–348.
9. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 789 с.
10. Slater J. C. A simplification of the Hartree–Fock Method. // Phys. Rev. – 1951. – Vol. 81, no. 3. – P. 385–390.
11. Еркович О. С., Курочкин А. В., Яковлев М. А. Построение физической модели распределения приповерхностного электронного слоя при импульсном лазерном воздействии на металлическую мишень // Необратимые процессы в природе и технике: Труды Шестой Всероссийской конференции 26–28 января 2011 г. Ч. I. – М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2011. – С. 235–238.

12. S m i t h J. R. Self-consistent many-electron theory of electron work functions and surface potential characteristics for select metals. // Phys. Rev. – 1969. – Vol. 181. – No. 2. – P. 522–529.
13. Б а л а ш о в В. В., Д о л и н о в В. К. Курс квантовой механики. – Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2001. – 336 с.

Статья поступила в редакцию 30.06.2011

Ольга Станиславовна Еркович родилась в 1962 г., окончила МГУ им. М.В. Ломоносова в 1984 г. Канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры физики МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 50 научных работ в области нерелятивистской квантовой механики.

O.S. Yerkovich (b. 1962) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1984. Ph. D. (Phys.-Math.), assoc. professor of “Physics” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 50 publications in the field of non-relativistic quantum mechanics.

Антон Вадимович Курочкин родился в 1989 г. Студент МГТУ им. Н.Э. Баумана.

A.V. Kurochkin (b. 1989) — student of the Bauman Moscow State Technical University.