

# ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ТЕХНИКА

УДК 538.97

## РЕЛАКСАЦИЯ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДСИСТЕМЕ МЕТАЛЛА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ

© 2014 г. Д. С. Поляков, аспирант; Е. Б. Яковлев, доктор техн. наук

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: sitch55@mail.ru

Получены оценки времени релаксации возбуждения в электронной подсистеме металла при облучении фемтосекундными лазерными импульсами с плотностями энергии, близкими к порогу разрушения. Исследованы зависимости времени релаксации от параметров лазерного импульса и от расстояния до облучаемой поверхности.

*Ключевые слова:* фемтосекундный импульс, локальное равновесие, время релаксации.

Коды OCIS: 320.7120

Поступила в редакцию: 02.10.2013

### Введение

Традиционно вопрос нагрева металлов лазерными импульсами длительностью порядка сотен фемтосекунд рассматривается в рамках двухтемпературной модели [1–3]. При этом полагается, что локальное равновесие в электронной подсистеме устанавливается за время существенно меньшее, чем длительность импульса. Это позволяет сразу ввести понятие локальной электронной температуры, зависящей от координат и времени. Учет изменения оптических свойств материала, описание эмиссионных процессов, электронной теплопроводности, процесса передачи энергии от электронов к решетке осуществляется с использованием понятия температуры. Таким образом, для обоснования подобного подхода важно ответить на вопрос о том, насколько быстро (по сравнению с длительностью импульса) происходит релаксация к локально-равновесному состоянию в электронной подсистеме металла.

Исследование данного вопроса представляет интерес не только для металлов. В работе [4] показана важная роль эмиссионных процессов при образовании периодических структур на поверхности полупроводника при облуче-

нии мощными фемтосекундными импульсами. При учете эмиссии предполагалась мгновенная термализация неравновесных электронов, что также требует дополнительной проверки.

В выполненных в последние годы работах [5–7] проведено исследование влияния неравновесных электронов на процесс обмена энергией между электронной и решеточной подсистемами при облучении импульсами с плотностями поглощенной энергии  $Q_a \approx 0,03\text{--}1,2 \text{ мДж/см}^2$  и длительностью  $t_p$  порядка 100 фс. При этом равновесие в электронной подсистеме устанавливалось уже после окончания лазерного импульса.

Рассмотренные авторами [5–7] значения плотности энергии много меньше порога разрушения металлов. С точки зрения технологических применений больший интерес представляют фемтосекундные лазерные импульсы, приводящие к разрушению материала. При этом ясно, что неравновесные электроны могут вносить отклонения в электронную теплопроводность, эмиссию электронов с поверхности и изменение оптических свойств металла в течение импульса. Поэтому представляют интерес оценки времени установления локального равновесия (времени релаксации) в электрон-

ной подсистеме при облучении фемтосекундными импульсами с плотностями энергии вблизи порога разрушения металлов.

В данной работе получены оценки времени релаксации возбуждения в электронной подсистеме металла для фемтосекундных импульсов с плотностями энергии вблизи порога разрушения. Исследованы зависимости времени релаксации от параметров лазерного импульса и по глубине.

## Описание модели

Рассматривается однозонный металл в приближении свободных электронов. Анализ релаксационной динамики в газе свободных электронов проведен на основе кинетического уравнения, составленного для функции распределения электронов по скоростям в некотором локальном объеме, определенной как

$$f(\mathbf{v}, t) = \frac{1}{V} \frac{dN}{d\mathbf{v}},$$

где  $dN$  – количество электронов в элементе пространства скоростей  $d\mathbf{v}$ ,  $V$  – рассматриваемый локальный объем, находящийся на глубине  $x$  от поверхности,  $t$  – время.

Функция распределения  $f(\mathbf{v}, t)$  подчиняется уравнению

$$\frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} = \left( \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_{\text{e-phot}} + \left( \frac{\partial f(\mathbf{v}, t)}{\partial t} \right)_{\text{e-e}}. \quad (1)$$

Слагаемые в правой части уравнения описывают изменение функции распределения за счет поглощения излучения и за счет электрон-электронных столкновений. Электрон-фононные столкновения не включены в рассмотрение, так как оказывают малое влияние на релаксационную динамику в течение импульса.

Поскольку релаксационная динамика преимущественно определяется конкуренцией процессов возбуждения (поглощение излучения) и процессов релаксации (электрон-электронные столкновения) для оценок времени релаксации уместно пренебречь процессами транспорта энергии в уравнении (1). Решая его для локальных объемов, находящихся на различной глубине от поверхности, можно исследовать изменение времени релаксации по глубине.

Отметим, что пренебрежение транспортом энергии интерпретировано авторами работ [5, 6] как нагрев сверхтонких пленок с толщиной, много меньшей глубины проникновения излучения в металл, которая составляет

10–50 нм [8]. Подобная интерпретация является не слишком удовлетворительной, так как свойства подобных сверхтонких покрытий могут существенно отличаться от свойств объемных тел.

При описании изменения функции распределения за счет поглощения излучения использована модель, в которой закон поглощения излучения в металле считается известным. Подобный подход позволяет, в отличие от работ [5, 6], брать параметры закона поглощения (обычно экспоненциального) непосредственно из эксперимента. Считая, что при поглощении кванта излучения энергия электрона увеличивается на  $h\nu$  ( $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота излучения), и используя предположение о сохранении изотропности функции распределения, можно записать

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{e-phot}} &= \\ &= \phi(t) Z(t) \left( f_{-1} (1 - bf) \sqrt{1 - \frac{2h\nu}{m_e |\mathbf{v}|^2}} - f (1 - bf_{+1}) \right), \quad (2) \\ \frac{1}{Z(t)} &= \int f (1 - bf_{+1}) d\mathbf{v}, \end{aligned}$$

где  $f = f(\mathbf{v}, t)$ ,  $f_{-1} = f(\mathbf{v}_{-1}, t)$ ,  $f_{+1} = f(\mathbf{v}_{+1}, t)$ ,  $b = 4(\pi\hbar/m_e)^3$ ,  $\mathbf{v}_{-1}$ ,  $\mathbf{v}_{+1}$  – скорости  $\mathbf{v}$ -электрона до и после поглощения фотона соответственно,  $\hbar = h/(2\pi)$ ,  $m_e$  – масса электрона, функция  $\phi(x, t)$  есть число квантов, поглощаемых в единицу времени в единице объема на глубине  $x$ .

Множители вида  $(1 - bf)$  определяют вероятность того, что конечное состояние свободно. Принимая предположение о сохранении изотропности  $f(\mathbf{v}, t)$  можно считать, что скорость  $\mathbf{v}$ -электрона до поглощения кванта равна

$$\mathbf{v}_{-1} = \frac{\mathbf{v}}{|\mathbf{v}|} \sqrt{|\mathbf{v}|^2 - \frac{2h\nu}{m_e}}.$$

Функция  $\phi(x, t)$  определяется по известному закону убывания плотности мощности в глубину  $q(x, t)$

$$\phi(x, t) = -\frac{1}{h\nu} \frac{\partial q(x, t)}{\partial x}. \quad (3)$$

Релаксация электронов за счет электрон-электронных столкновений описывается выражением

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right)_{\text{e-e}} &= \int [f' f'_1 (1 - bf) (1 - bf'_1) - f f'_1 (1 - bf') (1 - bf'_1)] \times \\ &\times |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sigma_\Omega d\Omega d\mathbf{v}_1, \quad (4) \end{aligned}$$

где  $f = f(\mathbf{v}, t)$ ,  $f_1 = f(\mathbf{v}_1, t)$ ,  $f' = f'(\mathbf{v}', t)$ ,  $f'_1 = f(\mathbf{v}'_1, t)$ ,  $\sigma_\Omega$  – дифференциальное сечение рассеяния,  $d\Omega$  – элемент телесного угла.

Возможность представления интеграла электрон-электронных столкновений в металле в форме, аналогичной классическому бульцмановскому интегралу столкновений, указана в работе [9], появление множителей вида  $(1 - bf)$  обусловлено принципом Паули.

Скорости электронов после столкновения выражаются через их скорости до столкновения

$$\begin{aligned}\mathbf{v}' &= \frac{1}{2}[(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1) + |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \mathbf{e}], \\ \mathbf{v}'_1 &= \frac{1}{2}[(\mathbf{v} + \mathbf{v}_1) - |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \mathbf{e}],\end{aligned}$$

где  $\mathbf{e} = (\sin\theta\cos\phi, \sin\phi\cos\theta, \cos\theta)$  – единичный вектор, определяющий направление относительной скорости после столкновения.

Дифференциальное сечение рассеяния  $\sigma_\Omega$  определяется в борновском приближении для экранированного кулоновского потенциала, имеющего вид

$$U(r) = \frac{\beta}{r} \exp\left(-\frac{r}{r_s}\right), \quad (5)$$

где  $\beta = e^2/(4\pi\epsilon_0)$ ,  $e$  – заряд электрона,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $r_s$  – радиус экранировки.

Сечение  $\sigma_\Omega$ , рассчитанное для потенциала (5), имеет вид [10]

$$\sigma_\Omega(\theta, |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1|) = 4r_s^2 \left(\frac{\beta m r_s}{\hbar^2}\right)^2 \frac{1}{(p^2 r_s^2 + 1)^2}, \quad (6)$$

где  $m = m_e/2$  – приведенная масса электрона.

Величина  $p$  в формуле (6) есть

$$p = \frac{2m}{\hbar} |\mathbf{v} - \mathbf{v}_1| \sin\left(\frac{\theta}{2}\right).$$

Радиус экранировки  $r_s$  в процессе нагрева электронов будет меняться. В условиях локального равновесия он определяется температурой. В данном случае под температурой будем понимать температуру равновесного распределения электронов, внутренняя энергия которого соответствует внутренней энергии реального неравновесного распределения. Процедура расчета  $r_s$  для различных температур в случае экранировки по Томасу-Ферми описана в работе [11].

Уравнение дополняется начальным условием в виде равновесной функции распределения

$$f(\mathbf{v}, 0) = \frac{1}{b} \left[ \exp\left(\frac{\frac{m_e |\mathbf{v}|^2}{2} - \mu(T_0)}{kT_0}\right) + 1 \right]^{-1}, \quad (7)$$

где  $T_0$  – начальная температура,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\mu$  – химический потенциал.

## Результаты расчетов

Решение уравнения (1) с начальным условием (7) получено численными методами на основе прямого статистического моделирования. Относительно невысокие требования данного подхода к ресурсам персонального компьютера делают его выбор более предпочтительным по сравнению с традиционными разностными методами и позволяют надеяться на применимость этого метода при обобщении рассматриваемой модели на более широкий круг явлений (транспорт энергии, эмиссия электронов, релаксационная динамика в условиях меняющейся концентрации электронов проводимости в полупроводниках).

В рамках принятых модельных представлений индивидуальные различия металлов проявляются в концентрации свободных электронов и характерной глубине проникновения излучения в металл при экспоненциальном законе поглощения. Для металлов значения концентрации свободных электронов  $n$  составляют  $10^{22}$ – $10^{23}$  см $^{-3}$ , глубина проникновения излучения  $\delta$  порядка 10–50 нм. Расчеты проводились для значений  $n = 5 \times 10^{22}$  см $^{-3}$  и  $\delta = 15$  нм. Длина волны излучения  $\lambda = 1$  мкм (энергия кванта  $h\nu = 1,2$  эВ). Поскольку ожидаемые времена релаксации при рассматриваемых режимах меньше длительности импульса, важную роль в релаксационной динамике может играть временная зависимость плотности мощности. В данной работе временная зависимость плотности мощности излучения определяется выражением (8), поскольку такая форма импульса наиболее близка к реальной

$$q(x, t) = \frac{Q_a}{t_0^2} t \exp\left(-\frac{t}{t_0}\right) \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right), \quad (8)$$

здесь  $Q_a$  – поглощенная плотность энергии,  $t_0$  – характерный параметр, имеющий смысл длительности переднего фронта импульса.

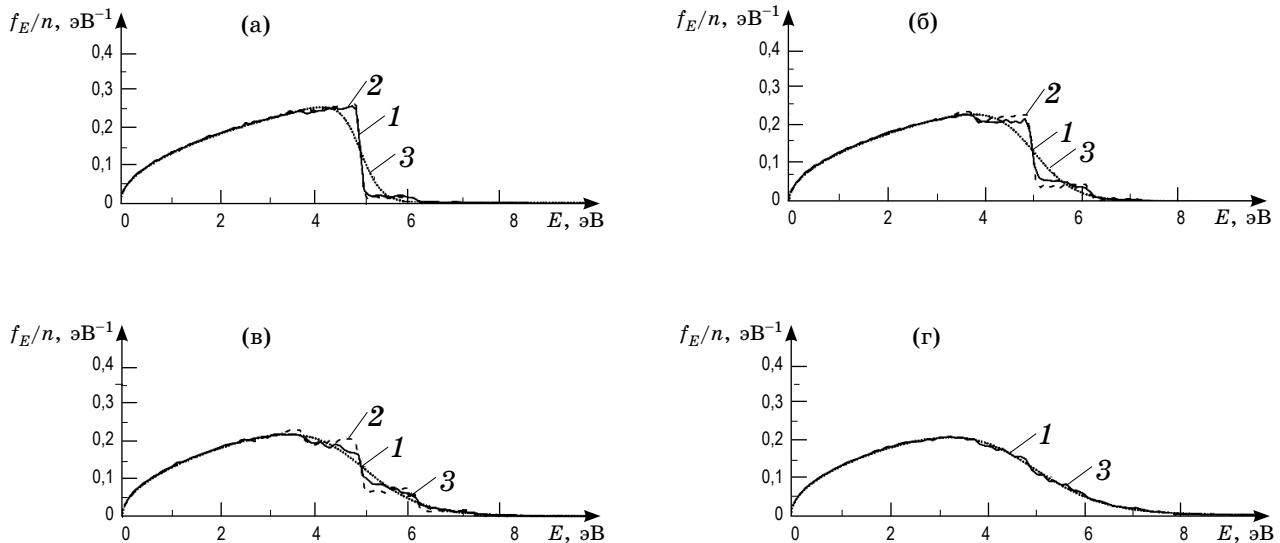


Рис. 1. Графики функции распределения электронов по энергии при облучении лазерным импульсом с параметрами  $Q_a = 0,1 \text{ Дж/см}^2$ ,  $t_0 = 40 \text{ фс}$  на поверхности с учетом возбуждения и релаксации (1), без учета релаксации (2) и равновесной функции распределения (3) в моменты времени 3 (а), 6 (б), 9 (в), 11 фс (г).

Отметим, что характерная длительность импульса  $t_p = 4t_0$ , если принять, что начало импульса соответствует моменту времени  $t = 0$ , а время окончания импульса определяется по уровню 20% от максимума.

На рис. 1 приведено типичное поведение функции распределения свободных электронов по энергии при облучении ультракороткими импульсами. На начальной стадии возбуждения поглощение осуществляется преимущественно электронами с энергиями из интервала от  $(E_F - h\nu)$  до  $E_F$ , для которых конечные состояния не заняты ( $E_F$  – энергия Ферми), что приводит к увеличению количества электронов с энергией от  $E_F$  до  $(E_F + h\nu)$ . Постепенный уход электронов из интервала энергий от  $(E_F - h\nu)$  до  $E_F$  обуславливает возможность поглощения фотона электронами с энергиями от  $(E_F - 2h\nu)$  до  $(E_F - h\nu)$  и т.д. Электроны, появившиеся в интервале энергий от  $E_F$  до  $(E_F + h\nu)$ , поглотив квант, увеличивают число электронов с энергиями от  $(E_F + h\nu)$  до  $(E_F + 2h\nu)$  и т.д. Описанный механизм поглощения приводит к ступенчатому виду функции распределения, релаксация – к постепенному размытию ступенек, и функция распределения через некоторое время  $\tau_0$  становится близкой к равновесной. Аналогичный механизм описан в работе [5].

На рис. 2 представлена зависимость продолжительности релаксации от поглощенной плотности энергии при двух различных длительностях импульса на поверхности металла (в этом

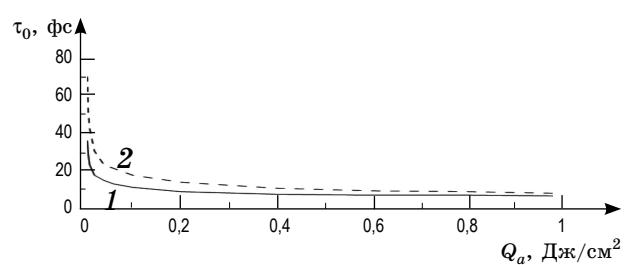


Рис. 2. Зависимость времени релаксации  $\tau_0$  от поглощенной плотности энергии  $Q_a$  при  $t_0 = 40$  (1) и  $t_0 = 80 \text{ фс}$  (2).

случае  $\exp(-x/\delta) \approx 1 - x/\delta$ ). Длительность релаксации при  $Q_a = 0,1 \text{ Дж/см}^2$  на поверхности составляет 11 и 18 фс для  $t_0 = 40$  и  $t_0 = 80 \text{ фс}$  соответственно. При увеличении плотности энергии время релаксации медленно падает и стабилизируется на значениях 6 фс для  $t_0 = 40$  и 8 фс для  $t_0 = 80 \text{ фс}$ . При уменьшении плотности энергии продолжительность релаксации увеличивается.

На рис. 3 приведена зависимость продолжительности релаксации на поверхности от длительности импульса (параметра  $t_0$ ) при постоянной плотности энергии. Как видно, с увеличением длительности импульса время релаксации растет, при этом зависимость близка к линейной.

Можно заметить, что в широком диапазоне параметров импульса релаксация завершается в течение длительности переднего фронта импульса, когда нарастание плотности мощности излучения во времени близко к линейному.

В этом случае время релаксации будет определяться единственным параметром  $D = Q_a/t_0^2$ . На рис. 4 представлена зависимость времени релаксации от параметра  $D$ .

Полученные зависимости продолжительности релаксации от параметров импульса могут быть объяснены следующим образом. При повышении интенсивности возбуждения электронной подсистемы (повышение  $Q_a$  или уменьшение  $t_0$ ) количество незаполненных состояний, в которые могут переходить электроны при столкновениях, и, соответственно, частота столкновений, растут быстрее из-за большего количества возбужденных электронов. Время релаксации при этом уменьшается.

Поскольку плотность мощности излучения убывает по глубине металла, то время релаксации на некоторой глубине будет больше, чем на поверхности. На рис. 5 приведена зависимость длительности релаксации от глубины проник-

новения при двух различных длительностях импульса и поглощенной плотности энергии  $Q_a = 0,1 \text{ Дж/см}^2$ . Как видно из рисунка, даже при режимах, близких к порогу аблации, релаксация на глубине может растягиваться на десятки фемтосекунд.

Следует отметить, что при режимах, когда релаксация идет достаточно быстро ( $\tau_0 \approx 6-20 \text{ фс}$ ), функция распределения быстро переходит в равновесное состояние, и дальнейший нагрев идет как смена равновесных состояний с разной температурой. В случае, когда продолжительность релаксации растягивается на десятки фемтосекунд, функция распределения медленно стремится к равновесной, и время релаксации требует более строгого определения. При его определении следует учесть отклонения протекания процессов из-за отклонения протекания процессов транспорта энергии, электронной эмиссии, изменения оптических свойств в неравновесных условиях, от протекания этих процессов в условиях локального равновесия. При этом время релаксации каждого из процессов может быть свое. Например, для эмиссии важно насколько быстро сформируется равновесный высоконергетичный “хвост” функции распределения.

## Выводы

В работе изучена релаксационная динамика в электронной подсистеме металла, облучаемого фемтосекундным импульсом. Показано, что релаксация на поверхности при поглощенной мощности импульсов вблизи и за порогом разрушения металлов ( $Q_a > 0,1 \text{ Дж/см}^2$ ) протекает достаточно быстро ( $\tau_0 \approx 6-20 \text{ фс}$ ), что позволяет вводить понятие электронной температуры уже в самом начале лазерного импульса. При более низкоэнергетичных импульсах ( $Q_a < 0,1 \text{ Дж/см}^2$ ) релаксация может растягиваться на несколько десятков фемтосекунд. Приведены оценки длительности релаксации на различных расстояниях от поверхности. Установлено, что даже при поглощенной мощности импульсов вблизи порога разрушения время релаксации на глубине составляет десятки фемтосекунд. При этом для выявления вклада неравновесных электронов в теплопроводность необходимо решать пространственно неоднородное кинетическое уравнение, учитывающее транспорт энергии.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 12-02-01194-а, 13-02-00971, 13-02-0033, 12-02-01194 и ВНШ-619.2012.2.

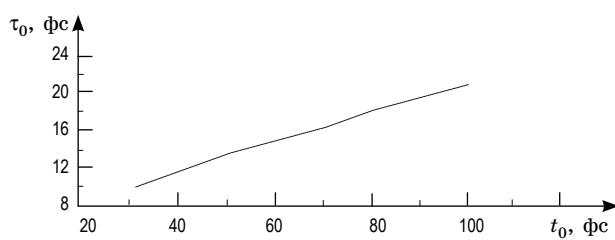


Рис. 3. Зависимость времени релаксации  $\tau_0$  от параметра  $t_0$  при  $Q_a = 0,1 \text{ Дж/см}^2$ .

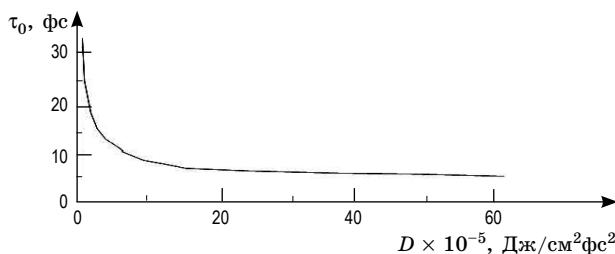


Рис. 4. Зависимость времени релаксации от параметра  $D$ .

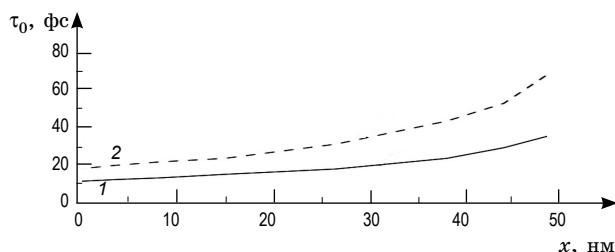


Рис. 5. Зависимость времени релаксации от глубины проникновения импульса ( $x$ ) при  $Q_a = 0,1 \text{ Дж/см}^2$  и  $t_0 = 40$  (1) и  $t_0 = 80$  фс (2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г., Яковлев Е.Б.* Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 312 с.
2. *Hai-Lung Tsai, Lan Jiang.* Fundamentals of energy cascade during ultrashort laser-material interactions // Proc. SPIE. 2005. V. 5713. P. 343–357.
3. *Lan Jiang, Hai-Lung Tsai.* Modeling of ultrashort laser pulse-train processing of metal thin films // Inter. J. Heat and Mass Transfer. 2007. V. 50. P. 3461–3470.
4. *Дюкин Р. В., Марциновский Г. А., Шандыбина Г. Д., Яковлев Е. Б., Гук И. В.* Динамика диэлектрической проницаемости полупроводника при фемтосекундном лазерном воздействии // Оптический журнал. 2011. Т. 78. № 8. С. 118–124.
5. *Rethfeld B., Kaiser A., Vicanek M., Simon G.* Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. P. P. 214303-01–214303-11.
6. *Mueller B. Y., Klett I., Rethfeld B.* Laser excited metals under non-equilibrium conditions // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1464. P. 609–619.
7. *Rethfeld B., Kaiser A., Vicanek M., Simon G.* Nonequilibrium electron and phonon dynamics in solids absorbing a subpicosecond laser pulse // Proc. SPIE. 2001. V. 4423. P. 250–261.
8. *Gamaly E.G.* The physics of ultra-short laser interaction with solids at non-relativistic intensities // Physics Reports. 2011. V. 508. P. 91–243.
9. *Гуров К.П.* Основания кинетической теории. М.: Наука, 1966. 352 с.
10. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989.
11. *Иногамов Н.А., Петров Ю.В.* Теплопроводность металлов с горячими электронами // ЖЭТФ. 2010. Т. 137. № 3. С. 505–529.