

金属微纳结构中的热电子*

潘美妍 李强 仇旻†

(浙江大学光电科学与工程学院 现代光学仪器国家重点实验室 杭州 310027)

2016-06-06收到

† email: minqiu@zju.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20161205

Hot electrons in metallic micro/nano-structures

PAN Mei-Yan LI Qiang QIU Min†

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, College of Optical Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

摘要 随着光学器件的尺寸减小到纳米量级, 金属微纳结构中的热电子越来越引人注目。热电子是指晶格中处于激发态的电子, 在涉及光能转化的许多基础研究和应用中发挥着重要的作用。掌握金属微纳结构中热电子的特性有利于相关微纳光学器件的设计。为此, 文章从热电子产生和弛豫的具体物理过程出发, 对金属微纳结构中的光致直接激发热电子和表面等离子激元热电子进行了详尽的讨论。掌握热电子的相关理论只是实现基于热电子的微纳光学器件的第一步, 热电子的研究还有很大的发展空间。

关键词 热电子, 表面等离子激元, 双温度模型, 三温度模型, 电子—电子散射, 电子—声子耦合, 泵浦探测技术

Abstract As the size of optical devices shrinks to micro/nano-scale, hot electrons in metallic micro/nano-structures come to the front; here hot electrons refer to the excited electrons in a metal lattice. They play an important role in researches and applications involving the harvesting and conversion of light energy. Knowing the characteristics of hot electrons in metallic micro/nano-structures is of great importance for the design of corresponding optical devices. To comprehend the properties of photon-excited and plasmon-induced hot electrons in metallic micro/nano-structures, we discuss the detailed excitation and relaxation processes of these electrons. Understanding such mechanisms is the first step to the development and applications of micro/nano-scale optical devices based on hot electrons.

Keywords hot electrons, surface plasmon, two-temperature model, three-temperature model, electron-electron scattering, electron-phonon coupling, pump-probe measurement

1 引言

在金属微纳结构中, 电子的能量只有离散的取值, 表现为分立的能级; 相应地, 电子的状态(包括动量、角动量等)也只能取分立的量子态。电子的能量满足费米—狄拉克分布: 一个量子态

只能容纳一个电子, 电子依次占据从低能级向高能级的量子态。如图1(a)所示, 当热力学温度 $T=0$ K时, 费米—狄拉克分布是一个阶跃函数, 电子占据的最高能级被定义为费米能级(用 E_F 表示); 当 $T>0$ K时, 部分电子由于热运动跃迁到比费米能级更高的能级, 分布函数在费米能级处的跃变最终变成一个光滑的过渡带, 温度越高, 该过渡带越宽^[1], 则电子占据的能级也越高。亦

* 国家自然科学基金(批准号: 61235007, 61275030, 61575177, 61425023)资助项目

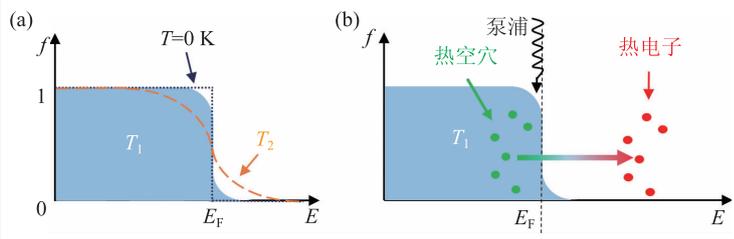


图1 (a)热力学温度 $T=0\text{ K}$ (深蓝点线)、 $T=T_1$ (浅蓝阴影)、 $T=T_2$ (橙色虚线) 时的电子能量分布, $T_1 < T_2$, f 为能级被电子占据的概率; (b) $T=T_1$ 时泵浦能量激发热载流子(包括热电子与热空穴)示意图

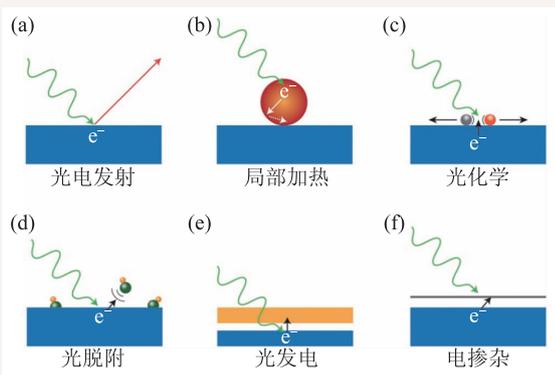


图2 光致热电子在金属(蓝色区域)表面可能发生的现象 (a)光电子发射; (b)仍被局域在金属纳米结构中的热电子起到局部加热的作用; (c)热电子与界面处的分子相互作用发生光化学反应; (d)热电子的能量可提供化学脱附所需的活化能(光脱附); (e)光电子被另一个电极(黄色)捕获形成光电流; (f)光电子被超薄的半导体层或二维材料捕获从而实现掺杂(引自文献[9])

即, 电子越“热”, 意味着它占据了越高的能级。若身处环境温度为 T_1 的电子吸收外界提供的能量后跃迁到更高的能级(图 1(b)), 即激发态, 则认为这部分电子比环境更热, 称之为“热电子”, 原来的能级上留下空位, 相当于一个带正电的空穴。电子的低能级便是空穴的高能级, 因此这些空穴也被称为“热空穴”。

热电子在能量转化尤其是光能转化过程中有相当活跃的表现。太阳能作为一种清洁、高效的可再生能源, 一直受到世界各国绿色新能源研究的青睐。从微观上看, 光能的转化是一个非常复杂的过程, 而热电子在这其中是关键的能量载体: 光能首先转化为热电子携带的能量, 再经由热电子的弛豫、传递、输运等动力学过程转化为

其他形式的能量如电能、化学能等。

金属和半导体中均可产生光致热电子, 对它们最早的研究可追溯到 1887 年光电效应的发现^[2], 其理论解释由爱因斯坦于 1905 年提出^[3]: 电子吸收高于逸出功能量的光子后电离形成光电子逸出(图 2(a))。若光子能量小于逸出功, 电子依然会跃迁到高能级但仍被束缚在金属或半导体中, 这些激发态电子也是热电子。影响热电子产生效率的因素主要有两个——电子吸收光子的效率和热电子的寿命。近年来的研究表明, 金属微纳结构中的表面等离激元(Surface Plasmon, SP)能大大提高热电子的产生效率。表面等离激元是金属—电介质表面的电子集体震荡^[4], 能有效地吸收并局域光子的能量, 进一步增大金属吸收光子的能力。因此, 表面等离激元诱导激发的热电子能量^[5]与效率^[6]均比金属和半导体中光致直接激发的热电子更高, 被大量应用到局部加热^[7](图 2(b))、光催化化学反应^[8](图 2(c))、光脱附反应(图 2(d))、光伏发电(图 2(e))和半导体的掺杂(图 2(f))等^[9]

光能转化过程中。然而, 表面等离激元诱导激发的热电子稍纵即逝, 且在极短的时间内有非常复杂的弛豫行为^[10], 若想充分发掘表面等离激元诱导激发的热电子在光能转化过程中的潜能, 首先得从掌握其特性出发。在理论分析方面, P. Nordlander 研究组用量子力学方法构建了自由电子模型^[11], 计算了纳米金属球颗粒产生热电子的效率; H. A. Atwater 研究组指出, 热电子的能量分布很大程度上取决于金属结构的形状、电子能带结构和等离激元极化的方向^[12]; S.G. Louie 研究组则认为表面等离激元诱导激发的热电子拥有激发可控、自由程更短等优势^[13]。在实验方面, 目前已经实现超高分辨率下热电子的探测^[14], 而 N. J. Halas 研究组对光致直接激发热电子和等离激元诱导激发热电子的成功分离^[15]则对热电子特性的理解带来了新的飞跃。

为了理解金属微纳结构中热电子的特性, 本文将详细介绍金属微纳结构中热电子的产生和弛

豫机理。我们将首先阐述金属微纳颗粒中热电子产生和弛豫的物理过程；然后，就热电子的激发和弛豫两个物理过程分别作出具体的分析；最后，简单介绍热电子的探测方法并简要展望热电子的研究前景。

2 热电子产生与弛豫过程概览

为简单起见，本文的分析以绝热的金属微米/纳米球颗粒为例。如图3所示，热电子的激发与弛豫主要经历以下几个状态和过程^[10]：

(1) 激发前的热平衡状态

假设金属颗粒处于温度为 T_0 的环境中，电子和声子的能量分别满足费米—狄拉克分布(图3(a))和玻色—爱因斯坦分布。

(2) 光激发后的非热平衡状态

在光照射的 100 fs 内，由于电子热容远小于晶格热容，在大量电子跃迁到高能级变“热”(图3(b))的同时，晶格温度仍维持在 T_0 。需要注意的是，热电子的来源有两个，包括没有表面等离激元参与的 d 能带^[16]和费米能级附近的表面等离激元态，这在下文中将有详细的描述。

(3) 电子内部的准热平衡状态

热电子在热运动过程中会与周围的粒子(包括电子和声子)碰撞，虽然它与电子和声子的能量交换是同时进行的，但是由于电子和声子能级之间的不匹配^[17]，电子与声子之间的能量交换需要很长一段时间才能完成，而电子系统内部则通过库仑相互作用可以较快达到热平衡(实际上是俄歇复合过程^[18])，对应电子温度为 T_e ($T_e > T_0$) 的准热平衡分布(见图3(c)，约 500 ps 内达到)。

(4) 电子—声子散射主导的弛豫过程

电子达到准热平衡之后，电子—电子散射效应明显变弱，电子—声子散射效应变得明显(图3(d))。

(5) 系统重新达到热平衡

经过足够时间的内部粒子相互作

用(约 100 ps)后，金属纳米颗粒重新达到热平衡状态，此刻温度 $T_1 > T_0$ (图3(e))。

3 热电子的激发

光致热电子的主要激发方式有：(1)电子吸收光子的能量从基态跃迁到高能级，即光致直接激发；(2)电子与入射光共振产生表面等离激元，在表面等离激元的能量扰动下电子跃迁产生热电子，即表面等离激元诱导激发；(3)电子通过其他散射过程获取光子的部分能量产生热电子。这些激发方式产生热电子的效率均取决于电子态密度、场微扰等多种因素。

3.1 光致直接激发

首先讨论金属微米/纳米球颗粒线度远大于入射光波长的情况。此时表面等离激元效应较弱，电极化强度在入射方向上呈指数型衰减，穿透深度为 δ (图4)。对金属微米/纳米球内的电子而言，外电场提供的能量与来自晶格的束缚能相比是微乎其微的，但它作为微扰引起了电子的跃迁，产生热电子。电子的能级跃迁满足费米黄金法则：

(1)只有当频率与电子能级差匹配时，光子才能被吸收；

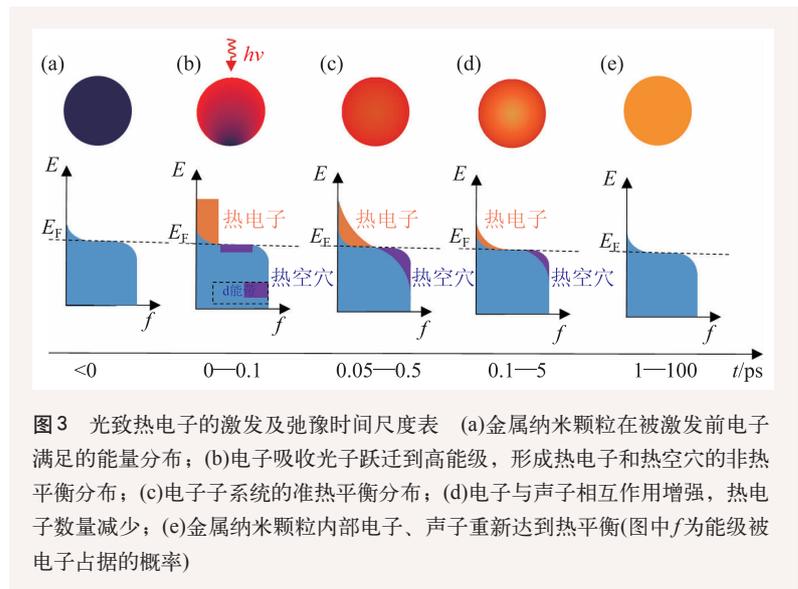


图3 光致热电子的激发及弛豫时间尺度表 (a)金属纳米颗粒在被激发前电子满足的能量分布；(b)电子吸收光子跃迁到高能级，形成热电子和热空穴的非热平衡分布；(c)电子子系统的准热平衡分布；(d)电子与声子相互作用增强，热电子数量减少；(e)金属纳米颗粒内部电子、声子重新达到热平衡(图中 f 为能级被电子占据的概率)

(2) 光强越强，跃迁概率越大(这与光电子发射数量正比于光强度的现象相符)；

(3) 跃迁概率与初态电子的数量成正比，与占据的态密度成正比。

实际上，即便单个光子的频率并不与任何两个能级之差相匹配，电子也有可能吸收多个光子跃迁到激发态，这便是多光子吸收过程^[19]。以双光子吸收为例，非线性介质吸收一个光子后跃迁到虚拟能级，紧接着再吸收一个光子跃迁到高能级(图 5(a))。与单光子吸收相比，这样的概率显然很小，且虚拟能级实际上并没有电子占据，也无法通过布居数来增大跃迁概率，唯一的方法便是增大光强，也就是说，多光子吸收是超强激光照射下才能观察到的非线性现象。

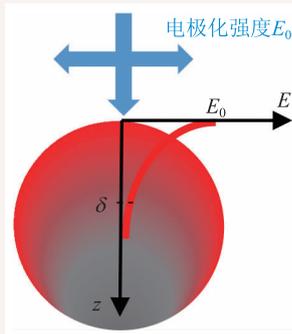


图4 电磁波在尺寸相对较大的金属球中的场分布

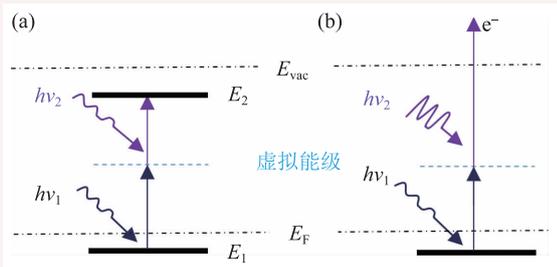


图5 (a)双光子吸收示意图；(b)电子吸收两个光子后逸出金属(E_{vac} 和 E_F 分别表示真空能级和费米能级)

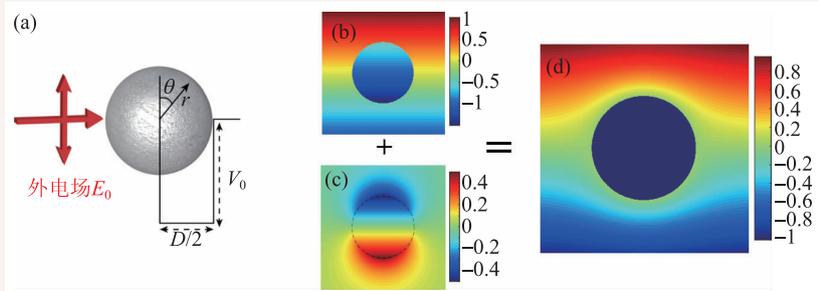


图6 (a)自由电子模型示意图^[11]；(b)外电场作用下的金属纳米颗粒的电势分布($V_{外场} + V_0$)；(c)表面等离子激元场的电势分布；(d)金属纳米颗粒中自由电子感受到的总电势分布(为了说明方便， $V_0 = -2$ eV， $E_0 = 1$ V/m，零点为球心)

象。若吸收的两个光子能量之和较大，热电子将以双光子光电子(two-photon-photoelectron, 2PPE)的形式逸出(图 5(b))并被捕捉到，这也是探测热电子的手段之一。

3.2 表面等离子激元诱导激发

当金属球颗粒缩小到亚波长尺寸时，由于米氏散射等效效应，电磁场和能量分布将发生明显的变化。以 P. Nordlander 研究组提出的自由电子模型^[11]为例，首先，由于自由电子被局域在金属纳米球颗粒内部运动，该纳米颗粒可被视为一个直径为 D 、深度为 V_0 的球形有限深势阱(图 6(a))，电子逸出的概率极小；其次，由于颗粒尺寸比入射波长小很多，伴随着入射光的电场强度在金属颗粒中处处相等，即电势均匀变化(图 6(b))；再次，入射光将激发相应频率的表面等离子激元(图 6(c))；最后，总电势场如图 6(d)所示，电子在金属纳米球颗粒内的电势仍比球外低，即电子仍被局域在小球内，只是逸出的概率增大。

虽然表面等离子激元的场效应可以用经典电磁场描述^[20]，但是在散射产生热电子的过程中，表面等离子激元的量子特性变得明显^[21]，能量量子化为表面等离子激子——这与光波能量量子化为光子是类似的。基于这个前提，P. Nordlander 研究组作出了以下三个假设^[11]：

- (1) 热电子的弛豫时间取决于所有散射效应(包括米氏散射和金属内部的散射等)；
- (2) 即使等离子激元被激发，在吸收光子前电子始终处于基态，即热平衡态；

(3) 忽略多体效应，即在热电子产生的过程中，一个等离子激子只产生一个热电子。

基于这三个假设，P. Nordlander 研究组对表面等离子激元诱导激发热电子的效率进行了详尽的探讨。结果表明：弛豫时间越长，其产生效率越大；金属纳米颗粒的尺寸越小，产生的热电子温度越高；同时，

虽然热电子的数量更少，但单位体积的产生效率反而更高。需要指出的是，上述规律只适用于颗粒尺寸仍相对较大的情况，此时如图 7(a)所示，弛豫时间造成的能级展宽形成了连续的能级分布；当颗粒尺寸缩小到仅几纳米时，如图 7(b)所示，由于分立能级的间隔变宽，分立能级之间的空缺并不能被完全弥补(ΔE_G)，缺少了这部分能级的贡献，热电子的产生效率反而下降。

3.3 其他散射过程对热电子的贡献

最为人所熟知的光散射过程莫过于米氏散射^[22]和瑞利散射^[23]，前者发生在粒子尺寸与入射波长相近时，而后者则发生在粒子尺寸远小于入射波长时(当粒子的尺寸大于入射波长的 10%，瑞利散射便不再适用)。特殊的是，对于尺寸远小于入射波长的金属微纳颗粒，由于表面激发的等离激元提供了一个更短的等效波长，其散射过程依然可以采用米氏散射理论进行分析^[24]，而此类散射对热电子的贡献已被囊括在上一小节的分析当中，这里不再赘述。其他表明了光与物质相互作用的散射过程还有布里渊散射^[25]、拉曼散射^[26]和康普顿散射^[27]等。布里渊散射实际上是声子与光子的直接相互作用，由于声子能级与光子能级不匹配，布里渊散射的效率极低，频移量也很小，因此对热电子的产生既无促进作用也无阻碍作用；拉曼散射的频移量与介质分子的某些特定转动—振动(或纯转动)能级跃迁频率相对应，也是光学支声子与光子的直接相互作用，对热电子的数量并没有影响；康普顿散射则是光子和自由电子间的弹性碰撞过程，它只能由量子理论解释，只有光的波长足够短，粒子性显著时才会发生，在目前所讨论的频段也对热电

子的产生并无贡献。综上所述，金属微纳结构中热电子的产生主要由米氏散射作贡献，主要形式为光致直接激发和表面等离激元诱导激发。

3.4 光致直接激发与等离激元诱导激发热电子的比较

光致直接激发与表面等离激元诱导激发得到的热电子是否有所不同？N. J. Halas 研究组通过实验给出了解答^[15]。他们用相同的材料制作了肖特基结(图 8(a))和欧姆结(图 8(b))。在肖特基结中，光致直接激发的热电子因为能量不足而被肖特基势垒阻截，而表面等离激元诱导激发的热电子则可以顺利通过(图 8(c))；而在欧姆结中，两种

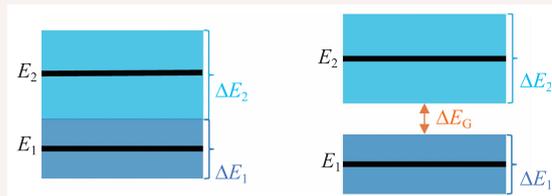


图 7 金属纳米颗粒中的分立能级 E_1 , E_2 (黑色实线)由于各自的弛豫时间分别有 ΔE_1 (靛青阴影), ΔE_2 (蓝色阴影)的展宽(能量—时间不确定性) (a)金属纳米颗粒尺寸较大时, 阴影覆盖的能级对热电子的产生效率均有贡献; (b)金属纳米颗粒尺寸较小时, ΔE_G 内的电子态密度对热电子的产生效率没有贡献

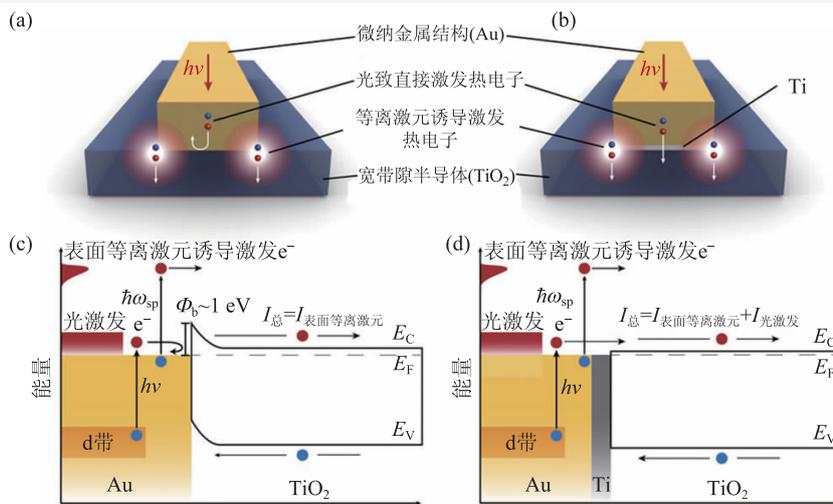


图 8 (a)肖特基结器件示意图; (b)欧姆结器件示意图; (c)肖特基结中热电子激发及流动示意图(ω_{sp} 是表面等离激元振荡频率); (d)欧姆结中热电子激发及流动示意图(引自文献[15])

表1 光致热电子与表面等离子激元诱发热电子特性对比

激发方式	产生区域	跃迁方式	特点
光致直接激发	趋肤深度内	带间跃迁(d→s)通常来自d能带	激发效率低;对器件形状和尺寸不敏感;对电场极化方向不敏感
表面等离子激元诱导激发	金属/电介质交界处	带内跃迁(s→s)来自费米能级附近	激发效率高;对器件形状和尺寸敏感;对电场极化方向敏感

热电子都能通过(图8(d))。通过对比两个器件的实验结果,他们有效地区分两种热电子并研究了其各自的特性(表1)。

与光致直接激发热电子相比,表面等离子激元诱导激发热电子表现出如下优势:

(1)产生效率更高,能量更高

看似完全不同的两种激发过程实际上有着本质上的共同点——热电子的产生效率依赖于电磁场强度和电子密度。在金属中,d能带的电子态密度较大,因此光致直接激发的热电子主要来自d能带;倘若激发了表面等离子激元,在金属—电介质交界处不仅电磁场有高度的局域,而且处于表面等离子激元态(在费米能级附近)的电子有比d能带更高的态密度,因此热电子主要来自费米能级附近。也就是说,在完全相同的光泵浦条件下,表面等离子激元诱导激发的热电子不管是产生效率还是能级都比光致直接激发热电子高得多。

(2)产生过程可调控

由于表面等离子激元的频率和共振模式以及激发效率等与器件的形状、尺寸及电场的极化方向息息相关,其诱导激发的热电子自然也对上述因素有依赖作用。也就是说,表面等离子激元诱导激发的热电子是可调控的。

4 热电子与热平衡电子及声子的耦合

前面已经提到,热电子被激发后将与处于热平衡状态的电子和声子进行能量的交换。由于电子与声子的能级不匹配,电子系统内部先达到准热平衡分布,再与声子系统有更长时间的耦合,最终体系重新达到热平衡。目前国际上描述热电子弛豫行为的理论主要有双温度模型(two-temperature model)和三温度模型(three-temperature model)。

4.1 热电子弛豫的双温度模型

“双温度”指的是电子内部达到准热平衡的温度 T_e 与声子温度 T_{ph} (又称晶格温度)。从热电子被激发到整个系统重新达到热平衡,电子和声子作为各自达到热平衡的两个子系统,相互耦合的阶段持续相对长一段时间(图3(d)),耦合过程中两者始终分别满足费米—狄拉克分布和玻色—爱因斯坦分布,这便是目前被广泛用于描述超快脉冲能量在金属上弛豫行为的双温度模型^[28]。实际上,多种声子参与了电子—声子散射的耦合过程,电子首先将能量释放给光学声子,然后光学声子将能量传递给声学声子^[29],还有学者甚至考虑了声子的色散性^[30]以及声学声子的非局域和非平衡效应^[31]。然而,不同声子的特性对热电子的弛豫行为并无太大影响,因此在双温度模型中不需要考虑声子的分类。

4.2 热电子弛豫的三温度模型

双温度模型实际上是玻尔兹曼—布洛赫—皮尔斯动力学方程在电子热平衡弛豫时间极短(趋于零)条件下的近似^[32],即忽视了图3(c)所示的阶段。若最初激发的热电子达到准热平衡状态所需的时间较长(比如,在石墨烯上)或过程中有大量能量损失^[33],双温度模型的结果必然与实验结果大相径庭。为了在模型中考虑非热平衡态热电子的影响,有学者将这部分电子定义为第三个子系统,用随机运动模型(stochastic kinetic model, SKM)近似描述^[32],但这无疑给计算带来一定的复杂度。进一步的简化是,认为这部分热电子的平均能量对应一个等效温度 T_m ,并用费米—狄拉克函数描述其能级分布。这样一来,在双温度模型的基础上又多了一个非热平衡热电子温度,则模型演变为热电子、电子和声子这三个处于不同温度的子系统相互耦合,不妨称之为三温度模型^[34],耦合过程如图9所示。

这里仅以非热平衡电子子系统为例描述能量的传输过程,其他子系统不再赘述。由图9可

知，最初的热电子在金属微纳结构表面被激发后，能量有以下三种耗散方式^[34]：

(1)通过电子—电子散射传递给处于热平衡状态的电子子系统(热平衡电子)

虽然散射速率受电子能量影响并随时间变化，但由图3可知平均散射时间 τ_{th} 最多约500 fs，在这极其短的时间内用平均散射速率描述即可；

(2)通过电子—声子散射传递给声子子系统，造成晶格的升温

由于声子与电子能级的不匹配，电子—声子耦合过程时间相对较长，一般认为能量首先由电子较快地传递给光学支声子，再经由光学支声子缓慢传递给声学支声子。

(3)向金属内部的扩散运动

由于热电子只在金属表面被激发，浓度差导致其向金属内部的扩散行为。在粒子直径 D 与粒子的平均自由程 l 以及粒子散射的平均距离 l_s 相当($D \sim l, l_s$)的金属纳米颗粒中，扩散运动用玻尔兹曼输运方程描述。然而，若不使用随机动力学模型等计算量极大的模型，玻尔兹曼方程只在一定的近似下可解，其中最常见解法是弛豫时间近似^[35]，它认为能量分布为 f 的粒子通过震荡匀速达到麦克斯韦分布 f_0 ，即 $df/dt = (f - f_0)/\tau_r$ ，其中 τ_r 为散射的弛豫时间。弛豫时间近似虽然只对弹性散射过程严格有效，在电子—声子散射、光子—电子散射等非弹性散射过程中，只要稍加改进便可适用^[36]。若 $D \gg l, l_s$ ，玻尔兹曼方程可简化为双曲热传导方程^[37]，它表明温度场的传播是以波的形式进行的；若考虑的时间 t 同时也远大于粒子的弛豫时间 τ 和散射时间 τ_s ，则玻尔兹曼方程进一步简化成人们所熟知的傅里叶定律^[38]。

光致热电子的弛豫过程直接影响了光能的转化方向和效率，了解和掌握其物理过程和机理有利于微纳光能转化器件的设计和应用。

5 金属微纳结构中热电子的探测

理论计算都需要实验的验证和支持。在热电

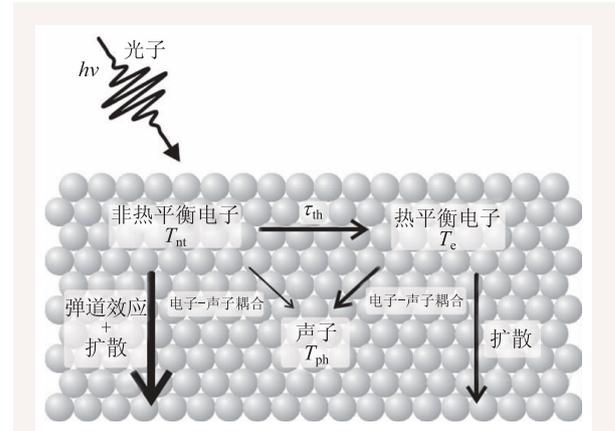


图9 三温度模型揭示的热电子的能量耗散过程示意图(非热平衡态电子、热平衡态电子和声子三个子系统的能量分别由温度 T_{nt} 、 T_e 和 T_{ph} 描述。小球表示组成金属微纳结构的原子)^[34]

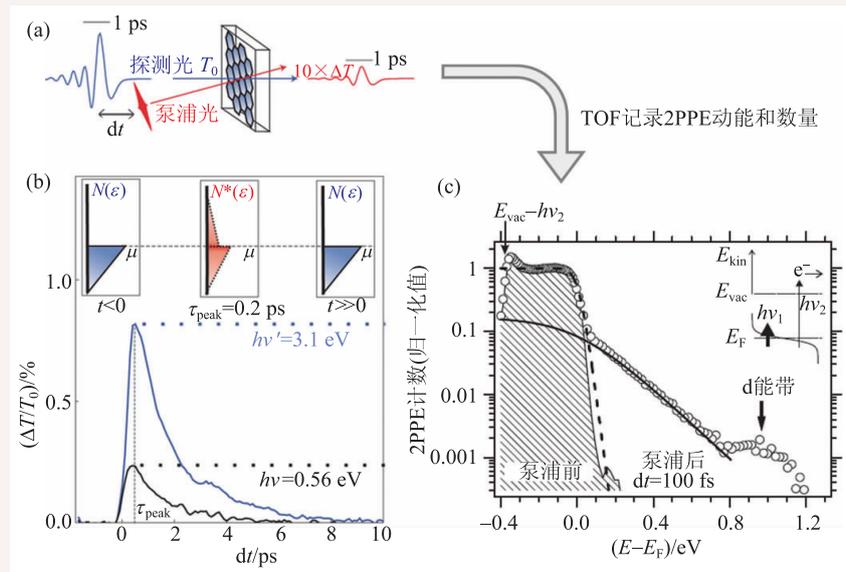


图10 热电子的探测 (a)泵浦探测实验装置， T_0 为材料在热电子被激发前的透射率；(b)泵浦探测透射谱实验结果，在不同频率的光泵浦下($h\nu=0.56$ eV, 3.1 eV)，热电子均在数皮秒内超快地产生和消失，插图电子在不同时刻的能量分布(非严格示意)；(c)光泵浦前(阴影)后(圆圈， $dt=100$ fs)电子能量分布的实验测量值，虚线和实线分别为热平衡电子与非热平衡电子的数值拟合结果(图(a)和(b)引自文献[45]，图(c)引自文献[34])

子研究的早期, 由于仪器时间精度的限制, 激发态电子的弛豫行为在很长一段时间并不能被观测到。即便时间精度达到要求, 由于电子-电子散射对电阻的贡献在高于德拜温度(一般都较低)的情况下被声子-电子的散射作用所掩盖^[39], 直流电测量(DC measurement)方法^[40]也并不能成功测量热电子的弛豫时间。直到近数十年来飞秒激光技术和泵浦探测技术(pump-probe measurement)^[14, 41]还有光电流成像(photo current mapping)技术^[42]等实验方法发展成熟, 热电子的激发和弛豫行为才得到有效的观察^[43, 44]。目前测量热电子最常用的手段是泵浦探测技术。如图 10(a)所示, 无泵浦光时, 金属微纳结构的透射率为 T_0 ; 在泵浦光作用下, 热电子被激发, 由于材料电导率的变化, 该结构的吸收特性被改变, 透射率也随之发生改变^[45]。可见, 金属微纳结构的透射率变化量与热电子的状态息息相关。通过调节泵浦光源和探测光源之间的距离, 让泵浦脉冲与探测脉冲相继通过待测结构(时间间隔为 dt), 便可得到该结构在热电子被激发后各时刻的透射率(图 10(b)), 间接观察热电子的产生和弛豫行为。比如, $dt=\tau_{\text{peak}}$ 时透射率变化量最大, 意味着此时热电子数量最多, 电子系统达准热平衡状态。除此以外, 正如前面所述, 在双光子吸收过程中, 若吸收的两个光子能量之和较大, 热电子将以双光子光电子的形式逸出(图 5(b)), 此时若使用飞行时间法(time of flight, TOF)测量和记录各时刻每个逸出光电

子的动能并计数, 便可推算出热电子相应时刻的能谱(图 10(c))^[34], 有助于对热电子弛豫行为的观察, 分析其动力学行为。

6 总结与展望

自光电效应被发现以来, 热电子在许多基础研究和应用中有重要作用, 在金属微纳结构中尤其活跃, 了解热电子的激发和弛豫机理有助于优化金属微纳结构和光学器件的设计。在金属微纳结构中, 热电子的激发形式有光致直接激发和表面等离子激元诱导激发两种, 激发效率均由费米黄金准则计算, 虽然两种激发过程并没有本质的区别, 但它们产生的热电子有着完全不同的特性。热电子被激发后将被周围的电子和声子散射, 由于能级匹配程度的不同, 电子内部首先达到准热平衡, 然后进入声子散射主导的阶段, 整个耦合过程可简化为双温度模型和三温度模型。实验验证则通过超强激光和泵浦探测等技术得到了实现。如今我们对热电子产生和弛豫过程的物理图像愈发清晰, 相信随着微纳结构加工技术的发展, 热电子在金属微纳结构中的效率将有大幅度提升, 利用其超短的弛豫时间可实现超快光热调制开关, 与石墨烯等二维材料结合还有望实现对光能转化过程的实时主动调控。可见, 热电子的研究还有很大的发展空间。

参考文献

- [1] Kittel C, Holcomb D F. American Journal of Physics, 1967, 35 (6):547
- [2] Hertz H. Annalen der Physik, 1887, 267(8):983
- [3] Einstein A. Annalen der Physik, 1905, 322(6): 132
- [4] Maier S A. Plasmonics: Fundamentals and Applications. Springer Press, 2007
- [5] Zhao G, Kozuka H, Yoko T. Thin Solid Films, 1996, 277(1-2): 147
- [6] White T P, Catchpole K R. Applied Physics Letters, 2012, 101(7):4
- [7] Richardson H H, Carlson M T, Tandler P J *et al.* Nano Letters, 2009, 9(3):1139
- [8] Mukherjee S, Zhou L A, Goodman A M *et al.* Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(1):64
- [9] Brongersma M L, Halas N J, Nordlander P. Nature Nanotechnology, 2015, 10(1):25
- [10] Bigot J Y, Halte V, Merle J C *et al.* Chemical Physics, 2000, 251 (1-3):181
- [11] Manjavacas A, Liu J G, Kulkarni V *et al.* Acs Nano, 2014, 8(8): 7630
- [12] Sundararaman R, Narang P, Jermyn A S *et al.* Nature Communications, 2014, 5:5788
- [13] Bernardi M, Mustafa J, Neaton J B *et al.* Nature Communica-

tions, 2015, 6: 7044

- [14] Voisin C, Del Fatti N, Christofilos D *et al.* Journal of Physical Chemistry B, 2001, 105 (12): 2264
- [15] Zheng B Y, Zhao H Q, Manjavacas A *et al.* Nature Communications, 2015, 6: 7797
- [16] Petek H, Nagano H, Ogawa S. Applied Physics B, 1999, 68(3): 369
- [17] Yang Y, Ostrowski D P, France R M *et al.* Nature Photonics, 2016, 10(1): 53
- [18] Watanabe K, Menzel D, Nilius N *et al.* Chemical Reviews, 2006, 106(10): 4301
- [19] Powers P E. Fundamentals of Nonlinear Optics. Taylor & Francis, 2011
- [20] Burgos S P, De Waele R, Polman A *et al.* Nature Materials, 2010, 9(5): 407
- [21] Fakonas J S, Lee H, Kelaita Y A *et al.* Nature Photonics, 2014, 8(4): 317
- [22] Mie G. Annalen der Physik, 1908, 330(3): 377
- [23] Kerker M. Rayleigh—Debye Scattering. Academic Press, 1969. 414-486
- [24] Kooij E S, Ahmed W, Zandvliet H J W *et al.* Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115 (21): 10321
- [25] Yao J P. Journal of Lightwave Technology, 2009, 27(1-4): 314
- [26] Davydov V Y, Kitaev Y E, Goncharuk I N *et al.* Physical Review B, 1998, 58(19): 12899
- [27] Compton A H. Physical Review, 1923, 21(5): 0483
- [28] Schoenlein R W, Lin W Z, Fujimoto J G *et al.* Physical Review Letters, 1987, 58(16): 1680
- [29] Gilbertson A M, Francescato Y, Roschuk T *et al.* Nano Letters, 2015, 15(5): 3458
- [30] Ju Y S, Goodson K E. Applied Physics Letters, 1999, 74(20): 3005
- [31] Sverdrup P G, Sinha S, Asheghi M *et al.* Applied Physics Letters, 2001, 78(21): 3331
- [32] Singh N. International Journal of Modern Physics B, 2010, 24(09): 1141
- [33] Inouye H, Tanaka K, Tanahashi I *et al.* Physical Review B, 1998, 57(18): 11334
- [34] Lisowski M, Loukakos P A, Bovensiepen U *et al.* Applied Physics A, 2004, 78(2): 165
- [35] Bhatnagar P L, Gross E P, Krook M. Physical Review, 1954, 94(3): 511
- [36] Chen G. Nanoscale Energy Transport and Conversion: A Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons. Oxford University Press, 2005
- [37] Kaminski W. Journal of Heat Transfer-Transactions of the Asme, 1990, 112(3): 555
- [38] Dubi Y, Di Ventra M. Physical Review E, 2009, 79(4): 4
- [39] Fann W S, Storz R, Tom H W K *et al.* Physical Review B, 1992, 46(20): 13592
- [40] Mao S, Lu G H, Yu K H *et al.* Advanced Materials, 2010, 22(32): 3521
- [41] Harutyunyan H, Martinson A B F, Rosenmann D *et al.* Nature Nanotechnology, 2015, 10 (9): 770
- [42] Chalabi H, Schoen D, Brongersma M L. Nano Letters, 2014, 14(3): 1374
- [43] Johannsen J C, Ulstrup S, Cilento F *et al.* Physical Review Letters, 2013, 111(2): 5
- [44] Song J C W, Levitov L S. Journal of Physics-Condensed Matter, 2015, 27(16): 15
- [45] Tielrooij K J, Song J C W, Jensen S A *et al.* Nature Physics, 2013, 9(4): 248

HySpex



- 机载、地面两用
高光谱成像光谱仪
- 在中国唯一有实际飞行测试数据的国际品牌

SIGMAKOKI

西格玛光机



- 应用系统
- 纳米位移台
- 光学镜片*镜架
- 手动电动位移台

Lambert Instruments

- 增强型高速
CCD/CMOS相机
- 灵敏度可达单
光子水平, 最小2ns选通时间并
具有最高5000Hz的帧频



SPECTROGON

- 滤光片波长可至12微米
- 平面衍射光栅
激光调谐光栅
脉冲压缩光栅
Rowland凹面光栅



NMERRY
努美科技

努美(北京)科技有限公司

电话: 010-6202 9100

传真: 010-8011 5555-522977

邮箱: info@nmerry.com

网址: www.nmerry.com