

多光子光电发射

李楠 薛增泉 吴全德

(北京大学无线电电子学系)

光电发射现象,是人们最早观察到的光与固体材料相互作用的基本物理现象之一.1887年,赫芝在研究火花放电实验中偶然发现了这一现象.1905年,爱因斯坦在总结已有的光电发射实验规律基础上,提出了著名的光的波粒二象性假说,并由此导出了固体材料光电发射公式:

$$E_{k_{\max}} = h\nu - h\nu_0, \quad (1)$$

其中 $E_{k_{\max}}$ 为发射电子的最大动能, $h\nu$ 为一个光子的能量, $h\nu_0$ 为固体材料光电子逸出阈值能量.对金属, $h\nu_0 = E_\phi$, E_ϕ 为材料逸出功;对半导体和绝缘体, $h\nu_0 = E_g + E_A$, E_g 为禁带宽度, E_A 为电子亲和势.(1)式所表达的是单光子与单电子相互作用的过程.按照这一公式,人们基本上解释了已有的实验现象和规律.结合后来发展起来的量子力学理论,人们进一步计算了一系列固体材料光电发射的量子产额,证明了爱因斯坦理论的正确性.

随着量子力学理论的发展及其在固体研究领域中的广泛应用和实验测量手段的提高,人们逐渐开始探讨多个光子激发的光电效应. Makinson, Buckingham^[1], Smith^[2] 和 Adawi^[3] 等人最早给出了一系列关于双光子光电发射的理论计算,此后, Bunkin 和 Fedorov^[4], Teich 和 Wolga^[5] 等人对这些理论模型又给以进一步发展.激光,作为一种具有高强度、高平行度和较好单色性的相干光源,在观察和探测多光子光电发射效应方面,显示了它独特的作用. Ready 等人^[6]利用早期的激光观察到了与(1)式不符的奇异的光电发射现象,但由于当时实验条件的限制,所得到的结论都是认为此种奇异现象产生于激光的表面热效应.此后, Teich 和 Wolga^[5] 利用 GaAs 激光研究 Na 表面的

激光光电发射,初步得出双光子光电发射的结论.利用红宝石激光及其二次谐波, Logothetis 和 Hartman^[7] 进一步报道了双光子和三光子的光电发射现象.利用锁模和光压缩技术获得的超短脉冲(微微秒至亚微微秒)、超高光强(10^8 — 10^{12} W/cm²)激光,使人们不但探测到双光子、三光子和四光子光电发射,而且观察到等效于40光子的光电发射现象^[8].从前人们关于多光子效应的理论,很难对这一系列新的实验结果给出完满的解释,从而促进了理论探索的深入.人们提出各种发射模型,试图来解释多光子光电发射效应,但到目前为止,理论和实验尚未得到完整的统一.尽管如此,由于多光子光电效应涉及到光的本质、光与物质相互作用过程以及材料内部的原子结构和电子结构等基本问题;另一方面,它在远红外探测,光化学反应过程探测,原子团的光分解与光聚合,受控热核反应等领域具有十分重要的实际意义,因此,多光子光电效应的研究,引起了人们广泛的兴趣,成为近年来光电子学领域中一个十分活跃的研究方向.本文拟就与多光子光电发射有关的一些方面包括实验现象、理论模型和研究动向等,作一简要的介绍,希望引起国内对该方向研究工作的注意和兴趣.

一、多光子光电发射现象

多光子光电发射,是指由多个能量低于材料光电逸出功的光量子激发的光电发射(图1).这一概念包含两个方面的基本内容:(1)亚阈值,即 $h\nu < h\nu_0$; (2)多光子,即由数目多于一个的光量子来激发产生一个光电子的发射.

Fowler 在其光电发射基本理论中指出^[6]: 能量在阈值附近低于光电逸出功的光量子, 亦可激发产生光电发射, 其机理为: 在一定温度下, 按费米分布的高能尾部电子具有高于费米能级的能量; 用能量较低的光量子激发此部分电子, 其终态能量仍可以高于真空能级 E_v , 从而产生光电发射。但是这种发射的本质仍为单光子光电过程, Fowler 理论所描述的这种单光子光电过程的一个显著特点是光电流与光强的一次方成正比。

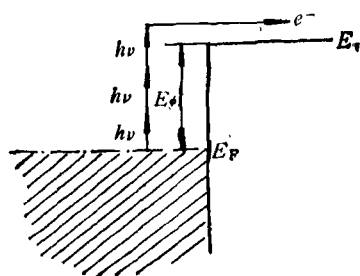


图1 多光子光电发射模型

利用光子能量小于材料逸出功的激光产生的光电发射, 被证明与 Fowler 的结论不符。例如, Teich 和 Wolga^[5] 利用 GaAs 激光 ($h\nu = 1.48\text{eV}$) 照射金属钠 ($E_\phi = 2.3\text{eV}$) 表面得到光电流与光强的关系为 $J \propto I_p^2$ 。Logothetis 和 Hartman^[7] 利用红宝石激光 ($h\nu = 1.79\text{eV}$) 和二次谐波 ($h\nu = 3.58\text{eV}$) 照射 Au ($E_\phi = 4.69\text{eV}$) 等样品表面, 得到光电流与光强二次方或三次方成正比关系。相应于这些结果, 在早期的激光光电发射理论中, Smith^[2] 和 Adawi^[3] 等人利用与时间相关的微扰理论, 讨论了双光子光电发射效应。他们对与电磁场矢势 \mathbf{A} 的一次项 $\frac{-e\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}{m}$ 和二次项 $\frac{e^2 \mathbf{A}^2}{2m}$ 相应的二级微扰项和一级微扰项进行了推导, 得出了不同形式固体体内和表面的双光子光电发射表达式。以后 Logothetis^[7] 等人进一步推导了三光子和多光子光电效应的表达式。上述实验和理论比较一致, 结论是: n 光子光电发射过程的特征为, 光电流 J_n 与光强 I_p 的 n 次方成正比, 即 $J_n \propto I_p^n$ 。

利用微微秒 ($\text{ps} = 10^{-12}\text{s}$) 激光观察多光子光电发射现象, 人们得到与上述激光实验一

致的结果。典型的多光子光电发射曲线可由 Bechtel 等人^[8]的结果给出(图2)。利用掺钕钇铝石榴石 (Nd:YAG) 锁模脉冲激光 ($h\nu = 1.17\text{eV}$) 照射 W 样品表面 ($E_\phi = 4.52\text{eV}$), Bechtel 等人得到了四光子光电发射的结果。由图中直线斜率容易验证, 多光子数 $n = 4 (J_n \propto I_p^4)$, 这正是材料内部电子吸收光子能量, 从而克服表面位垒逸出体外所必须吸收的光子数 ($4h\nu = 4.68\text{eV} \gtrsim E_\phi$)。

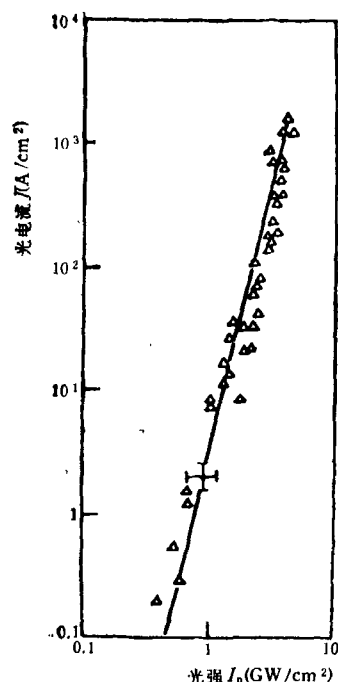


图2 Nd:YAG 激光照射 W 样品表面时的四光子光电发射 (脉冲宽度 $\Delta T = 30\text{ps}$; $E_\phi = 4.69\text{eV}$; $h\nu = 1.17\text{eV}$)

一个引人注目的多光子光电发射现象, 是 Farkas 等人^[8]于 1983 年给出的等效于 40 光子的光电发射结果。Farkas 等人利用 CO_2 激光 ($h\nu = 0.117\text{eV}$) 照射 Au 样品, 其等效光子数 $n = \left\langle \frac{E_\phi}{h\nu} \right\rangle + 1 = 40$ ($\langle \rangle$ 表示取最大整数), 脉冲宽度约为 4ns 。实验观察到: 当光强由 60MW/cm^2 变化到 4GW/cm^2 时, 由光电流和激光光强关系可得到不同的 n 值 [$n = d(\lg J)/d(\lg I_p)$]。在光强为 60MW/cm^2 , 0.12GW/cm^2 和 2.4GW/cm^2 附近, 测得的 n 值分别为 10, 5, 2。图 3 给出光强范围为 $2.4\text{—}4\text{GW/cm}^2$

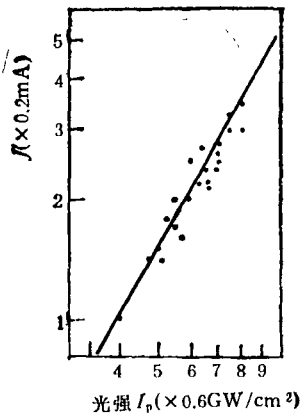


图3 较高光强下的 CO₂ 激光 ($h\nu = 0.117\text{eV}$) 照射 Au 样品 ($E_\phi = 4.69\text{eV}$) 时的光电发射: $\lg J/\lg I_p = 2$

时, $J \propto I_p^2$ 的实验结果. 在整个测量范围内没有观察到纯 40 光子的光电发射.

利用亚微微秒 ($\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$) 激光, 人们进一步观察了多光子光电发射现象. 实验结果显示了与前述结论的偏离. 例如, Fujimoto 等人^[10]利用锁模染料环形激光 ($\lambda \sim 6200 \text{ \AA}$, $\Delta T \sim 75\text{fs}$) 照射多晶 W 样品, 观察到光电流与光强关系为 $J \propto I_p^3$. 这与按照前述结论预期的三光子效应结果不符.

对于上述各种实验现象, 人们进行了一系列研究探索, 提出了各种理论模型和相应的公式, 来描述实验观察结果, 并试图进一步揭示多光子光电发射现象的本质和规律. 下面一节将简要介绍几种主要的理论模型, 并进行简要的讨论.

二、理论模型

到目前为止提出的有关多光子光电发射的理论模型, 大致可以包括以下几种:

1. 纯多光子光电发射模型

纯多光子光电发射效应是指: 不考虑温度对费米分布的影响, 对于亚阈值的光量子, 当满足 $n h \nu \geq h \nu_0$ 时, 才能产生光电发射, 即由 n 个光子同时激发一个电子, 使其能量高于真空能级产生的光电发射. 这种模型的能量关系可由图 1 表示. 与这种模型相应的理论方法是高

级微扰理论. 在单粒子近似下, 考虑电磁场的矢势 \mathbf{A} 的二级、三级以至高级微扰, 得到相应的双光子、三光子和多光子光电发射. 例如, Bunkin 和 Fedorov 给出的材料表面 n 光子光电发射公式为^[4]

$$J_n = \frac{\delta e}{4\sqrt{\epsilon}} \frac{m v^3}{h} \left(\frac{E_\phi}{h\nu} \right)^{2n} \left(\frac{e^2 E_x^2}{32\pi^2 m E_\phi v^2} \right)^n e^{2n - E_\phi/h\nu}, \quad (2)$$

其中 $\delta = \left(\left\langle \frac{E_\phi}{h\nu} \right\rangle + 1 \right) - \frac{E_\phi}{h\nu}$, ϵ 为材料介电函数, E_ϕ 为逸出功, $h\nu$ 为光子能量, $E_x = |E| \sin\theta$ 为垂直表面的电场强度, n 相应于 n 光子效应. Logothetis 和 Hartman 给出的体激发多光子光电发射表达式为

$$J_n = A_n \alpha_n(h\nu) I_p^n, \quad (3)$$

其中

$$\alpha_n(h\nu) = \frac{e^2 h f_i}{4\epsilon_0 C m \zeta'} \int \frac{2}{(2\pi)^3} d^3 k \delta(E_{fi} - n h \nu), \quad (4)$$

A_n 为与 n 光子过程有关的系数, f_i 是相距 $n h \nu$ 的初终态间跃迁的振子强度, ζ' 为 $n h \nu$ 时的折射率, E_{fi} 为初终态能量差. 还有一些类似的其它形式的表达式^[2,3], 在此不一一列举. 所有这些表达式除了包含与光子能量 $h\nu$ 和逸出功 E_ϕ 的关系外, 显著的特征是, 对于 n 光子光电过程, 光电流 J_n 与光强 I_p 的 n 次方成正比.

按照上述模型, 在实验中测量光电流与入射光强关系, 作双对数曲线 $\lg J \sim \lg I_p$, 应得到斜率为 n 的直线. 有一系列的实验结果可以通过这样的直线关系描述, 给出的 n 值基本上与由光电阈值确定的多光子数 $n = \left\langle \frac{E_\phi}{h\nu} \right\rangle + 1$ 相当^[5,7,11]. 因此这种理论模型在一定程度上被人们所接受. 然而, 虽然这种模型给出的多光子效应的概念简单而清楚, 但它存在两个难以解决的困难: (1) 上述公式只对 n 值较小的情况适用, 对 n 值较大的情况, 相应的高级微理论计算量巨大, 难以实现; (2) 微扰理论中并没有给出多光子光电激发过程的机理, 其光电相互作用图象并不清楚, 微扰中间态的意义亦不明确. 图 1 只给出一种能量关系的简单描述,

并不代表真实的多光子过程。尽管如此,纯多光子光电发射及高级微扰理论模型仍然一直是讨论多光子光电发射的重要基础。

2. 热助多光子光电发射模型

在纯多光子光电发射模型基础上,进一步考虑激光热效应引起的材料费米分布尾部的变化,给出热助多光子光电发射模型的基本概念。由于热效应,电子在费米能级以上占据态有一定分布,这部分电子在较低能量的光子激发下,仍会产生包含多光子过程在内的光电发射。与这种模型相应的理论方法是推广的 Fowler-DuBridge 公式^[10]。这一理论公式包含了热电子发射和给定温度下不同光子数的多光子过程,其形式为

$$J = \sum_{n=0}^N J_n, \quad (5a)$$

$$J_n = a_n A (1 - R)^n T^2 J_0^n(T) F\left(\frac{nh\nu - E_\phi}{kT}\right), \quad (5b)$$

其中 $N = \left\langle \frac{E_\phi}{h\nu} \right\rangle + 1$, 为对总发射电流有贡献的 n 光子过程上限, a_n 为 n 光子过程系数, A 为里查生常数, R 为光反射系数, I_p 为入射光强, $F(n)$ 为 Fowler 函数。对 $n=0$, J_0 代表热发射电流;对 $n>0$, J_n 代表 n 光子过程的光电流。

图 4 是利用热助多光子光电发射模型解释由四光子光电发射过渡到三光子光电发射的过程。当光强 I_p 较低时,激光热效应引起的费米分布尾部变化较小,光电激发基本来自费米能级之下的电子占有态,得到的只能是四光子光电过程;当光强 I_p 较高时,激光热效应引起的费米分布尾部展宽[图 4(b)],由这部分电子产生的光电激发可满足关系 $n = \left\langle \frac{E_\phi - \delta E}{h\nu} \right\rangle + 1 = 3$, 因此,得到的是三光子过程。

热助多光子光电发射模型概念也比较清楚,能较好地说明某些实验曲线,因此受到一定重视,是到目前为止讨论和应用较多的模型。但由于激光热效应难于在实验中测量,对实验曲线的解释大多是从概念、模型出发,或从热扩

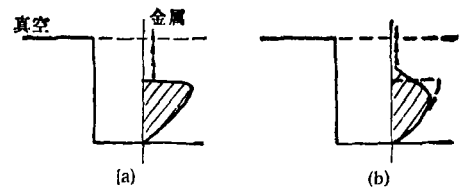


图 4 热助多光子光电发射模型
(a) 低光强; (b) 高光强

散方程推出,而有人又提出^[12],超短脉冲激光能量所转换成的热能,至多只会使材料表面的温度提高几十度,不足以产生明显的温度效应,因此,对这种模型,还有待于进一步的讨论和验证。

3. 非平衡电子发射模型

考虑体系中电子气的热容量远小于晶格的热容量,在激光热效应作用下,电子气与晶格之间处于一种非平衡状态,形成过热电子发射。Fujimoto^[11]等人较详细地讨论了这种模型。在亚微微秒激光作用下,金属内部电子通过 e-e 相互作用吸收能量而被热化。当激光脉宽小于电子-声子弛豫时间,电子与晶格处于非平衡条件下,电子气温度 T_e 变化与晶格温度 T_i 变化可由下面二式给出:

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = K \nabla^2 T_e - g(T_e - T_i) + A(\mathbf{r}, t) \quad (6)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = g(T_e - T_i), \quad (7)$$

其中 C_e , C_i 分别为电子气和晶格的热容量, K 为热导率, $A(\mathbf{r}, t)$ 代表热源, g 为温度耦合常数或电子-声子耦合常数。Fuzimoto 等人利用两个强度相同,脉冲宽度为 75fs,相距几百 fs 的激光脉冲,由测量得到的光电发射结果中分析相关函数,证明了电子的热化,并测得了热化电子的冷却时间,或电子-晶格平衡弛豫时间,由此得到电子-声子耦合常数 $g \sim 5 \times 10^{11} - 1 \times 10^{12} \text{W/cm}^2 \cdot \text{K}$ 。

这种模型实质上仍是热助光电发射效应,具有一定的可信度,需要进一步研究的问题是确定电子的实际温度和精确测量电子-声子耦

合系数,以及对 e-e 相互作用能量转移截面和电子-声子散射截面作进一步的比较和研究。

4. “动态”表面隧道模型

根据上一节介绍的等效于 40 光子的光电发射现象, Farkas 等人在一定的计算和讨论的基础上,提出了“动态”表面隧道效应模型。他们认为,在激光辐照期间,表面内部的电子会通过电子热化或反转 Bremsstrahlung^[13] 过程获得较多的能量,这两种效应都可能在产生热发射的条件下,“动态”地改变费米分布。这种高能量、短寿命的电子将具有较低的有效逸出功 E'_ϕ , $E'_\phi \ll E_\phi$, 从而导致一种“动态”表面隧道过程的发生。Farkas 等人计算了 CO₂ 激光照射 Au 表面产生多光子光电发射时的“动态”表面逸出功为 $E'_\phi \sim 5.46\text{meV}$ 。

对这种模型,到目前未见到进一步的讨论和报道。有人提出异议:认为这种模型纯属一种猜测,很难从理论和实验上给以证明。因此,尽管这种模型是目前对等效于 40 个光子的光电发射现象所作的唯一的解释,但其可信程度及意义尚有待于进一步的研究。

除了上面介绍的几种模型外,还有人提出场发射模型和等离子体二次发射模型^[4]。这两种模型虽然能解释某些实验曲线对幂指数定律的偏离,具有一定探讨价值,但也都存在着严重的困难。例如用光频场发射模型难以解释表面位垒或表面能带结构的光频振荡如何起到降低表面位垒高度的作用;而表面等离子体激发模型,由于目前实验手段和技术上的限制,还很难进行详细的研究。因此,关于这两种模型的讨论和报道,目前还很少见到。

三、近年来的研究动向、问题与前景

近年来关于多光子光电发射的研究又有所深入,大致可分为两个方面。一方面是将复杂的固体材料多光子光电发射转化为对原子、分子多光子激发、电离问题的研究,从而使过程简化,可以从光与原子的相互作用这一基本过程来探讨多光子效应的本质。这一方面的研究可

物理

构成一个独立的研究方向,本文不拟过多介绍,有兴趣的读者可参阅文献[14]。另一方面的研究是关于光场本身的探讨。如 Pannarella 提出所谓“有效光子”假说^[15],试图从理论上对观察到的激光光子能量的增加给以解释。他引入修正的光子能量关系:

$$E = h\nu \exp[\beta_\nu f(I)] \\ \simeq h\nu [1 - \beta_\nu f(I)]^{-1}, \quad (8)$$

其中 $f(I)$ 是光强的函数, β_ν 是与频率 ν 有关的系数。此式产生于光子-光子相互作用模型^[15],给出光子频率对于光强变化的修正。这一假说可以较好地描述激光产生的光电发射和光电离的实验结果^[16]。另一种关于光场的模型是 DeWdney 等人提出的量子势理论(QPT)^[17]。这种理论的雏形最早出现在爱因斯坦-德布罗意关于光的理论中。假定光子具有非零质量 m_ν , 这种理论导出的光子能量 $E = h\nu$ 并非运动常量,而是依赖于量子势 Q 、波包形状及光束中的光子总数。对给定的波包形状,增加光束中的光子总数或压缩光束的空间尺度引起量子势改变,都可以导致光子能量的变化。这些结果可以对多光子光电效应作出一些合理的解释^[16]。关于光场本身性质的研究是十分引人注目的,并具有重要意义。

对于多光子光电发射,尽管人们已经观察到一系列实验现象,并提出了一些理论模型,但到目前为止,人们还没有得到关于多光子光电效应的完整统一的理论,对于多光子光电激发的物理本质,尚未超出传统的电子发射概念和模型。人们还可以提出一系列问题,如激光的相干性在多光子光电激发过程中具有怎样的影响?在光与固体电子相互作用过程中,除了目前所认识的一系列物理过程外,是否还存在超出目前人们所知的光子、场、激发等概念的新的物理图象等等。

可以认为,一系列多光子光电发射现象的发现和深入研究,对于人们自爱因斯坦以来形成的光电发射概念与模型,和关于光的本质、光与物质相互作用的认识,都是新的挑战;而新的假说、理论的提出,无论对光与物质及其相互作

用的基础研究,还是对于光电探测,光物理和光化学的应用领域,都将产生重要的影响和新的飞跃。因此,多光子光电发射现象的研究和探索,是光电子学领域中的一个具有重要理论意义和应用前景的课题。

参 考 文 献

- [1] R. E. B. Makinson and M. J. Buckingham, *Proc. Phys. Soc. Lond., A*, 64 (1951), 135.
 [2] R. L. Smith, *Phys. Rev.*, 128 (1962), 2225.
 [3] I. Adawi, *Phys. Rev. A*, 134 (1964), 788.
 [4] F. V. Bunkin and M. V. Fedorov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 48(1965), 1341. [Sov. JETP., 21 (1965), 896.]
 [5] M. C. Teich and G. J. Wolga, *Phys. Rev.*, 171 (1968), 809.
 [6] D. Lichtman and J. F. Ready, *Phys. Rev. Lett.*, 10

- (1963), 342.
 [7] E. M. Logothetis and P. L. Hartman, *Phys. Rev.*, 187 (1969), 460.
 [8] Gy. Farkas et al., *Opt. Commun.*, 48 (1983), 275.
 [9] R. H. Fowler, *Phys. Rev.*, 38 (1931), 45.
 [10] J. G. Fujimoto et al., *Phys. Rev. Lett.*, 53 (1984), 1837.
 [11] J. H. Bechtel et al., *Phys. Rev. B*, 15 (1977), 4557.
 [12] A. Olivei, *J. phys. D*, 8 (1975), 561.
 [13] N. W. Kroll and K. M. Watson, *Phys. Rev. A*, 6 (1972), 1883.
 [14] Sydney Geltman, *Phys. Rev. Lett.*, 54 (1985), 1909; P. Lambropoulos, *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985), 2141.
 [15] E. Pannarella, *Found. Phys.*, 4(1984) 227.
 [16] C. Dewdney et al., *Phys. Lett. A*, 105 (1984), 15.
 [17] C. Dewdney et al., submitted to *Lett. Nuovo Cimento*.

(上接第 608 页)

表 2

铁芯材料	输出功率(W)	铁芯规格(mm)	铁芯重量(g)	变压器重量(g)	变压器体积(cm ³)	铁芯温升(°C)	变压器温升(°C)
1J67h	150	φ40×50×15	66.5	293.5	146.5	57.5	42.5
Fe 基非晶态合金	150	φ25×40×12.5	49.5	167.5	76.3	42.5	33.5

T, P_{3.5}/10kHz = 27.4W/kg, 工作温度-40—+150°C。与硅钢和铁氧体磁芯多种变压器相比,Fe 基非晶态合金铁芯开关变压器的输出功率大,温升低,并保证了电源较高的技术指标,变换效率 ≥ 86%。与坡莫合金相比价廉,变压

器制造工艺对磁性能影响小,有利于推广应用。变压器主要参数如下:输出直流 20000V × 2,输出功率 5kW,铁芯截面积 3.04cm²,磁路长度 42.8cm,工作磁感 0.35T,初级匝数 50 匝,次级匝数 2500 匝 × 2。

(上接第 610 页)

面的焊接。将来年用量也能达到上百吨,可以为国家节省大量白银和锡。

3. 电子工业用的低温焊料

本世纪五十年代以来,电子器件日益微型化。这就对焊接提出了更高的要求,需要接点小,热量传播范围小,焊接精确,可靠性高。

美国联合公司生产的用于电子工业的低温焊料 Sn₆₅Ag₂₅Sb₁₀, Sn₉₅Ag₅, Pb_{92.5}In₅Ag_{2.5} 和 Pb₉₅Sn₅的液相温度分别为 233°C, 240°C, 310°C 和 314°C。它们的长度为 45.7—76.2mm, 宽度为 2.54—4.75mm, 厚度为 0.05—0.1mm。

4. 其他方面应用的焊料薄带

采用急冷方法可以制备许多以其它金属(Co, Ti, Pd, Al 等)为基的柔软的钎焊薄带,用于各种金属、石墨件和陶瓷件的焊接。

例如新发展的铝基钎焊带材的温度可低于 450°C, 在二元 Al-Si 共晶成分的 AWSBAI-Si 合金中,加入镁、钡、铯来增加流动性和浸润性。采用急冷方法时,加入过量的 Mg 和 Si 以降低熔点,仍可得到柔软的带材。这类铝基钎焊带材可用于铜合金和铝合金的焊接上。

用急冷方法制备的 Ti-Cu 钎焊带材可用于宇航工业中钛合金的钎焊。