

A. Kittel / U Oldenburg

GUSTAV-HERTZ-PREIS

Wärmestrahlung im Nanobereich

Die bekannten Wärmestrahlungsgesetze müssen im Nahfeld modifiziert werden.

Svend-Age Biehs

Die Gesetze der Wärmestrahlung sind seit mehr als hundert Jahren gut erforscht und verstanden. Dennoch hat in den letzten Jahren das Interesse an ihrer Erforschung im Nanometer- bzw. Nahfeldbereich zugenommen. Dort unterscheiden sich die Eigenschaften und Gesetze der Wärmestrahlung erheblich von den bekannten Lehrbuchgesetzen. Die aktuelle Forschung hilft, diese Wärmestrahlungsgesetze zu verstehen und eröffnet neue Möglichkeiten für Anwendungen in der Nanotechnologie.

Das Plancksche Strahlungsgesetz beschreibt die temperaturabhängige spektrale Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung. Demnach ist sie sehr breitbandig mit einem Maximum bei der thermischen Wellenlänge, die bei Zimmertemperatur etwa 10 Mikrometer beträgt. Die Schwarzkörperstrahlung ist ein Lehrbuchbeispiel für inkohärente Strahlung – mit einer Kohärenzzeit bei Zimmertemperatur von etwa 25 Femtosekunden und

einer Kohärenzlänge von 7 Mikrometern. Das Plancksche Strahlungsgesetz erlaubt es, die Energie pro Zeit und Fläche bzw. den Wärmefluss Φ zu bestimmen, den ein idealer Schwarzer Strahler in eine kalte Umgebung emittiert. Das daraus resultierende Stefan-Boltzmann-Gesetz legt nicht nur den Wärmefluss Φ_{BB} eines idealen Schwarzen Strahlers fest, sondern auch den größtmöglichen Wärmefluss, den ein realer Wärmestrahler emittieren kann. Dies folgt sofort aus dem Kirchhoffschen Strahlungsgesetz.

Die Gültigkeit der Theorie unterliegt allerdings gewissen Grenzen, die Max Planck 1906 genau festlegte. Sie gilt demzufolge nur, wenn Abstände, Krümmungsradien und die Größen der betrachteten Körper sehr viel größer sind als die thermische Wellen- bzw. Kohärenzlänge. Doch was geschieht, wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind? Betrachtet man beispielsweise die spektrale Energiedichte der Schwarzkörperstrahlung in einem Hohlraum für Abstände zu den Wänden des Hohlraums, die kleiner sind als die thermische Wellenlänge – also im Nahfeldbereich –, ist

◀ Das Nahfeldrastrwärmemikroskop ist in der Lage, Thermo- spannungen bzw. Temperaturgradienten entlang der Mikroskop- spitze zu messen. In der Nähe einer gekühlten bzw. geheizten Probe kann unter UHV-Bedingungen zwischen Mikroskopspitze und Probe Wärme nur durch Strahlung ausgetauscht werden.

Plancks Theorie nicht mehr anwendbar. Ebenso kann sie nicht den Wärmetransfer zwischen zwei Körpern beschreiben, deren Abstand zueinander im Nahfeld liegt. Hier sind allgemeinere Theorien erforderlich.

In den 1970er-Jahren zeigte Girish S. Agarwal, dass man die Korrelationsfunktionen der elektromagnetischen Feldoperatoren im globalen thermischen Gleichgewicht mithilfe des Fluktuations-Dissipations-Theorems auf die klassischen dyadischen Greenschen Funktionen zurückführen kann. Auf diese Weise kann man etliche quantenmechanische Phänomene in dissipativen Umgebungen studieren, ohne das elektromagnetische Feld explizit quantisieren zu müssen. Insbesondere lässt sich das Plancksche Strahlungsgesetz für beliebige Umgebungen verallgemeinern. Damit gelang es in den letzten zwanzig Jahren zu zeigen, dass sich das Spektrum der Energiedichte und die Kohärenzeigenschaften der Wärmestrahlung im Nahfeld eines Körpers drastisch von den üblichen Eigenschaften der Schwarzkörperstrahlung unterscheiden. Darüber hinaus kann die Wärmestrahlung im Nahfeld quasi-monochromatisch sein mit erheblich größerer Kohärenzzeit und -länge im Vergleich zur Schwarzkörperstrahlung [1].

Bereits davor hatte Sergei M. Rytov die Theorie der Fluktuierenden Elektrodynamik eingeführt, bei der das

Fluktuations-Dissipations-Theorem auf die Quellen der fluktuierenden Felder angewandt wird, die sich innerhalb der wärmeabstrahlenden Körper im lokalen thermischen Gleichgewicht befinden. Mithilfe dieser Theorie konnte Jewgeni M. Lifshitz die Kräfte zwischen makroskopischen Körpern ableiten, die heutzutage als Casimir-Lifshitz-Kräfte bekannt sind. Die Theorie kann auch dazu dienen, die Wärmeflüsse zwischen makroskopischen Körpern zu bestimmen, die eine feste Temperatur besitzen.

Für zwei Halbräume, die sich getrennt durch einen Vakuumsplatt der Dicke d gegenüberstehen und die jeweils an ein Wärmebad gekoppelt sind, leiteten so Polder und van Hove 1971 einen Ausdruck für den Wärmefluss $\Phi(d)$ zwischen diesen Halbräumen für homogene, isotrope und lokale Materialien ab. Die Polder-van-Hove-Formel für $\Phi(d)$ enthält einen abstandsabhängigen Transmissionsfaktor $T_j(\omega, \mathbf{k}_\perp; d)$. Dieser gibt an, wie stark eine Welle mit lateralem Wellenvektor $\mathbf{k}_\perp = (k_x, k_y)^t$, Kreisfrequenz ω und Polarisation j ($s = \text{TE-Polarisation}$; $p = \text{TM-Polarisation}$) zum Wärmefluss in z -Richtung beiträgt, also senkrecht zur Oberfläche der Halbräume. Der Transmissionsfaktor $T_j(\omega, \mathbf{k}_\perp; d)$ wird vollständig durch die optischen Eigenschaften der betrachteten Körper bestimmt und kann nur Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Er enthält Beiträge propagierender Wellen, für die $|\mathbf{k}_\perp| \leq \omega/c$ gilt, und Beiträge evaneszenter Wellen, für die $|\mathbf{k}_\perp| > \omega/c$ gilt, wobei c die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist. Offenbar haben evaneszente Wellen einen lateralen Wellenvektor \mathbf{k}_\perp , der länger ist als der im Vakuumsplatt erlaubte Wert ω/c . Dennoch muss im Vakuum die Dispersionsrelation $\mathbf{k}^2 = \mathbf{k}_\perp^2 + k_z^2 = \omega^2/c^2$ erfüllt sein. Das hat zur Folge, dass die elektromagnetischen Felder

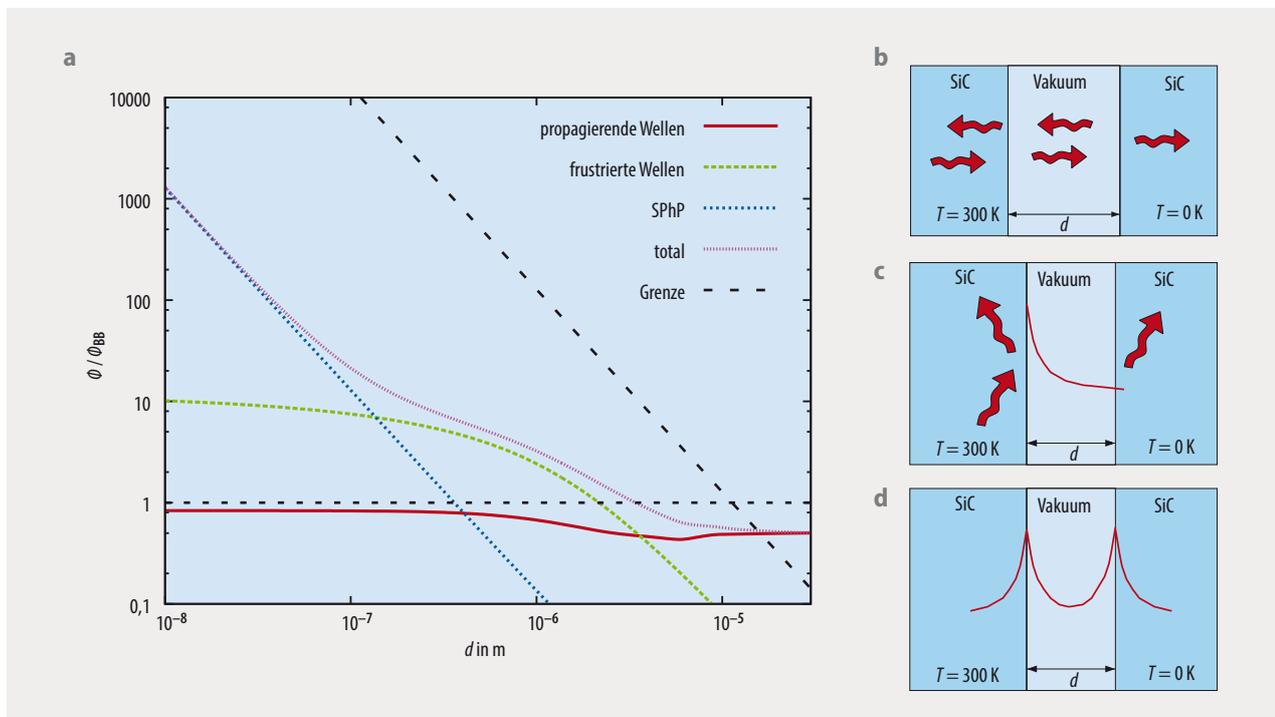


Abb. 1 Der Wärmefluss Φ zwischen zwei SiC-Halbräumen, die durch einen Vakuumsplatt getrennt sind, ist eine Funktion des Abstands d (a). Φ ist normiert auf den Schwarzkörperwert Φ_{BB} . Der Gesamtwärmefluss (total) setzt sich zusammen aus den Beiträgen von propagierenden (b) und evaneszenten Wellen – hier den

frustrierten (c) und Oberflächenwellen, den Oberflächenphononpolaritonen (SPhP, d). Eingezeichnet in (a) ist auch die obere Grenze für den Wärmefluss durch Photonentunneln zwischen zwei hyperbolischen Medien.

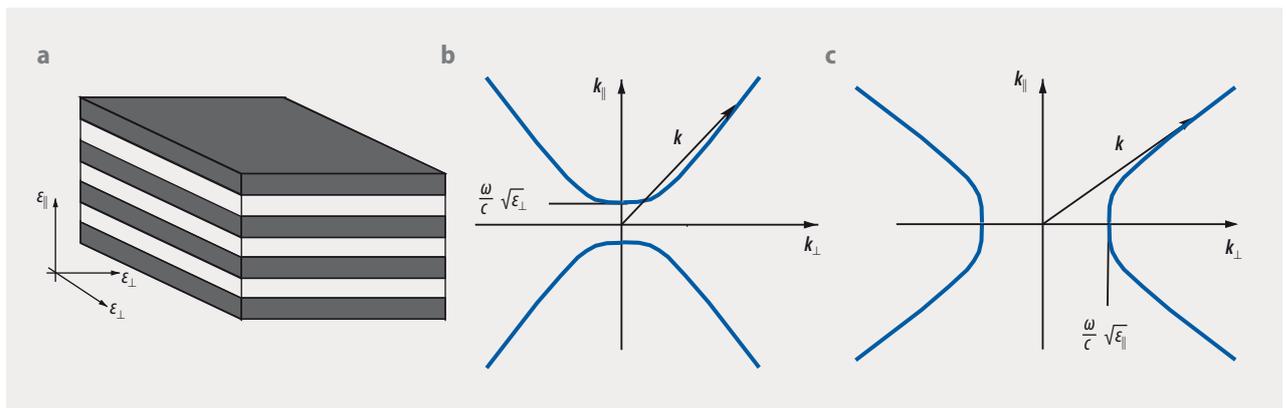


Abb. 2 Ist die Gitterperiode der Multischichtstruktur (a) kleiner als die Wellenlänge (hier die thermische Wellenlänge), lässt sich das Material effektiv als uni-axiales Medium beschreiben. Die Isofrequenzkurven für hyperbolische Medien vom Typ I (b) mit $\epsilon_{\parallel} < 0$

und $\epsilon_{\perp} > 0$ zeigen, dass die erlaubten Wellenvektoren im 3D k -Raum auf einem Hyperboloiden liegen. Entsprechendes gilt für die Isofrequenzkurven für hyperbolische Medien vom Typ II (c) mit $\epsilon_{\parallel} > 0$ und $\epsilon_{\perp} < 0$.

dieser Wellen, die eigentlich in $\pm z$ -Richtung propagieren, im Vakuumpalt exponentiell abfallen bzw. evaneszent sind, da sie mit dem Phasenfaktor

$$\begin{aligned} \exp(\pm i k_z z) &= \exp(\pm i \sqrt{\omega^2/c^2 - k_{\perp}^2} z) \\ &= \exp(\mp \sqrt{k_{\perp}^2 - \omega^2/c^2} z) \end{aligned}$$

gewichtet werden. Setzt man in der Polder-van-Hove-Formel die Transmissionskoeffizienten für alle propagierenden Wellen auf ihren Maximalwert $T_s = T_p = 1$ und für die evaneszenten Wellen auf Null, folgt für $\Phi(d)$ für alle Abstände d der gleiche Ausdruck, nämlich das Stefan-Boltzmann-Gesetz. Dieses beschreibt den maximalen Wärmefluss der propagierenden Wellen, sagt aber nichts über die Beiträge evaneszenter Wellen aus, die im Allgemeinen ebenfalls zum Wärmefluss beitragen. Das Stefan-Boltzmann-Gesetz stellt also keine obere Schranke mehr für den Gesamtwärmefluss dar.

Die Auswertung der Polder-van-Hove-Formel für zwei SiC-Halbräume zeigt, dass der Wärmefluss für Abstände kleiner als die thermische Wellenlänge durch den Zusatzbeitrag der evaneszenten Wellen ansteigt (Abb. 1). Für Medien wie SiC handelt es sich einerseits um Wellen, die im Nahfeld durch den Vakuumpalt zwischen den beiden Medien tunneln können – die frustrierten Totalreflektionsmoden (Abb. 1c). Andererseits verursachen gerade Oberflächenwellen (Abb. 1d) – hier Oberflächenphononpolaritonen – einen sehr großen Wärmefluss. Dadurch kann der Wärmefluss für nanometrische Abstände bis zu tausendmal größer sein als durch das Stefan-Boltzmann-Gesetz vorausgesagt [3]. Bei den Oberflächenphononpolaritonen handelt es sich um kollektive Phononenschwingungen, die an das elektromagnetische Feld koppeln und sich entlang der Oberfläche ausbreiten. Ihre elektromagnetischen Felder sind im Vakuum sowie im Medium evaneszent (Abb. 1d).

Aufgrund der erhöhten Energiedichte und des überhöhten Wärmeflusses im Nahfeld ist gelegentlich von super-planckscher Strahlung die Rede. In den letzten zehn Jahren ist es experimentell gelungen, diese Strahlung und eine Erhöhung des Wärmestroms von $700 \times \Phi_{BB}$ bei einem Abstand von 25 nm nachzuweisen und damit die Vorher-

sagen der Theorie der Fluktuierenden Elektrodynamik bis auf wenige Nanometer Abstand zu bestätigen [4].

Obere Grenze im Nahfeld

Ein Forschungsschwerpunkt war und ist die Frage, inwieweit der Wärmefluss im Nahfeld zu erhöhen ist. Gibt es ein Gegenstück zum Stefan-Boltzmann-Gesetz – also eine Art universelle obere Schranke für den Wärmefluss im Nahfeld? Um diese Frage zu erörtern, wurden approximative obere Grenzwerte abgeleitet und Materialien gesucht, die zu einem optimalen Wärmefluss im Nahfeld führen. Eine Klasse von Materialien, die wir in diesem Zusammenhang untersucht haben, sind hyperbolische Materialien.

Dabei handelt es sich um eine Klasse uni-axialer Materialien [5], die sich mittels heutiger Nanofabrikationstechniken gezielt herstellen lassen, indem man beispielsweise dielektrische und metallische Filme in einer periodischen Struktur kombiniert (Abb. 2a). Wie in jedem uni-axialen Medium gibt es zwei verschiedenen polarisierte Arten von Wellen, die ordinären und extra-ordinären Wellen. Die ordinären Wellen zeichnen sich dadurch aus, dass ihr elektrischer Feldvektor senkrecht zu der Ebene schwingt, die von der optischen Achse und dem Wellenvektor \mathbf{k} aufgespannt wird. Für die extra-ordinären Wellen schwingt der elektrische Feldvektor in dieser Ebene. Daher „spüren“ die extra-ordinären Wellen die volle Anisotropie, was sich in ihrer Dispersionsrelation

$$k_{\perp}^2 \left/ \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\parallel} \right) \right. + k_{\parallel}^2 \left/ \left(\frac{\omega^2}{c^2} \epsilon_{\perp} \right) \right. = 1 \tag{1}$$

widerspiegelt. Da für gewöhnliche Dielektrika die Permittivität ϵ_{\parallel} entlang der optischen Achse und die Permittivität ϵ_{\perp} senkrecht dazu positiv sind (Dissipation sei hier vernachlässigt), beschreibt diese Relation bei fester Frequenz im k -Raum eine Ellipse bzw. einen Kreis. Der Betrag des Wellenvektors ist also nach oben beschränkt. Für hyperbolische Materialien haben dagegen beide Permittivitäten verschiedene Vorzeichen, d. h. es gilt stets $\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp} < 0$. Die erlaubten Wellenvektoren \mathbf{k} der extra-ordinären Wellen bei

einer gegebenen Frequenz liegen auf einer hyperboloidalen Fläche im k -Raum (**Abb. 2b, c**). Der Betrag des Wellenvektors ist unbeschränkt. Da innerhalb hyperbolischer Materialien propagierende Wellen mit sehr großen Wellenvektoren existieren können, stehen für den Strahlungswärmetransport mehr Moden als in gewöhnlichen Dielektrika zur Verfügung.

Die Wärmestrahlungsgesetze innerhalb idealer hyperbolischer Materialien [6] offenbaren, dass dort große Wärmeströme möglich sind, die auch zu einem sehr hohen Wärmestrom zwischen zwei solchen Materialien führen, wenn die extra-ordinären Wellen durch Photonentunneln zum Wärmefluss beitragen [7]. Man kann sogar ein universelles oberes Limit – eine Art Stefan-Boltzmann-Gesetz für den Wärmefluss zwischen hyperbolischen Materialien durch Photonentunneln – ableiten (**Abb. 1a**). Mittels hyperbolischer Materialien lassen sich also weit höhere Wärmeströme erreichen als mit herkömmlichen Materialien [7]. Zudem ist es möglich, Wärmeströme über relativ weite Strecken innerhalb hyperbolischer Materialien zu transportieren. Denn die hyperbolischen Moden können im Material propagieren und sind nicht an die Oberfläche gebunden.

Passive und aktive Kontrolle

Ein weiterer Forschungsschwerpunkt ist die Untersuchung der Möglichkeiten, die verstärkten Wärmeströme im Nahfeld passiv oder aktiv zu kontrollieren. Dies könnte für die Temperatursteuerung in Nanostrukturen von Interesse sein. In den letzten Jahren hat sich insbesondere die Thermotronik bzw. Nano-Thermotronik hervorgetan, die darauf abzielt, Wärmeströme bzw. -ströme ähnlich zu kontrollieren wie elektrische Ströme in einem komplexen Schaltkreis.

In enger Zusammenarbeit mit meinem französischen Kollegen Philippe Ben-Abdallah haben wir theoretische Konzepte für Dioden, Transistoren, Speicher, Splitter und logische Gatter entwickelt [8]. Dazu nutzen wir hauptsäch-

lich den super-planckschen Effekt in Kombination mit den besonderen Eigenschaften des Phasenwechselmaterials VO₂ aus. Ein Beispiel ist die Diode (**Abb. 3**). VO₂ zeigt einen Phasenübergang bei einer kritischen Temperatur T_c von etwa 340 K. Für niedrigere Temperaturen verhält es sich dielektrisch, für höhere metallisch. Die optischen Eigenschaften unterscheiden sich für beide Fälle stark. In der dielektrischen Phase ist die Kopplung zwischen VO₂ und SiO₂ sehr gut, da Emitter und Absorber sich ähnlich verhalten, was zu einem hohen Wärmestrom Φ_F (forward) führt. Im Nahfeld ist dieser Wärmestrom aufgrund der Kopplung der Oberflächenmoden in VO₂ und SiO₂ besonders hoch. In der metallischen Phase ist der Wärmefluss Φ_B (backward) klein, da Dielektrika und Metalle schlecht koppeln. Kombiniert man diese beiden Materialien und operiert die Temperaturdifferenz um T_c , resultiert eine Diode, die einen theoretischen Rektifikationskoeffizienten $\eta = (\Phi_F - \Phi_B)/\Phi_F$ von 80 bis 90 % im Nahfeld besitzen kann. Würden die optischen Eigenschaften beider Materialien nicht von der Temperatur abhängen, wäre $\eta = 0$.

Der Diodeneffekt existiert im Nah- und Fernfeld und wurde experimentell in beiden Fällen bestätigt. Die Rektifikationskoeffizienten lagen bei etwa 55 % für eine VO₂-Schicht und eine dotierte Siliziumschicht im Abstand von 150 nm (**Abb. 3b**) [9]. Dies ist ein hoher Wert, da keinerlei Nanostrukturierung oder Optimierung erfolgte. Wie bei einem herkömmlichen bipolaren Transistor kann man zwei Wärmestrahlungsdioden entgegengesetzt schalten und somit einen Wärmestrahlungstransistor und darauf basierend logische Gatter für Wärmestrahlung konstruieren [8].

Die Rasterwärmemikroskopie

Rasterwärmemikroskope ermöglichen es, die Wärmestrahlungsgesetze im Nahfeld zu erforschen und lokale Festkörpereigenschaften zu vermessen. Eines dieser Rasterwärmemikroskope entwickelte S. Komiyama von

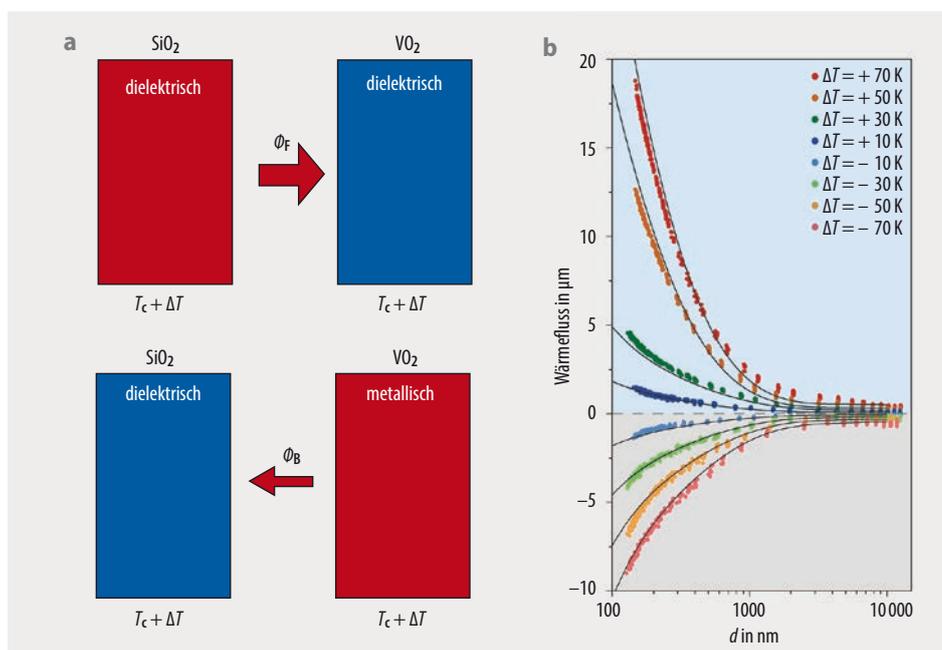


Abb. 3 Bei der Diode ist der Wärmefluss in Vorwärtsrichtung Φ_F hier größer als in Rückwärtsrichtung Φ_B (a). Ersetzt man SiO₂ durch ein Metall, ist das Verhalten umgekehrt. Der Wärmefluss zwischen einer VO₂- und einer dotierten Siliziumschicht (metallisch) hängt aufgrund des Nahfeldeffekts stark vom Abstand ab (b). Das Bild zeigt Messungen und theoretische Kurven. Hier sind also Vorwärts- und Rückwärtsrichtung umgekehrt zu (a). Für $\Delta T = \pm 50$ K, ± 70 K zeigt sich die große Asymmetrie des Wärmeflusses in Vorwärts- ($T_{VO_2} = 300$ K + $|\Delta T|$, $T_{Si} = 300$ K) und Rückwärtsrichtung ($T_{VO_2} = 300$ K, $T_{Si} = 300$ K + $|\Delta T|$) [9].

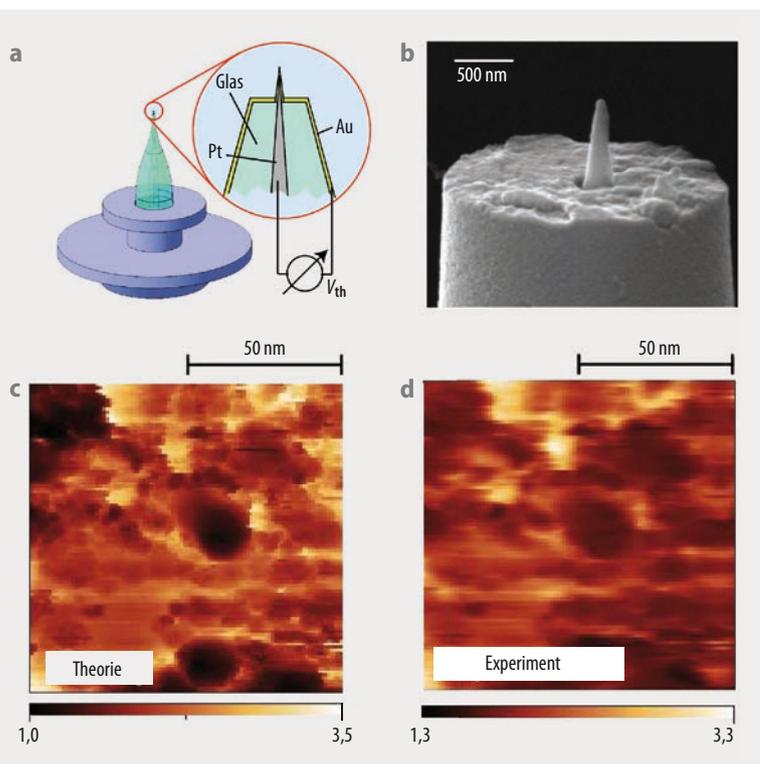


Abb. 4 Aufbau eines Nahfeldrasterwärmemikroskops (a) sowie REM-Aufnahme (b). Die Theorie (c, photonische LDOS, $10^{-6} \text{ m}^{-3} \text{ s}$) stimmt für einen Oberflächenscan gut mit dem Experiment (d, skalierte Thermospannung) überein [12].

der Tokyo University [10]. Dieses s-SNOM ohne externe Beleuchtung streut das thermische Nahfeld einer Probenoberfläche zu einem hochsensiblen Detektor. Das gemessene Signal ist proportional zur Energiedichte des Nahfelds an der Mikroskopspitze und gibt damit Auskunft über die lokale photonische Zustandsdichte und die Temperatur der Ladungen, die das thermische Nahfeld erzeugen. Mithilfe dieses Mikroskops und der theoretischen Modellierung der Messergebnisse gelang es, die Temperatur eines heißen Elektronengases in einer Quantentrog-Struktur zu ermitteln [11]. Es eignet sich also, um das verallgemeinerte Plancksche Strahlungsgesetz im Nahfeld zu untersuchen und thermoplasmonische Nano-Strukturen berührungsfrei zu charakterisieren.

Achim Kittel von der Universität Oldenburg ergänzte ein Rastertunnelmikroskop an seiner vordersten Spitze durch ein Thermoelement und entwickelte damit ein Nahfeldrasterwärmemikroskop (**Abb. 4**). Damit lassen sich Thermospannungen bzw. Temperaturgradienten entlang der Mikroskopspitze messen. Bringt man die Mikroskopspitze in die Nähe einer geheizten bzw. gekühlten Probe, so gibt es einen Wärmefluss zwischen Spitze und Probe, der die Spitze aufheizt oder abkühlt. Der entstandene Temperaturgradient in der Spitze gibt mit einer sehr hohen lateralen Auflösung von wenigen Nanometern Auskunft über den Wärmefluss zwischen Spitze und Probe. Das gleichzeitig gemessene Rastertunnelsignal liefert zusätzlich Informationen über die Probenmorphologie mit atomarer Auflösung.

Erste gemeinsame Arbeiten zeigten, dass das Thermospannungssignal des Rasterwärmemikroskops (**Abb. 4d**) qualitativ der photonischen Zustandsdichte (**Abb. 4c**) folgt

[12]. Das Rasterwärmemikroskop erlaubt es, beispielsweise besonders heiße Stellen in Nanostrukturen (Hot-Spots) abzubilden oder den Nahfeldwärmeübertrag im extremen Nahfeld ($0,2 - 7 \text{ nm}$) zu vermessen. Neue experimentelle Resultate weisen darauf hin, dass es in diesem Bereich einen möglichen zusätzlichen, bisher ungeklärten Wärmestromkanal gibt, der eine über den super-planckschen Effekt hinausgehende Erhöhung des Wärmeflusses bewirkt [13].

Ausblick

Die hier betrachteten Schwerpunkte sind Gegenstand aktueller Forschung. Insbesondere die Bestimmung einer oberen Grenze für die Nahfeldwärmestrahlung wird immer noch aktiv diskutiert. In der Thermotronik wurden magneto-optische Materialien vorgeschlagen, die neue Effekte wie einen persistenten Wärmestrom, einen thermischen Hall-Effekt für Wärmestrahlung und einen gigantischen Magnetwiderstand zeigen [14]. Sie bieten die Möglichkeit, Wärmeströme mittels externer Magnetfelder aktiv zu kontrollieren. Neben der Anwendung in der berührungsfreien Rasterwärmemikroskopie gewinnt die mögliche Ausnutzung des super-planckschen Effekts in der Nahfeld-Thermophotovoltaik immer mehr an Bedeutung [14, 15].

Literatur

- [1] I. A. Dorofeyev und E. A. Vinogradov, Phys. Rep. **75**, 504 (2011)
- [2] A. I. Volokitin und B. N. J. Persson, Rev. Mod. Phys. **79**, 1291 (2007)
- [3] S.-A. Biehs, E. Rousseau und J.-J. Greffet, Phys. Rev. Lett. **105**, 234301 (2010)
- [4] A. Fiorino et al., Nano Lett. **18**, 3711 (2018)
- [5] A. Poddubny et al., Nat. Photon. **7**, 958 (2013)
- [6] S.-A. Biehs et al., Phys. Rev. Lett. **115**, 174301 (2015)
- [7] S.-A. Biehs et al., Phys. Rev. Lett. **109**, 104301 (2012)
- [8] P. Ben-Abdallah und S.-A. Biehs, AIP Adv. **5**, 053502 (2015)
- [9] A. Fiorino et al., ACS Nano **12**, 5774 (2018)
- [10] S. Komiyama, J. Appl. Phys. **125**, 010901 (2019)
- [11] Q. Weng et al., Science **360**, 775 (2018)
- [12] A. Kittel et al., Appl. Phys. Lett. **93**, 193109 (2008)
- [13] K. Kloppstech et al., Nature Comm. **8**, 14475 (2017)
- [14] J. C. Cuevas und F.-J. García-Vidal, ACS Photonics **5**, 3896 (2018)
- [15] A. Fiorino et al., Nat. Nanotechnol. **13**, 806 (2018)

Der Autor



Svend-Age Biehs studierte Physik an der Universität Oldenburg und promovierte dort 2007 als Stipendiat der Heinz-Neumüller-Stiftung und der Studienstiftung des deutschen Volkes. Anschließend forschte er als Stipendiat der Leopoldina für zwei Jahre am Institut d'Optique in Palaiseau. Nach seiner Rückkehr nach Oldenburg habilitierte er sich 2014. Seit 2018 forscht er dort mit seinem Team als Heisenberg-Stipendiat.

Priv.-Doz. Dr. Svend-Age Biehs, Institut für Physik, Carl von Ossietzky Universität, Ammerländer Heerstr. 114, 26129 Oldenburg