

Объемная фотоэмиссия из металлических пленок и наночастиц

Р.Ш.Ихсанов, В.Е.Бабичева, И.Е.Проценко, А.В.Усков, М.Е.Гужва

Теоретически исследована внутренняя эмиссия фотоэлектронов из металлических пленок и наночастиц (нанопроволок и наносфер) в полупроводниковую матрицу с учетом скачка эффективной массы электрона на границе металл–полупроводник и эффекта охлаждения горячих электронов за счет электрон-электронных столкновений в металле. Рассчитана внутренняя квантовая эффективность фотоэмиссии для пленки и наночастиц двух типов (наносферы и нанопроволоки). Показано, что снижение эффективной массы электрона при переходе из металла в полупроводник может приводить к существенному (в разы и более) снижению внутренней квантовой эффективности объемной фотоэмиссии.

Ключевые слова: объемная фотоэмиссия, плазмонные наноантенны, внутренняя квантовая эффективность, эффективная масса электрона, барьер Шоттки.

1. Введение

Недавно были предложены и экспериментально продемонстрированы фотоприемники на основе резонансной фотоэмиссии электронов из плазмонных наноантенн [1, 2] и металлических пленок [3], после чего стала исследоваться возможность использования резонансной фотоэмиссии в фотовольтаике [4, 5]. В наноантеннах, т.е. металлических частицах нанометрового размера, резонансная фотоэмиссия имеет место при возбуждении локализованных колебаний электронной плотности (локализованных плазмонных резонансов – ЛПР) под действием внешнего электромагнитного поля определенной частоты. Возникновение ЛПР приводит к существенному увеличению напряженности электромагнитного поля внутри и вблизи наноантенн и, как следствие, к увеличению поглощения электронами металла энергии электромагнитного поля. Соответственно, если энергия поглощаемого кванта поля достаточна для того, чтобы поглотивший этот квант электрон металла (горячий электрон) преодолел потен-

циальный барьер на границе наноантенны с матрицей, то при возбуждении ЛПР происходит резонансное увеличение фотоэмиссии.

Помимо плазмонного резонанса, увеличению эффективности фотоэмиссии из наноантенн способствуют их малые размеры, т.к. в случае, когда длина свободного пробега фотоэлектрона сравнима хотя бы с одним из размеров наноантенны, горячий электрон имеет большую, чем в случае фотоэмиссии из макротел, вероятность долететь до границы наноантенны и выйти за ее пределы [3]. В этом случае важен учет охлаждения горячих электронов при электрон-электронных и электрон-фононных столкновениях [5]. Для учета охлаждения горячих электронов одним из наиболее подходящих методов является метод Монте-Карло (см., напр., [6]), однако он весьма ресурсоемок в вычислительном плане. В связи с этим был развит ряд приближенных методов (см. работы [3, 5, 7, 8] и ссылки в них). Ниже мы используем предложенную в [7] модель охлаждения горячих электронов, позволяющую получить ряд аналитических результатов.

В металлических пленках и наночастицах может оказаться существенным поверхностный фотоэффект [2, 8, 9], который проявляется в том, что электрон поглощает фотон при столкновении с границей металла и полупроводника. Кроме того, существует объемный фотоэффект – процесс, при котором поглощение кванта света происходит в объеме наночастицы, а именно во время столкновения свободного электрона металла с фононом или дефектом кристаллической решетки металла. Заметим, что детальное описание поглощения электроном кванта света во время столкновений для наших целей не требуется. Аналогично другим работам (см., напр., [3, 5, 7]) мы ограничимся рассмотрением только объемного фотоэффекта.

Одной из основных характеристик фотоэмиссии является ее внутренняя квантовая эффективность (ВКЭ), т.е. вероятность прохождения границы горячим фотоэлектроном. Задача нахождения этой вероятности распадается на две: расчет формы барьера Шоттки на границе металл–полупроводниковая матрица и расчет вероятности

Р.Ш.Ихсанов. Научно-исследовательский институт приборов Госкорпорации «Росатом», Россия, Московская обл., 140080 Лыткарино, промзона Тураево, стр.8; e-mail: ihsanov_renat@mail.ru

В.Е.Бабичева. Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; адрес в настоящее время: Technical University of Denmark, Oersteds Plads, 343, Kgs. Lyngby, 2800, Denmark

И.Е.Проценко, А.В.Усков. Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский просп., 53; ООО «Новые энергетические технологии», Россия, Московская обл., 143025 Сколково, ул. Новая, 100

М.Е.Гужва. Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверкский просп., 49; Санкт-Петербургский государственный политехнический университет, Россия, 195251 С.-Петербург, ул. Политехническая, 29

Поступила в редакцию 26 мая 2014 г., после доработки – 4 августа 2014 г.

преодоления данного барьера фотоэлектроном. Детальный расчет этого барьера проводился в ряде работ [10, 11], однако для сравнения ВКЭ фотоэмиссии из различных наночастиц мы используем простое приближение для его формы – прямоугольная потенциальная ступенька с высотой, равной работе выхода из металла в полупроводник. Без учета сил изображения, эта работа выхода вычисляется как разность работы выхода из данного металла в вакуум и сродства к электрону полупроводниковой матрицы.

Для барьера-ступеньки легко находится точное квантово-механическое выражение для вероятности прохождения электроном барьера, причем с учетом скачка эффективной массы электрона на границе. Как будет показано ниже, учет этого скачка исключительно важен, т. к. он может существенно влиять на эффективную высоту барьера и соответственно на квантовый выход фотоэмиссии. Отметим, что эффективные массы электрона в металле наночастицы и в окружающем полупроводнике могут различаться более чем на порядок. Так, например, $m/m^* \approx 4$ для пары Au/Si и ~ 15 для Au/GaAs [12], где m и m^* – эффективные массы электрона в металле и полупроводниковой матрице соответственно. Необходимость учета скачка эффективной массы при расчете коэффициента прохождения потенциального барьера в задаче о фотоэмиссии отмечалась и ранее [13, 14]. В настоящей работе мы подробно исследуем, в частности, эффект влияния этого различия масс на фотоэмиссию из металлических пленок и наночастиц, представляющих интерес для фотоприемников и солнечных элементов.

В разд.2 приведены методы расчета ВКЭ металлических пленок и наночастиц для случаев как однородного, так и неоднородного распределения электрического поля в металле в рамках трехстадийной модели фотоэмиссии с учетом неупругого рассеяния горячих электронов «холодными» электронами металла. В разд.3 описываются используемые модели коэффициента прохождения потенциального барьера на границе металл–полупроводник. В разд.4 приводятся формулы для ВКЭ плоской пленки и наночастиц двух простых форм: сферы и проволоки круглого сечения. В разд.5 обсуждаются спектральные зависимости ВКЭ вблизи длинноволновой границы для плоской пленки, наносферы и нанопроволоки, а именно проводится сравнение ВКЭ для двух случаев: точного квантово-механического решения для прямоугольной потенциальной ступеньки и аппроксимации коэффициента прохождения функцией Хевисайда. Полученные результаты и возможные направления дальнейших исследований объемной фотоэмиссии из металлических пленок и наночастиц обсуждаются в Заключение.

2. ВКЭ фотоэмиссии из металлических пленок и наночастиц

Общая схема рассматриваемого явления показана на рис.1. Плоская световая волна вида $\text{Re}[E_0 \exp(-i\omega t)]$ распространяется в полупроводниковой матрице с внедренными в нее металлическими наночастицами (далее для краткости будем говорить, как правило, только о наночастицах, имея в виду и пленки). Поле $E_i(r)$ внутри наночастицы в самом общем случае можно представить в виде

$$E_i(r) = \hat{F}(r) E_0, \quad (1)$$

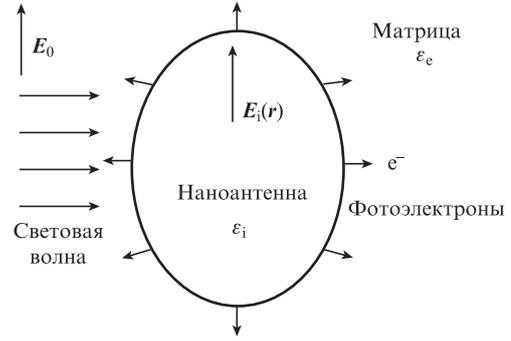


Рис.1. Металлическая наночастица в полупроводниковой матрице.

где $\hat{F}(r)$ – оператор (матрица), зависящий от формы и размера наночастицы, поляризации поля E_0 относительно наночастицы, а также диэлектрических проницаемостей $\epsilon_i(\omega)$ и ϵ_e материалов наночастицы и матрицы соответственно.

Для рассматриваемых форм наночастиц и для пленки удобно ввести характерный размер L_n : для сферы и цилиндра это диаметр, для пленки – толщина. Если наночастица имеет эллипсоидальную форму, то в квазистатическом приближении, т. е. в случае, когда характерный размер наночастицы много меньше длины световой волны в матрице, поле внутри наночастицы однородно [15] и оператор $\hat{F}(r)$ не зависит от координаты r внутри частицы: $\hat{F}(r) \equiv \hat{F}$. Если падающее поле E_0 поляризовано вдоль одной из осей эллипсоида, то поле E_i параллельно E_0 , т. е. оператор \hat{F} фактически является скаляром: $\hat{F}(r) \equiv F$.

Объемная фотоэмиссия включает в себя три стадии [16, 17]. На первой стадии электроны металла при столкновениях с фононами, дефектами решетки или примесями атомами поглощают фотоны падающей электромагнитной волны с энергией $\hbar\omega$ и переходят в возбужденное состояние с энергией, превышающей энергию Ферми, т. е. становятся горячими (рис.2). На второй стадии горячие электроны движутся к границе наночастицы, теряя по пути свою энергию (охлаждаясь) в электрон-электрон-

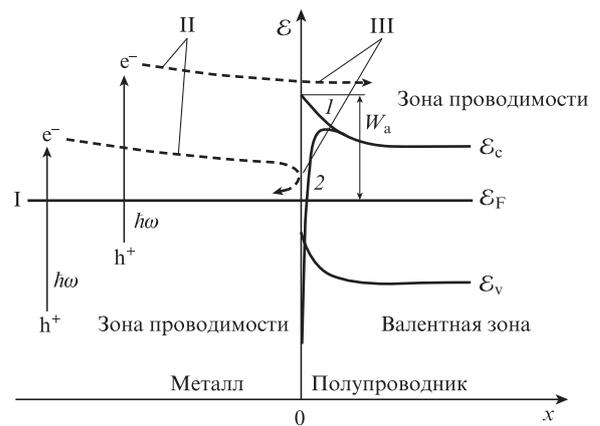


Рис.2. Три стадии объемной фотоэмиссии: I – возбуждение электронов металла (при столкновениях их с фононами или дефектами решетки) из занятых энергетических состояний в зоне проводимости в незанятые состояния выше уровня Ферми ϵ_F ; II – электронный транспорт в металле; III – взаимодействие электронов с барьером Шоттки (преодоление барьера или отражение от него). Кривая 1 – барьер Шоттки без учета сил изображения, кривая 2 – с учетом этих сил; W_a – работа выхода из металла в полупроводник; ϵ_v и ϵ_c – потолок валентной зоны и дно зоны проводимости полупроводника соответственно.

ных и электрон-фононных столкновениях. На третьей стадии фотоэлектроны переходят через границу наночастицы в матрицу (для простоты в качестве материала матрицы будем рассматривать полупроводники *n*-типа) или отражаются от границы обратно в металл.

Очевидно, что удельная скорость фотоэмиссии $r_{em}(\mathbf{r})$ (в $\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-3}$), которая описывает фотоэмиссию из наночастицы при возбуждении горячих электронов в точке \mathbf{r} наночастицы, пропорциональна удельной скорости поглощения фотонов в металлической наночастице $r_{abs}(\mathbf{r})$ (в $\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-3}$):

$$r_{em}(\mathbf{r}) = \eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r}) r_{abs}(\mathbf{r}). \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности $\eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r})$ есть, по определению, локальная ВКЭ фотоэмиссии – вероятность того, что фотоэлектрон, поглотивший фотон в точке \mathbf{r} , испытает фотоэмиссию, т. е. дойдет до границы наночастицы и выйдет за ее пределы. Удельная скорость поглощения фотонов r_{abs} [15] может быть выражена через мнимую часть ε_i'' диэлектрической проницаемости металла ε_i ($\varepsilon_i = \varepsilon_i' + \varepsilon_i''$) и напряженность поля в наночастице:

$$r_{abs}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i''}{\hbar} |\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|^2 = \frac{1}{2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_i''}{\hbar} |\hat{F}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0|^2. \quad (3)$$

Соотношение, аналогичное (2), можно написать для всей наночастицы и, следовательно, определить ее ВКЭ η_i :

$$R_{em} = \eta_i R_{abs}, \quad (4)$$

где R_{abs} и R_{em} – скорости поглощения фотонов и эмиссии фотоэлектронов из наночастицы соответственно (в с^{-1}),

$$R_{abs} = \int_{V_n} r_{abs}(\mathbf{r}) d^3 r, \quad R_{em} = \int_{V_n} r_{em}(\mathbf{r}) d^3 r; \quad (5)$$

$$\eta_i = \int_{V_n} \eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r}) |\hat{F}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0|^2 d^3 r / \int_{V_n} |\hat{F}(\mathbf{r}) \mathbf{E}_0|^2 d^3 r; \quad (6)$$

V_n – объем наночастицы. Очевидно, что ВКЭ в формуле (6) в случае, когда \hat{F} – линейный оператор (напряженность поля не слишком велика, и нелинейными эффектами можно пренебречь), не зависит от модуля вектора \mathbf{E}_0 . В случае однородного поля в наночастице, когда \hat{F} – не зависящий от \mathbf{r} скаляр, из (6) следует, что

$$\eta_i = \frac{1}{V_n} \int_{V_n} \eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (7)$$

т. е. η_i в этом случае есть средняя по объему наночастицы локальная ВКЭ.

Локальная ВКЭ, входящая в выражения (6) и (7), может быть найдена следующим образом. Удельное поглощение $r_{abs}(\mathbf{r})$ можно представить в виде

$$r_{abs}(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|^2 \int B(\mathbf{k}', \mathbf{k}) [f_c(\mathcal{E}(\mathbf{k}')) - f_c(\mathcal{E}(\mathbf{k}))] \times \delta(\mathcal{E}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}(\mathbf{k}) + \hbar\omega) d^3 k d^3 k', \quad (8)$$

где $f_c(\mathcal{E})$ – фермиевская функция распределения электронов по энергии \mathcal{E} ; интегрирование по $d^3 k = k^2 dk d\Omega_k$ включает в себя интегрирование по модулям k волновых

векторов \mathbf{k} (dk) и по их направлениям ($d\Omega_k$); аналогично – для интегрирования по $d^3 k' = k'^2 dk' d\Omega_{k'}$; функция $B(\mathbf{k}', \mathbf{k})$ описывает вынужденный переход из состояния с волновым вектором \mathbf{k}' в состояние с волновым вектором \mathbf{k} с поглощением фотона (соответственно $B(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ описывает переход из состояния с волновым вектором \mathbf{k} в состояние с волновым вектором \mathbf{k}' с излучением фотона), $B(\mathbf{k}', \mathbf{k}) = B(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$. В формуле (8) интеграл по $d^3 k'$ означает суммирование по всем начальным состояниям электронов, а интеграл по $d^3 k$ – усреднение по всем возможным конечным состояниям для каждого начального состояния.

Мы предполагаем, что плотность распределения состояний электронов по энергии в металле соответствует изотропному параболическому закону дисперсии: $\mathcal{E} \propto k^2$. Выполнив в (8) интегрирование по $d^3 k'$ с учетом дельта-функции $\delta(\mathcal{E}(\mathbf{k}') - \mathcal{E}(\mathbf{k}) + \hbar\omega)$ и того, что $\mathcal{E}(k) = (\hbar k)^2 / (2m)$, получаем

$$r_{abs}(\mathbf{r}) = \int r_{exc}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d^3 k, \quad (9)$$

где

$$r_{exc}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = |\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|^2 \times B'(k) [f_c(\mathcal{E}(k) - \hbar\omega) - f_c(\mathcal{E}(k))] \sqrt{\mathcal{E}(k) - \hbar\omega} \quad (10)$$

– удельная скорость возбуждения в фазовом пространстве (в $\text{с}^{-1}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{м}^3 = \text{с}^{-1}$). Дополнительные постоянные множители, возникающие при интегрировании в (8), включены в $B'(k)$. Затем можно ввести удельную скорость фотоэмиссии $r_{em}(\mathbf{r})$, которая отличается от $r_{abs}(\mathbf{r})$ (9) множителем $P_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ под интегралом ($P_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ – вероятность эмиссии фотоэлектрона, возбужденного в точке \mathbf{r} , с волновым вектором \mathbf{k}):

$$r_{em}(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|^2 \int P_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) B'(k) \times [f_c(\mathcal{E}(k) - \hbar\omega) - f_c(\mathcal{E}(k))] \sqrt{\mathcal{E}(k) - \hbar\omega} d^3 k. \quad (11)$$

Таким образом, согласно (7)

$$\eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r}) = \frac{\int P_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) B'(k) [f_c(\mathcal{E}(k) - \hbar\omega) - f_c(\mathcal{E}(k))] \sqrt{\mathcal{E}(k) - \hbar\omega} d^3 k}{\int B'(k) [f_c(\mathcal{E}(k) - \hbar\omega) - f_c(\mathcal{E}(k))] \sqrt{\mathcal{E}(k) - \hbar\omega} d^3 k}. \quad (12)$$

Выражение (12) можно существенно упростить, считая произведение $B'(k) \sqrt{\mathcal{E}(k) - \hbar\omega}$ не зависящим от k . Это предположение восходит к классической статистической теории фотоэффекта Фаулера [18]. В данном случае очевидно, что

$$\eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r}) = \frac{\int P_{em}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) [f_c(\mathcal{E}(k) - \hbar\omega) - f_c(\mathcal{E}(k))] d^3 k}{\int [f_c(\mathcal{E}(k) - \hbar\omega) - f_c(\mathcal{E}(k))] d^3 k}. \quad (13)$$

Отметим, что если $B'(k) \sqrt{\mathcal{E}(k) - \hbar\omega}$ не зависит от k , то зависимость $r_{exc}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ от k определяется лишь разностью фермиевских функций $f_c(\mathcal{E}(k) - \hbar\omega) - f_c(\mathcal{E}(k))$ (см. формулу (10)).

Влиянием теплового возбуждения электронов на спектральную характеристику контакта металл–полупроводник можно пренебречь при энергиях фотонов, больших работы выхода из металла в полупроводник W_a на $(2-3)k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана, T – температура) [19, 20]. Пренебрегая тепловым возбуждением электронов, находящихся над поверхностью Ферми \mathcal{E}_F (т. е. предполагая $T = 0$), легко получить, что разность $f_c(\mathcal{E}(k) - \hbar\omega) - f_c(\mathcal{E}(k))$ в приведенных выше формулах равна единице в области $\mathcal{E}_F < \mathcal{E} < \mathcal{E}_F + \hbar\omega$ и нулю вне этой области. Следовательно, удельная скорость возбуждения в фазовом пространстве $r_{\text{exc}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ отлична от нуля лишь в слое

$$k_F < k < k_{\hbar\omega} \quad (13a)$$

фазового пространства над поверхностью Ферми металла, где $\hbar k_F = \sqrt{2m\mathcal{E}_F}$ и $\hbar k_{\hbar\omega} = \sqrt{2m(\mathcal{E}_F + \hbar\omega)}$. При $T = 0$ предположение о том, что $B'(k)\sqrt{\mathcal{E}(k) - \hbar\omega}$ не зависит от k , означает, что скорость накачки горячих электронов в фазовый слой (13a) однородна, т. е. не зависит от k :

$$r_{\text{exc}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = |\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|^2 \bar{B}, \quad (13b)$$

где $\bar{B} \equiv B'(k)\sqrt{\mathcal{E}(k) - \hbar\omega}$. Соответственно выражение (9) для удельного поглощения можно переписать в виде

$$r_{\text{abs}}(\mathbf{r}) = |\mathbf{E}_i(\mathbf{r})|^2 \bar{B} V_k, \quad (13в)$$

где $V_k = 4\pi(k_{\hbar\omega}^3 - k_F^3)/3$ – объем фазового слоя (13a). Отметим, что, сравнивая соотношения (13в) и (3), можно выразить коэффициент \bar{B} и, следовательно, удельную скорость возбуждения $r_{\text{exc}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ через мнимую часть ε_i'' диэлектрической проницаемости ε_i металла.

При $T = 0$ из (13) получаем

$$\eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_k} \int_{V_k} P_{\text{em}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) d^3 k. \quad (13г)$$

Таким образом, локальная скорость фотоэмиссии $r_{\text{em}}(\mathbf{r})$ может быть вычислена с помощью формул (2), (3) и (13г), а после этого скорость фотоэмиссии R_{em} и ВКЭ наночастицы можно рассчитать по формулам (5) и (7) соответственно.

Для учета рассеяния фотоэлектронов в настоящей работе используется простая модель, рассмотренная в [7] (см. также ее описание в [8]) и позволяющая в ряде случаев получать аналитические выражения для ВКЭ. В этой модели принято, что многократными отражениями электронов от границы можно пренебречь, поэтому вероятность $P_{\text{em}}(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ в выражении (13г) представляется в виде

$$P_{\text{em}}(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = D(\mathcal{E}(k), \alpha(\mathbf{r}, \mathbf{e}_k)) \exp[-L(\mathbf{r}, \mathbf{e}_k)/l_e], \quad (14)$$

где D – коэффициент прохождения фотоэлектроном барьера на границе; α – угол падения фотоэлектрона на границу; $\mathbf{e}_k = \mathbf{k}/|\mathbf{k}|$ – единичный вектор, сонаправленный с вектором \mathbf{k} ; L – расстояние по прямой от точки рождения фотоэлектрона до границы; l_e – длина свободного пробега при электрон-электронном рассеянии. Здесь предполагается, что фотоэлектрон летит по прямой от точки своего рождения до границы. Кроме того, при первом же акте электрон-электронного рассеяния фотоэлектрон теряет в среднем половину избыточной (относительно уровня Ферми) энергии [6], поэтому его можно считать не пре-

долевшим потенциальный барьер на границе. Таким образом, вероятность достижения фотоэлектроном границы равна вероятности не испытать на пути до границы ни одного акта электрон-электронного рассеяния и, следовательно, не потерять энергию, и эта вероятность учитывается множителем $\exp(-L/l_e)$. Заметим, что средняя длина свободного пробега при электрон-электронном рассеянии является, вообще говоря, не константой, а функцией от превышения энергией электрона уровня Ферми. Влияние этой зависимости на квантовую эффективность фотоэмиссии отмечается в [21, 22]. В настоящей работе рассматривается узкий диапазон энергий фотонов вблизи длинноволновой границы, поэтому данной зависимостью пренебрегается. Кроме того, учет ее возможен только с помощью численных методов.

Электрон-фононным рассеянием в модели (14) полностью пренебрегается, т. к. рассеяние на фононах является практически упругим. Потеря энергии электроном в одном акте столкновения с фононом составляет $\sim 10^{-3}$ эВ, а средняя длина свободного пробега электрона при электрон-фононных столкновениях для золотых и серебряных наночастиц равна ~ 50 нм [6]. Для наночастиц с характерными размерами не более 100 нм это означает потерю не более десятых долей процента от первоначальной энергии электрона на пути от точки рождения до границы, чем в данном случае можно пренебречь.

3. Вычисление коэффициента прохождения потенциального барьера на границе наночастица – матрица

Для вычисления фигурирующего в формуле (14) коэффициента прохождения потенциального барьера на границе наночастицы с матрицей D примем, что фотоэлектрон – плоская волна с волновым вектором \mathbf{k}_0 – падает из среды 1 на границу сред 1 (металл) и 2 (окружающая его полупроводниковая матрица), на которой действует потенциал в виде прямоугольной ступеньки высотой W (рис.3). Границу сред также будем считать локально плоской. Это приближение выполняется в случае, когда длина волны де Бройля фотоэлектрона много меньше радиуса кривизны поверхности наночастицы в месте прохождения электроном границы сред. Несмотря на то что в общем случае отражение горячих электронов от границы имеет зеркально-диффузный характер [23], ниже мы ис-

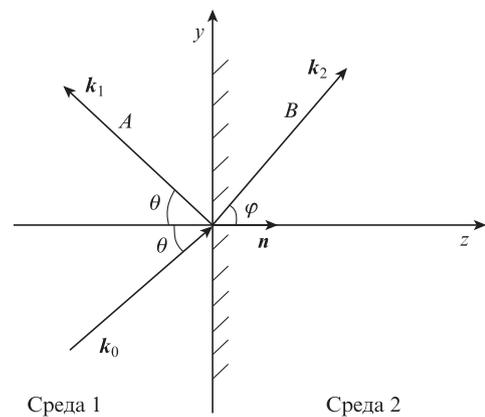


Рис.3. Схематическое изображение прохождения фотоэлектрона через границу двух сред и его отражения от границы.

пользуем модель зеркального отражения, обычно применяемую в теории фотоэффекта [24], когда предполагается, что волновой вектор k_1 отраженной волны лежит в плоскости падения электрона на границу и угол отражения равен углу падения.

Будем считать амплитуду падающей волны равной 1, отраженной – A , преломленной – B . Кроме того, учтем, что $k_0 = k_1$. Таким образом, волновая функция электрона может быть представлена в виде

$$\begin{cases} \psi_1(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}_0\mathbf{r}) + A \exp(i\mathbf{k}_1\mathbf{r}) \text{ в среде 1,} \\ \psi_2(\mathbf{r}) = B \exp(i\mathbf{k}_2\mathbf{r}) \text{ в среде 2,} \end{cases} \quad (15)$$

где $k_i = \sqrt{2m_i(\mathcal{E} - U_i)/\hbar}$; $U_i = 0$ при $i = 1$ и $U_i = W$ при $i = 2$; $m_1 = m$, $m_2 = m^*$ (m и m^* – эффективные массы электрона в металле и в матрице соответственно); \mathcal{E} – кинетическая энергия налетающего электрона ($\mathcal{E} > W$). На волновую функцию (15) накладываются два граничных условия (условия Бастарда [25]): непрерывность волновой функции

$$\psi_1(\mathbf{O}) = \psi_2(\mathbf{O}) \quad (16)$$

и непрерывность нормальной компоненты плотности потока вероятности через границу, приводящая к условию

$$\frac{1}{m} \mathbf{n} \nabla \psi_1 \Big|_{\mathbf{O}} = \frac{1}{m^*} \mathbf{n} \nabla \psi_2 \Big|_{\mathbf{O}}, \quad (17)$$

где \mathbf{O} – произвольная точка границы; \mathbf{n} – единичный вектор нормали к границе (рис.3). Кроме того, из условия зеркального отражения электрона от границы следует непрерывность тангенциальной составляющей волнового вектора электрона:

$$k_0 \sin \theta = k_2 \sin \varphi, \quad (18)$$

где θ – угол падения электрона на границу. Из уравнений (15)–(18) получаем неизвестные величины:

$$A = \frac{1 - \zeta}{1 + \zeta}, \quad B = \frac{2}{1 + \zeta}, \quad \zeta = r_m \frac{k_2 \cos \varphi}{k_0 \cos \theta}, \quad (19)$$

$$\varphi = \begin{cases} \arcsin\left(\frac{k_0}{k_2} \sin \theta\right), & \frac{k_0}{k_2} \sin \theta < 1, \\ \frac{\pi}{2}, & \frac{k_0}{k_2} \sin \theta \geq 1, \end{cases}$$

где $r_m = m/m^*$. Используя (19), можно определить коэффициент прохождения D как отношение нормальных компонент вектора плотности потока вероятности по обе стороны от границы:

$$D = \operatorname{Re}\left(r_m \frac{k_{2z}}{k_{0z}} B^2\right) = \operatorname{Re}\left[\frac{4\zeta}{(1 + \zeta)^2}\right]. \quad (20)$$

Удобно переписать эту формулу в виде, аналогичном формуле в случае нормального падения электрона на прямоугольную потенциальную ступеньку в отсутствие скачка его эффективной массы (см., напр., [26]):

$$D_q = \operatorname{Re}\left\{4 \frac{[r_m(1 - U_\rho/\mathcal{E}_z)]^{1/2}}{\{1 + [r_m(1 - U_\rho/\mathcal{E}_z)]^{1/2}\}^2}\right\}, \quad (21)$$

где

$$U_\rho = W + (r_m - 1)\mathcal{E}_\rho; \quad \mathcal{E}_\rho = \mathcal{E} \sin^2 \theta; \quad (22)$$

$$\mathcal{E}_z = \mathcal{E} \cos^2 \theta; \quad \mathcal{E} = \hbar^2 k_0^2 / (2m);$$

\mathcal{E}_z – кинетическая энергия электрона, связанная с нормальной к границе раздела компонентой его импульса; аналогично \mathcal{E}_ρ – кинетическая энергия, связанная с тангенциальной компонентой. Модельную зависимость (21) будем называть моделью прямоугольной потенциальной ступеньки. В этом случае коэффициент прохождения зависит от \mathcal{E}_z и эффективной высоты барьера U_ρ , которая зависит от \mathcal{E}_ρ . При $r_m > 1$ и наклонном падении электрона на границу раздела сред U_ρ всегда больше W на величину скачка (положительного) \mathcal{E}_ρ при переходе из среды 1 в среду 2. Это приводит к тому, что максимальный угол падения электрона с фиксированной энергией \mathcal{E} на границу раздела сред, при котором он еще преодолевает потенциальный барьер,

$$\theta_{\max}(\mathcal{E}) = \arccos\left[\frac{1}{r_m}\left(\frac{W}{\mathcal{E}} + r_m - 1\right)\right]^{1/2}, \quad (23)$$

монотонно уменьшается с увеличением r_m , т.е. сужается конус выхода электрона. Соответственно снижается ВКЭ наночастицы.

Для коэффициента прохождения в литературе (см., напр., [17–19]) широко применяется также более простая модель, чем модель прямоугольной потенциальной ступеньки. В этой модели для коэффициента прохождения используется функция Хевисайда:

$$D_{0-1}(\mathcal{E}_z) = \Theta(\mathcal{E}_z - U_\rho), \quad (24)$$

где \mathcal{E}_z и U_ρ определяются по формулам (22). Модельную зависимость (24) мы будем называть моделью «0–1». При $r_m = 1$ и произвольном угле падения или при произвольном r_m и нормальном падении модель «0–1» описывает классический коэффициент прохождения. Ценность этой простой модели заключается, в частности, в том, что она позволяет в ряде случаев получать аналитические результаты для ВКЭ наночастиц. Выражения (21) и (24) для коэффициента прохождения являются предельными и соответствуют предельно резкому (прямоугольная ступенька) и предельно плавному ($W(x) = W$ для $x \in (-\infty, +\infty)$) изменению потенциала на границе раздела сред. Поэтому можно предположить, что значения ВКЭ, вычисленные для любых других потенциалов (по крайней мере тех, для которых несущественны эффекты туннелирования), будут лежать между значениями, вычисленными для этих двух потенциалов: максимальные значения ВКЭ соответствуют модели «0–1», минимальные – модели прямоугольной потенциальной ступеньки.

4. ВКЭ для пленок и наночастиц

В данном и следующем разделах расчеты проведены в предположении, что электрическое поле в наночастице однородно. В этом случае ВКЭ наночастицы вычисляется по формуле (7), в которой локальная ВКЭ

$$\eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_k} \int_{V_k} D(\mathcal{E}(k), \alpha(\mathbf{r}, \mathbf{e}_k)) \exp\left[-\frac{L(\mathbf{r}, \mathbf{e}_k)}{l_e}\right] d^3k, \quad (25)$$

где $V_k = 4\pi(k_{\hbar\omega}^3 - k_F^3)/3$. Интеграл (25) удобно записывать в сферической системе координат:

$$\eta_i^{\text{local}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V_k} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{k_F}^{k_{\hbar\omega}} k^2 \sin\theta \times D(\mathcal{E}(k), \alpha(\mathbf{r}, \theta, \varphi)) \exp\left[-\frac{L(\mathbf{r}, \theta, \varphi)}{l_c}\right] dk. \quad (26)$$

С помощью (26) рассчитаем ВКЭ для трех простых объектов: плоской пленки, нанопроволоки с круглым сечением и наносферы. Как будет показано ниже, благодаря наличию осей симметрии ВКЭ в этих случаях может быть рассчитана аналитически. В общем случае соответствующие интегралы вычисляются численно.

4.1. Плоская пленка

Вначале рассмотрим случай плоской пленки (рис.4,а). Вспомогательная система координат $x'y'z'$, от осей которой отсчитываются углы сферической системы координат (θ – от z' , φ – от x'), ориентирована так, что ось z' перпендикулярна поверхности пленки, а остальные оси направлены произвольно. Интегралы (7) и (26) записываются в виде

$$\eta_i = \int_0^1 \eta_i^{\text{local}}(\xi) d\xi, \quad (27)$$

$$\eta_i^{\text{local}}(\xi) = \frac{3}{2}(k_{\hbar\omega}^3 - k_F^3)^{-1} N_{\text{sd}} \int_0^{\pi/2} d\theta \int_{k_F}^{k_{\hbar\omega}} I_f(k, \xi, \theta) dk, \quad (28)$$

где $N_{\text{sd}} = 1, 2$ – число сторон пленки, через которые происходит фотоэмиссия; $\xi = x/L_f$; x – расстояние до поверхности пленки; L_f – толщина пленки;

$$I_f(k, \xi, \theta) = k^2 \sin\theta \times D(\mathcal{E}(k), \alpha(\xi, \theta)) \exp\left[-\frac{L(\xi, \theta)}{l_c}\right]; \quad (29)$$

$$\alpha(\xi, \theta) = \theta; \quad L(\xi, \theta) = \xi L_f / \cos\theta.$$

В случае модели «0–1» при $r_m = 1$ и $l_c = \infty$, вычисляя интеграл (27), получаем

$$\eta_i = \frac{N_{\text{sd}}}{2} \frac{1}{(\delta^{3/2} - 1)} \left(\frac{1}{2} \gamma^{-3/2} - \frac{3}{2} \gamma^{-1/2} \delta + \delta^{3/2} \right), \quad (30)$$

где $\delta = 1 + \hbar\omega/\mathcal{E}_F$; $\gamma = \mathcal{E}_F/W$; $W = \mathcal{E}_F + W_a$.

4.2. Нанопроволока

Теперь рассмотрим случай нанопроволоки с круглым сечением (рис.4,б). Система координат $x'y'z'$ ориентирована так, что ось z' перпендикулярна боковой поверхности цилиндра, а ось x' параллельна оси цилиндра. Интегралы (7) и (26) перепишем в виде

$$\eta_i = 2 \int_0^1 \eta_i^{\text{local}}(\xi) \xi d\xi, \quad (31)$$

$$\eta_i^{\text{local}}(\xi) = \frac{3}{2\pi} (k_{\hbar\omega}^3 - k_F^3)^{-1} \times \int_0^\pi d\theta \int_0^\pi d\varphi \int_{k_F}^{k_{\hbar\omega}} I_{\text{cyl}}(k, \xi, \theta, \varphi) dk, \quad (32)$$

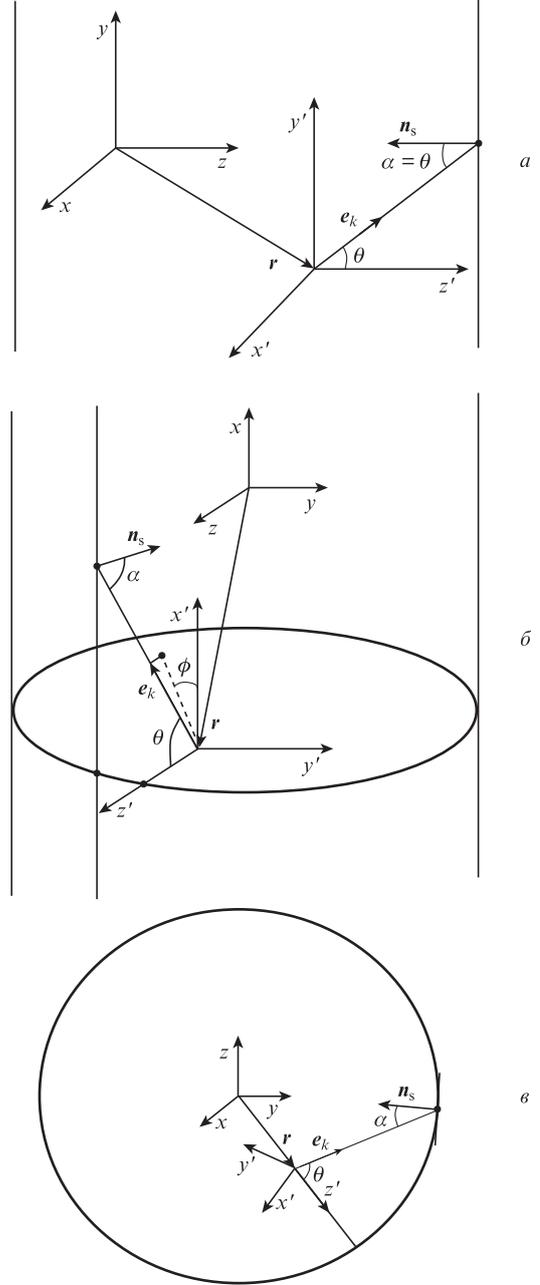


Рис.4. Наночастицы и вспомогательные системы координат: плоская пленка (а), нанопроволока (б) и наносфера (в); n_s – внутренняя нормаль к поверхности наночастицы в точке ее пересечения с траекторией фотоэлектрона.

где $\xi = r/R$; r – расстояние до оси цилиндра; R – радиус цилиндра; функция $I_{\text{cyl}}(k, \xi, \theta, \varphi)$ записывается аналогично $I_f(k, \xi, \theta)$ в формуле (29), только функции α и L от переменных интегрирования имеют теперь вид $\alpha(\xi, \theta, \varphi)$ и $L(\xi, \theta, \varphi)$ и определяются из решения задачи о пересечении прямой, заданной в параметрическом виде $\mathbf{r} = \mathbf{r}(s)$, с поверхностью цилиндра. Соответствующая система уравнений (относительно переменных s, y и z) имеет вид

$$\mathbf{r}(s) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{e}_k s, \quad (33)$$

$$y^2 + z^2 = R^2,$$

где $\mathbf{r} = (x, y, z)$; $\mathbf{r}_0 = (0, 0, \xi R)$; $\mathbf{e}_k = (\sin\theta \cos\varphi, \sin\theta \sin\varphi, \cos\theta)$; первое уравнение записывается только для y - и z -ком-

понент векторов. Если s_0 – решение системы (33), то $L = |e_k s_0|$, а угол α определяется как угол пересечения векторов e_k и $n_s = (0, -y(s_0), -z(s_0))$.

4.3. Наносфера

И наконец, приведем выражения, соответствующие случаю сферической наночастицы (рис.4,б). Система координат $x'y'z'$ ориентирована так, что ось z' перпендикулярна поверхности сферы, а остальные оси направлены произвольно. Интегралы (7) и (26) имеют вид

$$\eta_i = 3 \int_0^1 \eta_i^{\text{local}}(\xi) \xi^2 d\xi, \quad (34)$$

$$\eta_i^{\text{local}}(\xi) = \frac{3}{2} (k_{\text{hw}}^3 - k_F^3)^{-1} \int_0^\pi d\theta \int_{k_F}^{k_{\text{hw}}} I_{\text{sph}}(k, \xi, \theta) dk, \quad (35)$$

где $\xi = r/R$; r – расстояние до центра сферы; R – радиус сферы; функция $I_{\text{sph}}(k, \xi, \theta)$ записывается аналогично функциям $I_i(k, \xi, \theta)$ и $I_{\text{cyl}}(k, \xi, \theta, \varphi)$, а зависимости α и L от переменных интегрирования имеют вид

$$\alpha(\xi, \theta) = \arcsin(\xi \sin \theta), \quad (36)$$

$$L(\xi, \theta) = R[\sqrt{1 - (\xi \sin \theta)^2} - \xi \cos \theta].$$

В случае модели «0–1» при $r_m = 1$ и $l_e = \infty$ интеграл (34) может быть вычислен аналитически [8]:

$$\eta_i = \frac{1}{\delta^{3/2} - 1} \left\{ \delta^{3/2} - \gamma^{-3/2} \left[\frac{3}{2} \ln(\gamma \delta) + 1 \right] \right\}. \quad (37)$$

4.4. Спектральная зависимость ВКЭ

С использованием полученных в пп.4.1–4.3 выражений для η_i и η_i^{local} можно построить спектральные зависимости ВКЭ для различных наночастиц (сферической наночастицы, цилиндрической нанопроволоки) и плоской пленки (рис.5). Численные расчеты выполнены для наночастиц золота, окруженных матрицей из GaAs, при следующих значениях параметров: $r_m = 15$, $\mathcal{E}_F = 5.51$ эВ, $W = 6.31$ эВ, $l_e = 41$ нм [8, 12]. Расчеты проводились с использованием модели «0–1». Толщина пленки, а также диаметры цилиндра и сферы брались равными 100 нм. Из рис.5

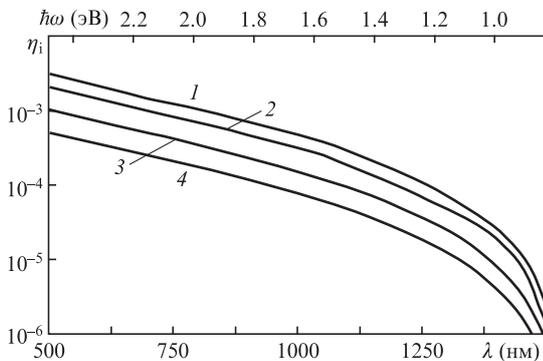


Рис.5. ВКЭ различных наночастиц как функция длины волны света λ (или энергии фотона $\hbar\omega$): сферическая наночастица (1), цилиндрическая нанопроволока (2), пленка с выходом электронов с двух сторон (3) и пленка с выходом электронов с одной стороны (4).

видно, что ВКЭ имеет значения $\sim 10^{-3}$ для длины волны света $\lambda = 500$ нм и $\sim 10^{-6}$ для $\lambda = 1500$ нм, монотонно возрастающая с увеличением энергии фотонов. Кроме того, расчеты показывают, что наибольшей ВКЭ (при равных характерных размерах) обладают сферические наночастицы, причем ВКЭ цилиндрической нанопроволоки примерно в 1.5 раза, а двухсторонней пленки примерно в 3 раза меньше (односторонней соответственно в ~ 6 раз). Эти соотношения выполняются с погрешностью не более 20%.

5. Спектральная зависимость ВКЭ фотоэмиссии из наночастиц вблизи длинноволновой границы

С целью упрощения формул для ВКЭ наночастиц используем два приближения.

1. Энергия фотоэлектрона лишь незначительно больше высоты барьера, так что $\hbar\omega \approx W - \mathcal{E}_F$.

2. При расчете конуса выхода фотоэлектрона граница считается плоской. Это приближение выполняется либо в пленке с плоскими границами, либо при условии, что длина свободного пробега электрона l_e много меньше характерного размера наночастицы: $l_e \ll L_n$. В этом случае фотоэлектроны могут выйти в матрицу только из тонкого приповерхностного слоя металла толщиной порядка l_e .

При выполнении этих предположений волновые векторы фотоэлектронов, преодолевающих потенциальный барьер на границе раздела сред, находятся внутри конуса выхода с малым углом раствора и осью, направленной по нормали к границе наночастицы (в случае плоской пленки это два соосных конуса с общей вершиной). В этом случае ось полярной системы координат, которая используется для вычисления интеграла (26), удобно направить по нормали к поверхности наночастицы и принять, что $\sin \theta \approx \theta$, $\cos \theta \approx 1$, соответственно $L(r) = L_s(r)/\cos \theta \approx L_s(r)$, где $L_s(r)$ – кратчайшее расстояние от точки рождения фотоэлектрона до поверхности наночастицы (длина нормали к поверхности, проведенной из точки рождения фотоэлектрона). Из формул (7) и (26) для ВКЭ наночастицы получаются выражения

$$\eta_i = G_{\text{str}} G_D, \quad (38)$$

$$G_{\text{str}} = \frac{1}{V_n} \int_{V_n} \exp\left[-\frac{L_s(r)}{l_e}\right] d^3r,$$

$$G_D = \frac{2\pi}{V_k} \int_0^{\theta_{\text{max}}} \theta d\theta \int_{k_{\text{min}}(\theta)}^{k_{\text{max}}} k^2 D(\mathcal{E}(k), \theta) dk,$$

где

$$k_{\text{min}}(\theta) \approx \left(\frac{2mW}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{r_m}{2}\theta^2\right); \quad k_{\text{max}} \approx \left(\frac{2mW}{\hbar^2}\right)^{1/2} \left(1 + \frac{Z}{2}\right);$$

$$Z = \frac{\hbar\omega - (W - \mathcal{E}_F)}{W}; \quad \theta_{\text{max}} = \left(\frac{Z}{r_m}\right)^{1/2};$$

$$V_k \approx \frac{4}{3} \pi \left(\frac{2m}{\hbar^2} W\right)^{3/2} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{E}_F}{W}\right)^{3/2}\right].$$

В формуле (38) параметр G_{str} – структурный фактор, который зависит только от формы наночастицы и длины свободного пробега фотоэлектрона; G_D – фактор, завися-

ций только от выбранной формулы для коэффициента прохождения D .

Для D вида (21) (строгое решение для прямоугольной потенциальной ступеньки) и D вида (24) (модель «0–1») можно написать приближенное выражение для G_D :

$$G_D = \frac{a}{r_m^\beta} \left[1 - \left(\frac{\mathcal{E}_F}{W} \right)^{3/2} \right]^{-1} Z^\alpha, \quad (39)$$

где $a = 5/12$, $\alpha = 5/2$, $\beta = 0.65$ для D вида (21) и $a = 3/16$, $\alpha = 2$, $\beta = 1$ для D вида (24). Как уже отмечалось выше, выражения (21) и (24) для коэффициента прохождения являются предельными, поэтому для других потенциалов (по крайней мере тех, для которых не существенны эффекты туннелирования) показатели степени в выражении (39) должны лежать в пределах $2 \leq \alpha \leq 2.5$ и $1 \geq \beta \geq 0.65$.

Из (39) видно, что при не слишком больших энергиях фотонов учет скачка эффективной массы электрона на границе металл–полупроводник всегда снижает ВКЭ для наночастицы, и это снижение описывается простой (степенной) зависимостью ВКЭ от отношения эффективных масс электрона в металле и полупроводнике. Это позволяет сразу, без проведения численных расчетов, оценить снижение ВКЭ за счет скачка эффективной массы. Так, например, для золотых наночастиц в матрице из GaAs учет скачка эффективной массы электрона дает снижение ВКЭ в 6–15 раз в зависимости от выбранной модели коэффициента прохождения.

Аналитическое выражение для структурного фактора G_{str} в случае плоской пленки при произвольном l_c имеет вид

$$G_{\text{str}} = N_{\text{sd}} \frac{l_c}{L_f} \left[1 - \exp\left(-\frac{L_f}{l_c}\right) \right], \quad (40)$$

а для прочих структур с криволинейными границами при условии $l_c \ll L_n$

$$G_{\text{str}} = l_c \frac{S_n}{V_n}, \quad (41)$$

где S_n – площадь поверхности наночастицы. Для сферы радиусом R структурный фактор $G_{\text{str}} = 3l_c/R$, для цилиндра радиусом R фактор $G_{\text{str}} = 2l_c/R$. Тогда при равных характерных размерах сферы, цилиндра и двухсторонней пленки соотношение их ВКЭ составит 3:2:1 соответственно. Как показал численный расчет, это соотношение выполняется в пределах десятков процентов при произвольном l_c (в том числе при $l_c = \infty$).

Численные расчеты ВКЭ в настоящей работе были проведены для двухсторонней золотой пленки толщиной 100 нм, окруженной матрицей из GaAs (рис.6). На рис.6,а приведены результаты численных расчетов по модели «0–1» и модели прямоугольной потенциальной ступеньки при учете и без учета скачка эффективной массы. На основе данных рис.6,а можно сделать два вывода. Во-первых, модель «0–1» дает завышенное значение ВКЭ по сравнению с моделью прямоугольной потенциальной ступеньки. Во-вторых, различие в результатах, полученных для этих моделей, уменьшается с ростом r_m (штриховые кривые, рассчитанные с учетом скачка эффективной массы электрона, гораздо меньше отличаются друг от друга, чем сплошные, рассчитанные без учета этого скачка). Первое связано с тем, что $D_q(\mathcal{E}, \theta) \leq D_{0-1}(\mathcal{E}, \theta)$ для любых энергий электрона \mathcal{E} и углов падения его на гра-

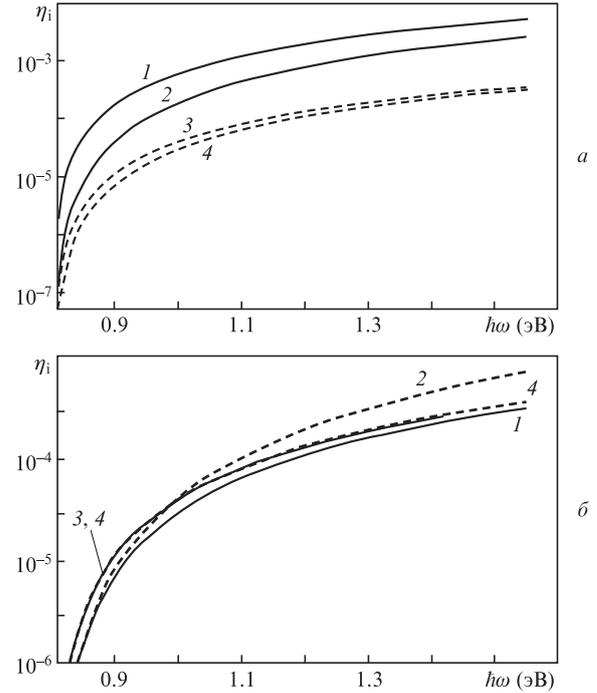


Рис.6. ВКЭ двухсторонней золотой пленки в матрице из GaAs как функция энергии фотона: численный расчет с использованием для коэффициента прохождения D модели «0–1» (1,3) и модели прямоугольной потенциальной ступеньки (2,4) без учета (1,2) и с учетом (3,4) скачка эффективной массы электрона (а), а также численный расчет (1,3) и расчет по формуле (39) (2,4) с использованием строгого решения для прямоугольной потенциальной ступеньки (1,2) и модели «0–1» (3,4) с учетом скачка эффективной массы электрона (б).

ницу θ , а второе с тем, что, согласно формуле (39), ВКЭ, рассчитанная по модели «0–1», уменьшается с увеличением r_m быстрее, нежели ВКЭ, рассчитанная с использованием строгого решения для прямоугольной потенциальной ступеньки ($\propto 1/r_m$ против $\propto 1/r_m^{0.65}$). Таким образом, если скачок массы достаточно большой, то неважно, какая модель потенциала используется: «предельно резкая» или «предельно плавная», поэтому при расчетах можно применять более простую модель «0–1» с предельно плавным изменением потенциала. Этот вывод следует проверить дополнительно в том случае, когда на границе существенны эффекты туннелирования.

На рис.6,б приведены зависимости $\eta_i(\hbar\omega)$, рассчитанные численно и аналитически по формуле (39) с учетом скачка эффективной массы. Видно, что численные и аналитические результаты довольно близки, хотя формула (39) лучше описывает зависимость $\eta_i(\hbar\omega)$, рассчитанную по модели «0–1» для коэффициента прохождения, чем рассчитанную по модели прямоугольной потенциальной ступеньки. Это связано с отсутствием ошибки аппроксимации коэффициента прохождения при выводе зависимости (39) для модели «0–1».

6. Заключение

В настоящей работе получены выражения для ВКЭ объемного фотоэффекта для металлических наночастиц и плоских пленок, находящихся в полупроводниковой матрице. Рассмотрение проведено с учетом скачка эффективной массы электрона на границе наночастица–матрица и эффекта охлаждения горячих электронов за счет

электрон-электронных столкновений. На примере фотоэмиссии из золотых наночастиц в матрицу из GaAs показано, что учет скачка эффективной массы электрона снижает ВКЭ в 6–15 раз в зависимости от выбранной модели коэффициента прохождения барьера Шоттки.

Получены выражения для спектральной зависимости ВКЭ в приближении плоской границы для плоской пленки и наночастиц двух типов (наносферы и нанопроволоки с круглым сечением) и для двух моделей коэффициента прохождения на границе наночастица–матрица: точное квантово-механическое решение для прямоугольной потенциальной ступеньки (модель прямоугольной потенциальной ступеньки) и его аппроксимация функцией Хевисайда (модель «0–1»). Для сферы, цилиндра и двухсторонней плоской пленки с одинаковыми характерными размерами найдено соотношение ВКЭ 3 : 2 : 1, которое выполняется точно при условии, что длина свободного пробега фотоэлектрона при рассеянии l_e много меньше характерного размера наночастицы, и с точностью не хуже 20% при произвольном l_e (в том числе при $l_e = \infty$). Таким образом, наноструктурирование металлов не только приводит к усилению локальных полей из-за возбуждения плазмонов, но и способствует увеличению вероятности того, что электрон достигнет границы наночастицы с матрицей прежде, чем потеряет энергию при других столкновениях.

Влияние скачка эффективной массы фотоэлектрона при переходе через границу проявляется не только в снижении ВКЭ. Оказывается, что если r_m (отношение эффективных масс электрона в металле и в полупроводнике) составляет 10 и более (как, например, при фотоэмиссии из золота в GaAs), то результаты расчетов ВКЭ слабо зависят от модели потенциала на границе, по крайней мере, если не принимаются во внимания эффекты туннелирования. Предложены аналитические формулы для расчета ВКЭ, обеспечивающие результаты, хорошо согласующиеся с результатами численных расчетов.

При расчетах принимались во внимание не все эффекты влияния реальной формы потенциального барьера на прохождение электронов через границу, в частности не рассматривалось туннелирование электронов. В дальнейшем эти эффекты можно учесть в численных расчетах, вводя в соответствующее выражение для ВКЭ зависимости коэффициента прохождения от энергии электрона для барьеров более реальной формы [27].

Для наночастиц более сложных, чем рассмотренные в статье, форм следует учитывать неоднородное распределение поля внутри частицы. Эта неоднородность может

быть учтена пространственной зависимостью фактора \hat{F} (см. выражение (1)), что не принципиально для численных расчетов ВКЭ.

Результаты работы могут использоваться для реализации перспективных высокочувствительных фотоприемников и фотовольтаических устройств. В частности, ожидается, что фотоэмиссия горячих электронов будет иметь применение для расширения рабочего спектрального диапазона солнечных элементов и, следовательно, увеличения их эффективности. Кроме того, изученные эффекты будут использованы при разработке фотопроводящих метаматериалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 13-08-01438 и 15-02-03152).

1. Knight M.W., Sobhani H., Nordlander P., Halas N.J. *Science*, **332**, 702 (2011).
2. Проценко И.Е., Усков А.В. *УФН*, **182** (5), 543 (2012).
3. Scales Ch., Berini P. *IEEE J. Quantum Electron.*, **46** (5), 633 (2010).
4. Novitsky A., Uskov A.V., Gritti C., Protsenko I.E., Kardynal B.E., Lavrinenko A.V. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, **22** (4), 422 (2014).
5. Leenheer A.J., Narang P., Lewis N.S., Atwater H.A. *J. Appl. Phys.*, **115**, 134301 (2014).
6. Stuart R., Wooten F., Spicer W.E. *Phys. Rev.*, **135**, A495 (1964).
7. Chen Q.Y., Bates C.W. *Phys. Rev. Lett.*, **57** (21), 2737 (1986).
8. Uskov A.V., Protsenko I.E., Ikhsanov R.Sh., et al. *Nanoscale*, **6**, 4716 (2014).
9. Govorov A.O., Zhang H., Gun'ko Y.K. *J. Phys. Chem. C*, **117**, 16616 (2013).
10. Коропов А.В. *ФТТ*, **46** (8), 1460 (2004).
11. Давыдов С.Ю., Лебедев А.А., Тихонов С.К. *ФТП*, **31** (5), 597 (1997).
12. Зи С. *Физика полупроводниковых приборов* (М.: Мир, 1984).
13. Chen I.-S., Jackson T.N., Wronski C.R. *J. Appl. Phys.*, **79**, 8470 (1996).
14. Myrtveit T. *Appl. Surf. Sci.*, **73**, 225 (1993).
15. Maier S.A. *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer, 2007).
16. Smith N.V. *CRC Crit. Rev. Solid State Sci.*, **2** (1), 45 (1971).
17. Berglund C.N., Spicer W.E. *Phys. Rev.*, **136**, A1030 (1964).
18. Fowler R.H. *Phys. Rev.*, **38**, 45 (1931).
19. Kadlec J., Gundlach K.H. *Phys. Status Solidi A*, **37**, 11 (1976).
20. Иванов В.Г., Панасенков В.И., Иванов Г.В. *ФТП*, **31** (6), 735 (1997).
21. Dalal V.L. *J. Appl. Phys.*, **42** (6), 4274 (1971).
22. Schmidt M., Brauer M., Hoffmann V. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, 1442 (1997).
23. Андреев А.Ф. *УФН*, **105** (1), 113 (1971).
24. Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. *Теория электронной эмиссии из металлов* (М.: Наука, 1973).
25. Bastard G. *Phys. Rev. B*, **24** (10), 5693 (1981).
26. Галицкий В.М., Карнаков Б.М., Коган В.И. *Задачи по квантовой механике* (М.: Наука, 1992).
27. Востоков Н.В., Шашкин В.И. *ЖЭТФ*, **126** (1), 239 (2004).