

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

ФОТОЭМИССИЯ ИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

И.Е. Проценко, А.В. Усков

Подход А.М. Бродского и Ю.Я. Гуревича обобщается для фотоэмиссии из металлических наночастиц при возбуждении в них локализованного плазмонного резонанса (ЛПР). Получены аналитические выражения для сечения и амплитуды вероятности фотоэмиссии из наночастицы с учётом возбуждения в ней ЛПР, изменений электромагнитного поля и массы фотоэлектрона на границе металл–внешняя среда. Предсказано увеличение фототока из слоя наночастиц Au в кремний на два порядка по сравнению со сплошным слоем Au из-за возрастания поля при возбуждении ЛПР и существенной части поверхности наночастиц, не параллельной направлению поляризации падающего поля. Результаты могут быть использованы для повышения эффективности фотопреобразователей и фотоприёмников, в том числе для уменьшения предельного времени фотоэффекта.

PACS numbers: 42.79.Pw, 79.60.Jv, 85.60.Gz, 88.40.hj

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201205e.0543

Содержание

1. Введение (543).
 2. Амплитуда вероятности фотоэмиссии при учёте скачка электромагнитного поля на границе раздела сред и вероятность фотоэмиссии для границы в виде потенциала-ступеньки (545).
 - 2.1. Общее выражение для амплитуды вероятности фотоэмиссии.
 - 2.2. Волновые функции в отсутствие возмущения.
 - 2.3. Выражение для амплитуды вероятности фотоэмиссии.
 3. Сечение фотоэмиссии из наночастицы для потенциала в виде ступеньки (547).
 - 3.1. Выражение для сечения фотоэмиссии.
 - 3.2. Параметры F и K_{geom} .
 4. Фотоэмиссия из наночастиц золота в кремний (549).
 5. Заключение (553).
- Список литературы (553).

1. Введение

Известно, что колебания электронной плотности металлических наночастиц имеют резонансную частоту в видимой части спектра или ближнем ИК-диапазоне спектра — так называемый локализованный плазмонный резонанс (ЛПР). Исследованию оптических и электрофизических эффектов, связанных с возбуждением ЛПР и других подобных им резонансов в металлических наночастицах и наноструктурах, посвящена быстро развивающаяся современная область физики — наноплазмоника. Наличие ЛПР вызвано поверхностным зарядом

частиц [1–4]: границы частицы образуют потенциальную яму для колебаний электронной плотности частицы. Частота ЛПР для малых частиц (с характерным размером менее 40 нм) слабо зависит от размера частиц и сильнее — от их формы, типа металла и материала окружения.

ЛПР может возбуждаться внешним электромагнитным полем (ЭМП). В случае ЛПР энергия запасается как в колебаниях электронной плотности, так и в самом ЭМП, связанном с этими колебаниями. Плотность энергии ЭМП на частоте ЛПР внутри и на расстоянии менее или порядка длины волны ЛПР около наночастицы оказывается примерно в Q раз выше [5], чем плотность энергии внешнего ЭМП, возбуждающего частицу (Q — добротность ЛПР, зависящая от потерь, в том числе на рассеяние поля частицей во внешнее пространство и на поглощение в материале частицы). Обычно в экспериментах $Q < 10$ [1–4, 6, 7], хотя теоретические оценки предсказывают максимальное значение Q в несколько десятков [8].

Наночастица при возбуждении ЛПР ведёт себя как резонатор для ЭМП, но, в отличие от, например, резонатора Фабри–Перо, в наночастице-резонаторе присутствует и поле ближней зоны, т.е. кулоновское поле, связанное с зарядами; ближняя зона находится на расстояниях $\leq \lambda$ от частицы (λ — длина волны ЭМП). Резонансные свойства металлических наночастиц (которые часто называют плазмонными [1–4, 8]) и способность частиц "концентрировать" вокруг и внутри себя электромагнитное поле позволили предсказать и наблюдать экспериментально ряд новых эффектов [1–4, 8, 9], наиболее известный из которых — гигантское комбинационное рассеяние [9]. Были предложены и реализованы новые оптоэлектронные устройства с плазмонными наночастицами, в том числе сенсоры [1–4, 9–11], наноразмерные лазеры [12–15], солнечные фотопреобразователи повышенной эффективности [16–18].

И.Е. Проценко, А.В. Усков. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация; ООО "Плазмоника", ул. Нижние поля 52/1, 109382 Москва, Российская Федерация
E-mail: protsenk@sci.lebedev.ru; alexusk@sci.lebedev.ru

Статья поступила 22 марта 2011 г., после доработки 10 июня 2011 г.

Наночастицы, используемые в оптических устройствах, иногда рассматриваются как наноантенны [1–4, 19, 20]. При разработке и моделировании приборов, использующих оптические (плазмонные) свойства металлических наночастиц, интересно и важно исследовать также электрофизические свойства контакта плазмонных наночастиц с их окружением, например контакта между частицей и поверхностью (материалом окружения), на которой (в котором) находится наночастица. Перенос носителей заряда (электронов или дырок) и (или) энергии из частицы в её окружение и обратно может оказать существенное влияние на свойства устройства, включающего наночастицы, как в положительную, так и в отрицательную сторону, вплоть до полного уничтожения ЛПП и связанных с ним эффектов. Например, известен эффект усиления фотолюминесценции за счёт добавления к люминесцирующим объектам (например, молекулам красителя в растворе) металлических наночастиц. Но в том случае, когда расстояние между люминесцирующей молекулой и наночастицей достаточно мало (менее нескольких нанометров), происходит эффективная безызлучательная релаксация и люминесценция полностью подавляется [1–4, 21].

Предложены схемы фотопреобразователей, в которых одновременно используются как оптические плазмонные, так и электрофизические свойства металлических наночастиц, например, для электрического соединения (коммутации) каскадов фотопреобразователя [23]. Есть данные о том, что эффективность солнечных фотопреобразователей повышается, как сказано в [24], при инжекции в полупроводниковую подложку носителей от электронно-дырочных пар, фотоиндуцированных в металлических наночастицах, находящихся на подложке, при возбуждении в частицах ЛПП. Вместе с тем процессы переноса носителей через контакты плазмонных наночастиц с подложкой при возбуждении в них ЛПП исследованы значительно меньше, чем оптические свойства наночастиц. Это связано со сложностью как теоретических, так и экспериментальных исследований электрофизических свойств наноразмерных объектов. Изучение транспортных и других электрофизических свойств контактов подложки с металлическими наночастицами, выполняемое одновременно с исследованием оптических свойств частиц, необходимо для создания эффективных плазмонных оптоэлектронных устройств [22], в том числе солнечных фотопреобразователей, фотоприёмников, наноразмерных светодиодов и нанолазеров.

Одним из эффектов, связанных с переносом носителей при возбуждении ЛПП наночастиц, является фотоэмиссия из наночастиц, теоретически исследуемая в настоящей работе. Фотоэмиссия из наночастиц может существенно отличаться от фотоэмиссии из больших (по сравнению с длиной волны ЭМП), макроскопических металлических структур (например, из слоёв металла), так как, во-первых, ЭМП внутри частицы и вне её, вблизи поверхности наночастицы, сильно возрастает при возбуждении ЛПП, а во-вторых, отношение площади поверхности наночастицы к её объёму существенно больше, чем у макроскопических структур. Последнее важно, так как основной вклад в фотоэмиссию вносит поверхностный фотоэффект, когда электрон поглощает фотон и покидает металл при столкновении с поверхностью металла [25]. Другой тип фотоэффекта — объёмный, когда фотон поглощается при столкновении элект-

рона под поверхностью металла, вносит меньший вклад [25], поэтому, как правило, не учитывается при расчёте фотоэмиссии. Наконец, в-третьих, для возникновения поверхностного фотоэффекта напряжённость электрического поля, возбуждающего электрон, должна иметь возможно большую составляющую, перпендикулярную поверхности металла. Очевидно, что это условие легче выполнить для наночастиц, чем для протяжённых металлических плёнок, на которые свет падает нормально или под небольшим углом. Таким образом, можно ожидать, что выход фотоэлектронов на единицу массы металла из наночастиц при возбуждении ЛПП окажется существенно больше, чем из протяжённых металлических структур, как, например, из слоёв металлов, имеющих в известных фотоприёмниках [26–28]. Повышение эффективности за счёт наночастиц поможет, в частности, повысить чувствительность фотоприёмников среднего и дальнего ИК-диапазона, что является важной прикладной задачей [29, 30].

Для количественной оценки фотоэмиссии из наночастиц и определения оптимальных параметров, при которых фотоэмиссия максимальна, необходимо рассчитать сечение фотоэмиссии из наночастиц, что является основной задачей настоящей работы. Расчёт сечения поверхностной фотоэмиссии из металлических частиц с учётом возбуждения в них ЛПП, её количественные оценки и, на основании этих оценок, заключение о том, что фотоэмиссия из наночастиц в кремний может быть существенно более эффективной, чем из сплошного слоя металла составляют один из основных результатов данной работы. Отметим, что создание микро- и наноструктур на поверхности фотоприёмников для повышения эффективности фотоэмиссии известно и широко применяется. В частности, в начале 1970-х годов появились фотокатоды на соединениях $A^{III}B^V$ (арсенид-галлиевые и др.).

В многочисленных публикациях по этим фотокатодам (см., например, библиографию в [31]), было показано, что фотоэмиссионный слой имеет мелкодисперсную структуру и не является слоем сплошного металла. Также хорошо известно, что все упомянутые фотокатоды отличались существенно большим фотоэмиссионным током по сравнению с эмиссией из сплошных фотокатодных слоёв. Вместе с тем мелкодисперсные структуры поверхностей известных фотокатодов не создавались специально таким образом, чтобы в частицах поверхностей возбуждался ЛПП. В большинстве случаев эти структуры составляют единое целое с макроскопическими металлическими покрытиями, имеют с ними хороший электрический контакт, поэтому в большинстве наночастиц таких структур невозможно возбуждение ЛПП падающим на них полем и существенное увеличение фотоэмиссии за счёт фактора "концентрации" поля.

Без выполнения для большинства частиц поверхности определённых условий возбуждение ЛПП возможно лишь случайно, в малом числе "горячих точек", что вряд ли оказывает влияние на фотоэмиссию с фотокатода как целого. Большой по сравнению с эмиссией из сплошных слоёв фотоэмиссионный ток известных фотокатодов с мелкодисперсной структурой поверхности связан в основном с большей поверхностью, из которой происходит фотоэмиссия, непараллельностью поверхности вектору напряжённости падающего электромагнитного

поля, но, по-видимому, не с возбуждением ЛППР. Возбуждение ЛППР в большинстве структур наноструктурированной поверхности приведёт к ещё большему увеличению фототока, поэтому исследование фотоэмиссии из наночастиц на поверхности фотокатода в условиях возбуждения ЛППР — актуальная и интересная задача.

Использование плазмонных свойств наночастиц предлагалось для повышения эффективности фотоприёмников, однако фотоэмиссия из наночастиц при этом не рассматривалась [32]. Повышение эффективности фотоэмиссии из металлических наночастиц в вакуум при возбуждении ЛППР наблюдалось экспериментально, и это предлагалось использовать для повышения эффективности фотоприёмников [33, 34]. Вместе с тем систематического теоретического исследования фотоэмиссии из наночастиц и определения сечения фотоэмиссии из наночастиц до настоящего времени не проводилось.

В настоящей работе выполнено, в основном аналитически, рассмотрение физики фотоэмиссии из металлических наночастиц исходя из классической теории, подробно изложенной в монографии [25]. В частности, выполнен расчёт сечения фотоэмиссии и найдено общее выражение для амплитуды вероятности и сечения фотоэмиссии. Расчёт показал возможность увеличения тока фотоэмиссии на два порядка величины в случае фотоэмиссии из слоя золотых наночастиц в кремний по сравнению с фототоком от сплошного слоя золота. Кроме того, обобщён результат теории [25] для вероятности фотоэмиссии на случай, когда в явном виде учитываются поверхностные эффекты: изменения (скачки) электрического поля и массы электрона на поверхности частицы. Учёт упомянутых поверхностных эффектов в несколько раз изменяет (в рассматриваемом случае — повышает) сечение фотоэмиссии и особенно важен для фотоэмиссии из наночастиц, у которых относительно большая по сравнению со сплошным слоем металла площадь поверхности.

Найденные в работе вероятность и сечение фотоэмиссии — необходимые величины при расчёте фототока из слоя металлических наночастиц. Принятый в работе аналитический подход представляется уместным, так как, во-первых, позволяет проследить все детали физики увеличения фотоэмиссии из наночастиц при возбуждении ЛППР. Например, увеличение сечения фотоэмиссии связано не только с концентрацией ЭМП (что достаточно очевидно), но и с изменениями ЭМП и массы свободного электрона на поверхности наночастицы. При этом при вычислении сечения оказываются существенными квантово-механические интерференционные эффекты динамики фотоэлектрона. Аналитический подход позволяет в явном виде разделить вклады в фототок из наночастицы трёх факторов: вероятности фотоэмиссии, увеличения ЭМП в наночастице при возбуждении ЛППР и формы поверхности наночастицы.

В принципе, фотоэмиссией можно "управлять", изменяя эти три фактора, каждый в отдельности. Например, изменяя форму наночастицы, можно изменять максимум спектра фототока. Детальное обсуждение возможностей управления фотоэмиссией лежит за рамками настоящей работы. Полученные аналитические выражения для сечения и вероятности фотоэмиссии удобнее для применений (как в эксперименте, так и при дальнейшем развитии теории, например, при анализе систем взаимодействующих наночастиц), чем численные результаты. Аналитиче-

ский подход позволил учесть в явном виде многие особенности оптических плазмонных эффектов в наночастицах, например, эффекты динамической деполяризации и радиационных потерь (которые не были бы разделены при численном анализе). Наконец, аналитические результаты могут служить тестовой моделью для численного анализа более сложных случаев, например, выходящих за рамки дипольного приближения, используемого нами при описании взаимодействия наночастицы с ЭМП.

Далее обсуждается только фотоэмиссия электрона в вакуум или в однородную диэлектрическую среду, окружающую наночастицу. Однако рассматриваемый подход может быть применён и для решения других, более сложных задач, связанных с переносом носителей в окрестности наночастиц, например, о захвате свободного носителя частицей или фотоэмиссии из наночастицы, связанной с туннелированием через потенциальный барьер [35], в том числе когда металлическая частица находится вблизи поверхности полупроводника, но отделена от неё тонким (туннельным) диэлектрическим слоем. Последняя структура типична для задач о повышении эффективности солнечных элементов с помощью металлических наночастиц [16–18].

В разделе 2 найдено общее выражение для амплитуды вероятности фотоэмиссии при учёте изменения электромагнитного поля и массы электрона при переходе электрона через границу сред и выводится явное выражение для амплитуды вероятности фотоэмиссии, когда граница металла представляется потенциалом в виде ступеньки. В разделе 3 определяется, с использованием результатов раздела 2, сечение фотоэмиссии электрона из наночастицы. В разделе 4 результаты раздела 3 используются для оценки сечения фотоэмиссии в кремний из сферических золотых наночастиц. Полученные результаты и направления дальнейших исследований фотоэмиссии из наночастиц обсуждаются в заключении.

2. Амплитуда вероятности фотоэмиссии при учёте скачка электромагнитного поля на границе раздела сред и вероятность фотоэмиссии для границы в виде потенциала-ступеньки

2.1. Общее выражение

для амплитуды вероятности фотоэмиссии

В [25] по теории возмущений получено выражение для амплитуды вероятности $C_+(\infty)$ фотоэмиссии электрона, движущегося в среде (металле) вдоль оси z , перпендикулярной границе среды, под действием электромагнитного поля частоты ω :

$$C_+(\infty) = \frac{|e|m}{\hbar\omega W_1} \int_{-\infty}^{\infty} dz \left(E_m \frac{d\Psi_0}{dz} \Psi_{1-} + \frac{1}{2} \Psi_{1-} \Psi_0 \frac{dE_m}{dz} \right). \quad (1)$$

Здесь e — (отрицательный) заряд, m — масса электрона. Граница среды описывается одномерным потенциалом (барьером) $V(z)$ (рис. 1). Эффективная масса электрона меняется при выходе из металла, поэтому $m = m(z)$. В выражении (1) и далее Ψ_0 , $\Psi_{1\pm}$ — волновые функции электрона в состояниях с полной энергией E_i , $i = 0, 1$ ниже и выше барьера, $E_m \equiv E/m(z)$, E — амплитуда компоненты электрического поля, направленной вдоль

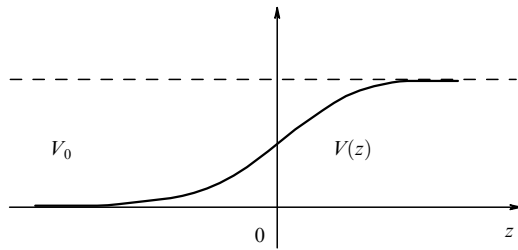


Рис. 1. Потенциальный барьер, в котором движется электрон.

оси z ,

$$W_1(\Psi_{1-}\Psi_{1+}) = \Psi_{1-} \frac{d\Psi_{1+}}{dz} - \Psi_{1+} \frac{d\Psi_{1-}}{dz}.$$

Окончательное выражение для вероятности фотоэмиссии в [25] получено в предположении, что электрическое поле E постоянно вдоль оси z , но при пересечении границы сред это не так, поскольку на поверхности из-за поверхностного заряда происходит изменение нормальной компоненты поля¹, т.е. следует рассматривать $E(z)$. Используя подход [25] для случая $E(z)$ и $m = m(z)$, можно преобразовать выражение (1) к виду

$$C_+(\infty) = \frac{|e|m}{W_1(\hbar\omega)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{m} (c_V + c_E + c_m), \quad (2)$$

где c_V , c_E и c_m описывают фотоэмиссию с учётом скачков потенциала, электромагнитного поля и эффективной массы электрона соответственно на границе раздела сред,

$$\begin{aligned} c_V &= -EV'\Psi_0\Psi_{1-}, \\ c_E &= E' \left[\frac{\hbar^2}{2m} \Psi_0'\Psi_{1-}' + (E_0 - V + \frac{\hbar\omega}{2}) \Psi_0\Psi_{1-} \right], \\ c_m &= -\frac{Em'}{m} \left(E_0 - V + \frac{\hbar\omega}{2} \right) \Psi_0\Psi_{1-}. \end{aligned} \quad (3)$$

Подробный вывод (2) из выражения (1) будет опубликован в [36]. Ниже выражение (2) интегрируется для случая кусочно-линейных (ступенчатых) функций $V(z)$, $E(z)$ и $m(z)$, имеющих разрыв при $z = 0$ и постоянных при $z \neq 0$. Для них $V' = V\delta(z)$, $E' = (E_+ - E_+)\delta(z)$, $m' = (m_0 - m)\delta(z)$, где E_{\pm} — значения E соответственно справа и слева от $z = 0$, m и m_0 — эффективные массы электрона соответственно в металле и вне его. Величины $V(0) = V/2$, $E(0) = (E_+ + E_-)/2$, $m(0) = (m_0 + m)/2$.

2.2. Волновые функции в отсутствие возмущения

Найдём волновые функции электрона, который движется перпендикулярно границе металла, описываемой одномерным потенциальным барьером в виде ступеньки (рис. 2). Электрон с зарядом e и эффективной массой m при $z < 0$ и $m = m_0$ при $z > 0$ движется в потенциале-ступеньке

$$V(z) = \begin{cases} 0, & z < 0, \\ V/2, & z = 0, \\ V, & z > 0. \end{cases} \quad (4)$$

¹ Граница металла на рис. 1 — плавная функция z , поэтому и изменение электрического поля на границе — тоже плавная функция z .

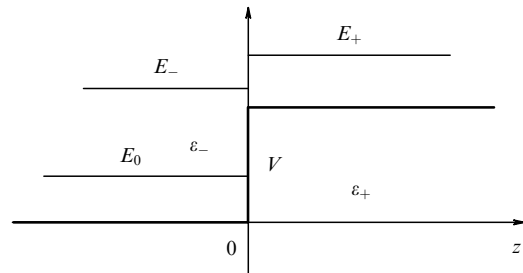


Рис. 2. Потенциальный барьер в виде ступеньки. Указан разрыв электрического поля при $z = 0$ — в месте разрыва потенциала и диэлектрические проницаемости ϵ_- металла и ϵ_+ окружения частицы.

Гамильтониан электрона есть $H = H_-$ при $z < 0$ и $H = H_+$ при $z > 0$:

$$H_- = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dz^2}, \quad H_+ = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \frac{d^2}{dz^2} + V. \quad (5)$$

Решая уравнение Шрёдингера, $i\hbar(\partial\bar{\Psi}_{0+}/\partial t) = H_+\bar{\Psi}_{0+}$, находим волновую функцию $\bar{\Psi}_{0+} = \Psi_0 \exp[-i(E_0/\hbar)t]$ состояния электрона с полной энергией $E_0 < V$, падающего на барьер слева и отражающегося от него:

$$\Psi_0 = [\exp(ik_0z) + A_0 \exp(-ik_0z)]_{z < 0} + [B_0 \exp(i\tilde{k}_0z)]_{z > 0}, \quad (6)$$

где волновые числа

$$k_0 = \frac{1}{\hbar} (2mE_0)^{1/2}, \quad \tilde{k}_0 = \frac{1}{\hbar} [2m_0(E_0 - V)]^{1/2}. \quad (7)$$

Так как $V > E_0$, величина $(E_0 - V)^{1/2} = i(V - E_0)^{1/2}$ — чисто мнимая. Для удобства волновая функция Ψ_0 нормирована так, что коэффициент перед слагаемым $\exp(ik_0z)$, описывающим исходное состояние электрона — падение на барьер из $z = -\infty$, выбран равным 1.

Коэффициенты A_0 и B_0 в (6) определяются из условий непрерывности при $z = 0$:

$$\Psi_0(z = -0) = \Psi_0(z = +0), \quad (8)$$

$$m^{-1} \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial z} \right)_{z=-0} = m_0^{-1} \left(\frac{\partial \Psi_0}{\partial z} \right)_{z=+0},$$

которые эквивалентны уравнениям $1 + A_0 = B_0$ и $1 - A_0 = \theta_0 B_0$, откуда

$$A_0 = \frac{1 - \theta_0}{1 + \theta_0}, \quad B_0 = \frac{2}{1 + \theta_0}, \quad \theta_0 = \left[\frac{m}{m_0} \left(1 - \frac{V}{E_0} \right) \right]^{1/2}. \quad (9)$$

Аналогичным образом находим волновые функции $\bar{\Psi}_{1\pm} = \Psi_{1\pm} \exp[-i(E_1/\hbar)t]$ состояния электрона с полной энергией $E_1 > V$, где

$$\Psi_{1+} = [A_{1+} \exp(ik_1z) + B_{1+} \exp(-ik_1z)]_{z < 0} + \exp(i\tilde{k}_1z)_{z > 0}, \quad (10)$$

$$\Psi_{1-} = [A_{1-} \exp(i\tilde{k}_1z) + B_{1-} \exp(-i\tilde{k}_1z)]_{z > 0} + \exp(-ik_1z)_{z < 0}, \quad (11)$$

и действительные волновые числа

$$k_1 = \frac{1}{\hbar} (2mE_1)^{1/2}, \quad \tilde{k}_1 = \frac{1}{\hbar} [2m_0(E_1 - V)]^{1/2}. \quad (12)$$

Коэффициенты $A_{1\pm}$ и $B_{1\pm}$ определяются из условий непрерывности волновой функции при $z = 0$, аналогичных (8), которые приводят к уравнениям $A_{1\pm} + B_{1\pm} = 1$, $A_{1+} - B_{1+} = \theta_1$ и $\theta_1(B_{1-} - A_{1-}) = 1$, где

$$\theta_1 = \left[\frac{m}{m_0} \left(1 - \frac{V}{E_1} \right) \right]^{1/2},$$

откуда следует

$$\begin{aligned} A_{1+} &= \frac{1 + \theta_1}{2}, & B_{1+} &= \frac{1 - \theta_1}{2}, \\ A_{1-} &= \frac{\theta_1 - 1}{2\theta_1}, & B_{1-} &= \frac{1 + \theta_1}{2\theta_1}. \end{aligned} \quad (13)$$

Волновые функции (10) и (11) образуют фундаментальную систему решений уравнения Шрёдингера с гамильтонианом (5).

2.3. Выражение для амплитуды вероятности фотоэмиссии
Следуя процедуре [25], воздействие монохроматического ЭМП частоты ω на электрон можно рассматривать как возмущение

$$\begin{aligned} \hat{U}_{\text{pert}} \left(z, \frac{d}{dz} \right) \cos(\omega t) &= \\ &= \frac{1}{2} \hat{U}_{\text{pert}} \left(z, \frac{d}{dz} \right) (\exp(-i\omega t) + \exp(i\omega t)) \end{aligned}$$

в гамильтониане (5). Действие оператора \hat{U}_{pert} на волновую функцию Ψ_i ($i = 0, 1\pm$) состояния электрона определяется выражением

$$\hat{U}_{\text{pert}} \Psi_i = \frac{i\hbar e}{2c} \left[\frac{d}{dz} \left(\frac{A}{m} \Psi_i \right) + \frac{A}{m} \frac{d\Psi_i}{dz} \right] + e\varphi \Psi_i,$$

где e — заряд электрона, c — скорость света в вакууме, A — z -компонента векторного потенциала электромагнитного поля в среде, φ — скалярный потенциал электромагнитного поля.

Вычисления с волновыми функциями (10) и (11) приводят к выражению (подробный вывод будет опубликован в [36])

$$\frac{W_1}{m} \Big|_{z<0} = \frac{W_1}{m_0} \Big|_{z>0} = i \frac{k_1}{m} (1 + \theta_1) \equiv i \left(\frac{k_1}{m} + \frac{\tilde{k}_1}{m_0} \right). \quad (14)$$

При $z = 0$, учитывая, что Ψ'_0, Ψ'_{1-} — разрывные функции, так что $\Psi'_{0,1-}(0) = (1/2)[\Psi'_{0,1-}(-0) + \Psi'_{0,1-}(+0)]$, находим

$$\Psi_0 \Psi_{1-} = \frac{2}{1 + \theta_0}, \quad \Psi'_0 \Psi'_{1-} = \frac{2\tilde{k}_0 k_1 \bar{m}^2}{m_0 m (1 + \theta_0)}. \quad (15)$$

Здесь и далее $\bar{m} = (m_0 + m)/2$, $\Delta m = m_0 - m$, $\bar{E} = (E_+ + E_-)/2$, $\Delta E = E_+ - E_-$. Подставляя (14) и (15) в (2), получаем после преобразований явное выражение для амплитуды вероятности фотоэмиссии:

$$\begin{aligned} C_+(\infty) &= \frac{2|e|m}{ik_1 \bar{m} (\hbar\omega)^2 (1 + \theta_0)(1 + \theta_1)} \times \\ &\times \left\{ -V\bar{E} + \frac{\Delta E}{2} [E_1^{1/2} + (E_0 - V)^{1/2}]^2 - \frac{\bar{E}\Delta m}{2\bar{m}} (E_0 + E_1 - V) \right\}. \end{aligned} \quad (16)$$

Выразим (16) через переменную $x = (\hbar k_0)^2 / (2mV) \equiv E_0/V$. Учитывая, что

$$\begin{aligned} k_1 &= \frac{\sqrt{2mV}}{\hbar} \left(x + \frac{\hbar\omega}{V} \right)^{1/2}, & \theta_0 &= \left[\frac{m}{m_0} \left(\frac{1}{x} - 1 \right) \right]^{1/2}, \\ \theta_1 &= \left\{ \frac{m}{m_0} \left[1 - \left(x + \frac{\hbar\omega}{V} \right)^{-1} \right] \right\}^{1/2}, \end{aligned}$$

находим окончательное выражение для вероятности фотоэмиссии

$$|C_+(\infty)|^2 = C_0 U(x) |K_{\text{dis}}(x)|^2, \quad (17)$$

где безразмерный коэффициент

$$C_0 = \frac{2|e|^2 |E_-|^2 V}{m\hbar^2 \omega^4}, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} U(x) &= \frac{4r_m^2}{(r_m + 1)^2} \times \\ &\times \frac{x}{[x + r_m(1 - x)] \{ (x + \hbar\omega/V)^{1/2} + [r_m(x + \hbar\omega/V - 1)]^{1/2} \}^2}, \end{aligned} \quad (19)$$

$$r_m = \frac{m}{m_0},$$

$$\begin{aligned} K_{\text{dis}}(x) &= \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\varepsilon_-}{\varepsilon_+} \right) \left[1 + \frac{1 - r_m}{1 + r_m} \left(2x + \frac{\hbar\omega}{V} - 1 \right) \right] + \\ &+ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{\varepsilon_-}{\varepsilon_+} \right) \left[\left(x + \frac{\hbar\omega}{V} \right)^{1/2} + i(1 - x)^{1/2} \right]^2. \end{aligned} \quad (20)$$

Фактор K_{dis} описывает влияние разрыва как электромагнитного поля, так и значения эффективной массы электрона на границе металла при $z = 0$, и выражение (19) для $U(x)$ тоже оказалось зависящим от скачка эффективной массы электрона. Чтобы вернуться к случаю, рассмотренному в [25], когда не принимались во внимание скачки массы электрона и амплитуды электромагнитного поля на границе металла, следует в (19), (20) положить $r_m = 1$ и $\varepsilon_- = \varepsilon_+$, что приведёт к $K_{\text{dis}}(x) = 1$ и $U(x) = x / [(x + \hbar\omega/V)^{1/2} + (x + \hbar\omega/V - 1)^{1/2}]^2$.

Таким образом, вероятность фотоэмиссии электрона в случае границы в виде потенциала-ступеньки и при учёте скачка эффективной массы электрона и амплитуды электромагнитного поля на границе раздела сред определяется выражением (17), где коэффициент C_0 даётся (18), а выражения для $U(x)$ и $K_{\text{dis}}(x)$ определяются (19) и (20) соответственно. Ниже эти формулы будут использованы для расчёта сечения фотоэмиссии из наночастицы.

3. Сечение фотоэмиссии из наночастицы для потенциала в виде ступеньки

3.1. Выражение для сечения фотоэмиссии

По определению, сечение σ_{pe} фотоэмиссии из наночастицы

$$\sigma_{\text{pe}} = \frac{J_{\text{pe}}}{I}, \quad (21)$$

где J_{pe} — полный фототок из наночастицы (в электронах в секунду), I — интенсивность внешнего монохроматического поля, вызывающего фотоэмиссию, в месте, где

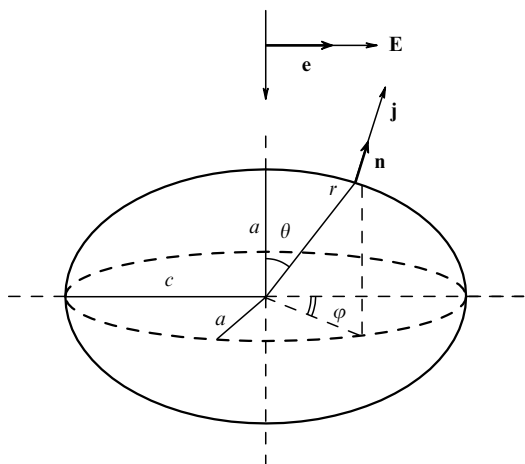


Рис. 3. Плотность фототока j в точке поверхности, определяемой углами θ и φ , сфероидальной наночастицы, возбуждаемой внешним электромагнитным полем амплитуды E . Длины двух полуосей частицы одинаковы и равны a , длина третьей полуоси — c .

находится частица (в фотонах $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$). Фототок из частицы

$$J_{\text{pe}} = \int_{\text{surf}} j ds = \int_{\text{surf}} j(\theta, \varphi, r) r dr \sin \theta d\theta d\varphi, \quad (22)$$

где j — плотность фототока (в электронах $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$), нормальная к поверхности частицы в точке поверхности, определяемой полярным углом θ , азимутальным углом φ и расстоянием r от начала координат до поверхности частицы (рис. 3).

Если, следуя [14, 21], перейти от одномерной модели движения электрона к трёхмерной, то согласно формуле (2.30) из [25] плотность фототока dj электронов, имевших энергию в интервале от E_0 до $E_0 + dE_0$ в области частицы (т.е. ниже барьера), поглотивших фотон и перешедших через барьер, выражается как

$$dj = \frac{\hbar \tilde{k}_{1z}}{m} |C_+|^2 \Theta \left[k_{0z}^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - V) \right] dn_0, \quad (23)$$

где $\hbar \tilde{k}_{1z}/m$ — скорость таких электронов над барьером, $dn_0 \equiv 2f_F(k_0) dk_{0x} dk_{0y} dk_{0z}/(2\pi)^3$ — число таких электронов,

$$f_F(k_0) = \left(1 + \exp \frac{(\hbar k_0)^2/(2m) - \varepsilon_F}{k_B T} \right)^{-1}$$

— функция распределения Ферми, k_0 — величина волнового вектора электрона до поглощения фотона, $k_0^2 = k_{0x}^2 + k_{0y}^2 + k_{0z}^2$, $k_{0x,y}$ — компоненты волнового вектора электрона, параллельные поверхности частицы, ε_F — энергия Ферми металла, из которого состоит частица, k_B — постоянная Больцмана, T — температура. Так как $2mE_0/\hbar^2 = k_0^2$, то для барьера-ступеньки

$$\begin{aligned} \tilde{k}_{1z} &= \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E_0 + \hbar\omega - V) - (k_{0x}^2 + k_{0y}^2)} \equiv \\ &\equiv \sqrt{k_{0z}^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - V)} \end{aligned} \quad (24)$$

— это z -компонента волнового вектора электрона за барьером (в одномерном случае (формула (12)) обозна-

чаявшаяся как \tilde{k}_1), k_{0z} — компонента волнового вектора электрона внутри наночастицы, перпендикулярная её поверхности, $|C_+|^2 \equiv |C_+(\infty)|^2$ — вероятность фотоэмиссии и Θ — тета-функция. Плотность фототока j электронов любой энергии

$$\begin{aligned} j &= \frac{2}{(2\pi)^3} \int dk_{0x} dk_{0y} dk_{0z} f_F(\mathbf{k}_0) \frac{\hbar \tilde{k}_{1z}}{m} |C_+|^2 \times \\ &\times \Theta \left[k_{0z}^2 + \frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - V) \right]. \end{aligned} \quad (25)$$

Учитывая, что в (25) только f_F зависит от $k_{0x,y}$, там можно взять интеграл по $dk_{0x} dk_{0y}$, используя замену $k_{0x}^2 + k_{0y}^2 = c^2$ и $\int_0^\infty dx (1 + e^x/b)^{-1} = \ln(1+b)$,

$$\begin{aligned} \int dk_{0x} dk_{0y} f_F(\mathbf{k}_0) &= \\ &= \pi \int_0^\infty \frac{dc^2}{1 + \exp \left\{ [\hbar^2(c^2 + k_{0z}^2)/(2m) - \varepsilon_F]/k_B T \right\}} = \\ &= \frac{2\pi m k_B T}{\hbar^2} \ln \left[1 + \exp \frac{\varepsilon_F - \hbar^2 k_{0z}^2/(2m)}{k_B T} \right]. \end{aligned} \quad (26)$$

Подставляя (23), (24), (26) в (25) и учитывая, что $|C_+|^2 \sim |E_-|^2$, согласно (17), (18) получаем плотность фотоэмиссионного тока в некоторой точке поверхности наночастицы:

$$j = C_{\text{em}} |E_-|^2, \quad (27)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{em}} &= \frac{|e|^2 k_B T V^2}{\pi^2 \hbar^5 \omega^4} \int_{0; 1-\hbar\omega/V}^1 dx \left(1 + \frac{\hbar\omega/V - 1}{x} \right)^{1/2} \times \\ &\times \ln \left(1 + \exp \frac{\varepsilon_F - Vx}{k_B T} \right) U(x) |K_{\text{dis}}(x)|^2, \end{aligned}$$

где нижний предел интегрирования равен 0, если $\hbar\omega > V$, и равен $1 - \hbar\omega/V$, если $\hbar\omega < V$; учтено, что $E_0 < V$ и, следовательно, $x < 1$; $U(x)$ и $K_{\text{dis}}(x)$ определяются выражениями (19) и (20) соответственно.

Если пренебречь тепловым возбуждением электронов выше поверхности Ферми, т.е. перейти в (27) к пределу $T \rightarrow 0$, то, используя условие $\exp[(\varepsilon_F - Vx)/(k_B T)] \rightarrow \infty$, вместо (27) можно записать

$$\begin{aligned} C_{\text{em}} &= \frac{|e|^2}{\pi^2} \frac{V^3}{\hbar^5 \omega^4} \int_{0; 1-\hbar\omega/V}^{\varepsilon_F/V} dx \left(1 + \frac{\hbar\omega/V - 1}{x} \right)^{1/2} \times \\ &\times \left(\frac{\varepsilon_F}{V} - x \right) U(x) |K_{\text{dis}}(x)|^2, \end{aligned} \quad (28)$$

при этом должно быть $\hbar\omega > V - \varepsilon_F$ и нижний предел интегрирования равен 0, если $\hbar\omega > V$. Таким образом,

$$J_{\text{pe}} = C_{\text{em}} \int_{\text{surf}} |E_-|^2 ds. \quad (29)$$

Здесь интеграл берётся по поверхности частицы и C_{em} не зависит от координат точки поверхности; нормальная компонента поля $E_- = (\mathbf{E}_{\text{int}} \mathbf{n})$, где \mathbf{E}_{int} — поле внутри частицы, \mathbf{n} — вектор нормали к поверхности частицы в данной точке поверхности. Тангенциальные к поверхности частицы компоненты поля не влияют на вероятность фотоэмиссии. Движение электрона вдоль поверхности

частицы под действием тангенциальных компонент поля влияет, в принципе, на функцию распределения электронов, но в относительно слабых полях, характерных для случаев фотоэмиссии, это влияние пренебрежимо мало, гораздо меньше, чем обычный нагрев частицы при поглощении электромагнитного поля.

Поле внутри частицы связано с внешним, падающим на частицу полем \mathbf{E} , соотношением $\mathbf{E}_{\text{int}} = \hat{F}(\mathbf{r})\mathbf{E}$, где $\hat{F}(\mathbf{r})$ — тензор. Для сфероидальных частиц, которые будут рассматриваться ниже, поле внутри частиц однородно и, следовательно, \hat{F} — величина постоянная, не зависящая от \mathbf{r} . Для простоты предположим, что вектор \mathbf{E} параллелен одной из главных осей сфероидальной частицы, тогда $\mathbf{E}_{\text{int}} = F\mathbf{E}$, где F — величина, не зависящая от \mathbf{r} . Для несферических частиц F зависит от того, какой из главных осей частиц параллелен \mathbf{E} . Таким образом,

$$J_{\text{pe}} = C_{\text{em}} |F|^2 K_{\text{geom}} |E|^2, \quad (30)$$

где $K_{\text{geom}} = \int_{\text{surf}} (\mathbf{n} \cdot \mathbf{e})$, \mathbf{e} — единичный вектор в направлении поляризации внешнего поля (см. рис. 3). Учитывая формулу (21), а также то, что интенсивность I внешнего поля (в фотонах $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$) имеет вид

$$I = \frac{1}{8\pi} \frac{cn_+ |E|^2}{\hbar\omega},$$

находим сечение фотоэмиссии

$$\sigma_{\text{pe}} = \frac{8\pi\hbar\omega}{cn_+} C_{\text{em}} |F|^2 K_{\text{geom}}, \quad (31)$$

где c — скорость света в вакууме, $n_+ = \text{Re} \sqrt{\epsilon_+}$ — показатель преломления среды вне наночастицы.

3.2. Параметры F и K_{geom}

Для сфероидальных частиц, согласно [40],

$$F = \frac{1}{1 + R_{\text{dep}} - iR_{\text{rad}}} \frac{\epsilon_+}{\epsilon_+ + (\epsilon_- - \epsilon_+)L}, \quad (32)$$

где второй множитель — результат вычислений в рамках квазистатического приближения [38], фактор

$$L = \frac{r^2}{2} \int_0^\infty \frac{du}{(u+r)^2(u+1)^{1/2}},$$

аспектное отношение $r = a/c$, a — длина одной из двух одинаковых полуосей эллипсоидальной частицы, c — длина третьей полуоси (см. рис. 3). Первый множитель в (32) с помощью факторов R_{dep} и R_{rad} соответственно учитывает эффекты динамической деполяризации и радиационных потерь [39]:

$$\begin{aligned} R_{\text{dep}} &= \frac{\epsilon_- - \epsilon_+}{\epsilon_+ + (\epsilon_- - \epsilon_+)L} (A\epsilon_+ y^2 + B\epsilon_+^2 y^4), \\ R_{\text{rad}} &= \frac{16\pi^3}{9} \frac{n_+^3}{r} \left(\frac{a}{\lambda}\right)^3 \frac{\epsilon_- - \epsilon_+}{\epsilon_+ + (\epsilon_- - \epsilon_+)L}, \\ A &= -0,4865L - 1,046L^2 + 0,848L^3, \\ B &= 0,01909L + 0,1999L^2 + 0,6077L^3, \end{aligned} \quad (33)$$

где $y = \pi a/\lambda$, λ — длина волны электромагнитного поля в вакууме. Фактор R_{dep} характеризует отличие поля внутри

наночастицы от однородного. Столкновения электронов с поверхностью частицы приводят к тому, что диэлектрическая проницаемость ϵ_- металла частицы оказывается отличной от диэлектрической проницаемости ϵ_{bulk} макроскопического образца того же металла. Это отличие можно учесть, следуя [3]:

$$\epsilon_- = \epsilon_{\text{bulk}} + \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma_0} - \frac{\omega_{\text{pl}}^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_0 + iAv_{\text{F}}/a)}, \quad (34)$$

где ω_{pl} и γ_0 — плазменная частота и инкремент затухания из-за потерь соответственно, v_{F} — скорость электронов у поверхности Ферми, A — постоянная порядка единицы, зависящая от формы частицы. Согласно [40]

$$K_{\text{geom}} = \frac{\pi a^2}{r} \left[\frac{r}{1-r^2} + \frac{1-2r^2}{(1-r^2)^{3/2}} \arcsin(1-r^2)^{1/2} \right]. \quad (35)$$

Таким образом, сечение фотоэмиссии определяется выражением (31), где коэффициент C_{em} определяется (27), а факторы F и K_{geom} — выражениями (32) и (35) соответственно. Сечение фотоэмиссии можно сравнить с сечениями σ_{abs} и σ_{sc} поглощения и рассеяния света частицей [40]:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{8\pi^2 a^3 n_+}{3r\lambda} \text{Im} \alpha, \quad \sigma_{\text{sc}} = \frac{128\pi^5 a^6 n_+^4}{27r^2} |\alpha|^2, \quad (36)$$

$$\alpha = \frac{1}{1 + R_{\text{dep}} - iR_{\text{rad}}} \frac{\epsilon_- - \epsilon_+}{\epsilon_+ + (\epsilon_- - \epsilon_+)L}.$$

В следующем разделе на основании этих результатов будут сделаны численные оценки сечений фотоэмиссии из металлических наночастиц.

4. Фотоэмиссия из наночастиц золота в кремний

Для примера вычислим сечение фотоэмиссии сферической золотой наночастицы, помещённой в кремний р-типа. Последний выбран в качестве окружения наночастицы потому, что работа выхода χ_e электрона из золота в кремний р-типа мала, $\chi_e = 0,34$ эВ [41]. Так как энергия Ферми для золота $\epsilon_{\text{F}} = 5,1$ эВ [41], то высота барьера $V = \epsilon_{\text{F}} + \chi_e = 5,44$ эВ. Масса электрона проводимости в золоте и в кремнии соответственно $m = 0,992m_e \approx m_e$ и $m_0 = 0,25m_e$ [42], где m_e — масса свободного электрона в вакууме. Таким образом, $r_{\text{m}} = 0,992/0,25 = 3,968$. Данные по диэлектрической проницаемости золота ϵ_{Au} взяты из [43]. Диэлектрическую проницаемость (34) металлической наночастицы (золота) удобно записать как функцию длины волны λ ЭМП в вакууме:

$$\epsilon_-(\lambda) = \epsilon_{\text{Au}}(\lambda) + \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{p}}}\right)^2 \left[\frac{1}{1 + i\lambda/\lambda_{\text{c}}} - \frac{1}{1 + (i\lambda/\lambda_{\text{c}})(a/c + 1)} \right]. \quad (37)$$

При вычислениях взяты значения параметров: $\lambda_{\text{p}} = 0,142$ мкм, $\lambda_{\text{c}} = 55$ мкм, соответствующих лучшей аппроксимации

$$\epsilon_{\text{Au}}(\lambda) \approx 12 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_{\text{p}}}\right)^2 \frac{1}{1 + i\lambda/\lambda_{\text{c}}} \quad (38)$$

в интересующей нас области λ от 0,6 до 1,2 мкм, где лежит ЛПП рассматриваемой сферической золотой

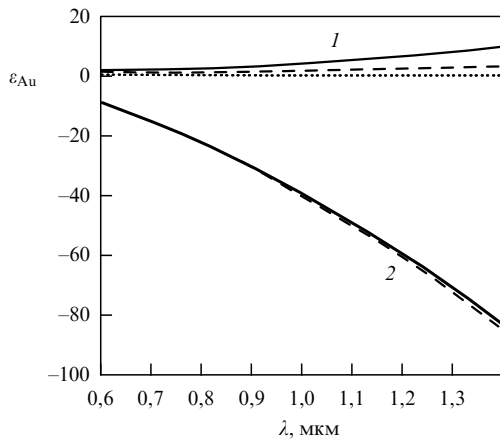


Рис. 4. Мнимая (1) и действительная (2) части диэлектрической проницаемости золота (согласно [43] — штриховая и согласно (37) — сплошная линия). Горизонтальная пунктирная линия соответствует нулю.

частицы в кремнии; $a_c = Av_F \lambda_c / (2\pi c_0)$ — параметр, характеризующий столкновения электронов с поверхностью частицы, $A = 0,7$, $v_F = (2E_F |e| / m_0)^{1/2} \approx 1,3 \times 10^6$ м с⁻¹. Считается, что масса электрона проводимости в золоте практически совпадает с массой свободного электрона.

На рисунке 4 для $a = 10$ нм показаны действительные и мнимые части $\varepsilon_{Au}(\lambda)$, её аппроксимации согласно формуле (38) — они достаточно близки, и $\varepsilon_-(\lambda)$, полученная по формуле (37). Как видно, мнимая часть $\varepsilon_-(\lambda)$ существенно превосходит $\text{Im}[\varepsilon_{Au}(\lambda)]$, что указывает на важность учёта столкновений электронов с поверхностью наночастицы при оценке её диэлектрической проницаемости. Для диэлектрической проницаемости $\varepsilon_+(\lambda)$ кремния, в который помещена золотая наночастица, воспользуемся аналитической аппроксимацией из [44],

$$\varepsilon_+(\lambda) = \varepsilon_\infty + \sum_{i=1}^3 C_i \left[1 - \left(\frac{1,242}{\lambda E_i} \right)^2 - i \frac{1,242}{\lambda E_i} \gamma_i \right]^{-1} - F_1 \chi_1^{-2}(\lambda) \ln [1 - \chi_1^2(\lambda)] - F_2 \chi_2^{-2}(\lambda) \ln \frac{1 - \chi_1^2(\lambda)}{1 - \chi_2^2(\lambda)},$$

где

$$\chi_i(\lambda) = \left(\frac{1,242}{\lambda} + i\Gamma_i \right) \frac{1}{E_i}$$

и $\varepsilon_\infty = 0,2$, $C_1 = 0,77$, $C_2 = 2,96$, $C_3 = 0,3$, $F_1 = 5,22$, $F_2 = 4$, $\gamma_1 = 0,05$, $\gamma_2 = 0,1$, $\gamma_3 = 0,1$, $E_1 = 3,38$, $E_2 = 4,27$, $E_3 = 5,3$, $\Gamma_1 = 0,08$, $\Gamma_2 = 0,1$.

На рисунке 5а показаны сечения поглощения и рассеяния согласно (36) золотой наночастицы в кремнии в единицах πa^2 . Как видно, в окрестности $\lambda = \lambda_{LPR} = 0,857$ мкм сечение поглощения более чем на порядок превосходит πa^2 . На рисунке 5б изображён входящий в (31) фактор $|F|^2$ увеличения интенсивности поля в наночастице по сравнению с интенсивностью поля за её пределами, F определяется выражением (32). На частоте ЛПР интенсивность поля внутри частицы более чем в 150 раз превышает интенсивность поля снаружи.

Сечение σ_{pe} фотоэмиссии из сферической золотой наночастицы радиуса $a = 10$ нм в кремнии как функция длины волны падающего излучения, полученное по

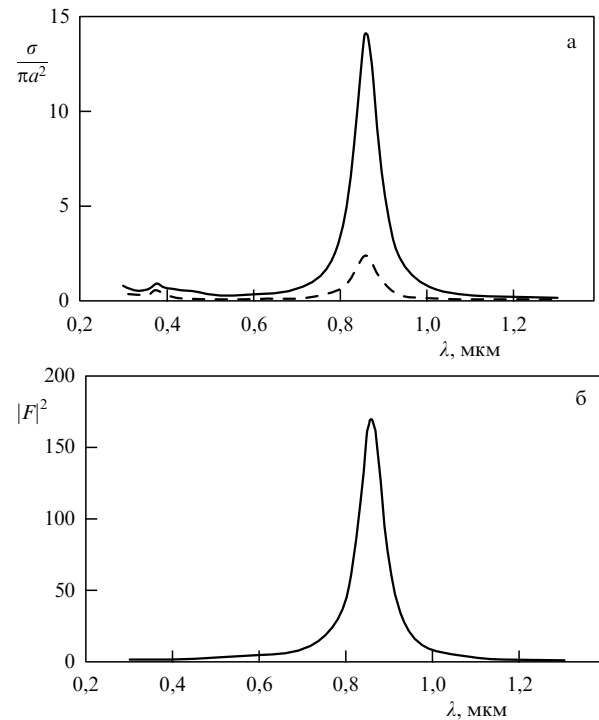


Рис. 5. (а) Сечения поглощения σ_{abs} (сплошная линия) и рассеяния σ_{sc} (штриховая) сферической золотой наночастицы в кремнии. (б) Фактор увеличения интенсивности поля в наночастице.

формуле (31) с использованием (27), (32) и (35), изображено на рис. 5а вместе с сечениями поглощения σ_{abs} и рассеяния σ_{sc} .

Как видно из рис. 5а, в максимуме ЛПР сечение фотоэмиссии достигает примерно половины величины геометрического сечения πa^2 , что составляет 4,2% от максимальной величины σ_{abs} . Отношение $\sigma_{pe} / \sigma_{abs}$ в резонансе, т.е. при $\lambda = \lambda_{LPR}$, изображено на рис. 5б и характеризует относительную долю энергии, поглощённой наночастицами, которая переходит в ток фотоэмиссии. Хотя эта доля невелика — несколько процентов, она оказывается заметно большей, чем для сплошного золотого слоя (см. далее в этом разделе). Рисунок 5б показывает, что отношение $\sigma_{pe} / \sigma_{abs}$ почти линейно убывает от 9 до 1% при увеличении радиуса наночастицы от 1 до 20 нм. Таким образом, фотоэмиссия более эффективна для маленьких частиц. Вместе с тем само сечение поглощения мало при малых радиусах a частицы (из-за уширения ЛПР, связанного со столкновениями электронов с поверхностью частицы). С увеличением радиуса наночастицы величина σ_{abs} достигает максимума и дальше снова убывает из-за дефазировки и радиационных потерь (рис. 5в). Таким образом, оптимальный радиус частицы можно оценить, скорее, исходя из величины тока фотоэмиссии (см. далее в этом разделе).

При вычислении тока фотоэмиссии из ансамбля наночастиц существенную роль могут играть коллективные эффекты, в том числе взаимодействия частиц между собой через ЭМП. Детальное описание коллективных эффектов сложно и лежит за рамками настоящей работы, поэтому ниже мы ограничимся простыми и достаточно грубыми оценками влияния коллективных эффектов, оставив на будущее детальный анализ их влияния на фотоэмиссию.

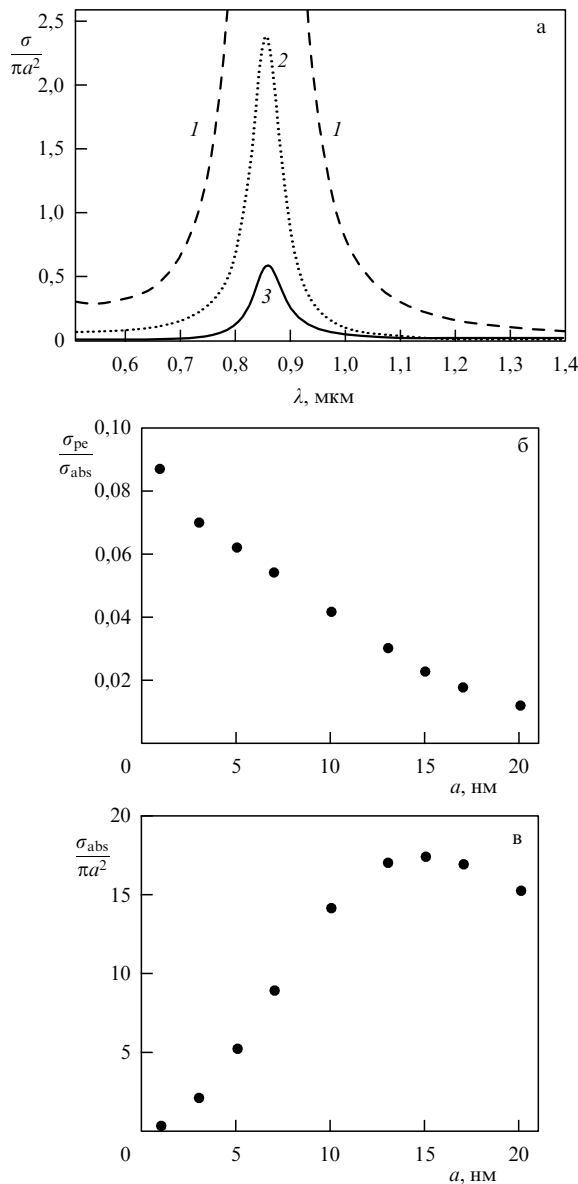


Рис. 6. (а) Сечение фотоэмиссии золотой наночастицы (кривая 3) и её сечения поглощения (кривая 1) и рассеяния (кривая 2) в единицах πa^2 — геометрического сечения наночастицы. (б) Отношение σ_{pe}/σ_{abs} в максимуме ЛПР для различных радиусов сферических золотых наночастиц. (в) Сечение поглощения сферической золотой наночастицы в зависимости от её радиуса.

Исходя из того, что число поглощённых фотонов в слое наночастиц в единицу времени не может превышать числа фотонов, поступающих на слой извне в единицу времени, можно получить, что $\sigma_{abs}/(\pi a^2) < 1/\eta$, где η — относительная поверхностная плотность наночастиц (доля площади поверхности, занятая наночастицами), т.е. σ_{abs} уменьшается с ростом η . Практически σ_{abs} с ростом η уменьшается из-за уширения ЛПР вследствие коллективных эффектов, что и наблюдается в экспериментах. По-видимому, уширение ЛПР, обусловленное коллективными эффектами, уменьшает также и фактор F , и сечение фотоэмиссии при узком спектре ЭМП, т.е. с $\lambda = \lambda_{LPR}$, но это не значит, что фотоэмиссия из ансамбля наночастиц при широком спектре (например солнечном) с ростом η обязательно уменьшится. Кроме того, в специальных случаях в ансамблях наночастиц предска-

заны и наблюдались узкие линии высокодобротных ЛПР [45]. Это означает, что эффективный фактор F может оказаться весьма высоким даже в ансамблях наночастиц, даже если σ_{abs} невелико². Таким образом, нельзя *a priori* заключить, что коллективные эффекты заведомо уменьшают эффективность фотоэмиссии из наночастиц.

Как отмечалось, детальное исследование влияния коллективных эффектов на фотоэмиссию из наночастиц достаточно сложно и выходит за рамки настоящей работы, поэтому сравним фотоэмиссию из наночастиц с фотоэмиссией из тонкого сплошного слоя золота в кремнии, пользуясь формулами, приведёнными выше и полученными без учёта коллективных эффектов.

Оценим плотность фотоэмиссионного тока j_{pe}^0 для тонкого сплошного слоя золота, используя формулу (27), где E_- — компонента ЭМП, нормальная к поверхности металла. Допустим для простоты, что имеет место скользящее падение ЭМП на поверхность металла, т.е. $E_- = E$ (амплитуде ЭМП). Так как скользящее падение (при котором угол падения ЭМП на поверхность металла равен 90°) реализовать трудно, мы получим заведомо завышенную оценку плотности фотоэмиссионного тока из сплошного слоя золота.

Допустим теперь, что в кремнии имеется слой сферических золотых наночастиц с относительной поверхностной плотностью η , и оценим поверхностную плотность тока фотоэмиссии из этого слоя под действием солнечного излучения. Спектр солнечного излучения, нормированный на единицу, можно записать в виде

$$w_s(\lambda) = \frac{\lambda^{-4}/0,128}{\exp(2,616/\lambda) - 1},$$

где λ — длина волны в микронах. Поверхностная плотность тока фотоэмиссии от слоя наночастиц j_{pe} , отнесённая к полной интенсивности I солнечного излучения, выражается как

$$\frac{j_{pe}}{I} = \frac{\eta}{\pi a^2} \int w_s(\lambda) \sigma_{pe}(\lambda) d\lambda. \quad (39)$$

На рисунке 7а показано отношение поверхностной плотности тока фотоэмиссии из слоя сферических золотых наночастиц к поверхностной плотности тока фотоэмиссии из сплошного слоя золота для $\eta = 0,3$ (т.е. 30 % площади поверхности слоя покрыто наночастицами) в зависимости от радиуса наночастицы, для спектральной области от 0,32 до 2 нм, в которой сосредоточено 80 % энергии солнечного излучения.

На рисунке 7б — то же для монохроматического ЭМП на длине волны локализованного плазмонного резонанса. Как видно из рис. 7а, ток фотоэмиссии под действием солнечного излучения из слоя наночастиц в несколько раз превышает ток фотоэмиссии из сплошного слоя золота, при этом есть оптимальная величина радиуса наночастиц, при которой ток фотоэмиссии максимален. Без учёта коллективных эффектов на частоте плазмонного резонанса фотоэмиссионный ток и

² Известно, что большие локальные поля в ансамблях наночастиц, достаточные для поверхностного фотоэффекта, могут возникать не только внутри, но и вне наночастиц, в областях между близко расположенными частицами [4, с. 257] в приповерхностной области частиц.

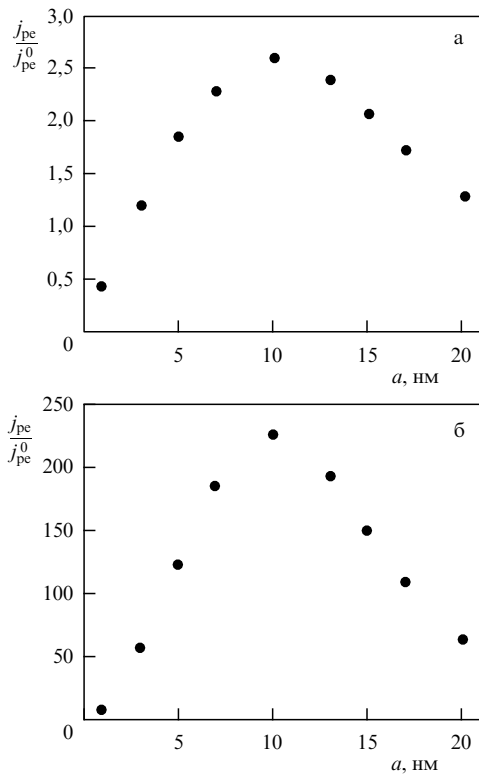


Рис. 7. (а) Отношение поверхностной плотности тока фотоэмиссии из слоя сферических золотых наночастиц (с поверхностной плотностью 30 %) к поверхностной плотности тока фотоэмиссии из тонкого сплошного слоя золота в кремнии в зависимости от радиуса a частиц. (б) То же на длине волны λ_{LPR} .

сечение фотоэмиссии из наночастиц превосходят соответствующие величины для сплошного золотого слоя в несколько сотен раз (рис. 7б). Для рассматриваемого случая оптимальный радиус частиц составляет 10 нм. Разумеется, полученные результаты относятся к внутренней фотоэмиссии: вопрос об эффективности съёма фотоиндуцированных носителей во внешнюю цепь не рассматривается. Как отмечалось, оценки, приведённые выше, являются достаточно грубыми. Помимо коллективных эффектов, они не учитывают, например, что наночастица и окружение (кремний) разделены потенциальным барьером, а не формируют потенциальную яму. В случае барьера возможно туннелирование носителей [35]; кроме того, вероятность перехода через барьер при фотоэмиссии может быть выше, чем вероятность фотоэмиссии из потенциальной ямы. Учёт потенциального барьера вместо потенциальной ямы может быть сделан по методике настоящей работы и приведёт к увеличению сечения фотоэмиссии. Дополнительный положительный, хотя и небольшой, вклад в ток фотоэмиссии внесёт объёмная фотоэмиссия, которая здесь не рассматривалась, но может быть рассмотрена, следуя, например, классической работе [37].

В настоящей работе, в отличие от [25], в конечном выражении для сечения фотоэмиссии приняты во внимание скачок нормальной компоненты электрического поля и скачок эффективной массы электрона проводимости на границе наночастицы и её окружения. Оценим, насколько принципиальны эти факторы при вычислении сечения фотоэмиссии из золотой наночастицы в кремний. Чтобы вернуться к результатам [25], следует сделать так,

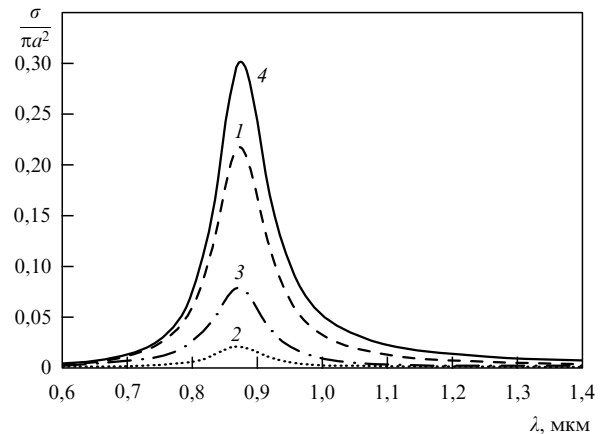


Рис. 8. Сечения фотоэмиссии в пренебрежении скачком эффективной массы (кривая 1), ЭМП (кривая 2), эффективной массы и ЭМП (кривая 3) — результат согласно [25]; при учёте всех скачков (кривая 4).

как указано в разделе 2.3 после формулы (20). На рисунке 8 показаны сечения фотоэмиссии при пренебрежении только скачком эффективной массы, т.е. в случае $r_m = 1$, либо только скачком ЭМП, т.е. $\varepsilon_-/\varepsilon_+ = 1$, либо обоими скачками, т.е. $r_m = \varepsilon_-/\varepsilon_+ = 1$, а также сечение фотоэмиссии, полученное при $r_m \neq 1$ и $\varepsilon_-/\varepsilon_+ \neq 1$ — то же, что и кривая 3 на рис. 6.

Согласно рис. 8, учёт как разрыва ЭМП, так и разрыва эффективной массы в рассматриваемом примере существенно, в несколько раз, изменяет величину сечения фотоэмиссии. Интересно, что максимальная величина сечения получается при учёте всех разрывов, т.е. в данном случае скачки поля и массы способствуют фотоэмиссии. Результаты, представленные на рис. 8, указывают на то, что в общем случае оба разрыва — и массы электрона, и ЭМП — существенны и их следует учитывать в теории. Однако в особых случаях, например, когда $\varepsilon_-/\varepsilon_+$ близко к единице или фотоэмиссия происходит из золота в вакуум, так что к единице близко r_m , разрыв соответствующей величины несуществен.

Интересно отметить, что скачок массы электрона в отсутствие скачка поля приводит к уменьшению сечения фотоэмиссии (относительно результата [25], где скачки не учитывались, ср. кривые 2 и 3 на рис. 8). Скачок поля в отсутствие скачка массы увеличивает σ_{pe} (ср. кривые 1 и 3 на рис. 8), но одновременный учёт всех скачков приводит к максимальному увеличению σ_{pe} (ср. кривую 4 с остальными кривыми на рис. 8). Такое "неаддитивное" влияние скачков ЭМП и массы электрона на сечение фотоэмиссии — следствие квантово-механической природы фотоэмиссии.

Действительно, хотя слагаемые c_V , c_E и c_m , описывающие соответственно фотоэмиссию с учётом скачков потенциала, электромагнитного поля и эффективной массы электрона на границе раздела сред, входят в выражение (2) для амплитуды вероятности $C_+(\infty)$ фотоэмиссии аддитивным образом, в выражение (31) для σ_{pe} входит $C_{em} \sim |C_+(\infty)|^2$. Оказывается, что при вычислении σ_{pe} может возникать существенная квантово-механическая интерференция вкладов от слагаемых c_V , c_E и c_m , которая может приводить, как видно из примера, к возрастанию σ_{pe} при учёте обоих скачков и в то же время к уменьшению σ_{pe} , когда

учитывается только скачок ЭМП либо только скачок эффективной массы электрона.

5. Заключение

В данной работе получена амплитуда вероятности и рассчитано сечение фотоэмиссии из металлических наночастиц. На примере сферических золотых наночастиц, находящихся в кремнии р-типа, показано, что на длине волны $\lambda = \lambda_{\text{LPR}}$, соответствующей возбуждению в наночастице локализованного плазмонного резонанса, сечение фотоэмиссии составляет несколько процентов от сечения поглощения наночастицы (которое в резонансе много больше геометрического сечения наночастицы); сечение фотоэмиссии составляет примерно половину геометрического сечения частицы (рис. 6а). Таким образом, если относительная поверхностная плотность наночастиц в слое $\eta = 0,3$, то при $\lambda = \lambda_{\text{LPR}}$ в фотоэлектроны превратится примерно $0,5\eta$, т.е. 15 % всех фотонов — это внутренний КПД фотоэмиссии на частоте ЛПР.

Фотоэмиссионный ток от слоя наночастиц при $\lambda = \lambda_{\text{LPR}}$ может быть на два порядка больше, чем от сплошного слоя золота. При облучении широким солнечным спектром наночастицы дают в несколько раз больший фотоэмиссионный ток, чем сплошной слой металла (см. рис. 7). Существует оптимальный радиус металлической наночастицы, при котором достигается максимум фотоэмиссионного тока (см. рис. 7). Увеличение фотоэмиссии из наночастиц по сравнению со случаем сплошного слоя металла обусловлено как возрастанием интенсивности поля в наночастице при возбуждении ЛПР (см. рис. 5), так и существенной частью поверхности наночастицы, нормальной к направлению поляризации падающего на частицу поля.

Обобщена теория [25] фотоэмиссии из металлов: при расчёте сечения фотоэмиссии учтены разрывы эффективной массы электронов проводимости и нормальной компоненты напряжённости электрического поля на границе металла и внешней среды. Получены соответствующие аналитические выражения и на примере фотоэмиссии из золотых наночастиц в кремнии показано, что учёт данных разрывов существенно (в несколько раз) изменяет величину сечения.

При расчётах не принимался во внимание объёмный фотоэффект, который увеличивает фототок, а потенциальная кривая на границе раздела наночастица – внешняя среда аппроксимировалась прямоугольной потенциальной ямой. Учёт потенциального барьера, через который возможно туннелирование, приведёт к увеличению фотоэмиссионного тока. Расчёт с учётом более сложных потенциальных кривых может быть выполнен прямым обобщением методики данной работы. В дальнейшем, переходя от отдельных наночастиц к их ансамблям, при исследовании фотоэмиссии следует учитывать коллективные эффекты при взаимодействии наночастиц через ЭМП. Последние отразятся только на величине фактора F , описывающего поле внутри частицы. Используя подход настоящей работы, можно проанализировать захват носителей металлическими наночастицами.

Результаты работы могут быть использованы для создания новых высокочувствительных фотоприёмников и фотопреобразователей светового излучения в электрическую энергию. Для фотоприёмников, например, чрезвычайно важным является вопрос о предельно

достижимом времени фотоэффекта и о путях экспериментального определения этого времени [31]. Возможно, что повышение эффективности фотоэмиссии при возбуждении ЛПР в наночастицах позволит сократить минимально необходимое для достижения фотоэффекта время. Например, если достижимый в современных лазерах фемтосекундный лазерный импульс способен возбудить ЛПР в наночастице (ответ на этот вопрос — тема отдельной теоретической работы), то фотоприёмник с такими наночастицами окажется способным обеспечить фемтосекундное временное разрешение, даже если время фотоотклика материала наночастицы превышает время лазерного импульса.

Список литературы

1. Maier S A *Plasmonics: Fundamentals and Applications* (New York: Springer, 2007)
2. Novotny L, Hecht B *Principles of Nano-optics* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2006)
3. Brongersma M L, Kik P G (Eds) *Surface Plasmon Nanophotonics* (Kik: Springer, 2007)
4. Климов В В *Наноплазмоника* (М.: Физматлит, 2009)
5. Wang F, Shen Y R *Phys. Rev. Lett.* **97** 206806 (2006)
6. Hövel H et al. *Phys. Rev. B* **48** 18178 (1993)
7. Schuller J A et al. *Nature Mater.* **9** 193 (2010)
8. Хлебцов Н Г *Квантовая электроника* **38** 504 (2008) [Khlebtsov N G *Quantum Electron.* **38** 504 (2008)]
9. Kneipp K, Moskovits M, Kneipp H (Eds) *Surface-enhanced Raman Scattering: Physics and Applications* (Berlin: Springer-Verlag, 2006)
10. Homola J, Yee S S, Gauglitz G *Sensors Actuators B* **54** 3 (1999)
11. Zhao J et al. *Nanomedicine* **1** (2) 219 (2006)
12. Bergman D J, Stockman M I *Phys. Rev. Lett.* **90** 027402 (2003)
13. Protsenko I E et al. *Phys. Rev. A* **71** 063812 (2005)
14. Noginov M A et al. *Nature* **460** 1110 (2009)
15. Oulton R F et al. *Nature* **461** 629 (2009)
16. Catchpole K R, Polman A *Opt. Express* **16** 21793 (2008)
17. Atwater H A, Polman A *Nature Mater.* **9** 205 (2010)
18. Дементьева О В и др., в сб. *Второй Международный Форум по Нанотехнологиям (Rusnanotech-2009) Москва, 6–9 окт. 2009*
19. Mühlischlegel P et al. *Science* **308** 1607 (2005)
20. Greffet J-J *Science* **308** 1561 (2005)
21. Климов В В *УФН* **173** 1008 (2003) [Klimov V V *Phys. Usp.* **46** 979 (2003)]
22. Monestier F et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **91** 405 (2006)
23. Rand B P, Forrest S R, Patent US2006032529(A1) (2006)
24. Westphalen M et al. *Solar Energy Mater. Solar Cells* **61** 97 (2000)
25. Бродский А М, Гуревич Ю Я *Теория электронной эмиссии из металлов* (М.: Наука, 1973)
26. Sze S M *Physics of Semiconductor Devices* (New York: Wiley, 1981) [Зи С *Физика полупроводниковых приборов* (М.: Мир, 1984)]
27. Soole J B D, Schumacher H *IEEE J. Quantum Electron.* **27** 737 (1991)
28. Ito M, Wada O *IEEE J. Quantum Electron.* **QE-22** 1073 (1986)
29. Piotrowski J, Galus W, Grudzien M *Infrared Phys.* **31** 1 (1991)
30. Yu Z et al. *Appl. Phys. Lett.* **89** 151116 (2006)
31. Щелев М Я *УФН* **170** 1002 (2000) [Shchelev M Ya *Phys. Usp.* **43** 931 (2000)]
32. Hetterich J et al. *IEEE J. Quantum Electron.* **43** 855 (2007)
33. Нолле Э Л, Щелев М Я *Письма в ЖТФ* **30** (8) 1 (2004) [Nollé É, Shchelev M Ya *Tech. Phys. Lett.* **30** 304 (2004)]
34. Нолле Э Л, Щелев М Я *ЖТФ* **75**(11) 136 (2005) [Nolle E, Schelev M Ya *Tech. Phys.* **50** 1528 (2005)]
35. Нолле Э Л *УФН* **177** 1133 (2007) [Nolle É L *Phys. Usp.* **50** 1079 (2007)]
36. "Dipole nano-lasers and related devices" *Electromagnetic Radiation*, InTech, to be published
37. Fowler R H *Phys. Rev.* **38** 45 (1931)
38. Усков А В и др., в сб. *Сборник тезисов докладов участников второго междунаrod. форума по нанотехнологиям* (М., 2009) с. 94

39. Bottcher C J F *Theory of Electric Polarization* Vol. 1 (Amsterdam: Elsevier, 1952)
40. Meier M, Wokaun A *Opt. Lett.* **8** 581 (1983)
41. Dutta A, Mazhari B, Visweswaran G S *Semiconductor Devices, Schottky Barrier Height* (Dehli: NPTEL Online-IIT, 2011); <http://nptel.iitm.ac.in/courses/Webcourse-contents/IIT-Delhi/Semiconduc...> 2009
42. Kittel Ch *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley, 1956) [Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Физматгиз, 1962)]
43. Weber M J *Handbook of Optical Materials* (Boca Raton: CRC Press, 2003)
44. Adachi S, Mori H, Ozaki S *Phys. Rev. B* **66** 153201 (2002)
45. Hicks E M et al. *Nano Lett.* **5** 1065 (2005)

Photoemission from metal nanoparticles

I.E. Protsenko, A.V. Uskov

*Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation;
Plasmonics LTD, ul. Nizhnie Polya 52/1, 109382 Moscow, Russian Federation
E-mail: protsenk@sci.lebedev.ru, alexusk@sci.lebedev.ru*

The A.M. Brodsky and Yu.Ya. Gurevitch approach is generalized to photoemission from metal nanoparticles due to the excitation of a localized plasmon resonance (LPR). The cross-section and the probability amplitude of photoemission from a nanoparticle are obtained analytically taking into account the LPR excitation and the electromagnetic field and photoelectron mass changes at the metal-environment interface. Two orders of magnitude increase in the photocurrent from a layer of Au nanoparticles to silicon compared to bulk Au layer is predicted due to the increase in the electromagnetic field at LPR and due to much of the nanoparticle surface being nonparallel to the incident polarization. Possible applications of the results include improving the performance of photo-cells and photo-detectors, in particular reducing the minimum photo-effect time.

PACS numbers: 42.79.Pw, 79.60.Jv, 85.60.Gz, 88.40.hj

DOI: 10.3367/UFNr.0182.201205e.0543

Bibliography — 45 references

Received 22 March 2011, revised 10 June 2011

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **182** (5) 543–554 (2012)

Physics – Uspekhi **55** (5) (2012)