

激光与光电子学进展

基于蒙特卡罗模拟的热电子器件注入效率研究

姜紫翔^{1,2}, 刘婷婷^{1,2}, 孙清心^{1,2}, 张程^{1,2*}, 俞童^{1,2}, 李孝峰^{1,2**}¹苏州大学光电科学与工程学院, 江苏 苏州 215006;²江苏省先进光学制造技术重点实验室&教育部现代光学技术重点实验室, 江苏 苏州 215006

摘要 金属中电子受光激发产生热电子的内光电发射过程可以突破半导体禁带的限制,在光电探测、光伏、光催化等应用中具有重要作用。然而金属纳米结构形貌、尺寸以及肖特基势垒对热电子注入效率的影响尚不清楚。基于蒙特卡罗模拟研究了单结、平面双结结构以及单结、双结核壳纳米线结构中的载流子传输行为,分析了金属纳米结构形貌、尺寸以及肖特基势垒对热电子注入效率的影响。结果表明,在金属薄膜较厚的平面热电子系统中,双肖特基势垒结构可以减小热电子热化损失,显著提高热电子注入效率;当金属比较薄时,热电子的热化损失较小,双结与单结系统的热电子注入效率相差不大。在单结纳米线核壳结构中,电子-声子散射显著地提高了热电子注入效率,并随着金属厚度(纳米线半径)增加而下降(提高)。在双结纳米线核壳结构中,热电子到达外肖特基结界面的注入角相对内界面较小,因此外肖特基结具有更强的热电子捕获能力。随着金属厚度(纳米线半径)的增加,金属中靠近外(内)肖特基结处产生的热电子数量增加,导致注入效率提高(降低)。本研究为更好地理解不同金属纳米结构中的热电子传输行为和注入效率限制以及高性能器件设计提供指导。

关键词 探测器; 热电子; 注入效率; 蒙特卡罗模拟

中图分类号 TN29

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0504001

Injection Efficiency in Hot-Electron Devices Based on Monte Carlo Simulation

Jiang Zixiang^{1,2}, Liu Tingting^{1,2}, Sun Qingxin^{1,2}, Zhang Cheng^{1,2*}, Yu Tong^{1,2}, Li Xiaofeng^{1,2**}¹School of Optoelectronic Science and Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215006, China;²Key Lab of Advanced Optical Manufacturing Technologies of Jiangsu Province & Key Lab of Modern Optical Technologies of Education Ministry of China, Suzhou, Jiangsu 215006, China

Abstract The internal photoemission process of hot electrons generated by light excitation in metals can break the bandgap limitation of semiconductors and it is of great significance in the applications of photodetections, photovoltaics, and photocatalyses. However, the effects of the morphology, size, and Schottky junction barrier of metallic nanostructures on the injection efficiency of hot electrons are still unclear. Here, based on Monte Carlo simulations, the carrier transport behaviors in single- and double-junction planar structures and single- and double-junction core-shell nanowires are studied, and the effects of the morphology, size, and Schottky junction barrier on the injection efficiency of hot electrons are analyzed.

收稿日期: 2020-09-24; 修回日期: 2020-10-22; 录用日期: 2020-11-12

基金项目: 国家自然科学基金(61675142, 61875143, 61905170)、江苏省自然科学基金(BK20180042, BK20190816)、江苏省高等学校自然科学研究项目(17KJA480004)、江苏高校优势学科建设工程项目、江苏省大学生创新创业训练计划(201910285088Y)

*E-mail: zhangc@suda.edu.cn; **E-mail: xfli@suda.edu.cn

The results show that in the planar hot electron device with a thick metal film, the double Schottky barrier configuration can reduce the hot electron thermalization loss and significantly increase the injection efficiency; with the thin metallic film, the thermalization loss of hot electrons is small, and the difference in injection efficiency between the double- and single-junction configurations is negligible. In the single-junction core-shell nanowires, the electron-phonon scattering significantly improves the hot electron injection efficiency, which decreases (increases) with the increasing metal thickness (nanowire radius). In the double-junction core-shell nanowires, the injection angles of hot electrons at the outer Schottky junction interface are smaller than that of the inner junction interface, so the outer Schottky junction has a stronger hot electron harvesting capability. As the metal thickness (nanowire radius) increases, the number of hot electrons generated near the outer (inner) Schottky junction increases, resulting in an increase (decrease) in injection efficiency. This study provides an in-depth understanding of the hot electron transport behavior and the injection efficiency limit in various metallic nanostructures, and provides a guidance for the design of high-performance hot-electron devices.

Key words detectors; hot electrons; injection efficiency; Monte Carlo simulation

OCIS codes 040.5160; 250.0250; 160.2100

1 引言

二氧化钛是一种理想的宽带隙半导体材料,广泛应用于光电探测、光电转换等领域^[1-4],但由于其较大的带隙,能量小于带隙的光子无法激发电子跃迁。基于内部光电发射原理的金属/半导体相接触形成异质结^[5],该结构允许能量低于带隙且高于肖特基势垒的光子激发金属中的电子,电子受激跃迁产生高于肖特基势垒的热电子,热电子突破了半导体带隙的限制,穿过界面被收集和利用。通过在金属纳米结构中激发表面等离子体(SPs)来增强热电子产生率引起了人们极大的兴趣,在光催化^[6]、光电转换^[7]、光电探测^[8]等领域有广阔的应用前景。例如,利用基于表面等离子体产生热电子的方法可以在肖特基结器件中实现可调节光电转换^[9-12]。在这些金属纳米结构中,通过激发表面等离子体将入射光限制在亚波长空间内的方式,可以增强电场、提高金属光吸收和热电子产生率,从而提高热电子注入效率。研究表明,许多新颖的金属纳米结构均可提高热电子产生率,包括纳米颗粒^[13-14]、纳米光栅^[8,15]、纳米棒^[16-17]、纳米孔^[18-19]等。然而,这些基于金属纳米结构的表面等离子体热电子光电探测系统具有结构复杂、成本高和难以大面积制备等问题。基于此,本课题组首次将塔姆等离子体引入到热电子光电转换中,提出了基于平面结构的热电子光电探测器^[20]。该方法不仅可以简化系统,还能获得更高的热电子光电转换性能。此外,针对热电子光电转换效率低的问题,研究人员研究了从热电子生成、输运到收集过程中的各种热力学

损耗机制,并有针对性地给出了新机理和器件设计新思路,这为热电子光电转换器件的高效率和小型化提供了有益的指导^[21]。在此基础上,设计和制备了基于金属纳米棒阵列的宽带热电子光电转换器件,该器件可提高热电子产生、传输和收集的效率^[16]。与参考器件相比,所制备器件的光电探测能力提升了30多倍,在热电子光电转换和光催化方面具有很大的应用前景。

进一步的研究指出^[22],相比于n-Si,采用p-Si与贵金属形成的肖特基势垒相对更低。因此,热空穴器件具有更高的光电转换效率和更宽的光电探测范围。为设计高性能热载流子光电探测器,Sun等^[22]阐明了热空穴和热电子光电探测器的内在物理差异,比较了热空穴和热电子光电探测器的关键性能参数,这为热载流子器件设计提供了完整的信息。热电子注入半导体的理论效率通常由福勒(Fowler)定律描述:注入效率与入射光子能量之间呈平方关系,通常只有百分之几^[23-25]。然而,福勒定律只考虑热电子在肖特基结界面的单次注入,没有考虑热电子在金属内部运动过程中的散射行为,这导致注入效率与实验结果容易出现偏差。此外,福勒定律没有考虑几何结构对注入效率的调控作用。有研究表明,金属的尺寸和形状会影响热电子的注入效率^[26-27]。通过考虑热电子运动过程中的散射行为,采用蒙特卡罗模拟得到的结果更接近实际的物理过程。该方法已广泛应用于载流子输运过程研究,是一种科学的计算模型^[28-29]。有研究报道,基于蒙特卡罗模拟的10 nm圆柱和球形结构的热电子注入效率分别为福勒极限的1.4倍和4倍,该研究结

果弥补了福勒理论预测值与实验结果之间的差距^[30]。然而,已有的研究缺乏对普遍存在的单平面双结结构和核壳金属/半导体结构的热电子注入效率的分析。一些文献报道的平面单结器件的量子效率仅为 0.2%^[21-22,31],而具有核壳结构的 Au/ZnO 纳米线器件的量子效率可以达到 3%。以上大多数结果都是在不考虑热载流子在肖特基结界面多次反射的情况下得到的,这可能会导致所得结果偏离实验结果^[32]。

本文基于蒙特卡罗模拟对单结、平面双结结构以及单结、双结核壳纳米线结构中的载流子传输行为进行分析,并得到了金属结构形貌和尺寸对热电子注入效率的影响。研究发现,对于平面热电子系统,当金属厚度比较大时,热电子扩散到肖特基界面的距离较长,导致热电子热化损失较大。此时,采用双肖特基势垒的结构可以大幅提高热电子注入效率。当金属比较薄时,热电子热化损失较小,双结与单结系统的注入效率相差不大。在纳米线核壳结构中,部分热电子在不经历电子-声子散射时将始终无法到达肖特基界面,热电子器件注入效率低于福勒极限效率。此时,电子-声子散射改变了热电子扩散方向,提高了热电子注入效率,热电子注入效率随着金属厚度(纳米线半径)的增加而下降(提高)。在双结核壳结构的纳米线系统中,外肖特基结具有更强的捕获热电子能力。随着金属厚度(纳米线半径)的增加,金属中靠近外(内)肖特基结处产生的热电子数量增加,导致注入效率提高(降低)。因此,为提高热电子器件性能,可以从金属纳米结构形貌、尺寸和肖特基势垒等方面在热载流子动力学层面上实现对器件性能的优化,以为器件的优化设计提供理论指导。

2 分析与讨论

2.1 计算方法

蒙特卡罗方法是按照微观的半经典理论,利用计算机程序模拟载流子的无规则运动,从而得到载流子的注入效率。蒙特卡罗方法通过产生在 0~1 之间均匀分布的随机数数列来处理载流子运动过程中的电子-电子散射与电子-声子散射事件。器件所涉及的热电子收集是一个超快、复杂的光-电-热过程,对该过程进行仿真时需要在准确把握其微观热载流子动力学层面的基础上进行合理的假设与模型构建^[33-35]。蒙特卡

罗模拟对数以十万个的热电子在传输过程中的散射行为进行描述,能够更加逼真地表现热电子扩散和注入过程的真实物理图景,该方法已被广泛用于模拟各种散射相关过程^[30,36]。利用蒙特卡罗方法进行模型构建的主要过程包括:

1) 热电子能量分布。人们可以近似认为金属费米能级 E_F 以下的所有能级都被填满,费米能级以上的所有能级都为空能级。因此,在吸收光子能量 E_{phot} 后,费米能级以下的电子只能被激发到 E_F 和 $E_F + E_{\text{phot}}$ 之间的能级形成热电子,并假设热电子能量在 $E_F \sim E_F + E_{\text{phot}}$ 范围内均匀分布,且在动量分布空间是各向同性的^[23]。

2) 热电子的初始位置分布。本研究涉及的金属结构尺寸在 5~100 nm 范围内。根据准静态近似原则,纳米结构中光场的强度是恒定的^[30],光场在结构体积内均匀分布。对于大尺寸结构,在相位延迟效应的影响下,准静态近似原则不再有效,需要考虑精确的场分布和结构中的位置相关函数^[37]。

3) 热电子的散射与注入。为了判断热载流子发生散射的概率以及类型,首先根据 Matthiessen 规则将电子-电子散射和电子-声子散射的平均自由程 (λ_{e-e} 和 λ_{e-p}) 联系起来^[36],即可得到热载流子的有效平均自由程;假设热载流子未经历散射而传输的概率随传输距离呈指数下降,则会引入散射长度的概念。当热载流子在结构内部的传输距离大于散射长度时,散射行为发生。电子-电子散射使热电子损失的能量较大,因此认为在经历电子-电子散射后,热电子无法越过势垒进入半导体。由于声子和电子的质量相差较大,电子-声子散射是准弹性的,热电子的能量损失可以忽略不计,但其传播方向(动量方向)将按各向同性分布重新分配^[32,38]。最后,将注入效率表示为注入到半导体内部的热载流子数量与热载流子总数的比值,详细的计算推导请参阅文献^[30]。

2.2 平面热电子系统注入效率

图 1 为平面单结、双结热电子器件结构及注入效率。图 1(a) 和图 1(e) 分别为基于 Au/TiO₂ 体系的平面单结和双结热电子器件示意图。首先,为便于与福勒定律预测的热电子效率进行比较,在蒙特卡罗模拟中假设热电子平均自由程无限长(即不考虑电子-电子和电子-声子散射),且界面处没有进入半导体的热电子在界面处被镜面反射^[30]。从

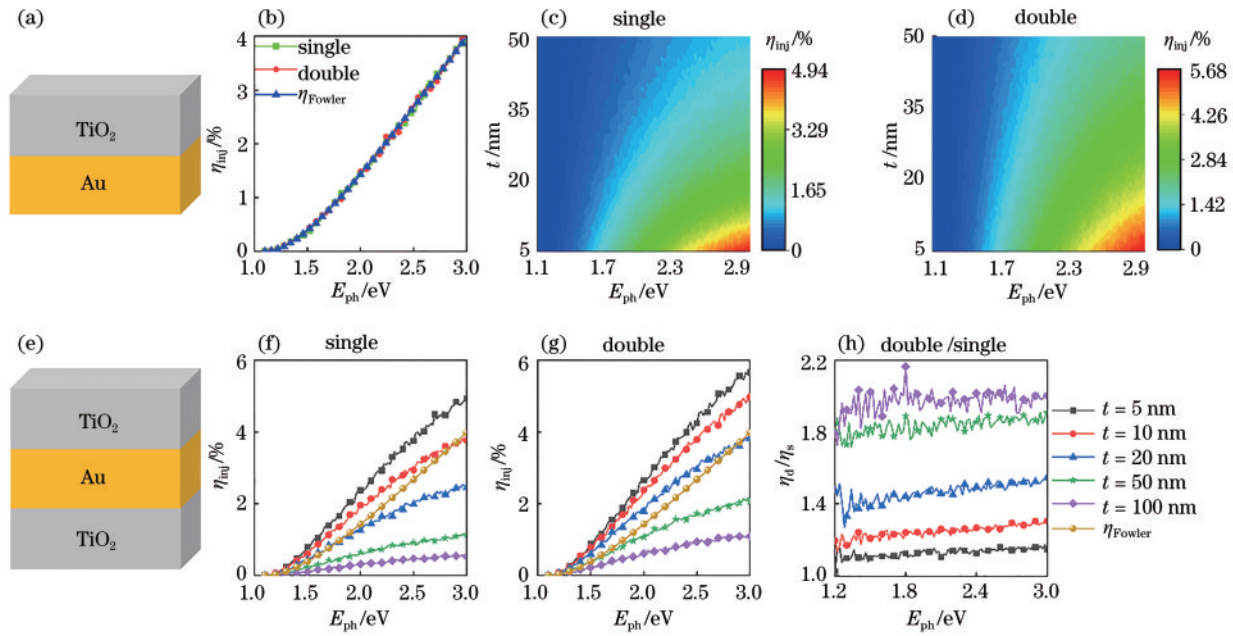


图1 平面单结、双结热电子器件结构及注入效率。(a)平面单结热电子器件结构示意图;(b)基于福勒理论和蒙特卡罗模拟计算得到的热电子注入效率(η_{inj});(c)单结和(d)双结热电子器件的 η_{inj} 随入射光子能量 E_{ph} 和Au厚度 t 的变化;(e)平面双结热电子器件结构示意图;(f)单结热电子器件和(g)双结热电子器件在不同Au厚度下的注入效率谱;(h)不同Au厚度下平面双结与单结器件的注入效率之比

Fig. 1 Structural diagrams of planar single-junction and double-junction hot-electron devices and injection efficiency. (a) Structural diagram of planar single-junction hot-electron device; (b) injection efficiency η_{inj} of hot-electron calculated by Fowler's theory and Monte Carlo simulation; η_{inj} varying with incident photon energy E_{ph} and thickness t of Au of (c) single-junction and (d) double-junction hot-electron devices; (e) structural diagram of planar double-junction hot-electron device; injection efficiency spectra at different thicknesses of Au of (f) single-junction and (g) double-junction hot-electron devices; (h) injection efficiency ratio of double- and single-junction devices at different thicknesses of Au

图1(b)中可以看出,通过蒙特卡罗模拟得到的平面单结和平面双结系统的注入效率与福勒预测值一致。这是因为,在不考虑电子散射的情况下,每个到达肖特基界面的热电子是否能够越过肖特基势垒进入半导体仅与电子的入射角度有关,与结的数量没有关系。接下来,考虑热电子在输运中可能出现的电子-电子和电子-声子散射行为^[38-40]。图1(c)和图1(d)分别画出了在平面单结和双结系统中热电子注入效率与金属厚度、入射光子能量的关系。通过比较发现,在厚度较大的金属中,双结系统的热电子注入效率相对单结系统大很多,在入射光子能量 $E_{ph} = 2\text{ eV}$ 和 $t = 50\text{ nm}$ 时,单结系统的注入效率是 0.64% ,双结系统的注入效率是 1.07% 。而当金属较薄时,双结系统与单结系统的注入效率相差不大,如 $E_{ph} = 2\text{ eV}$ 和 $t = 5\text{ nm}$ 时,单结系统的注入效率是 2.38% ,而双结系统的注入效率也只有 2.66% 。

为了更清晰地比较平面单结和双结系统中热电子的注入效率差异,图1(f)和图1(g)分别针对特定的5个金属厚度绘制了平面单结和双结系统中的热电子注入效率谱。可以看到,当 $t < 10\text{ nm}$ (20 nm)时,平面单(双)结系统的注入效率高与福勒理论预测值。例如: $E_{ph} = 2\text{ eV}$ 、 $t = 10\text{ nm}$ 时,福勒理论预测的热电子注入效率是 1.43% ,分别比单结系统和双结系统低 0.53 个百分点和 0.95 个百分点。然而,当金属厚度继续增加,系统的注入效率逐渐低于福勒理论值,并随着金属厚度的增加,单结系统和双结系统的电子注入效率的差距增大。例如:当 $E_{ph} = 2\text{ eV}$ 、 $t = 100\text{ nm}$ 时,单结系统的电子注入效率是 0.32% ,双结系统的电子注入效率是 0.61% ,分别比福勒预测值低 1.11 个百分点和 0.82 个百分点。这是因为随着Au厚度的增加,在界面分布的热电子数量减少,位于金属内部的热电子数量增加,热电子到肖特基界面的距离增大,

导致热电子在到达界面发生电子-电子散射的概率增加,总体的电子注入效率降低。特别是入射光子能量较大时,激发的高能量热电子的电子-电子散射平均自由程减小^[39],导致热电子热化损失严重^[36,38]。图 1(h)显示了不同光子能量入射下双结系统与单结系统的热电子注入效率比。可见,注入效率比随金属厚度的增加不断增加。当厚度达到 $t = 100 \text{ nm}$ 时,双结系统的注入效率约是单结系统的 2 倍。

2.3 纳米线热电子系统注入效率

图 2(a)、2(c)和 2(e)分别给出了三种纳米线热电子器件的结构示意图,将其分别定义为圆柱、单结核壳和双结核壳结构,其中 t 为 Au 层厚度, R_{TiO_2} 为半导体内圆柱半径, r_0 为热电子初始位置, d 为圆

柱内径。图 2(b)、2(d)和 2(f)分别给出了对应的热电子产生分布,其中 G 为热电子分布概率密度。

与平面和圆柱结构不同的是,在不考虑散射的情况下,单结核壳纳米线结构中初始位置为 r_0 的热电子传播方向对应的方位角在 $\left[\arcsin\left(R_{\text{TiO}_2}/r_0\right), \pi - \arcsin\left(R_{\text{TiO}_2}/r_0\right) \right]$ 的特定范围 [图 2(c)中的 $\angle ABC$] 内,热电子将始终无法到达肖特基界面。因此,能够达到界面的热电子按照传播方位角可分为两部分:方位角在 $\left[\pi - \arcsin\left(R_{\text{TiO}_2}/r_0\right), \pi \right]$ 内的热电子可直接到达界面,方位角在 $\left[0, \arcsin\left(R_{\text{TiO}_2}/r_0\right) \right]$ 内的热电子通过外侧金属边界的反射间接到达界面。

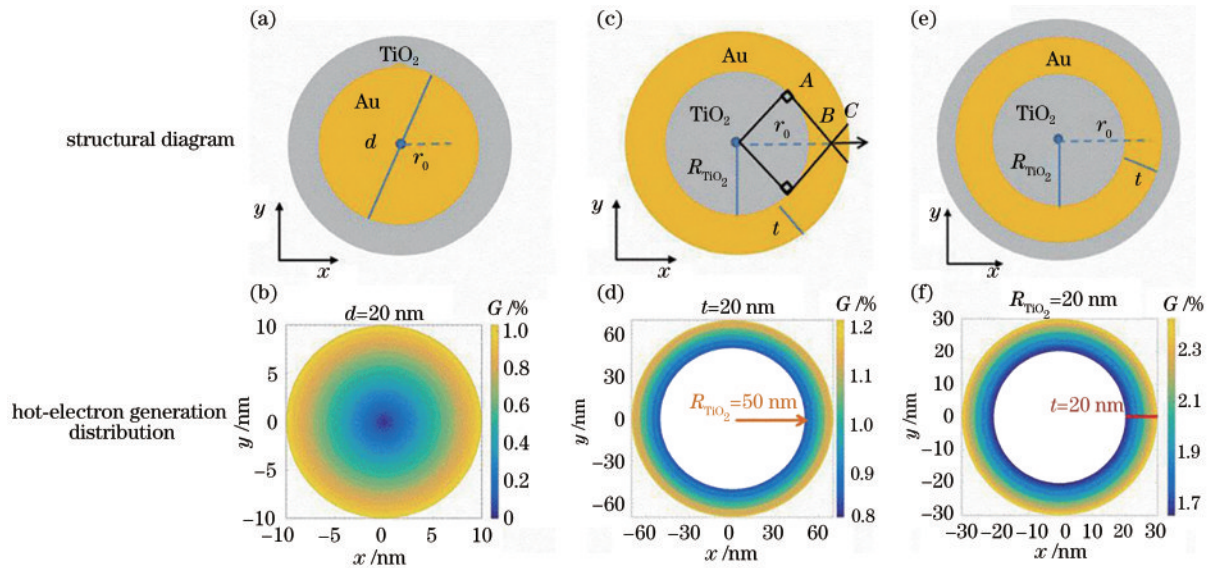


图 2 不同结构的热电子器件的示意图和对应的热电子分布图。(a)(b)圆柱结构;(c)(d)单结纳米线核壳结构;(e)(f)双结纳米线核壳结构

Fig. 2 Structural diagrams and hot-electron distributions of hot-electron devices with different structures. (a)(b) Cylindrical structure; (c)(d) single-junction nanowire core-shell structure; (e)(f) double-junction nanowire core-shell structure

上述分析表明,具有单结纳米线核壳结构的热电子器件的注入效率低于福勒极限效率。根据热电子均匀分布的假设,当 t 增大时,热电子分布在更大范围的金属内部,且特定范围的热电子数量增加会导致注入效率降低[图 3(a)]。与之相反,当 R_{TiO_2} 增大时,上述特定范围减小,更多的热电子能够到达肖特基界面并被收集,导致注入效率提高[图 3(b)]。值得注意的是,当 t 远小于 R_{TiO_2} 时,肖特基界面在一定区域内近似为平面,热电子近似呈均匀分布,注入效率趋近于福勒预测效率。将入射光子能量固定为

2 eV, 图 3(c)为不考虑电子散射情况下的注入效率随着金属厚度 t 与 R_{TiO_2} 的变化,分析得出,纳米线半径越大,金属厚度越小,单结核壳结构的纳米线注入效率越高,越趋近福勒预测效率。

当考虑电子散射时,原来不经历散射直接到达肖特基界面处不满足注入条件的热电子,在扩散到界面的过程中存在因发生电子-声子散射而改变扩散方向的概率^[36,41],从而使得这部分的热电子到达界面时满足注入条件,最终提高了注入效率。如图 3(d)所示,随着 t 的增加,更多的热电子在金属壳

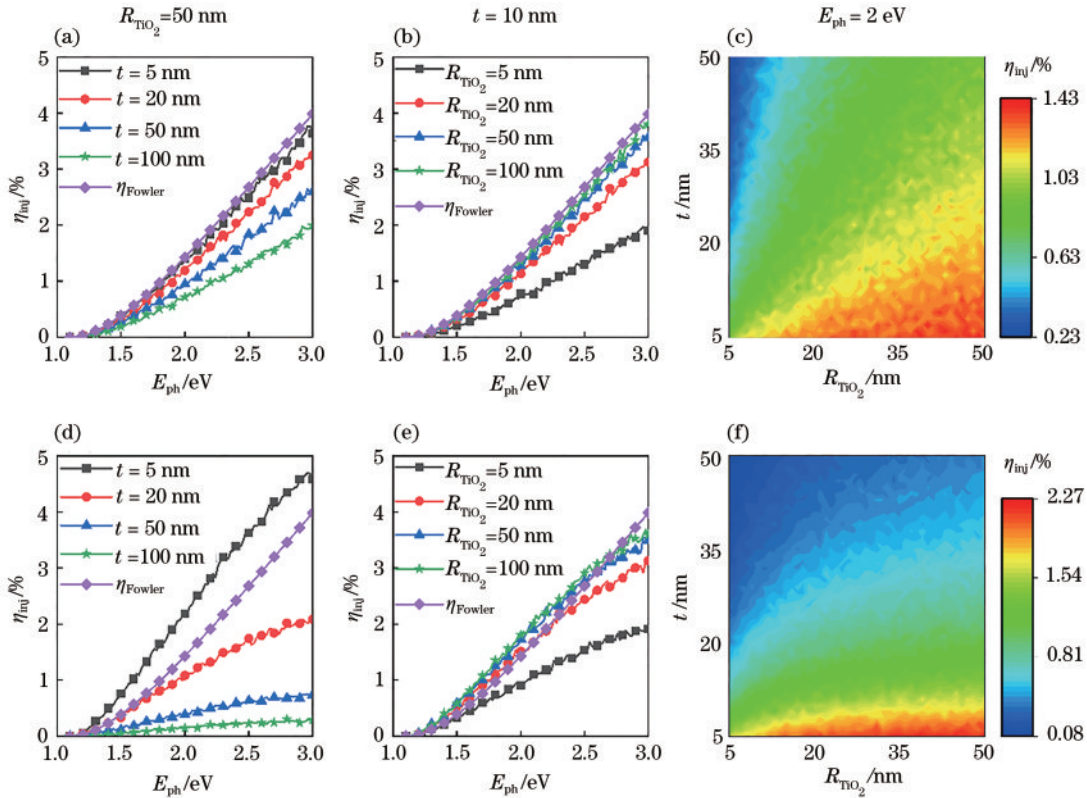


图 3 不考虑散射和考虑散射时单结壳纳米线结构的注入效率。不考虑散射时(a)不同金属厚度和(b)不同纳米线半径下的单结壳纳米线结构的注入效率谱;(c) $E_{ph} = 2 \text{ eV}$ 时,注入效率随着 t 和 R_{TiO_2} 的变化;(d)~(f)分别是考虑电子散射时与图 3(a)~(c)对应的热电子的注入效率

Fig. 3 Injection efficiency of single-junction core-shell nanowire structure when considering electron scattering and without considering electron scattering. Injection efficiency of single-junction core-shell nanowire structure for (a) different metallic film thicknesses and (b) different nanowire radii without considering electron scattering; (c) injection efficiency as a function of t and R_{TiO_2} for $E_{ph} = 2 \text{ eV}$; (d)–(f) injection efficiency of hot electrons corresponding to Figs. 3(a)–(c) when considering electron scattering

层的外部产生,导致热电子到达肖特基界面的扩散距离增大,热化损失加大,注入效率降低。当 R_{TiO_2} 增大时,肖特基界面附近产生的热电子数量增加,能够到达界面的热电子数量随之增加。更多的热电子能跨越能量势垒进入半导体并被收集,使得注入效率提高[图 3(e)]。当 t 远小于 R_{TiO_2} 时,注入效率趋近考虑散射时平面单结结构的结果。值得注意的是,当 t 远小于 R_{TiO_2} 并考虑电子散射时,单结壳结构的纳米线注入效率趋向于对应平面单结结构的情形。特别地,当考虑电子散射的情况,单结壳结构的热电子系统注入效率可能比福勒理论值高。入射光子能量为 2 eV 的单结壳纳米线结构中,电子-声子散射可以将热电子注入效率提高 1.5 倍以上(从 1.43% 提高到 2.27%)。

对于双结壳结构,在不考虑散射时,结构中

任意初始位置处产生的热电子都能够到达肖特基界面。因此,平面双结结构的注入效率高于平面单结结构。然而,与平面双结结构不同,在内肖特基界面处不能进入半导体而反射的热电子在到达外肖特基界面时,热电子的注入角减小,热电子有可能进入半导体并被收集。反之,在外肖特基界面不能进入半导体的热电子在发生镜面反射后到达内肖特基界面时,相应的热电子注入角增大,热电子不能被收集。因此,可以认为在双结壳结构的纳米线系统中,外肖特基结具有更强的捕获热电子能力。随着 t 的增加[图 4(a)],金属中靠近外肖特基结处产生的热电子数量增加,导致注入效率提高。当 R_{TiO_2} 增加时,在内肖特基结附近产生的热电子数量增加,能够到达外肖特基结处的热电子数量减少,导致热电子注入效率降低[图 4(b)]。当 t 远小

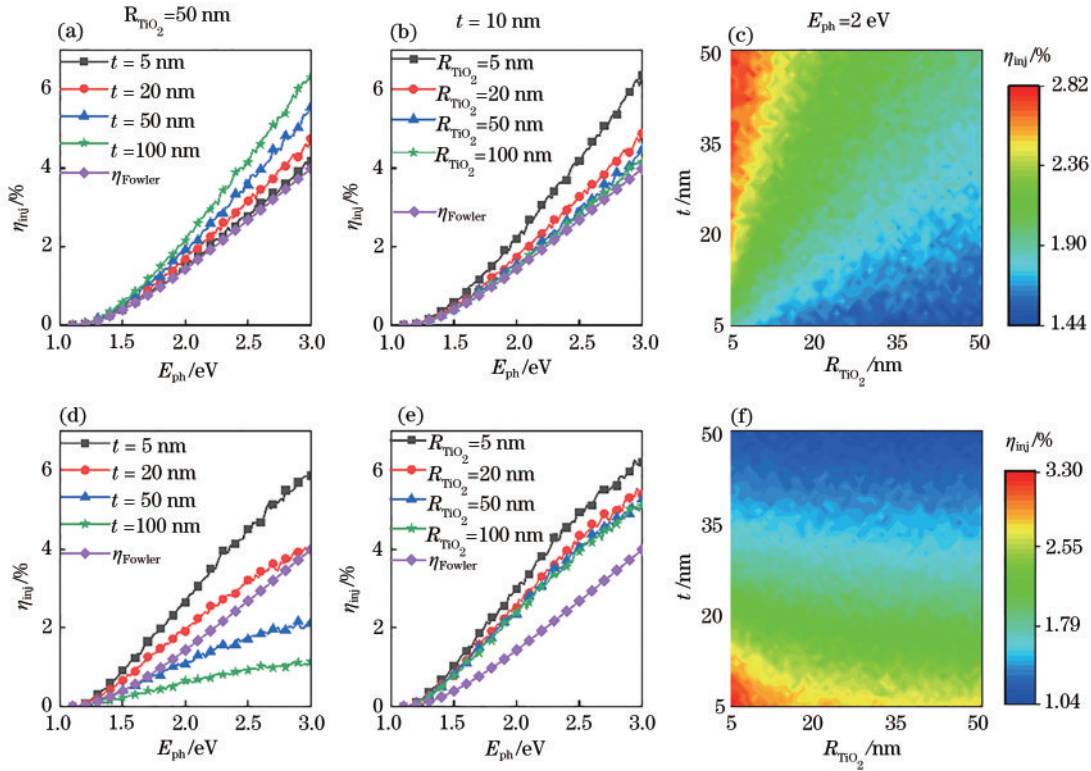


图 4 不考虑散射和考虑散射时双结核壳纳米线结构的注入效率。不考虑散射时(a)不同金属厚度和(b)不同纳米线半径下的双结核壳纳米线结构的注入效率谱;(c) $E_{ph} = 2 \text{ eV}$ 时,注入效率随着 t 和 R_{TiO_2} 的变化;(d)~(f)分别是考虑电子散射时与图4(a)~(c)对应的热电子的注入效率

Fig. 4 Injection efficiency of double-junction core-shell nanowire structure when considering electron scattering and without considering electron scattering. Injection efficiency of double-junction core-shell nanowire structure for (a) different metallic film thicknesses and (b) different nanowire radii without considering electron scatterings; (c) injection efficiency as a function of t and R_{TiO_2} for $E_{ph} = 2 \text{ eV}$; (d)–(f) injection efficiency of hot electrons corresponding to Figs. 4(a)–(c) when considering electron scattering

于 R_{TiO_2} 时肖特基界面在一定范围内可视为平面,热电子分布近似均匀^[42],注入效率接近福勒理论效率。分析热电子注入效率随着金属厚度 t 和 R_{TiO_2} 的变化可以看出,未考虑散射时,双结核壳结构的热电子注入效率均高于福勒理论效率,并且其最高注入效率约是单结核壳结构的2倍。

分析金属厚度比较小(比如 $t = 5 \text{ nm}$)的双结核壳纳米线结构,当考虑电子散射时,电子-声子散射有利于热电子越过肖特基势垒,从而提高热电子注入效率。当 t 增大时,热电子扩散到肖特基界面的距离增加,在此过程中因电子-电子散射造成较大的热化损失,从而显著降低了注入效率,如图4(d)所示。随着 R_{TiO_2} 的增大,大部分的热电子在靠近内肖特基界面处产生,内肖特基界面收集电子的能力比外肖特基界面弱,并且在扩散到外肖特基界面的过程中发生电子-电子散射,导致热电子注入效率下

降。当 R_{TiO_2} 足够大时,双结核壳结构的热电子注入效率趋近于对应的平面双结热电子器件的注入效率。入射光子能量为 2 eV 的双结核壳纳米线结构中,热电子注入效率对 R_{TiO_2} 的变化不敏感,且其随着金属厚度 t 的变化比较明显[图4(f)]。

为了进一步分析双结核壳纳米线结构中的热电子注入效率,本文分别在 $t = 10 \text{ nm}$ 和 $R_{\text{TiO}_2} = 50 \text{ nm}$ 条件下计算了双结核壳纳米线结构中从内、外两个肖特基界面收集的热电子效率。从图5中可以明显地看到外肖特基界面收集热电子的能力高于内肖特基界面,这与前文定性分析的结果相一致。此外,通过分析还可以发现,当金属厚度固定为 10 nm 时,外(内)肖特基结收集热电子的效率随着半径的增加而降低(升高),即内/外肖特基结的收集效率差随着纳米线半径的增加而逐渐减小,最终在纳米线半径远大于金属厚度时趋于0(近似于

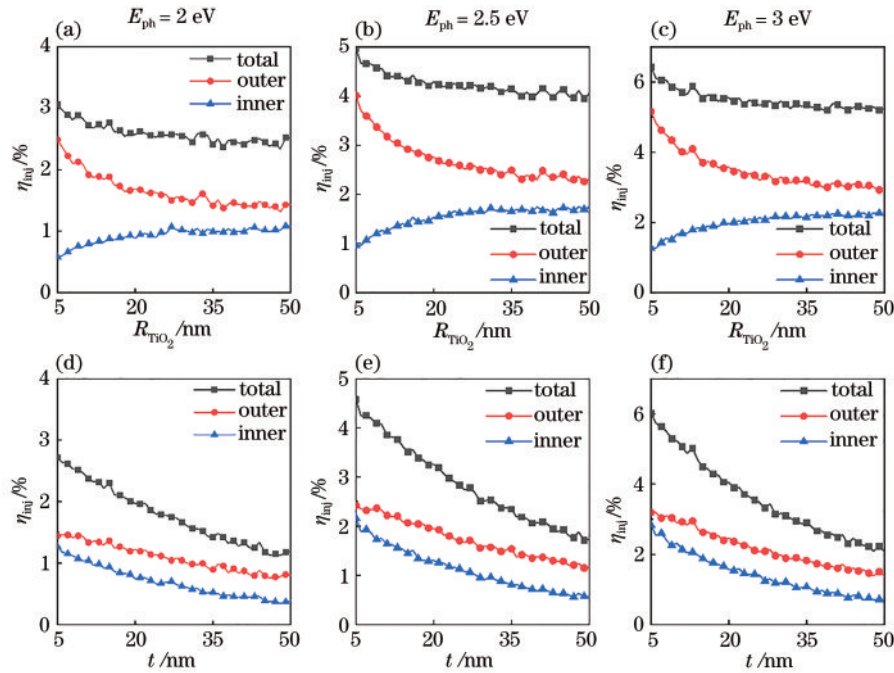


图5 入射光子能量分别为2, 2.5, 3 eV时,双结核壳结构纳米线的内/外肖特基结注入效率随 R_{TiO_2} 和 t 的变化。

(a)~(c) $t = 10 \text{ nm}$ 时注入效率随 R_{TiO_2} 的变化;(d)~(f) $R_{\text{TiO}_2} = 50 \text{ nm}$ 时注入效率随金属厚度 t 的变化

Fig. 5 Injection efficiency of inner and outer Schottky junction varying with R_{TiO_2} and t for E_{ph} of 2, 2.5, and 3 eV in double-junction core-shell nanowire structures. (a)~(c) Injection efficiency varying with R_{TiO_2} when $t = 10 \text{ nm}$; (d)~(f) injection efficiency varying with t when $R_{\text{TiO}_2} = 50 \text{ nm}$

平面双结热电子器件)。当纳米线半径固定为50 nm,内/外肖特基结的注入效率均随着金属厚度的增加而降低,两者的收集效率差变化相对不大。

3 结 论

以平面单(双)结、圆柱以及单(双)结核壳纳米线结构的Au/TiO₂热电子器件为例,利用蒙特卡罗模拟方法研究了金属纳米结构的几何形貌、尺寸和肖特基势垒对热电子注入效率的影响。在平面热电子系统中,在金属厚度比较大的情况下,双肖特基势垒结构可以显著地减小热电子的热化损失,从而提高热电子注入效率;而金属比较薄时,双结系统与单结系统的注入效率相差不大。在单结纳米线核壳结构中,电子-声子散射会改变热电子扩散方向,使得部分始终无法到达肖特基界面的热电子可以进入半导体,从而提高热电子注入效率,并且电子注入效率随着金属厚度(纳米线半径)的增加而降低(提高)。在双结核壳结构的纳米线系统中,外肖特基结具有更强的热电子捕获能力。随着金属厚度(纳米线半径)的增加,金属中靠近外(内)肖特基结处产生的热电子数量增加,导致注入效率提高

(降低)。对不同金属纳米结构、尺寸和肖特基势垒构成的热电子系统中的载流子动力学进行了系统研究,该研究可为更好地调控热电子系统注入效率和进行器件的优化设计提供理论指导。

参 考 文 献

- [1] Lee D Y, Park J H, Kim Y H, et al. Effect of Nb doping on morphology, crystal structure, optical band gap energy of TiO₂ thin films[J]. Current Applied Physics, 2014, 14(3): 421-427.
- [2] Guo Q, Zhou C Y, Ma Z B, et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: concepts, mechanisms, and challenges[J]. Advanced Materials, 2019, 31(50): e1901997.
- [3] Zhang D Z, Gu X H, Jing F Y, et al. High performance ultraviolet detector based on TiO₂/ZnO heterojunction[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2015, 618: 551-554.
- [4] Bach U, Lupo D, Comte P, et al. Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies[J]. Nature, 1998, 395(6702): 583-585.
- [5] Hossein-Babaei F, Lajvardi M M, Alaei-Sheini N.

- The energy barrier at noble metal/TiO₂ junctions[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(8): 083503.
- [6] Wang Y, Aravind I, Cai Z, et al. Hot electron driven photocatalysis on plasmon-resonant grating nanostructures[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(15): 17459-17465.
- [7] Leenheer A J, Narang P, Lewis N S, et al. Solar energy conversion via hot electron internal photoemission in metallic nanostructures: efficiency estimates[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(13): 134301.
- [8] Sobhani A, Knight M W, Wang Y, et al. Narrowband photodetection in the near-infrared with a plasmon-induced hot electron device[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1643.
- [9] Knight M W, Sobhani H, Nordlander P, et al. Photodetection with active optical antennas[J]. *Science*, 2011, 332(6030): 702-704.
- [10] Lee Y K, Jung C H, Park J, et al. Surface plasmon-driven hot electron flow probed with metal-semiconductor nanodiodes[J]. *Nano Letters*, 2011, 11(10): 4251-4255.
- [11] Yu T, Zhang C, Liu H M, et al. Planar, narrowband, and tunable photodetection in the near-infrared with Au/TiO₂ nanodiodes based on Tamm plasmons[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(48): 23182-23187.
- [12] Shan H Y, Zu S, Fang Z Y. Research progress in ultrafast dynamics of plasmonic hot electrons[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(3): 030002.
单杭永, 祖帅, 方哲宇. 表面等离激元热电子超快动力学研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(3): 030002.
- [13] Rao W Y, Wang D, Kups T, et al. Nanoporous gold nanoparticles and Au/Al₂O₃ hybrid nanoparticles with large tunability of plasmonic properties[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(7): 6273-6281.
- [14] Qi Z Y, Zhai Y S, Wen L, et al. Au nanoparticle-decorated silicon pyramids for plasmon-enhanced hot electron near-infrared photodetection[J]. *Nanotechnology*, 2017, 28(27): 275202.
- [15] Tanzid M, Ahmadivand A, Zhang R M, et al. Combining plasmonic hot carrier generation with free carrier absorption for high-performance near-infrared silicon-based photodetection[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(9): 3472-3477.
- [16] Zhang C, Qian Q Y, Qin L L, et al. Broadband light harvesting for highly efficient hot-electron application based on conformal metallic nanorod arrays[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(12): 5079-5085.
- [17] Yang Z Q, Du K, Wang H, et al. Near-infrared photodetection with plasmon-induced hot electrons using silicon nanopillar array structure[J]. *Nanotechnology*, 2019, 30(7): 075204.
- [18] Yang Z Q, Liu M, Liang S H, et al. Hybrid modes in plasmonic cavity array for enhanced hot-electron photodetection[J]. *Optics Express*, 2017, 25(17): 20268-20273.
- [19] Wen L, Chen Y F, Liang L, et al. Hot electron harvesting via photoelectric ejection and photothermal heat relaxation in hotspots-enriched plasmonic/photonic disordered nanocomposites[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(2): 581-591.
- [20] Zhang C, Wu K, Giannini V, et al. Planar hot-electron photodetection with Tamm plasmons[J]. *ACS Nano*, 2017, 11(2): 1719-1727.
- [21] Zhang C, Cao G Y, Wu S L, et al. Thermodynamic loss mechanisms and strategies for efficient hot-electron photoconversion[J]. *Nano Energy*, 2019, 55: 164-172.
- [22] Sun Q X, Zhang C, Shao W J, et al. Photodetection by hot electrons or hot holes: a comparable study on physics and performances[J]. *ACS Omega*, 2019, 4(3): 6020-6027.
- [23] Fowler R H. The analysis of photoelectric sensitivity curves for clean metals at various temperatures[J]. *Physical Review*, 1931, 38(1): 45-56.
- [24] Wu K, Chen J, McBride J R, et al. Efficient hot-electron transfer by a plasmon-induced interfacial charge-transfer transition[J]. *Science*, 2015, 349(6248): 632-635.
- [25] Crowell C R, Spitzer W G, Howarth L E, et al. Attenuation length measurements of hot electrons in metal films[J]. *Physical Review*, 1962, 127(6): 2006-2015.
- [26] Schmidt-Ott A, Schurtenberger P, Siegmann H C. Enormous yield of photoelectrons from small particles[J]. *Physical Review Letters*, 1980, 45(15): 1284-1287.
- [27] Chen Q Y, Bates C W. Geometrical factors in enhanced photoyield from small metal particles[J]. *Physical Review Letters*, 1986, 57(21): 2737-2740.

- [28] Piryatinski A, Huang C K, Kwan T J T. Theory of electron transport and emission from a semiconductor nanotip[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 125(21): 214301.
- [29] Muravev V, Mishchenka V. Modeling of electron transfer in graphene on sic substrate[J]. *International Journal of Nanoscience*, 2019, 18: 1940093.
- [30] Blandre E, Jalias D, Petrov A Y, et al. Limit of efficiency of generation of hot electrons in metals and their injection inside a semiconductor using a semiclassical approach[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(9): 3613-3620.
- [31] Pescaglini A, Martín A, Cammi D, et al. Hot-electron injection in Au nanorod-ZnO nanowire hybrid device for near-infrared photodetection [J]. *Nano Letters*, 2014, 14(11): 6202-6209.
- [32] Yu Y F, Ni Z H. Photodetection based on surface plasmon-induced hot electrons [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(20): 202403.
于远方, 倪振华. 表面等离子激元热电子光电探测 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(20): 202403.
- [33] He S Q, Ke H P, Yan L, et al. Effect of interface state at semiconductor-insulator contact interface in Ge/Si heterogeneous bonding on photoelectric transport characteristics of heterojunction [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(19): 1931001.
何盛泉, 柯海鹏, 严莲, 等. Ge/Si 异质键合半/绝接触界面态对异质结光电输运特性的影响研究 [J]. *光学学报*, 2020, 40(19): 1931001.
- [34] Zhen Z, Hao R, Xing D, et al. Nearly-ballistic optimization design of high-speed uni-traveling-carrier photodiodes [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(10): 1006003.
甄政, 郝然, 邢东, 等. 高速单行载流子光电二极管的近弹道优化设计 [J]. *中国激光*, 2020, 47(10): 1006003.
- [35] Ma R, Rao Y J, Zhang W L, et al. Multimode random fiber laser for speckle-free imaging [J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2019, 25(1): 0900106.
- [36] Stuart R N, Wooten F. Monte Carlo calculations of electron scattering in photoemission [J]. *Physical Review*, 1967, 156(2): 364-370.
- [37] Huang K J, Li S X, Bai Z C, et al. Surface plasmons based on nonlocal and size-dependent effects of metallic nanoparticles [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(20): 202414.
黄恺健, 李世雄, 白忠臣, 等. 基于金属纳米结构非局域与尺寸效应的表面等离子激元特性研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(20): 202414.
- [38] Liu J G, Zhang H, Link S, et al. Relaxation of plasmon-induced hot carriers [J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(7): 2584-2595.
- [39] Bauer M, Marienfeld A, Aeschlimann M. Hot electron lifetimes in metals probed by time-resolved two-photon photoemission [J]. *Progress in Surface Science*, 2015, 90(3): 319-376.
- [40] Kanter H. Slow-electron mean free paths in aluminum, silver, and gold [J]. *Physical Review B*, 1970, 1(2): 522-536.
- [41] Krolkowski W F, Spicer W E. Photoemission studies of the noble metals. I. copper [J]. *Physical Review*, 1969, 185(3): 882-900.
- [42] Gong T, Munday J N. Angle-independent hot carrier generation and collection using transparent conducting oxides [J]. *Nano Letters*, 2015, 15(1): 147-152.