зывается столь малым, что теряет смысл понятие квазичастицы:

$$\Delta\varepsilon \sim \frac{\hbar}{\Delta t} \sim \varepsilon_n.$$

Исключение могут составить лишь сверхпроводники, обладающие щелью в энергетическом спектре.

§ 67. Внешний фотоэффект с поверхности металла

При освещении металла светом достаточно высокой частоты с его поверхности вылетают фотоэлектроны. Это явление, получившее название внешнего фотоэффекта, широко изучено и нашло общеизвестные практические приложения. Однако достаточно полная и последовательная теория внешнего фотоэффекта была развита совсем недавно[1]).

Теория внешнего фотоэффекта с поверхности металла может служить иллюстрацией подхода к изучению так называемых пороговых явлений в квантовой механике. Под пороговыми явлениями понимают переходы при энергиях, близких к энергетическому порогу данного процесса.

Рассмотрим металл, граничащий с некоторой оптически прозрачной средой. Такой средой может быть твердый диэлектрик, раствор или вакуум. При освещении поверхности металла светом с частотой ω однофотонный переход с вылетом электрона из металла может иметь место только при $\omega > \omega_0$, где пороговая частота ω_0 связана с работой выхода W очевидным соотношением $W = \hbar\omega_0$.

Мы ограничимся частотами ω, близкими к ω_0, и будем искать вероятность вылета фотоэлектронов и фототок I в зависимости от частоты света.

Фотоэффект в металлах может иметь в принципе два разных механизма:

1. Поверхностный фотоэффект, при котором фотоны сталкиваются с электронами, находящимися в поверхностном слое металла. Под поверхностным слоем понимают область, в которой потенциальная энергия изменяется от значения W в глубине металла до нуля на самой поверхности. В поверхностном слое электрон находится в поле сил, изменяющихся от точки к точке. Это обеспечивает выполнение законов сохранения энергии и импульса при столкновении электрона с фотоном с вылетом электрона из металла.

2. Объемный фотоэффект, наступающий в области оптической прозрачности металлов. Эта область лежит обычно

---

[1]) Изложение этого параграфа основано на работе А. М. Бродского, Ю. Я. Гуревича и В. Г. Левича. Phys. Solid Stat. **40**, 139 (1970), А. М. Бродский, Ю. Я. Гуревич ЖЭТФ **27**, 122 (1968).

в ультрафиолетовой части спектра. При объемном фотоэффекте взаимодействие фотонов с электронами происходит в глубине металла (в области постоянства средней потенциальной энергии). Роль третьего тела, обеспечивающего выполнение законов сохранения, играют в этом случае фотоны или примеси.

При энергиях фотонов ниже 8—10 *эв* металлы оптически не прозрачны и может иметь место только поверхностный фотоэффект (исключение составляют щелочные металлы). При $\omega \gtrsim \omega_0$ энергия вылетевших фотоэлектронов E мала по сравнению с $\hbar\omega_0$, так что фотоэлектроны можно считать медленными частицами. Заметим, что обычно энергия фотоэлектронов составляет около 1 *эв*, так что она еще велика по сравнению с kT.

Будем считать, что металл занимает полупространство $-\infty < z \leqslant 0$ и имеет однородную внешнюю поверхность. Электрон движется в потенциальном поле с потенциальной энергией $U(z)$, которая при достаточно больших значениях $(-z)$ переходит в строго периодическое поле внутри кристалла. Среднее значение потенциальной энергии в глубине металла равно $U(z) \simeq -W$. В области $0 < z < \delta$, т. е. в поверхностном слое среды электрон попадает в сложное неизвестное потенциальное поле. Мы будем считать ширину слоя δ малой, так, чтобы имело место неравенство

$$\frac{p\delta}{\hbar} \ll 1, \tag{67,1}$$

где p — импульс вылетевшего электрона в направлении оси z. Иными словами, мы будем считать длину волны электрона $\lambda \gg \delta$.

Наконец, при $z > \delta$ потенциальную энергию в среде можно записать как

$$U^a(z) = -V_0 - \frac{e^2}{4\varepsilon_{\text{эфф}} z}. \tag{67,2}$$

Первое слагаемое имеет смысл потенциальной энергии электрона в среде (в вакууме мы принимаем его энергию равной нулю). Второе слагаемое представляет силу изображения в среде с эффективной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon_{\text{эфф}}$. Поскольку электрон движется в среде с энергией значительно большей, чем тепловая, $\varepsilon_{\text{эфф}}$ не совпадает со статистической диэлектрической проницаемостью, а скорее приближается к оптической проницаемости.

Напишем уравнение Шредингера для волновой функции электрона внутри и вне металла. Поскольку металл считается однородным в плоскости xy, невозмущенную волновую функцию можно представить в виде

$$\psi = \psi_0(E, p, z)\, e^{ip_{\parallel}\rho}, \tag{67,3}$$

где $p_{\parallel}$ и ρ — импульс и радиус-вектор в плоскости xy и E — энергия электрона.

Невозмущенное уравнение Шредингера имеет вид

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{p_{\parallel}^2}{2m}+U(z)\right\}\psi_0=E\psi_0. \qquad (67,4)$$

При воздействии поля излучения, которое можно характеризовать оператором $\hat{H}'(z)e^{i\omega t}$, в первом приближении теории возмущений можно написать

$$\psi\cong\psi_0(z)+\psi_1(z), \qquad (67,5)$$

где ψ_1 удовлетворяет уравнению

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+U(z)+\frac{p_{\parallel}^2}{2m}-(E+\hbar\omega)\right\}\psi_1=-\hat{H}'\psi_0(z). \qquad (67,6)$$

Здесь $(E+\hbar\omega)$ — энергия электрона, поглотившего фотон.

Воспользовавшись законом сохранения энергии

$$E+\hbar\omega=\frac{p^2+p_{\parallel}^2}{2m}-V_0, \qquad (67,7)$$

перепишем (67,6) в виде

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{p^2}{2m}+U(z)+V_0\right\}\psi_1=-\hat{H}'\psi_0. \qquad (67,8)$$

Рассмотрим решение уравнения (67,8) в областях $z>\delta$ и $z<0$. В первой области, учитывая быстрое спадание ψ_0 вне металла, можно опустить член $H'\psi_0$ в правой части (67,8).

Вне металла электрон можно считать движущимся в поле $U^a(z)$. При этом импульс в плоскости (xy) сохраняется, так что

$$p_{\parallel}^{\text{внутр}}=p_{\parallel}^{(a)}. \qquad (67,9)$$

Это позволяет представить (67,8) в виде

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}+\frac{p^2}{2m}+\frac{e^2}{4\varepsilon_{\text{эфф}}z}\right)\psi_1(z)=0. \qquad (67,10)$$

Уравнение (67,10) совпадает с уравнением, описывающим движение электрона с нулевым орбитальным моментом в кулоновском поле. Нужное нам асимптотическое выражение ψ_1 при $z\to\infty$ в кулоновском поле, отвечающее уходящей на бесконечность частице, имеет вид

$$\psi_1(z\to\infty)\equiv\chi^+_{z\to\infty}=\exp\left\{i\left(pz+\eta\ln 2pz+\delta_0\right)\right\}, \qquad (67,11)$$

где обозначено

$$\eta = \frac{me^2}{\varepsilon_{\text{эфф}} p}, \tag{67,12}$$

$$\delta_0 = \arg(1 - i\eta). \tag{67,13}$$

При $z \to 0$ для ψ_1 можно воспользоваться рассуждениями § 38 ч. V, положив

$$\psi_1 \equiv \chi^+_{z\to 0} \sim \left[\frac{1 - e^{-2\pi\eta}}{2\pi\eta}\right]^{1/2} \left(\frac{pz}{\hbar}\right). \tag{67,14}$$

Поэтому $\psi_1(z)$ можно представить в виде

$$\psi_1(z) = G(p, \omega)\, \chi\left(\frac{pz}{\hbar}, \eta\right), \tag{67,15}$$

где χ — кулоновская функция с указанным асимптотическим поведением, а $G(p, \omega)$ — функция, не зависящая от z. Для ее определения (67,15) следует сомкнуть с решением внутри металла, т. е. с решением (67,8) при $z < \delta$.

Подобно тому как это было сделано в § 93 ч. V, при этом смыкании следует воспользоваться условием $\left(\frac{\psi'}{\psi} = \text{const}\right)$. Вместо того, чтобы производить смыкание при $z = \delta$, мы будем смыкать (67,15) с решением внутри металла при $z = 0$. На длине δ волновая функция частицы с длиной волны $\lambda \gg \delta$ не успевает существенным образом измениться. Обращаясь к области $z < 0$, заметим, что внутри металла потенциальная энергия $|U(z) + V_0|$ весьма велика по сравнению с величиной $\frac{p^2}{2m}$. Поэтому в (67,8) при $z < 0$ в уравнении Шредингера можно опустить слагаемое $\frac{p^2}{2m}$. В результате волновая функция внутри металла оказывается не зависящей от величины p.

В точке $z = 0$ следует написать условие смыкания функции (67,15), зависящей, вообще говоря, от p с функцией, от p не зависящей. Ясно, что условие смыкания может быть выполнено при всех значениях p, если при $z \to 0$ $\psi_1(z)$, даваемое (67,15), также не зависит от p.

Поэтому следует положить

$$G(p, \omega) = \left[\frac{2\pi\eta}{1 - e^{-2\pi\eta}}\right]^{1/2} f(\omega), \tag{67,15'}$$

где $f(\omega)$ — некоторая функция частоты, не зависящая от p.

Таким образом, при $z \to \infty$ получаем

$$\psi_1 \to \left[\frac{2\pi\eta}{1 - e^{-2\pi\eta}}\right]^{1/2} e^{\frac{ipz}{\hbar}}. \tag{67,16}$$

Зная волновую функцию, можно найти фототок. Именно, плотность потока вероятности

$$j = \frac{\hbar}{2m}(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*) = \frac{\sqrt{2E_0}}{m}\frac{1}{1 - e^{-\sqrt{E_0/E}}}, \qquad (67,17)$$

где $E_0 = \dfrac{33}{\varepsilon^2_{\text{эфф}}} eV$.

Полный фототок с единицы поверхности металла дается формулой

$$J = e\int jn(E)\rho(E, p_\parallel)\,\theta(E)\,dE\,dp_\parallel =$$

$$= e\sqrt{\frac{2E_0}{m^2}}\,f(\omega)\int\limits_W^\infty \frac{dE}{\left(\exp\left(\frac{E-\mu}{kT}\right)+1\right)}\,\frac{1}{\left(1-\exp\left\{-\sqrt{\frac{E_0}{E}}\right\}\right)}\times$$

$$\times \int\limits_0^{\sqrt{2m(E+\hbar\omega+V_0)}} 2\pi\rho(E, p_\parallel)\,|p_\parallel|\,dp_\parallel, \qquad (67,18)$$

где $n(E)$ — распределение Ферми, $\rho(E, p_\parallel)$ — число состояний с данным E и $p_\parallel$. Химический потенциал μ связан с работой выхода и потенциалом V_0 очевидным соотношением $\mu = -W + V_0$. Считая $\rho(E, p_\parallel)$ медленно изменяющейся функцией, можно вынести ее за знак интеграла. Дальнейшие выкладки можно провести для двух случаев — вылета электронов в вакуум и среду.

В первом случае энергия фотоэлектронов $E \ll E_0$ и $j = \text{const}$. При этом вычисление интеграла (67,18) дает

$$I \sim (E - \hbar\omega_0)^2. \qquad (67,19)$$

Полученный закон зависимости фототока от частоты (закон Фаулера) хорошо согласуется с опытом.

При вылете в диэлектрик или раствор электролита $\varepsilon_{\text{эфф}} \sim 6 - 10$, так что $E_0 \sim 0{,}3 - 1$ *эв* и $E > E_0$. Соответственно, $j \sim \sqrt{E}$.

В этом случае

$$I \sim (E - \hbar\omega_0)^{5/2}. \qquad (67,20)$$

Эта частотная зависимость также была хорошо подтверждена опытными данными для фототока на границе металл — раствор.