

05:07:11

©1993 г.

О НАБЛЮДЕНИИ ПЛАЗМЕННОГО РЕЗОНАНСА ВО ВНЕШНЕМ ФОТОЭФФЕКТЕ ДЛЯ СЕРЕБРА

О.К.Фомин

Исследована возможность наблюдения фотоэлектрического плазменного резонанса во внешнем фотоэффекте для серебра. Предложена простая модель для описания ожидаемых эффектов. Следующие из модели выводы проверены в экспериментах. Показано, что фотоэлектрический плазменный резонанс должен проявляться для очень тонких пленок серебра в виде максимумов на зависимости фототока от толщины пленки $I(\delta)$ и на зависимости фототока от энергии фотонов $i(h\nu)$ для пленки с толщиной, соответствующей максимуму на зависимости $I(\delta)$. Последний максимум лежит вблизи красной границы фотоэффекта при энергиях фотонов, меньших принятого для серебряных пленок среднего значения работы выхода. Последний факт интерпретирован как следствие специфического изменения работы выхода серебра при изменении толщины пленки.

Введение

В связи с тем что рекомендованное значение работы выхода для серебра равно 4.25 эВ [1], а энергия плазмона имеет существенно меньшую величину (3.7 эВ для объемного и 3.5 для поверхностного плазмона [2]), считается, что возбуждение плазменных колебаний в серебре не должно проявляться во внешнем фотоэффекте. Подобное явление удалось наблюдать лишь при фотоэлектронной эмиссии на границе металл-электролит [3], когда эффективная работа выхода электрона оказывается меньше энергии плазмона.

Более внимательный анализ ситуации открывает возможность наблюдения плазменного резонанса во внешнем фотоэффекте для серебра. Известно, что энергия и амплитуда плазменных колебаний в металлах в заметной степени определяется физическим состоянием металлических пленок (сплошная, гранулированная), концентрацией и формой частиц в гранулированных пленках (сферы, цилиндры, фракталы), взаимодействием частиц с окружающей средой, в том числе с подложкой [2,4-6]. Возможность эффективного возбуждения светом плазменных колебаний в металлической пленке также определяется ее состоянием: в гранулированных пленках это можно сделать и неполяризованным светом, в зеркально-гладких только поляризованным в плоскости падения луча света на поверхность [7]. Подстроечным параметром, регулирующим

физическое состояние пленки, является ее эффективная толщина. В результате, изменяя толщину пленки, можно сдвигать положение плазмона на энергетической шкале в некотором интервале энергий и влиять на вероятность возбуждения светом плазменных колебаний в ней. Если при таком смещении полоса возбуждения плазменных колебаний выйдет в область фотоэлектронной эмиссии или хотя бы частично перекроет ее, то можно ожидать появления пика фотоэлектронной эмиссии в припороговой области энергий.

Данная работа посвящена обоснованию возможности наблюдения фотоэлектрического плазменного резонанса для серебряных пленок, граничащих с вакуумом или газом, и экспериментальной проверке существования такого эффекта.

Теоретическая оценка возможности наблюдения фотоэлектрического плазменного резонанса для серебра

Для серебряных гранул на кварцевой подложке обнаружено наличие тонкой структуры в спектре оптического поглощения вблизи порога фотоэлектронной эмиссии [8]. Одна из необъясненных полос поглощения по положению на шкале энергий и по поведению с изменением толщины пленки серебра коррелирует с полосой электрон-фотонного излучения из тонких пленок серебра [9]. Она отнесена автором работы [9] к процессу возбуждения поверхностных плазмонов в гранулах серебра. Эта полоса поглощения для очень тонких пленок имеет максимум, лежащий при $h\nu = 4.3$ эВ, и полуширину ~ 0.5 эВ, что позволяет надеяться обнаружить ее вклад в фотоэлектронную эмиссию. Возможность наблюдения соответствующих эффектов может быть априори оценена на основании следующей полуэмпирической модели фотоэлектронной эмиссии с тонких пленок.

Используя известное соотношение для фототока с фотокатода, облучаемого монохроматическим светом,

$$i = e \cdot \Phi_i \cdot Y_i / h\nu_i \quad (1)$$

и учитывая, что для припороговой области фотоэлектронной эмиссии [10,11]

$$Y_i \sim \alpha_i (h\nu_i - h\nu_0)^2, \quad (2)$$

можно записать для фототока с тонкой металлической пленки следующее выражение:

$$i \sim \frac{\alpha_i \delta_i \Phi_i}{\nu_i}. \quad (3)$$

В приведенных выражениях Φ_i — монохроматический световой поток, падающий на фотокатод; ν_i — частота монохроматической световой волны; Y_i — квантовый выход фотоэлектронов; e — заряд электрона; h — постоянная Планка; ν_0 — красная граница фотоэффекта; α_i — коэффициент оптического поглощения, рассчитанный на единицу объема и один падающий фотон; δ — эффективная толщина пленки.

Задача сводится к учету вклада в α_i фотопоглощения, связанного с возбуждением плазмонов в области энергий фотонов, превышающих работу выхода. Обозначив этот вклад через $\alpha_{i,p}$ и аппроксимируя форму

полосы плазменного фотопоглощения функцией Гаусса, можно записать выражение

$$\alpha_{ip} = \alpha_{im} \cdot \exp \left[-\frac{(\hbar\nu_i - \hbar\nu_{mp})^2}{2\sigma^2} \right], \quad (4)$$

α_{mp} — коэффициент поглощения в максимуме полосы; ν_{mp} — частота, соответствующая максимуму полосы; 2σ — среднеквадратичная ширина гауссова распределения.

На основании результатов работ [12,13] зависимость α_{mp} и $\hbar\nu_{mp}$ от толщина пленки δ можно в некотором интервале значений δ аппроксимировать формулами

$$\alpha_{mp} = a(1 + \delta^n), \quad (5)$$

$$\hbar\nu_{mp} = b - c \cdot \delta, \quad (6)$$

где a , n , b и c — постоянные.

Соотношения (3)–(6) в общем виде решают поставленную задачу. В случае полихроматического света имеем выражение для вклада резонансного фотопоглощения в фототок

$$\Delta I(\delta) = \int_{\nu_0}^{\nu_u} \Delta i(\nu, \delta) \cdot d\nu, \quad (7)$$

где $\Delta i(\nu, \delta)$ — вклад резонансного фотопоглощения в фототок при освещении катода монохроматическим светом, ν_u — ультрафиолетовая граница спектра излучения источника света.

Таким образом, для проверки возможности наблюдения плазменного резонанса во внешнем фотоэффекте в случае серебра можно использовать две взаимосвязанные характеристики фотоэмиссии: размерную $\Delta I(\delta)$ и дисперсионную $\Delta i(\nu)_{\delta m}$ для пленок с δ_m , соответствующей максимуму функции $\Delta I(\delta)$.

С использованием приведенных соотношений был проведен расчет указанных характеристик фотоэмиссии для пленок серебра с толщинами в интервале 0–500 Å и для интервала энергий фотонов 3.5–5.5 эВ. Для функции Φ_i использовалась зависимость светового потока ксеноновой лампы высокого давления, которая в ультрафиолетовой области может быть приближенно описана формулой

$$\Phi_i = k \cdot \left(\frac{1}{\hbar\nu_i} - \frac{1}{\hbar\nu_u} \right), \quad (8)$$

причем $\hbar\nu_u \approx 6.2$ эВ.

Характеристики полосы плазменного поглощения в тонких серебряных пленках, использованной в модельных расчетах

Ссылка	σ , эВ	n	b , эВ	c , эВ/Å
[8]	0.22	2.13	4.12	0.0004
[9]	0.29	0.35	4.48	0.0062

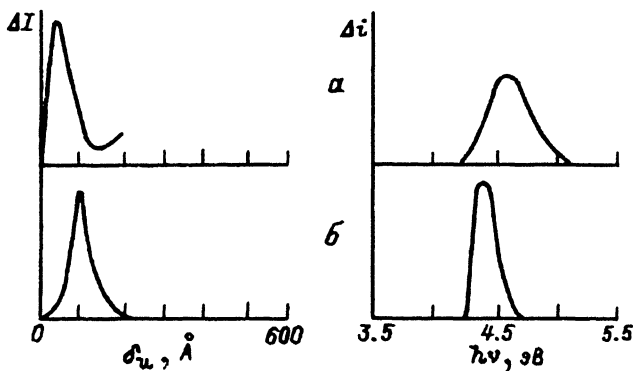


Рис. 1. Расчитанные зависимости $\Delta I = f(\delta_u)$ и $\Delta i = f(h\nu)$.

a — по данным работы [8], *b* — [9]; Δi вычислен для пленок с $\delta_u = \delta_u^0$ и на графике $\Delta I = f(\delta_u)$.

Необходимые для расчетов значения постоянных в формулах (5) и (6) получены из обработки данных по спектру поглощения островковых пленок серебра на кварце [8] и спектру излучения тонких серебряных пленок на углеродной подложке, возбуждаемого быстрыми электронами [9]. Полученные при этом величины сведены в таблицу.

Размерные зависимости полосы плазменного резонанса в рассматриваемых случаях удовлетворительно описываются формулами (5) и (6) в интервале значений $\delta = 0-120 \text{ \AA}$. При толщинах, превышающих 120 \AA , положение полосы поглощения фиксируется на шкале энергий при $h\nu_{mp} \approx 3.75 \text{ эВ}$.

Результаты расчетов приведены на рис. 1, где по оси ординат отложены вычисленные значения ΔI и Δi в отн. ед. Вид полученных зависимостей позволяет предположить, что при достаточно чувствительной методике эксперимента можно ожидать появления максимумов на экспериментальных зависимостях $I(\delta)$ при $\delta \leq 100 \text{ \AA}$ и на зависимостях $i(h\nu)$ в припороговой области частот. Эти максимумы связаны с существованием резонансной полосы фотопоглощения в гранулярных пленках серебра, лежащей обычно на шкале энергий ниже красной границы фотоэффекта, но при определенных условиях выходящей высокоэнергетическим крылом в область энергий, лежащую выше порога фотоэлектронной эмиссии. По мнению авторов работы [9], эту полосу можно связать с возбуждением поверхностных плазмонов, хотя по положению на шкале энергий она больше соответствует объемным плазмонам.

Экспериментальная часть

В проведенных экспериментах предпринята попытка наблюдать особенности в зависимостях фототока с тонких серебряных пленок от их толщины и от энергии фотонов, предсказываемые описанной выше моделью. Основные особенности постановки данных экспериментов могут быть кратко сформулированы следующим образом.

1. Так как ожидаемые эффекты невелики, то эксперименты ставились так, чтобы добиться большой чувствительности их регистрации. Для

этого зависимость фототока от толщины пленки измерялась при освещении ее полихроматическим светом достаточно мощного источника, а при измерениях $i(\nu)$ для монохроматизации света использовались интерференционные светофильтры.

2. Поскольку наблюдению оптического плазменного резонанса в достаточно плотных гранулярных серебряных пленках способствует электрическая изоляция гранул [14], то измерения проводились на воздухе через определенное время после напуска его в вакуумную установку, что способствовало образованию на поверхности гранул изолирующих окисных слоев.

3. Для компенсации немонойтонной зависимости светового потока от частоты вместо $i(\nu)$ при поиске ожидаемого эффекта использовалась зависимость $Y(\nu)$, в которой наблюдаемые токи приведены к одному кванту падающего света.

4. Для увеличения чувствительности последних измерений исследование зависимости $Y(\nu)$ проводилось для пленки с толщиной, соответствующей максимуму на кривой $I(\delta)$.

Серебряные пленки готовились путем термического распыления с танталовых лодочек на кварцевую подложку в вакууме ($p = 10^{-3}$ Па). Расстояние от лодочки до подложки 0,25 м. Подложка представляла собой диск из стекла КУ-2 диаметром 3 см и толщиной 2 мм. При напылении подложка разогревалась до $T \approx 400$ К. Толщина пленки определялась весом полностью испаренного образца и геометрией установки. Для заданной толщины пленки вес образца вычислялся по формулам, приведенным в [15]. Приготовленный пленочный образец охлаждался в вакууме до $T \approx 310-320$ К, затем в установку напускался воздух до атмосферного давления. Измерения фототока начинались через 5 мин после напуска воздуха.

Исследование фотоэлектрических характеристик проводилось диодным методом. Фотокатодом служила пленка серебра на кварцевой подложке, закрепленной в специальном держателе, обеспечивающем электрический контакт пленки со входом электрометрического усилителя. Анодом служила металлическая сетка с прозрачностью 98%. Расстояние между катодом и анодом 1 см. В качестве источника света использовалась ксеноновая лампа высокого давления ДКСШ-250. Световой поток, сформированный в параллельный пучок линзами из кварца КУ-1, направлялся на фотокатод перпендикулярно его поверхности сквозь сетчатый анод. При исследовании зависимости квантового выхода от частоты света использовались интерференционные светофильтры с полосой пропускания ~ 19 нм и прозрачностью $\sim 30\%$, а интенсивность монохроматического светового потока измерялась с использованием болметра НС-10. Напряжение на фотодиоде равнялось 250 В, что соответствовало току насыщения на его вольт-амперной характеристике. Для построения графика зависимости $I = f(\delta)$ использовались начальные значения фототока, для зависимостей же $i = f(\nu)$ измерения проводились через 10 мин и экспериментальные значения фототока, полученные в одной серии измерений, приводились к этому времени путем контроля за временным ходом фототока при выбранной частоте света и введения соответствующих поправок в измеренные величины $i(\nu)$. Полученные экспериментальные зависимости показаны на рис. 2 и 3.

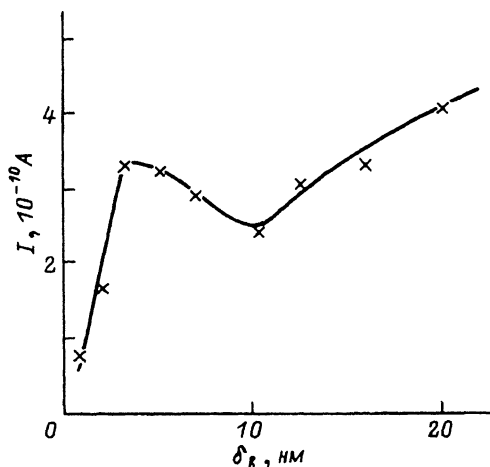


Рис. 2. Экспериментальная зависимость I от δ_B .

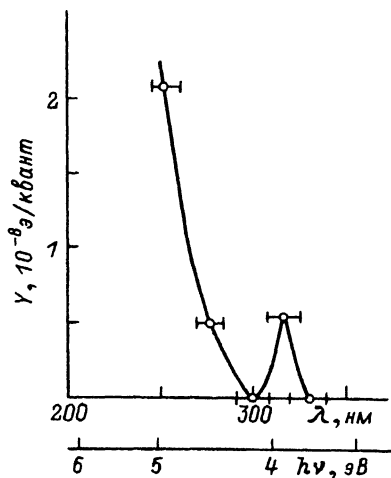


Рис. 3. Экспериментальная зависимость Y от энергии фотонов.

Толщина серебряной пленки $\delta_B^0 = 3.5$ нм.

Обсуждение результатов

Можно отметить качественное согласие графиков на рис. 2 и 3 с ожидаемыми формами соответствующих зависимостей (рис. 1). Однако положение наблюдаемых пиков на шкале δ и шкале $h\nu$ для графиков $I = f(\delta)$ и $Y = f(h\nu)$ соответственно заметно отклоняется от ожидаемого, и это требует дополнительного обсуждения. Прежде всего для корректного сопоставления графиков $I = f(\delta_B)$ и $\Delta I = f(\delta_i)$ следует знать соотношение между δ_B и δ_i . На основании результатов работы [14] для системы кварц-серебряная пленка можно получить следующее соотношение $\delta_i \approx 2.5\delta_B$, следовательно, найденное нами оптимальное значение соответствует $\delta_i^0 \approx 9$ нм. Рассчитанные значения $\delta_i^0 \approx 5$ [8] и 10 нм [9]. Принимая во внимание полуколичественный характер проведенного нами исследования, можно удовлетвориться таким совпадением. Следует подчеркнуть, что определенное в наших экспериментах оптимальное значение δ_B^0 является оценкой сверху из-за ограничения величины фототока с очень тонких пленок их проводимостью. Таким образом, наше значение δ^0 должно быть ближе к значению δ^0 , полученному на основании результатов работы [8], что естественно, поскольку в ней имели дело с аналогичной системой (серебро на кварце).

Сложнее обстоит дело с несовпадением положения расчетного и наблюдаемого пиков на шкале энергий фотонов. В эксперименте регистрируется пик, лежащий существенно ниже принятого значения работы выхода электрона с серебряных пленок (в рассмотренной модели он лежит, естественно, выше работы выхода). Этот факт нельзя объяснить в рамках предложенной модели без ее расширения. Расширение модели, позволяющее объяснить появление резонанса в фотоэлектронной эмиссии с серебряных пленок при $h\nu < 4.25$ эВ, можно получить, учитывая в формуле (2) зависимость ν_0 от δ . Такая зависимость для серебряных пленок наблюдалась в экспериментах [16,17]. Вблизи $\delta_B \approx 10$ нм работа

выхода серебряной пленки, согласно этим экспериментальным данным, проходит через минимум. Аппроксимация экспериментальной зависимости работы выхода от толщины пленки подходящей функцией (например, функцией Морзе) позволяет не только объяснить в рамках предложенной модели появление пика на рис. 3 при энергиях фотонов, меньших работы выхода электронов (4.25 эВ), но и предсказать перемещение этого пика по шкале энергий с изменением толщины пленки. Однако для наблюдения последнего эффекта необходима методика, обладающая не только большой чувствительностью, но и высоким разрешением по энергии.

Таким образом, при определенных условиях для серебряных пленок можно наблюдать во внешнем фотоэффекте резонанс, связанный с возбуждением плазменных колебаний электронов в металле.

Список литературы

- [1] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Справочник. Киев: Наукова думка, 1981. 339 с.
- [2] Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986. 660 с.
- [3] Sass J.K., Stucki S., Luverenz H.J. // Surf. Sci. 1977. Vol. 68. P. 429-435.
- [4] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [5] Корнеев А.А., Осадчиев В.М. Препринт МИФИ. № 030-86. М., 1986.
- [6] Корнеев А.А., Осадчиев В.М. Поверхность и эффекты неоднородности твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 3.
- [7] Steimann W. // Phys. St. Sol. 1968. Vol. 28. P. 437-462.
- [8] Бондарь Е.А., Родионов М.К. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. Вып. 3. С. 463-465.
- [9] Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А. Электронные процессы в островковых металлических пленках. Киев: Наукова думка, 1980. 239 с.
- [10] Penn D.R., Rendall R.W. // Phys. Rev. B. 1982. Vol. 26. P. 3047-3067.
- [11] Бродский А.М., Гуревич Ю.Я. Теория электронной эмиссии из металлов. М.: Наука, 1973. 256 с.
- [12] Burtscher H., Scherrer L., Siegmann H.C. et al. // J. Appl. Phys. 1982. Vol. 1. P. 3787-3791.
- [13] Liebsch A., Persson B.N.J. // J. Phys. C. 1983. Vol. 16. P. 5375-5391.
- [14] Шкляревский И.Н., Патомов П.Л., Корнеев Т.И. // Диспергированные металлические пленки. Киев, 1972. С. 201-213.
- [15] Холлэнд Л. Нанесение тонких пленок в вакууме. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1983. 608 с.
- [16] Garrow R. // Annales des Physique (Paris). 1965. Vol. 10. P. 595-621.
- [17] Gaudart L. // J. Phys. (Paris). 1973. Vol. 34C. P. 97-105.

Петрозаводский университет
им.О.В.Куусинена

Поступило в Редакцию
10 августа 1992 г.