

12,13

Подпороговая фотоэлектронная эмиссия из нанокластеров меди на поверхности SiO₂

© С.М. Соловьев, Н.Д. Потехина

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Soloviev@ms.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2011 г.)

Подпороговая фотоэлектронная эмиссия из нанокластеров меди, сформированных на поверхности SiO₂, наблюдалась при облучении поверхности фотонами в диапазоне энергий 3.1–6.5 eV. Средние размеры нанокластеров меди на поверхности окиси кремния составляли 250–500 nm. Помимо обычной фотоэмиссии из заполненного поверхностного состояния Шокли (SS) сильная фотоэлектронная эмиссия наблюдалась при энергиях облучающих поверхность фотонов на 0.5 eV ниже работы выхода поверхности меди. Предполагается, что эта эмиссия обусловлена прямыми переходами электронов из состояния SS в незаполненные электронные поверхностные состояния, образованные в кулоновском потенциале сил изображения, и далее из этих состояний в вакуум.

1. Введение

Нанокластеры металлов находят все большее применение в фотоэлектрохимии и гетерогенном катализе, поскольку демонстрируют новые электрические и оптические свойства по сравнению с объемом металла и поверхностью сплошных пленок. Как было показано в пионерской работе [1], каталитические свойства кластеров сильно отличаются от свойств обычных катализаторов. В частности, катализаторами являются кластеры золота определенного размера, хотя само золото катализатором не является [2]. Также известно, что кластеры платины на TiO₂ сильно увеличивают фотокаталитическую активность катализатора [3]. Причина, по мнению авторов, заключается в увеличении скорости генерации электронов и дырок под действием света на поверхностях, содержащих кластеры. Возможно, что в системе нанокластеров металла, сформированных на диэлектрической подложке, межфазовые границы играют более важную роль, чем внутренние электрические поля. В этих системах генерация электронно-дырочных пар под действием света или иных внешних факторов происходит более эффективно, чем в сплошных пленках, и зависит от размера нанокластера.

Недавно обнаруженный эффект сильной фотоэлектронной эмиссии с островковой пленки серебра на WSe₂ [4], вызванной фотонами с энергиями ниже, чем работа выхода поверхности (подпороговая эмиссия), заставляет более внимательно рассмотреть механизм явления, обнаруженный авторами. С этой целью, используя другие системы, мы провели сравнительные эксперименты по исследованию фотоэлектронных спектров монокристаллов Cu(111), сплошных пленок меди и nanoостровков меди, сформированных на подложке из окиси кремния SiO₂. Данная подложка была выбрана с учетом того фактора, что плотность электронных состояний SiO₂ от уровня Ферми и вплоть до уровня, расположенного на 9 eV ниже, очень мала [5], и поэтому

фотоэлектронный спектр при облучении образца УФ-светом определяется в основном электронами, выходящими из меди.

Результаты исследований и механизм, объясняющий это явление, представлены в настоящей работе.

2. Эксперимент

Эксперимент проводился в лаборатории университета Генриха Гейне (Дюссельдорф, Германия). Сверхвысоковакуумная установка откачивалась двумя турбомолекулярными насосами до остаточного давления $\sim 10^{-10}$ Торг. Основная камера была оснащена установкой рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (ФЭС) с Mg- и Al-источниками рентгеновского излучения и сферическим анализатором с разрешением не хуже чем 100 mV. Регистрировались фотоэлектроны, вылетающие в конусе, ориентированном вдоль нормали к поверхности образца. Пучок рентгеновского излучения падал на поверхность под углом 30°. Для получения энергии фотонов в области 3.1–6.5 eV использовались дейтериевая лампа и монохроматор фирмы SPEX с отражательными дифракционными решетками. Спектр остаточных газов и давление в камере измерялись квадрупольным масс-спектрометром. Схема расположения элементов установки изображена на рис. 1.

Отполированные образцы Si(111) перед установкой в высоковакуумную камеру были химически протравлены и окислены по методике Ширази [6]. После получения высокого вакуума образцы первоначально прогревались до $T = 1100$ K при давлении кислорода 10^{-4} Торг для создания окисла SiO₂ на поверхности. Чистота поверхности полученного образца контролировалась методом XPS на наличие поверхностных загрязнений.

Пленка Cu напылялась на поверхность из вольфрамовых лодочек, содержащих спектрально чистую (99.99%) медь. Поток атомов меди и количество напыленного

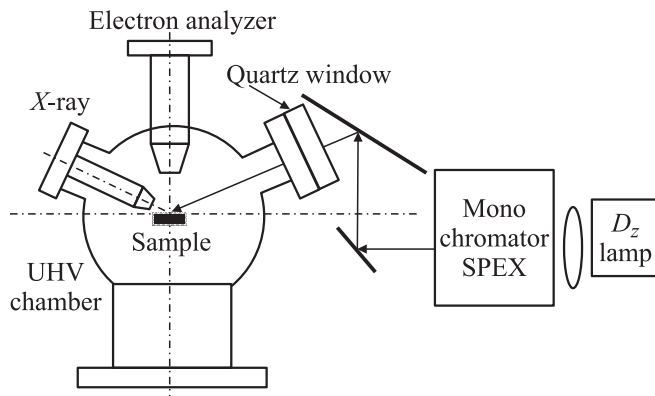


Рис. 1. Схема установки.

на поверхность материала контролировались методом кварцевых весов.

Поскольку при $T > 750$ К атомы меди интенсивно диффундируют в подложку, где взаимодействуют с кремнием с образованием силицидов [7], образцы с островками меди при исследованиях не прогревались выше 500 К. Дополнительные сведения о структуре пленки были получены методом AFM (Atomic Force Microscope) на другой установке.

Работа выхода поверхности с толстыми сплошными пленками меди определялась экспериментально по зависимости фототока от энергии облучающих поверхность квантов света. Согласно уравнению Фаулера [8], эта зависимость имеет вид

$$Y(h\nu) \sim (h\nu - e\phi)^2, \quad h\nu > e\phi,$$

$$Y = 0, \quad h\nu < e\phi,$$

где Y — измеренный фототок, а $e\phi$ — работа выхода.

Точность определения работы выхода этим методом не превышала 0.1–0.2 eV.

Работа выхода контрольной поверхности монокристалла Cu(111), определенная этим методом, была равна $e\phi_{\text{Cu}(111)} = 4.7 \pm 0.2$ eV.

Положение уровня Ферми E_F на спектрах определялось в экспериментах, где на поверхность SiO_2 наносилась пленка никеля, для которого положение уровня Ферми хорошо известно [9]. Чистота, стехиометрический состав и структура поверхности, получающейся после напыления меди на поверхность SiO_2 , проверялись с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

3. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены рентгеновские фотоэлектронные спектры основных уровней кремния и меди после напыления на поверхность SiO_2 пленки меди толщиной 1 Å. Поскольку в спектрах наблюдаются интенсивные линии Si(2p) как кремниевой подложки (99 eV) с окислом SiO_2 (104 eV) [10], так и меди, можно сделать вывод,

что поверхность образца заполнена островками меди, между которыми находятся участки открытой поверхности SiO_2 .

Дополнительные сведения о структуре пленки были получены методом AFM и приведены на рис. 3. Видно, что на поверхности SiO_2 действительно растут трехмерные островки, средний размер которых составляет 250–500 nm.

На рис. 4 приведены фотоэлектронные спектры Cu(111). При облучении поверхности образца фотонами больших энергий фотоэлектронные спектры представляют собой колоколообразные кривые без всяких особенностей, соответствующие хорошо известному в литературе переходу электронов из поверхностного sp -состояния меди, расположенного на 0.4 eV ниже уровня Ферми [9,11]. Полуширина линий спектра с учетом не очень хорошего разрешения спектрометра также близка к данным, известным из литературы [11]. С ростом энергии облучения $h\nu$ максимум спектра сдвигается в сторону больших E_{kin} пропорционально $h\nu$: $\Delta E_{\text{kin}} \sim h\nu$.

На рис. 5 представлены УФ-фотоэлектронные спектры с поверхности SiO_2 с островками меди на ней. Наблюда-

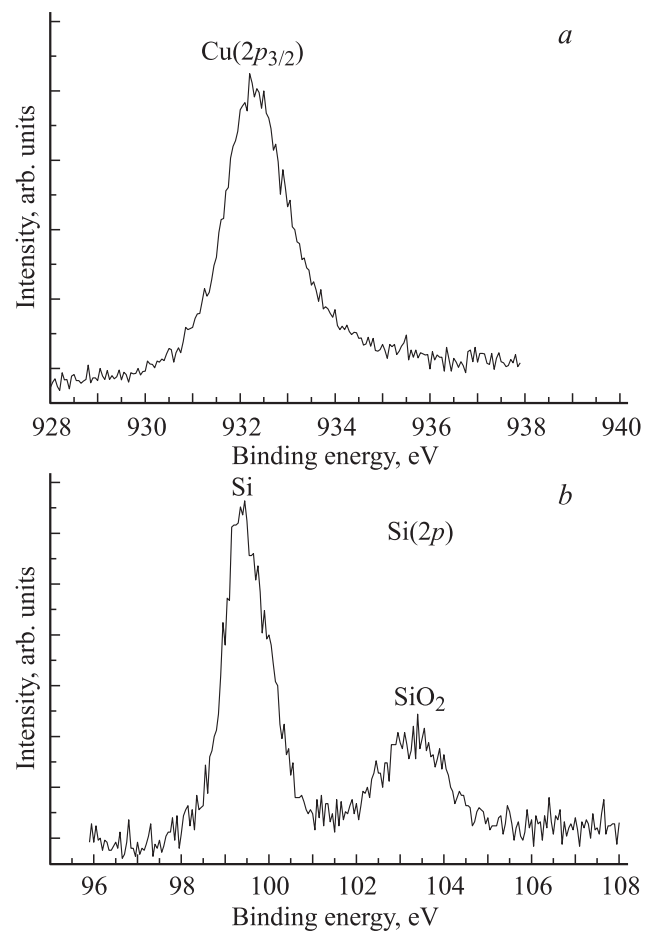


Рис. 2. Фотоэлектронные спектры основных уровней для островковой пленки Cu на подложке SiO_2 . a — Cu(2p_{3/2}), b — Si(2p). Спектр получен с использованием излучения $\text{AlK}_\alpha = 1486.6$ eV.

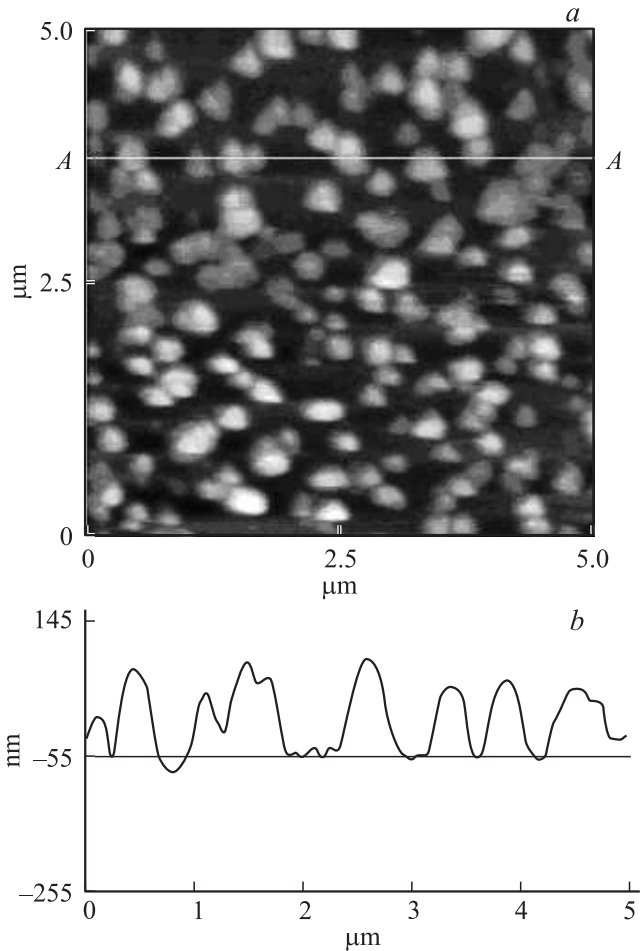


Рис. 3. *a)* Изображение островков меди на поверхности SiO₂, наблюдаемое в электронном силовом микроскопе. *b)* Профиль поверхности по линии сечения А–А на *a*.

ется несколько существенных отличий этих спектров от спектров с монокристалла Cu(111) (рис. 4).

1) Начало фотоэлектронной эмиссии с островковой пленки наблюдается при меньших энергиях облучения ($h\nu < 4.33$ eV), чем с поверхности монокристалла Cu(111) ($h\nu > 5.0$ eV, рис. 4).

2) Форма фотоэлектронных спектров (рис. 5) сильно меняется с ростом энергии облучения $h\nu$: спектры уширяются, на них появляются особенности и добавочные максимумы.

3) Один максимум на кривых остается лишь при $h\nu < 4.57$ eV (вставка на рис. 5), и его положение практически не зависит от энергии фотонов в этом интервале ($4.26 < h\nu < 4.57$ eV).

Указанные различия в спектрах хорошо видны из рис. 6, где изображены пронормированные на максимум интенсивности фотоэлектронные спектры меди Cu(111) (кривая 7) и островков меди на поверхности SiO₂ (кривая 6), полученных при облучении поверхности фотонами с энергией $h\nu = 5.64$ eV.

С использованием программы разложения фотоэлектронного спектра на моды с помощью функций Гаусса–

Лоренца из кривой 2 (рис. 6) было выделено три моды. Эти моды представлены пунктирными линиями *a–c*. Как видно из сопоставления кривых, положение моды *a* совпадает по энергии с положением максимума кривой 1 и, следовательно, может быть приписано электронам, инжектированным из поверхностного *sp*-состояния меди (поверхностное состояние Шокли — SS). Наличие дополнительных мод *b* и *c*, ненаблюдаемых в спектрах для поверхности Cu(111), указывает на дополнительные электронные состояния островковой пленки, с которых происходит выход электронов под действием света.

Наблюдаемые в фотоэлектронных спектрах (рис. 5) особенности пропадают, если толщина напыленной на подложку SiO₂ меди превышает 6 Å. В этом случае рент-

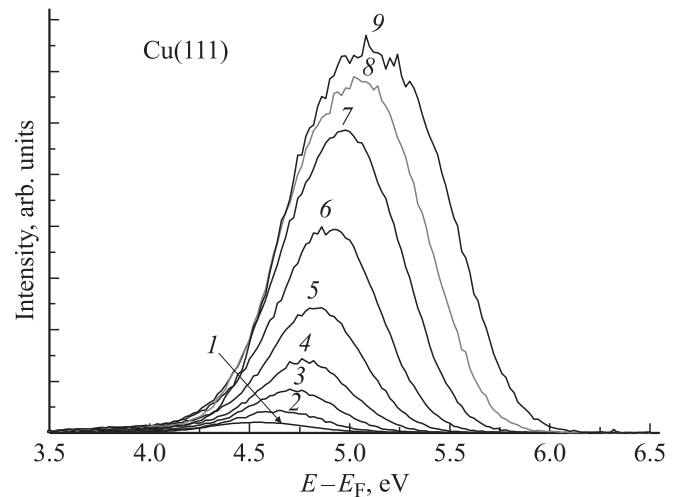


Рис. 4. Фотоэлектронные спектры поверхности монокристалла Cu(111), полученные при различных энергиях фотонов $h\nu$ в направлении, перпендикулярном поверхности кристалла. $h\nu = 5.04$ (1), 5.12 (2), 5.23 (3), 5.32 (4), 5.44 (5), 5.53 (6), 5.64 (7), 5.77 (8) и 5.9 eV (9).

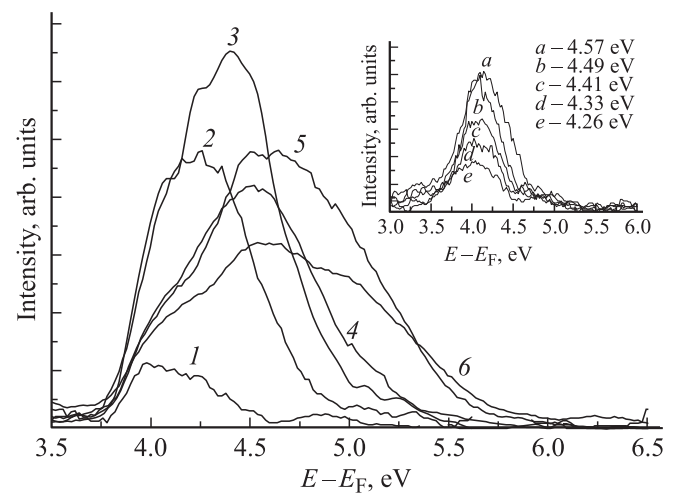


Рис. 5. Фотоэлектронные спектры островков меди на поверхности SiO₂ при $h\nu = 4.33$ (1), 4.66 (2), 4.84 (3), 5.02 (4), 5.39 (5) и 5.64 eV (6). На вставке — спектры, полученные при энергии фотонов $4.26 < h\nu < 4.57$ eV.

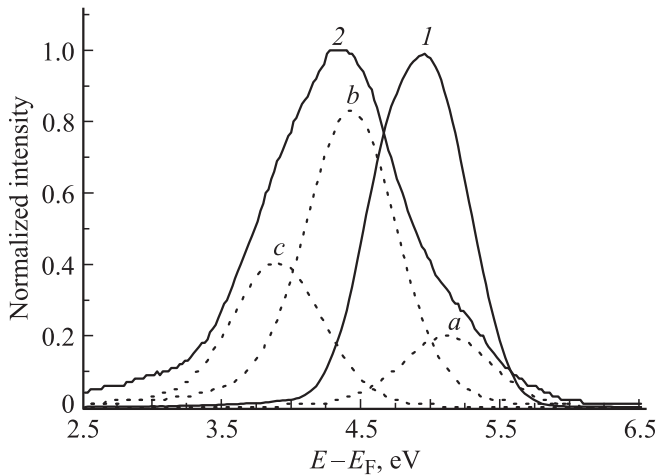


Рис. 6. Фотоэлектронные спектры, полученные при энергии фотонов $h\nu = 5.64$ eV. 1 — для монокристалла меди Cu(111), 2 — для островковой пленки меди. Пунктиром показано разложение спектра 2 на моды с помощью функций Гаусса–Лоренца.

геновский фотоэлектронный спектр состоит в основном из остова пика меди Cu($2p_{3/2}$). Пик Si($2p$) незначителен и меньше пика Cu($2p_{3/2}$) на полтора порядка. Наиболее вероятно, что мы имеем сплошную пленку Cu переменной толщины, сплошь покрывающую поверхность подложки. Слабый сигнал Si($2p$), наблюдаемый в спектре, скорее всего, связан с местами, где толщина пленки меди составляет 1–2 монослоя.

При прогреве образца с пленкой Cu толщиной $< 6 \text{ \AA}$ до температур $\sim 780^\circ\text{C}$ в течение времени порядка 1 min характер остовных линий спектра, а также рентгеновский ФЭС сохранялся, но возрастал пик Si($2p$). Соотношение пиков становилось равным Si($2p$)/Cu($2p_{3/2}$) = 5, указывая на диффузию Cu в подложку с образованием интерфейсной области, состоящей из смеси силицидов меди и кремния. В этом случае, как и для толстых пленок, тонкая структура ФЭС не наблюдалась.

4. Обсуждение экспериментальных результатов

Электронная зонная структура меди хорошо известна из экспериментальных и теоретических работ различных авторов [12–19]. На рис. 7 схематично изображена электронная зонная структура Cu(111) [13] в направлении нормали к поверхности ($k_{\parallel} = 0$, точка Γ зоны Бриллюэна поверхности). В этом направлении sp -запрещенная зона простирается от уровня a , расположенного на 0.85 eV ниже уровня Ферми (E_F), до уровня b , расположенного на 4.15 eV выше E_F [20]. Электронная плотность непосредственно вблизи уровня Ферми очень мала. Значительное увеличение электронной плотности получено вблизи уровня, расположенного на 0.4 eV ниже уровня Ферми, где располагается хорошо

известное заполненное sp -электронами поверхностное состояние (SS). Энергетическая ширина этого состояния составляет около 0.5 eV [11]. Граница d -зоны, заполненная электронами и показанная на рисунке черным, располагается ниже. Помимо заполненных, существуют незаполненные электронами поверхностные состояния, образованные в кулоновском потенциале сил изображения (Image states — IS). „Привязанные“ к вакуумному уровню, они образуют серию состояний, подобных ридберговским, и при этом их волновые функции локализованы над поверхностью [12–19]. Для большинства металлических поверхностей эти состояния образуют серию уровней от -0.85 eV по отношению к вакуумному уровню, сгущаясь к нему пропорционально $\sim 1/n^2$ (где n — квантовое числа ридберговской серии). На рис. 7 изображены только два из них с квантовыми числами $n = 1, 2$. Эти состояния для поверхности Cu(111) располагаются на 0.83 и 0.21 eV [12–14,18], а для Cu(100) на 0.52 и 0.17 eV [21] ниже уровня вакуума. Исходя из этой картины расположения уровней будем интерпретировать полученные в работе экспериментальные данные.

Для идентификации тонкой структуры полученных в эксперименте фотоэлектронных спектров были построены зависимости энергетического положения максимумов мод, выделенных из фотоэлектронных спектров, от энергии облучающих поверхность фотонов. Полученные зависимости представлены на рис. 8. Ввиду неопределенности в некоторых параметрах выделяемых мод точность положения моды при разложении исходного спектра не превышала 0.1 – 0.15 eV.

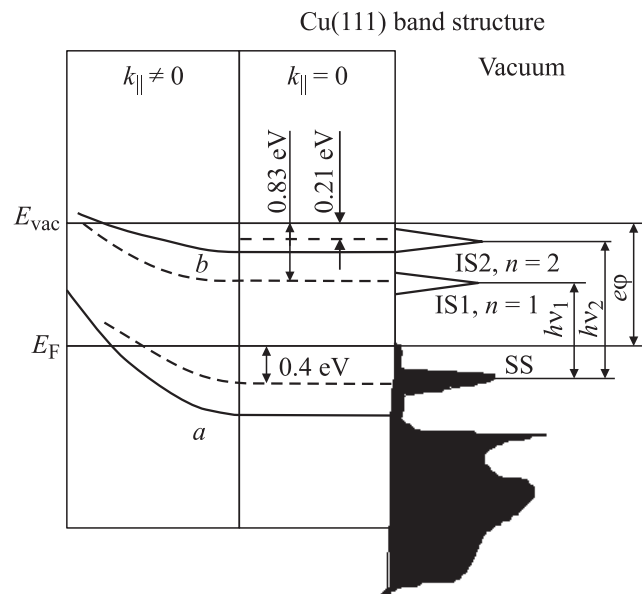


Рис. 7. Схема зонной структуры поверхности монокристалла Cu(111) в направлении $k_{11} = 0$ [13]. a — нижняя (-0.85 eV), b — верхняя (4.15 eV) граница запрещенной зоны. Пунктир — поверхностные состояния меди (-0.4 eV по отношению к уровню Ферми) и положение уровней IS для $n = 1$ и 2 (-0.83 и -0.21 eV соответственно по отношению к вакуумному уровню).

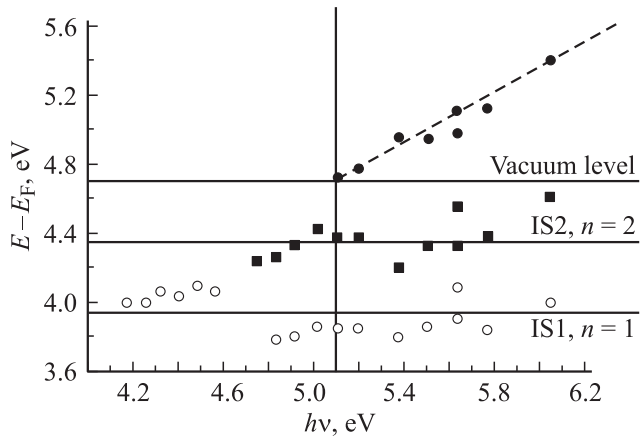


Рис. 8. Зависимость положения максимумов мод трех типов, полученных при разложении фотоэлектронных спектров островков Cu на SiO₂, от энергии облучения $h\nu$. Вертикальная линия соответствует порогу фотоэмиссии из поверхностного состояния (SS) в вакуум.

Исходя из спектров, показанных на рис. 5, можно выделить три типа мод по их зависимости от энергии облучающих фотонов $h\nu$.

- 1) Мода, положение максимума которой линейно меняется с изменением энергии фотонов (темные кружки на рис. 8).
- 2) Мода, максимум которой расположен вблизи уровня $E - E_F = 4.35$ eV и не зависит от энергии фотонов (квадраты на рис. 8).
- 3) Мода с максимумом в диапазоне энергий $E - E_F = 3.8 - 4.1$ eV, также в среднем не меняющим своего положения при изменении энергии фотонов (светлые кружки на рис. 8).

Используя определенную в предварительных экспериментах работу выхода для поверхности Cu(111), равную 4.7 ± 0.2 eV, получаем, что моды второго и третьего типов „привязаны“ к вакуумному уровню и располагаются ниже него на ~ 0.35 eV (мода второго типа) и 0.75 eV (мода третьего типа). Сравнивая эти значения с зонной структурой поверхности Cu(111) в направлении нормали к поверхности ($k_{\parallel} = 0$), можно сказать, что эти уровни близки к уровням IS поверхности меди при $n = 1$ и 2 (рис. 7) [12,13].

Некоторое отличие энергетического положения уровней Cu(111), наблюдаемых в нашем эксперименте (средние значения 0.35 и 0.75 eV, рис. 8), от приведенных в [11,17] (0.23 и 0.83 eV) может быть связано со следующими причинами.

Прежде всего как следует из литературных данных, положение уровней IS известно очень приблизительно. В частности, в работе [15] IS1 и IS2 для Cu(111) составляют соответственно 0.46 и 0.94 eV (теоретические значения) и 0.39 и 0.94 eV (полученные в эксперименте).

Вторая причина может быть связана со структурой островка меди. Все наши рассуждения строились на том, что на поверхности двуокиси кремния растут трех-

мерные островки меди с гранью (111), расположенной в вершине островка и параллельной поверхности [22]. В этом случае, действительно, эмиссия электронов в направлении, перпендикулярном поверхности Cu(111), будет происходить в соответствии с зонной структурой меди, изображенной на рис. 7. Однако подобные островки растут на поверхности SiO₂ не всегда. В нашем случае, как следует из картин, полученных методом AFM (рис. 2), трудно определенно сказать, что островки имеют некоторую огранку с плоской вершиной. Скорее всего, эти островки больше похожи на трехмерные наночастицы, подобные полученным в работах [23,24]. В этом случае возможно, что при нашей геометрии в направлении нормали к поверхности образца могут оказаться другие грани. Например, грань Cu(100), для которой положения уровней IS для $n = 1$ и 2 составляют 0.2 и 0.52 eV [22] или 0.18 и 0.57 eV [21] соответственно вместо принятых для Cu(111) 0.2 и 0.8 eV.

Действительно, согласно нашим оценкам уровней IS, $E_{IS} \sim -0.75$ eV ($n = 1$) и -0.35 eV ($n = 2$) по отношению к уровню вакуума. Тогда найдем $E_{IS} - E_F = 3.95$ eV ($n = 1$) и 4.35 eV ($n = 2$). Возбуждение в эти состояния из поверхностного состояния $E_{SS} = -0.4$ eV, расположенного ниже E_F , возможно при $h\nu_1 = 3.95 \pm 0.4 \geq 4.35$ eV ($n = 1$) и $h\nu_2 = 4.35 \pm 0.4 \geq 4.74$ eV ($n = 2$). В соответствии с этим, как видно из рис. 5, при $h\nu < 4.57$ eV (вставка) спектры имеют лишь один максимум, так как при $E - E_F \approx 4.0$ eV возбуждается только уровень IS1 из SS, а при $h\nu > 5.0$ eV (кривые 4–6) спектры усложняются, на них появляется несколько максимумов, соответствующих переходам из SS на IS1, IS2 и в вакуум.

Моду первого типа на рис. 8 можно связать с прямым фотовозбуждением электронов из поверхностного состояния, расположенного на 0.4 eV ниже уровня Ферми. Как и следует ожидать, в этом случае зависимость кинетической энергии выходящих электронов будет линейно возрастать с энергией фотонов. Моды второго и третьего типов дают положения пиков ФЭС, не зависящие от $h\nu$ и связанные с подпороговой эмиссией из состояний потенциала изображения IS ($n = 1, 2$). Механизм этой эмиссии, не зависящей от $h\nu$, обсуждается далее.

Высказанные предположения о природе наблюдаемых особенностей подтверждаются и следующими соотношениями. Энергия фотонов, необходимая для прямого возбуждения в вакуум электронов из SS, должна быть больше $e\phi + |E - E_F| = 4.7 + 0.4 = 5.1$ eV. Именно это соотношение наблюдается в эксперименте: мода, соответствующая SS, появляется при энергиях фотонов $h\nu \geq 5.1$ eV. При энергии фотонов $h\nu < 5.1$ eV в фотоэлектронном спектре наблюдаются только моды второго и третьего типов, связываемые нами с уровнями IS1 и IS2 вблизи уровней $E - E_F \approx 4.4$ и 4.0 eV (рис. 8). Таким образом, моды второго и третьего типов, сопоставляемые с IS поверхности Cu(111), наблюдаются при возбуждении электронов из заполненного состояния SS в незаполненные электронами IS1 и IS2 (SS \rightarrow IS1

и $SS \rightarrow IS_2$) во время УФ-облучения поверхности фотонами с энергией $h\nu < 5.1 \text{ eV}$, т.е. меньше пороговой для перехода электронов в вакуум.

В связи с предложенной выше интерпретацией спектров возникает вопрос: в результате какого процесса электроны, возбужденные в состоянии IS , уровни энергии которых находятся ниже вакуумного уровня, выходят в вакуум?

Один из подходов к объяснению механизма этого процесса описан в [4]. Гипотеза авторов этой работы заключается в том, что боковые грани, углы и ступени 3D-островков (у авторов Ag на WSe_2) обладают меньшей локальной работой выхода, чем верхняя грань $Ag(111)$. Уровень вакуума на этих участках опускается ниже уровня IS ($n = 2$) и даже ниже уровня IS ($n = 1$), что и открывает окна для выхода электронов с IS в вакуум.

Однако в данном случае это не объясняет эмиссию с островков Cu , так как привязанные к вакуумному уровню состояния IS на гранях Cu с меньшей работой выхода имеют свои состояния IS , также располагающиеся ниже уровня вакуума. Поэтому меньшая работа выхода какой-либо грани поверхности островка не может сама по себе привести к эмиссии электронов с уровней IS .

Второй причиной появления подпороговой эмиссии, по мнению авторов работы [4], является возникающая при облучении поверхности островков меди фото-ЭДС [23]. Но она также не может объяснить эмиссию с уровней IS , так как величина этой ЭДС обычно не превышает $\sim 0.2 \text{ eV}$ [4,25]. Этого недостаточно для наблюдаемой нами эмиссии с уровня IS ($n = 1$), расположенного на 0.8 eV ниже уровня вакуума. Кроме того, подпороговая эмиссия электронов как за счет выхода граней с малой работой выхода, так и за счет фото-ЭДС должна была бы наблюдаться и со сплошных пленок меди, так как пленка Cu не является совершенной, дефектов и границ зерен на ней достаточно много. Но со сплошных пленок Cu на поверхности SiO_2 такой эмиссии нет. Поэтому нужно искать другое объяснение.

В настоящей работе предполагается, что решающую роль в возникновении подпороговой эмиссии с островковых пленок $Cu(111)$ на SiO_2 у нас, а также с $Ag(111)$ на WSe_2 [4] играют контактные поля пятен [26,27], возникающие над неоднородной по работе выхода поверхностью, а также особенность волновой функции электронов в состояниях IS .

Контактные поля пятен образуются за счет перетекания электронов из участков с малой работой выхода (островки Cu , $e\phi \leq 4.7 \text{ eV}$) в подложку с большей работой выхода ($e\phi_{SiO_2} \sim 8-9 \text{ eV}$ [5]) или с большим электронным сродством ($\chi_{SiO_2} = 5 \text{ eV}$ [5,25]). При этом по периметру островка образуется отрицательный заряд на поверхности SiO_2 , создающий отталкивательное поле для электронов. Кроме того, при освещении островковой пленки фотонами $h\nu$ за счет возбуждения электронов в состоянии IS меняется взаимное расположение отрицательных и положительных зарядов в островке Cu ; в локальном поверхностном состоянии SS внутри островка

остаются дырки, создающие в островке положительный заряд, а электроны оказываются над поверхностью $Cu(111)$ в состоянии потенциала сил изображения. При этом максимум электронной плотности в IS находится на расстояниях от поверхности $\approx 3-6 \text{ \AA}$ для $n = 1$ и $> 10 \text{ \AA}$ для $n = 2$ [27,28]. Электроны в IS способны почти свободно перемещаться вдоль поверхности с эффективной массой, близкой к массе свободного электрона [29]. Таким образом, в островке остается положительный заряд, который поляризует примыкающую к островку поверхность диэлектрика SiO_2 . Отталкивательное поле диэлектрической поляризации по периметру островка добавляется к полю пятен, усиливая его. Так как время жизни дырок больше времени жизни электронов в IS : $\tau_d > \tau_e$ [12], за время жизни электрона суммарное отталкивательное поле, возникающее по периметру островка, действует на диффузное электронное облако над поверхностью островка и способствует уходу электрона с IS в вакуум. Подпороговая эмиссия с островковой пленки возникает после заселения IS электронами из SS под действием фотонов. Пики подпороговой эмиссии соответствуют максимуму вероятности возбуждения электрона из SS в IS при энергиях фотонов вблизи $h\nu_{\max} = E_{IS} - E_{SS}$, где и появляются моды второго и третьего типов подпороговой эмиссии. Положение этих мод не меняется с ростом $h\nu$, так как электроны с уровнем IS уходят в вакуум под действием выталкивающего их поля пятен и внешнего поля, приложенного между энергоанализатором и мишенью для сбора вылетающих электронов. Исчезновение подпороговой фотоэмиссии с ростом толщины пленок Cu свыше 6 \AA , когда островки сливаются в сплошное покрытие, подтверждает решающую роль поля пятен в появлении подпороговой фотоэмиссии.

Подпороговая фотоэмиссия электронов из островковой пленки аналогична явлению фотополевой эмиссии электронов, возникающей в присутствии внешнего электрического поля во время освещения поверхности металла фотонами с энергией $h\nu < e\phi$ [30-34]. Такое освещение заселяет пустые уровни металла между уровнем Ферми и вакуумом, а приложенное электрическое поле изменяет потенциальный барьер, позволяя электронам с возбужденных уровней уходить в вакуум. Этот эффект позволяет изучать возбужденные состояния и вероятность трансмиссии электронов через потенциальный барьер.

5. Выводы

1) Показано, что при освещении островковой пленки меди $Cu(111)$ на поверхности SiO_2 , как и в работе [4] при освещении островков $Ag(111)$ на WSe_2 , помимо обычной фотоэлектронной эмиссии при энергии фотонов, превышающей работу выхода островка, наблюдается также и подпороговая эмиссия электронов при $h\nu < e\phi_{\text{мет}}$. Отличительной особенностью этого рода эмиссии является то, что энергия выходящих в вакуум электронов не зависит от энергии облучающих фотонов.

2) Высказано предположение, что подпороговая эмиссия с островковых металлических пленок на диэлектрике возникает в результате действия электрического поля „пятен“ вместе с полем диэлектрической поляризации подложки на электрон, находящийся в возбужденном состоянии в потенциале сил изображения на поверхности металла. Положение (и форма) пика подпороговой эмиссии определяется вероятностью заселения уровня IS в зависимости от $h\nu$ с максимумом при $h\nu_{\max} = E_{IS} - E_{SS}$, а вероятность эмиссии из него не зависит от $h\nu$, что и наблюдается в опыте.

3) Под действием поля пятен, усиленного возникшим при освещении полем диэлектрической поляризации, в вакуум эмитируются почти все электроны, находящиеся в IS. Поэтому интенсивность подпороговых пиков сопоставима с интенсивностью прямой фотоэмиссии при $h\nu > e\varphi_{\text{мет}}$, что и наблюдалось у нас, а также в работе [4].

Обнаруженное в настоящей работе и в [4] явление подпороговой эмиссии открывает новые возможности изучения электронной структуры неоднородных поверхностей с нанокластерами металла методом однофотонной УФ-спектроскопии, что значительно упрощает эксперимент.

Авторы выражают благодарность проф. А. Otto за предоставленную возможность проведения эксперимента в лаборатории университета Генриха Гейне (Дюссельдорф, Германия).

Список литературы

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima. *J. Catal.* **115**, 301 (1989).
- [2] H. Kung, M.C. Kung, C.K. Costello. *J. Catal.* **216**, 425 (2003).
- [3] M. Anpo, M. Takeuchi, J. Catal. **216**, 505 (2003).
- [4] C. Pettenkofer, A. Otto. *Europhys. Lett.* **65**, 5, 692 (2004).
- [5] В.С. Фоменко. Эмиссионные свойства материалов. Наук. думка, Киев (1981). 340 с.
- [6] V. Shiraki, A. Ishizaka. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 666 (1986).
- [7] J.B. Zhou, T. Gustavsson, E. Garfunkel. *Surf. Sci.* **372**, 21 (1997).
- [8] R.H. Fowler. *Phys. Rev.* **38**, 45 (1931).
- [9] R.E. Watson, M.L. Perlman. In: *Structure and Bonding*. Springer, Berlin (1975). V. 24. P. 83.
- [10] L.O. Pont, A.R. Siedle, M.S. Lazarns, W.L. Jolly. *Inorg. Chem.* **13**, 483 (1974).
- [11] J.A. Knapp, F.J. Himpsel, D.E. Eastman. *Phys. Rev. B* **19**, 4952 (1979).
- [12] K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess, W. Steinmann. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 300 (1985).
- [13] E. Knoesel, A. Hotzel, M. Wolf. *Phys. Rev. B* **57**, 12 812 (1998).
- [14] W. Steinmann, Th. Fauster. In: *Laser — spectroscopy and photochemistry on metal surfaces* / Eds H. Lung Dai, Wilson Ho. Wold Sci. Publ. Co. (1995). Ch. 5. P. 184.
- [15] P.M. Echenique, J.B. Pendry. *Prog. Surf. Sci.* **32**, 111 (1989).
- [16] S. Caravati, G. Butti, G.P. Brivio, M.I. Trioni, S. Pagliara, G. Ferrini, G. Galimberti, E. Pedersoli, C. Giannetti, F. Parmigiani. *Surf. Sci.* **600**, 3901 (2006).

- [17] H. Eckardt, L. Fritsche, J. Noffke. *J. Phys. F* **14**, 97 (1984).
- [18] E. Knoesel, T. Hertel. *Phys. Rev. B* **54**, R 5295 (1996).
- [19] D.C. Marinica, C. Ramseyer, A.G. Borisov, D. Teillet-Billy, J.P. Gauyacq. *Surf. Sci.* **528**, 78 (2003).
- [20] S.D. Devan. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 526 (1983).
- [21] K. Giesen, F. Hage, F.J. Himpsel, H.J. Riess, W. Steinmann. *Phys. Rev. B* **35**, 971 (1987).
- [22] T. Yasue, T. Koshikawa, M. Jalochowski, E. Bauer. *Surf. Sci.* **493**, 381 (2001).
- [23] M.R. Baklanov, D.G. Shamiryan, Zs. Tokel, G.P. Beyer, T. Conard, S. Vanhaelemeersch, K. Maex. *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**, 4, 1201 (2001).
- [24] H. Liu, Y.P. Zhao, G. Ramanath, S.P. Murarka, G.C. Wang. *Thin Solid Films* **384**, 151 (2001).
- [25] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Наука, М. (1977). 672 с.
- [26] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. *Эмиссионная электроника*. Наука, М. (1966). 564 с.
- [27] C. Herring, M.H. Nichols. *Rev. Mod. Phys.* **21**, 2, 185 (1949).
- [28] D.F. Padowitz, W.R. Merry, R.E. Jordan, C.B. Harris. *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3583 (1992).
- [29] E.V. Chulkov, I. Sarria, V.M. Silkin, J.M. Pitarke, P.M. Echenique. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4947 (1998).
- [30] H. Neumann. *Physica*. **44**, 587 (1969).
- [31] M.J. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **30**, 1193 (1973).
- [32] C. Schwartz, M.W. Cole. *Surf. Sci.* **115**, 290 (1982).
- [33] R. Reifengerger, C.M. Egert, D.L. Haavin. *J. Vac. Sci. Technol. A* **2**, 2, 927 (1984).
- [34] D.L. Haaving, R. Reifengerger. *Surf. Sci.* **151**, 128 (1985).