

ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ ИЗ ОСТРОВКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НАТРИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ПЛАЗМОННЫХ РЕЗОНАНСОВ

Т. А. Вартанян, Е. В. Ващенко, Н. Б. Леонов, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов*

*Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики
197101, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 5 декабря 2008 г.

Исследована фотоэлектронная эмиссия из островковых пленок натрия под действием излучения, резонансного коллективным электронным возбуждениям в составляющих пленку наночастицах. Обнаружены заметные отклонения от закона Фаулера и увеличение выхода фотоэлектронов. Получены зависимости эффективности фотоэффекта из этих пленок от их структурных параметров, вектора поляризации и угла падения воздействующего излучения.

PACS: 73.63.-b, 79.60.Jv

1. ВВЕДЕНИЕ

Ансамбли металлических наночастиц на прозрачных диэлектрических поверхностях исследуются давно, причем особый интерес вызывают их оптические свойства, связанные с возбуждением локализованных плазмонов. Основные механизмы усиления поля на поверхности наночастиц выяснены, и уже началось использование металлических наночастиц в таких приложениях как конфокальная микроскопия, биосенсоры, оптика ближнего поля, информатика. В этих приложениях используются резонансное увеличение сечения поглощения металлической наночастицей, которое может многократно превышать ее геометрическое сечение, усиление поля вблизи поверхности металлической частицы по сравнению с полем падающей волны, а также пространственная локализация поля на масштабах, значительно меньших длины волны оптического излучения, и возможность передачи плазмонного возбуждения между частицами.

В настоящей работе предпринята попытка изучения влияния возбуждения локализованных плазмонов на процесс фотоэлектронной эмиссии из ансамбля взаимодействующих металлических наночастиц. Исследование внешнего фотоэффекта с отдельно

взятой металлической частицы, расположенной на диэлектрической подложке, невозможно из-за процесса зарядки частицы, который становится особенно существенным для частиц размером порядка нанометров. Нами было показано [1], что можно изготовить островковые металлические пленки, в которых процесс зарядки может быть минимизирован за счет конечной проводимости туннельных контактов между частицами [1]. Это позволило исследовать фотоэлектрические явления в малых металлических частицах на диэлектрических поверхностях.

Следует отметить, что энергетические и электронные свойства металлических кластеров в зависимости от их размеров в последние годы исследованы достаточно подробно и тщательно [2, 3]. В частности, в работе [3] были проведены эксперименты по определению порога ионизации (работы выхода) кластеров щелочных металлов лития, натрия и калия и было обнаружено, что экспериментально полученные значения порога для наночастиц, содержащих всего несколько тысяч атомов, совпадают со значениями работы выхода для массивных металлов, а зависимость эффективности фотоионизации таких частиц от частоты действующего излучения подчиняется закону Фаулера. Подчеркнем, что в этой работе изучались кластеры, полученные конденсацией паров щелочных металлов в буферном газе.

*E-mail: vashenko.elena@mail.ru

В нашей работе мы исследовали фотоэлектронную эмиссию из островковых металлических пленок натрия, напыленных на поверхность прозрачных диэлектриков (стекло, сапфир), что позволяло изменять как размер, так и концентрацию и форму наночастиц, а следовательно, что особенно важно, положение плазменных резонансов.

Главное внимание в исследованиях фотоэлектрических явлений в металлических наночастицах было уделено взаимному влиянию коллективных электронных возбуждений и одночастичных возбуждений электронов. Проявление коллективных электронных возбуждений хорошо известно и подробно исследовано в оптике. В то же время усиление поля на поверхности и в объеме наночастицы, связанное с возбуждением в ней локализованного плазмона, может приводить к эффективному образованию одночастичных возбуждений, а именно, электронов с энергией, лежащей выше уровня Ферми. Этот процесс достаточно хорошо известен и широко используется для объяснения ряда характеристик вторичной электронной эмиссии. Передача возбуждения от коллективной моды к одночастичным возбуждениям может рассматриваться как один из механизмов затухания плазмонов. Как будет показано ниже, в исследованной нами системе этот механизм весьма эффективен и существенно влияет как на квантовый выход фотоэлектронной эмиссии, так и на изменения спектральных, поляризационных и угловых характеристик этого процесса.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Эксперименты проводились с островковой металлической пленкой натрия, напыляемой в отпаянной вакуумированной кювете в зазор между двумя электродами, нанесенными на сапфировом (или увиолевым) окне кюветы. Вблизи второго окна был впаян третий электрод для измерения фотоэлектронной эмиссии из пленки. Такая конструкция кюветы позволяла измерять как оптические характеристики пленки на спектрофотометре СФ-56, так и ее фотоэлектронные свойства (фотоэлектронную эмиссию и фотопроводимость пленки). Перед началом каждого эксперимента старая пленка удалялась путем прогрева окна и заново напылялась. Размер и форма частиц, составляющих пленку, определялись условиями напыления и последующей термической обработкой. Это позволило нам изменять как абсолютную величину экстинкции, так и спектральное положение плазмонных полос в широких пределах.

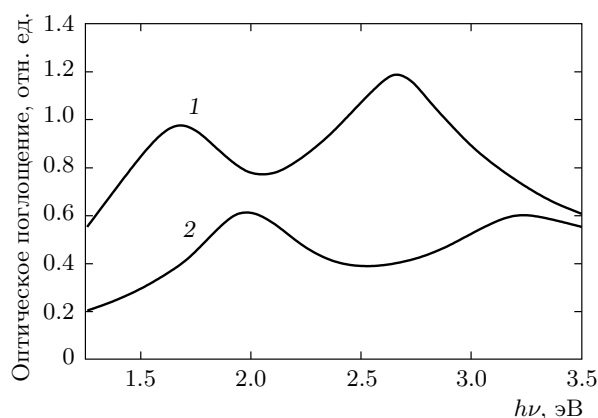


Рис. 1. Спектры экстинкции, полученные для островковых пленок 1 и 2 натрия, исследуемых в эксперименте

Особенностью спектров экстинкции данной системы является наличие двух максимумов для s -поляризованного света (рис. 1). Это обстоятельство указывает на недостаточность традиционной модели [4], в которой форма частиц считается близкой к сплюснутому эллипсоиду вращения с короткой осью, перпендикулярной поверхности подложки. Для учета этой особенности примем, что форма частиц близка к трехосному эллипсоиду, но оставим в силе предположение о том, что самая короткая его ось перпендикулярна поверхности подложки. Тогда представленные на рис. 1 полосы поглощения следует отнести к коллективным колебаниям электронов вдоль осей эллипсоида, параллельных поверхности, которые возбуждаются s -поляризованным светом (в частности, при нормальном падении) [5]. Электронные колебания вдоль короткой оси эллипсоида возбуждаются лишь при наклонном падении p -поляризованного света. Полоса поглощения этих колебаний располагается за пределами спектрального интервала, представленного на рис. 1. Размер металлических наночастиц контролировался методом флукуационной микроскопии [6] и составлял 20–200 нм.

Полученные в таких кюветах результаты сравнивались с характеристиками фотоэлектронной эмиссии, полученными в специально изготовленной кювете, где была напылена сплошная пленка металлического натрия толщиной около 1 мкм.

Для измерения спектров фотоэлектронной эмиссии использовалось излучение непрерывной дуговой лампы ДКСШ-100, пропущенное через монохроматор МУМ; величина фототока регистрировалась с помощью цифрового вольтметра АВМ-4403.

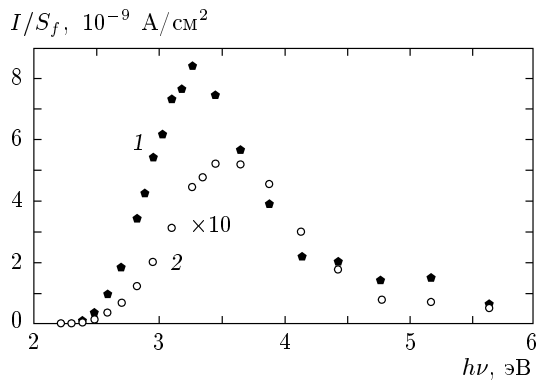


Рис. 2. Спектральные зависимости плотности тока фотоэлектронной эмиссии из островковой пленки натрия (1) и из массивного натрия (2); S_f — площадь пленки

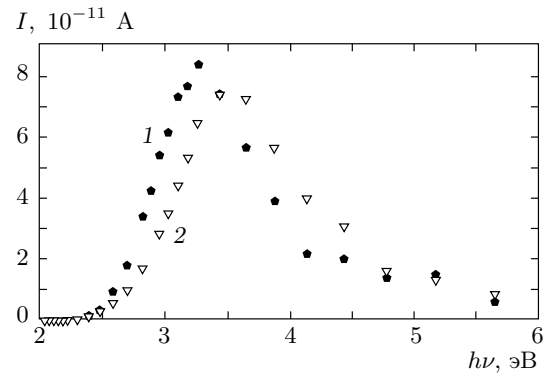


Рис. 3. Спектры фотоэлектронной эмиссии, соответствующие спектрам экстинкции пленок на рис. 1

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

1. Проведено сравнение квантовой эффективности фотоэлектронной эмиссии из сплошной и островковой металлических пленок натрия (рис. 2). Для сравнения выбиралась островковая пленка, коротковолновый плазмонный резонанс которой совпадал с максимумом селективного спектра фотоэлектронной эмиссии сплошного металла. Несмотря на то что никакие другие параметры пленки не оптимизировались, видно, что квантовая эффективность ее фотоэмиссии более чем на порядок выше, чем для пленки массивного металла. Следует отметить, что в эксперименте исследовалась сплошная пленка с сильношероховатой поверхностью, что позволило не учитывать зависимость тока фотоэмиссии из сплошного натрия от поляризации и угла падения воздействующего излучения.

2. Была установлена четкая корреляция между формой спектра селективного фотоэффекта островковой пленки натрия и положением коротковолнового плазмонного резонанса в ее спектре экстинкции. Было обнаружено, что максимум спектра фотоэлектронной эмиссии сдвигается относительно максимума в спектре фотоэмиссии для сплошной пленки в сторону коротковолнового плазмонного резонанса (рис. 1, 3).

3. Для островковых пленок металлического натрия проверена справедливость закона Фаулера:

$$I \propto (h\nu - \varphi)^2,$$

где I — фотоэмиссионный ток, $h\nu$ — энергия фотонов, φ — работа выхода из металла. Для этого для всех пленок, для которых был измерен спектр фото-

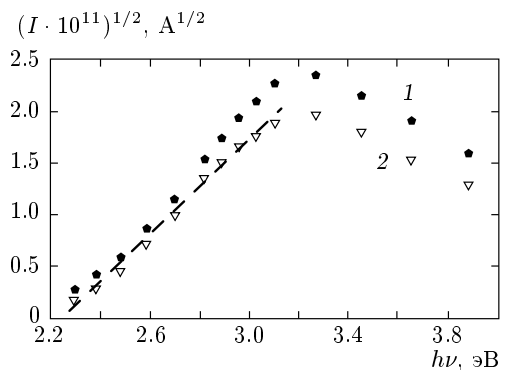


Рис. 4. Зависимости корня квадратного из величины фототока от энергии воздействующего излучения для островковых пленок 1 и 2

электронной эмиссии (рис. 3), были построены зависимости $I^{1/2}(h\nu)$ вблизи красной границы фотоэффекта и найдены значения работы выхода из каждой пленки. Показано, что значения работы выхода одинаковы ($\varphi = 2.25 \pm 0.05$ эВ) и совпадают со значением работы выхода $\varphi = 2.27$ эВ для сплошного металлического натрия [7]. Во всех исследованных случаях закон Фаулера строго выполнялся, кроме пленки, плазменный резонанс которой расположен в непосредственной близости от границы фотоэффекта. При этом зависимость тока фотоэмиссии от энергии фотонов отклонялась от квадратичной (рис. 4).

4. Исследованы зависимости фотоэлектронной эмиссии островковых пленок от поляризации и угла падения α возбуждающего излучения. Для изучения поляризационного эффекта мы освещали островковую пленку натрия непрерывным полупроводниковым лазером мощностью 8 мВт с длиной

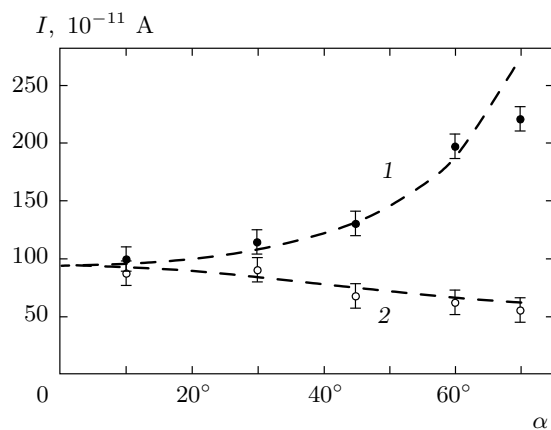


Рис. 5. Экспериментальные (точки) и теоретические (штриховые линии) зависимости тока фотоэлектронной эмиссии от угла падения воздействующего на пленку излучения для s -поляризации (1) и p -поляризации (2)

волны $\lambda = 377$ нм. Специально для эксперимента была напылена пленка, в которой максимум коротковолнового плазмонного резонанса наблюдался при $\lambda = 380$ нм, что близко к длине волны возбуждающего света. Напомним, что для плоской поверхности массивного металла поляризационный эффект выглядит следующим образом: для излучения с s -поляризацией (электрический вектор световой волны параллелен плоскости подложки) интенсивность фототока мала и почти не зависит от угла его падения; для излучения с p -поляризацией (электрический вектор имеет составляющую перпендикулярную плоскости подложки) фототок резко увеличивается с ростом угла его падения [8]. На рис. 5 показаны измеренные зависимости величины фототока от угла падения для света с s - и p -поляризациями для островковой пленки. Поскольку в наших экспериментах пленка возбуждалась с внешней стороны кюветы, эти зависимости поправлены с учетом отражения света от подложки (сапфира) для s - и p -поляризаций [9]. Как видно из рис. 5, поляризационный эффект для островковой пленки резко отличается от аналогичного эффекта для плоской поверхности массивного металла.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Все полученные результаты показывают, что основные характеристики фотоэлектронной эмиссии из металлических островковых пленок в спектраль-

ной области, где возможно возбуждение локализованных плазмонов, резко отличаются от аналогичных характеристик для массивного металла. Эти различия можно объяснить тем, что в металлических наночастицах открывается дополнительный канал создания одночастичных электронных возбуждений, связанный с распадом плазмонных колебаний, сечение возбуждения которых достаточно велико. Такое предположение объясняет все полученные экспериментальные результаты. Прежде всего это касается наблюдаемого резкого увеличения квантовой эффективности фотоэлектронной эмиссии и ее спектральных характеристик, что связано с резонансным характером возбуждения плазмонных колебаний в наночастицах.

Влияние плазменных колебаний в островке на фотоэлектронную эмиссию из него можно описать выражением

$$I_p \propto (h\nu - \varphi)^2 g(\nu, \nu') E_0^2,$$

в котором E_0^2 — интенсивность облучения, ν — его частота, а $g(\nu, \nu')$ — коэффициент усиления интенсивности в островке, характеризуемом резонансной частотой ν' . Усиление связано с коэффициентом поглощения света γ в эллипсоидальном островке, который определяется из спектра экстинкции пленки, соотношением

$$g(\nu, \nu') \propto \gamma(\nu, \nu') / \nu \varepsilon_2(\nu),$$

где ε_2 — мнимая часть диэлектрической проницаемости натрия.

В исследованной пленке островки имели разную форму. Поэтому спектры поглощения отдельных островков были различными, а спектр поглощения всей пленки был неоднородно уширен. Форма спектра задается формулой

$$S(\nu) \propto \int d\nu' \gamma(\nu, \nu') f(\nu')$$

через неизвестную функцию распределения $f(\nu')$ островков по резонансным частотам. Ток фотоэмиссии из пленки определяется из выражения

$$I(\nu) \approx \frac{(\nu - \nu_0)^2}{\nu \varepsilon_2(\nu)} \int_{\nu_0} d\nu' f(\nu') \gamma(\nu, \nu') = \frac{(\nu - \nu_0)^2 S(\nu)}{\nu \varepsilon_2(\nu)},$$

где ν_0 — красная граница фотоэффекта.

Таким образом, получается связь между спектрами фототока и экстинкции. Она неплохо подтверждается экспериментально, что показывает рис. 6.

Относительно небольшое проявление резонансного усиления поля в отклонении от фаулеровской

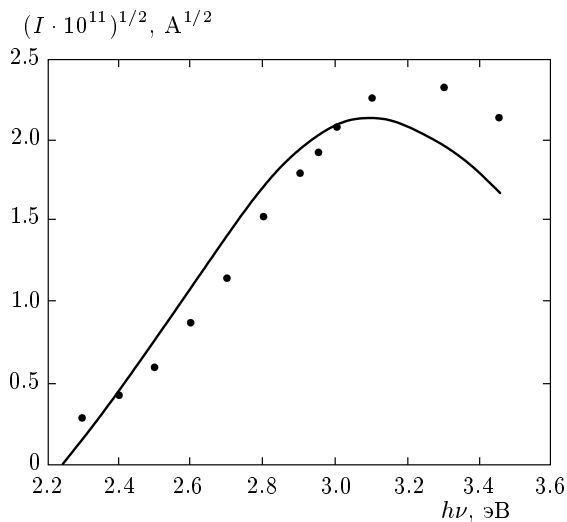


Рис. 6. Экспериментальная (точки) и теоретическая (сплошная линия) зависимости фототока от энергии воздействующего излучения для пленки 1

зависимости объясняется значительным неоднородным уширением спектра экстинкции, из-за чего резонансное действие оказывается лишь на небольшую часть островков. Несмотря на это, усиление фототока из резонансных островков достаточно велико для того, чтобы фототок из всей пленки оказался заметно большим, чем из сплошного металла.

Полученные нами зависимости тока фотоэмиссии от угла падения излучения на пленку при s - и p -поляризациях можно описать следующей моделью. Считается, что островки округлых форм сплюснуты на подложке и собственные частоты плазменных колебаний в них вдоль подложки — резонансные, а колебания, нормальные к ней, далеки от резонанса.

В случае s -поляризации вектор электрического поля лежит в плоскости подложки. При изменении угла падения луча на пленку меняются размер пятна на ней и число возбуждаемых островков. Их количество составляет примерно $1/\cos\alpha$, где α — угол падения. Поэтому ожидаемая зависимость фототока от угла падения для s -поляризации определяется соотношением

$$I_s \approx gE_0^2 / \cos\alpha,$$

где g — коэффициент усиления интенсивности падающего излучения в островке.

В случае p -поляризации вектор электрического поля лежит в плоскости падения и имеет составляю-

щие, параллельные пленке ($E_0 \cos\alpha$) и нормальные к ней ($E_0 \sin\alpha$). Первая составляющая в островке, также как и в случае s -поляризации, вызывает усиление, а для второй (нерезонансной) усиление не наблюдается. Поэтому интенсивность излучения в островке определяется выражением

$$gE_0^2 \cos^2\alpha + E_0^2 \sin^2\alpha = (g-1)E_0^2 \cos^2\alpha + E_0^2.$$

С учетом зависимости от угла падения числа островков в пятне луча получаем для p -поляризации

$$I_p \approx (g-1)E_0^2 \cos\alpha + E_0^2 / \cos\alpha.$$

При $g = 8$ получаются зависимости, качественно согласующиеся с наблюдавшимися (см. рис. 5). Малую величину усиления можно объяснить, как и небольшое влияние резонансов на закон Фаулера, значительным неоднородным уширением спектра собственных колебаний островков. Неоднородное уширение проявляется также и в спектре экстинкции пленки.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены основные характеристики процесса фотоэлектронной эмиссии из островковых пленок металлического натрия. Установлено, что величина квантового выхода, спектральные, поляризационные и угловые характеристики этого процесса существенно отличаются от аналогичных характеристик массивного металла. Показано, что для пленок, имеющих плазмонный резонанс вблизи красной границы фотоэффекта, закон Фаулера неприменим. Обнаружено, что при прочих равных условиях усиленный за счет плазмонных резонансов ток фотоэмиссии для островковой пленки более чем на порядок превышает ток из сплошного металлического натрия, несмотря на большее количество вещества в последнем случае.

Все результаты, полученные в работе, объяснены влиянием возбуждения локализованных плазмонных колебаний в металлических наночастицах на характеристики процесса фотоэлектронной эмиссии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-02-00695), гранта Президента РФ в рамках Программы поддержки ведущих научных школ (НШ-3398.2008.2), Федерального агентства по науке и инновациям и гранта Правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов вузов и академических институтов (2008).

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Вартамян, Е. В. Ващенко, Н. Б. Леонов, А. В. Папко, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов, *Опт. ж.* **75**(6), 50 (2008).
2. W. A. Saunders, K. Clemenger, W. A. de Heer, and W. D. Knight, *Phys. Rev. B* **32**, 1366 (1985).
3. K. Wong, V. Kasperovich, G. Tikhonov, and V. V. Kresin, *Appl. Phys. B* **73**, 407 (2001).
4. T. Wenzel, J. Bosbach, F. Stietz, and F. Träger, *Surf. Sci.* **432**, 257 (1999).
5. Т. А. Вартамян, Н. Б. Леонов, А. Е. Логунов, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов, *Опт. и спектр.* **102**, 819 (2007).
6. А. М. Бонч-Бруевич, Т. А. Вартамян, Н. Б. Леонов, С. Г. Пржибельский, В. В. Хромов, *Опт. и спектр.* **89**, 438 (2000).
7. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
8. Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова, *Эмиссионная электроника*, Наука, Москва (1966).
9. В. А. Кизель, *Отражение света*, Наука, Москва (1973).