

11

Фотоэлектронная эмиссия из наночастиц серебра, обусловленная поверхностными плазмонами

© Э.Л. Нолле, М.Я. Щелев

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва
E-mail: nolle@ran.gpi.ru

Поступило в Редакцию 3 октября 2003 г.

В гранулированных пленках серебра с размером наночастиц (10–50) нм, активированных цезием и кислородом, обнаружена новая интенсивная полоса фотоэлектронной эмиссии с максимумом при длине волны 490 нм, совпадающая с полосой отражения света и обусловленная возбуждением поверхностных плазмонов в наночастицах серебра. Квантовый выход фотоэмиссии обнаруженной полосы оказался примерно таким же, как у длинноволновой полосы классического серебряно-кислородно-цезиевого фотокатода, и составил 0.25%. Показаны аналогия природы этих полос у данных фотоэммиттеров и возможность получения в них постоянной времени порядка нескольких фемтосекунд.

Известно [1], что максимум полосы фотоэлектронной эмиссии (ФЭЭ) из тонких пленок серебра (Ag), активированных в парах цезия (Cs), находится в ультрафиолетовой области спектра при $\lambda \approx 350$ нм и ее интенсивность сильно зависит от толщины и структуры пленок. В [2] показано, что ФЭЭ этой полосы возрастает примерно на порядок, если активировать одним Cs не сплошную, а гранулированную пленку, состоящую из наночастиц Ag размером от 10 до 50 нм. Такое увеличение ФЭЭ вызвано тем, что полоса при $\lambda \approx 350$ нм в пленках Ag обусловлена поверхностными плазмонами, возбуждение

которых резко усиливается в наночастицах из-за размерных эффектов [3]. Частота плазменного резонанса в твердом теле пропорциональна концентрации носителей заряда N , обратно пропорциональна диэлектрической постоянной ϵ , эффективной массе носителей m^* и определяется: $\omega_p = (4\pi Nq^2/m^*\epsilon)^{1/2}$. В металлических наночастицах, помимо усиления плазменного резонанса на основной частоте, могут возникать более низкочастотные резонансы, обусловленные изменением диэлектрической постоянной в мелкодисперсной среде и связанные, например, со сплюсненной формой наночастиц Ag, что наблюдалось в спектрах поглощения [4], или с наличием двух популяций наночастиц разных размеров, наблюдавшихся в спектрах отражения света [2].

Цель данной работы состоит в получении ФЭЭ, обусловленной возникающим в металлических наночастицах Ag низкочастотным плазменным резонансом, определяемым размерными эффектами.

Изготовление гранулированных тонких пленок Ag, их активировка Cs и кислородом (O), измерения спектров квантового выхода ФЭЭ и отражения света, а также определение состава их поверхности проводились в высоковакуумной установке фирмы „Riber“, снабженной оже (AES) и рентгеновским (XPES) спектрометрами, при вакууме 10^{-10} Торр.

Гранулированные пленки Ag изготавливались на тонкой аморфной пленке оксида алюминия, обеспечивающей электрический контакт с наночастицами Ag вследствие туннельного эффекта. Для этого толстая пленка алюминия толщиной около 100 nm напылялась на стеклянную подложку и выдерживалась на воздухе в течение суток, в результате чего образовывалась пленка оксида алюминия толщиной примерно 3 nm. После этого в установке „Riber“ на поверхность такой структуры напылялась тонкая пленка Ag толщиной 7 nm, которая затем прогревалась при $T \approx 300^\circ\text{C}$ в течение 20 min. Согласно [2], при таких условиях размеры наночастиц Ag гранулированной пленки составляют от 10 до 50 nm. Гранулированные пленки Ag активировались Cs и O по обычной методике для активировки полупроводниковых фотокатодов с отрицательным электронным средством (ОЭС) [5]. Она заключается в поочередном нанесении O при постоянно включенном источнике Cs на предварительно цезированную поверхность. Такой способ активировки приводит к большему, по сравнению с активировкой одним Cs [2], понижению уровня вакуума, что позволило наблюдать ФЭЭ, обусловленную длинноволновым плазменным резонансом. Возбуждение ФЭЭ

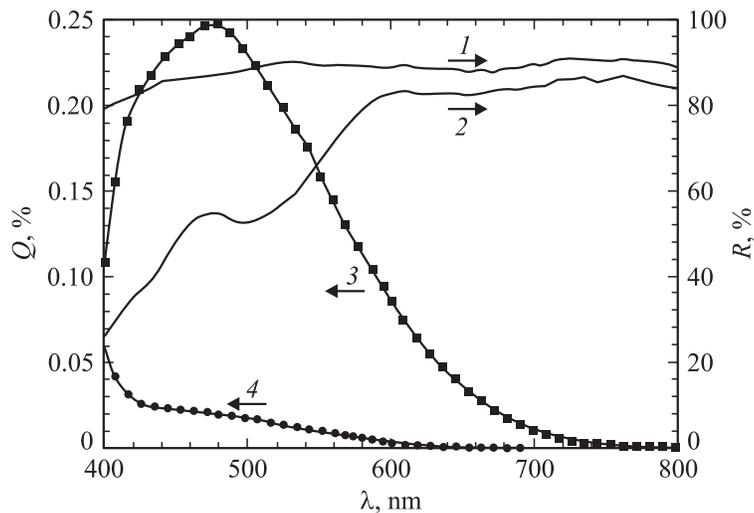


Рис. 1. Спектры коэффициента отражения R активированных пленок Ag: 1 — сплошная пленка, 2 — гранулированная пленка. Спектры квантового выхода фотоэмиссии Q : 3 — гранулированная пленка, активированная Cs и O, 4 — сплошная пленка, активированная Cs.

и измерения спектров отражения производились неполяризованным светом, направленным под углом 45° к поверхности пленок.

Квантовый выход фотоэмиссии $Q(\lambda)$ активированных Cs сплошных пленок Ag толщиной 20 nm возрастал с уменьшением λ в исследованном спектральном диапазоне (400–800) nm (рис. 1, кривая 4), а начиная с $\lambda < 430$ nm наблюдалось резкое увеличение величины Q , которое, согласно [2], связано с ФЭЭ, обусловленной основным плазменным резонансом с максимумом при $\lambda \approx 350$ nm. При этом пуск O после активировки Cs приводил к уменьшению Q . В противоположность этому для получения максимальной величины Q гранулированных пленок требовалось переменное включение и выключение источника O после первого цезирования. В результате таких циклов значение Q увеличилось по сравнению с первым цезированием на один-три порядка величины (рис. 2). В спектре $Q(\lambda)$ гранулированных пленок возникла новая полоса ФЭЭ с максимумом при $\lambda = 490$ nm (рис. 1, кривая 3),

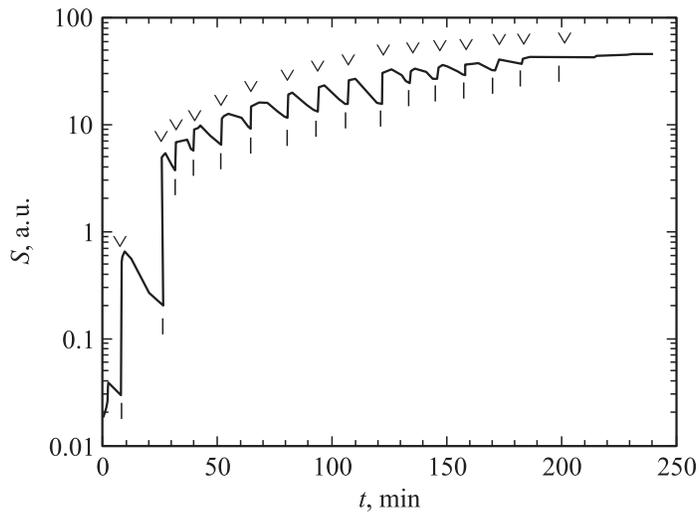


Рис. 2. Зависимость фоточувствительности S гранулированных пленок Ag от времени активировки Cs и O. Знак | — источник кислорода включен, знак v — выключен.

лежащего вблизи минимума длинноволновой полосы отражения (кривая 2), которая наблюдалась только на гранулированных пленках Ag, тогда как на сплошных пленках она отсутствовала (кривая 1). Ширина на полувысоте максимума полосы ФЭЭ составляла примерно $\Delta = 1$ eV. На гранулированных пленках в спектрах отражения при $\lambda < 450$ nm наблюдалось также начало полосы, обусловленной усиленным основным плазменным резонансом. На таких пленках в спектрах ФЭЭ не наблюдалось начала полосы, обусловленной основным плазменным резонансом, так как пуск кислорода при активировке сплошных пленок приводит к уменьшению данной полосы ФЭЭ. Это объясняется, согласно [6], рассеянием энергии фотоэлектронов при их выходе в вакуум в процессе туннелирования через потенциальный барьер, образованный активирующим слоем, толщина которого при циклическом пуске O увеличивается. Вследствие этого коротковолновая ФЭЭ уменьшается, а длинноволновая ФЭЭ из более низких энергетических состояний увеличивается из-за понижения работы выхода ϕ . Величина Q грану-

лированных пленок при $\lambda = 490$ nm составляла $Q = 0.25\%$, что более чем на порядок превосходило Q сплошных пленок.

Возникновение в активированных Cs и O гранулированных пленках Ag новой интенсивной полосы ФЭЭ с максимумом при $\lambda = 490$ nm, совпадающей с полосой длинноволнового резонансного плазменного отражения, свидетельствует, что эта полоса ФЭЭ обусловлена возбуждением поверхностных плазмонов в наночастицах Ag. Надо отметить, что спектральное положение обнаруженной полосы ФЭЭ совпадает с полосой спектра поглощения, исследованного в [4] и вызванного возбуждением плазмонов в сплюснутых сфероидальных наночастицах Ag, изготовленных примерно таким же способом. В [2], из исследований спектров отражения, показано, что спектральное положение полосы длинноволнового плазменного резонанса зависит от температуры прогрева напыленных тонких пленок Ag. При уменьшении температуры, от которой зависит размер наночастиц Ag, из [2] следует, что резонансная полоса смещается в длинноволновую сторону, приближаясь к $\lambda = (700 \div 800)$ nm, соответствующей максимуму квантового выхода ФЭЭ серебряно-кислородно-цезиевого (Ag–O–Cs) фотокатода, составляющего $Q \approx 0.3\%$ [1].

Проведенные нами исследования состава поверхности методами AES и XPES активированных Cs и O гранулированных пленок Ag, Ag–O–Cs фотокатодов и ОЭС-фотокатодов с барьерами Шоттки показали идентичность состава поверхностей этих фотоэммиттеров. Так как в ОЭС-фотокатодах снижение работы выхода ϕ при активировке Cs и O обусловлено тонким, толщиной примерно 1 nm дипольным слоем, состоящим из диполей ионов Cs^+ и Cs–O–Cs, то снижение величины ϕ в гранулированных пленках Ag также вызвано аналогичным слоем.

ФЭЭ гранулированных пленок Ag, активированных Cs и O, можно представить как ФЭЭ из двухмерного Ag–O–Cs фотокатода. В таком фотокатоде поверхность наночастиц Ag размером (10–50) nm, расположенных на тонкой подложке Al_2O_3 , окружена диполями ионов Cs^+ , снижающих работу выхода электронов из наночастиц Ag до величины $\phi \approx 2$ eV, и последующим более толстым дипольным слоем Cs–O–Cs, снижающим ϕ до значения $\phi \approx 1$ eV. В таких фотокатодах длинноволновая полоса ФЭЭ, как показали проведенные исследования, обусловлена возбуждением поверхностных плазмонов в наночастицах Ag, а ее спектральное положение связано, по-видимому, с размером, геометрической формой и распределением этих наночастиц.

В известных ранее фотокатодах, основанных на объемном трехступенчатом внешнем фотоэффекте, заключающемся в создании фотоэлектрона, его транспорте к поверхности и выходе в вакуум, постоянная времени определяется временем транспорта фотоэлектронов к поверхности [1,5]. В полученном нами двухмерном фотоэммиторе фотоэффект является поверхностным, так как определяется возбуждением поверхностных плазмонов и транспорт фотоэлектронов отсутствует. Поэтому его постоянная времени t может быть значительно меньше, чем в обычных фотокатодах, и определяется временем прохождения плазменной волны через наночастицу. Для наночастиц размером порядка $d \approx 10$ nm это время составляет $t = d(2v_F) \approx 5$ fs, где скорость электронов на поверхности Ферми $v_F \approx 10^6$ m/s. О малой величине времени релаксации плазменной волны свидетельствует также большая ширина полос поверхностных плазмонов, составляющая, как следует из рис. 1, $\Delta \approx 1$ eV.

Работа выполнена при поддержке президиума РАН по программе научных исследований „Низкоразмерные квантовые наноструктуры“ (грант № 4.12).

Список литературы

- [1] *Соммер А.* Фотоэмиссионные материалы. М.: Энергия, 1973. 176 с. (*Sommer A.H.* Photoemissive Materials. Wiley, New York, 1968).
- [2] *Sabary F., Dudek J.C.* // Vacuum. 1990. V. 41. P. 476–478.
- [3] *Tikhodeev S.G., Yablonskii A.L., Muljarov E.A.* et al. // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 1–17.
- [4] *Kennerly S.W., Little J.W., Warmack R.J.* et al. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. N 6. P. 2926–2929.
- [5] *Белл Р.Л.* Эмиттеры с отрицательным электронным сродством. М.: Энергия, 1978. 192 с. (*Bell R.L.* Negative Electron Affinity Devices. Oxford: Clarendon Press, 1973).
- [6] *Holle Э.Л.* // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 11. С. 225–233.