УДК 537.538.8

СДВИГ И ШИРИНА УРОВНЯ ПОВЕРХНОСТНОГО ПЛАЗМОНА НА ГРАНИЦЕ МЕТАЛЛА С ЧАСТИЧНО ЗЕРКАЛЬНЫМ И ЧАСТИЧНО УПРУГИМ ОТРАЖЕНИЕМ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ

Б.Н.Либенсон

Проведен теоретический анализ дисперсии и затухания поверхностного плазмона, возбуждаемого на границе металл–вакуум, вплоть до поправок, квадратичных по параметру qv_{F}/ω_p. Показано, что в рамках гидродинамического описания объемной диэлектрической проницаемости металла ширина и сдвиг уровня поверхностного плазмона гораздо сильнее зависят от степени прилипания их рассеяния при упругом отражении от границы.

1. К настоящему времени механизмы распада поверхностных плазмонов в потенциальной области изучены достаточно подробно. Однако, несмотря на известную завершенность теоретических исследований дисперсионных свойств поверхностных плазмонов, имеется возможность существенного уточнения условия граничного рассеяния электронов проводимости в рамках классического подхода. Объектом теоретического анализа является зависимость резонансной частоты от волнового вектора. Эта зависимость, определяемая эффектами пространственной дисперсии, несет в себе информацию о ширине и сдвиге уровня поверхностного плазмона. Именно благодаря эффектам пространственной дисперсии ширина и сдвиг уровня поверхностного плазмона оказываются чувствительными к характеру рассеяния электронов проводимости на поверхностных шероховатостях.

Теоретическому исследованию структуры поверхностного плазменного резонанса посвящено большое число работ [1–14]. Начало этому исследованию положили известные работы [1–4], в которых использовалась модель зеркального отражения электронов проводимости от поверхности металла. Основная трудность, характерная для этих работ, заключается в том, что затухание резонансной частоты поверхностного плазмона в линейном по пространственной дисперсии приближения примерно на порядок меньше, чем в эксперименте. При этом даже малое значение затухания получалось не для всякой модели объемной диэлектрической проницаемости металла. Так, значительная разница в результатах для мнимой части резонансной частоты получалась при гидродинамическом и кинетическом подходах к описанию объемных диэлектрических свойств металла. Помимо объемных характеристик среды на структуру резонанса поверхностного плазмона сильное влияние должен оказывать механизм рассеяния электронов проводимости на границе.

Для модели металла с резкой границей мы предложили определять структуру поверхностного резонанса, когда рассеяние электронов на границе подчиняется условию Фукса [5,6,15]. Хенрихс [7] предложил заменить граничное условие на функцию распределения электронов металла условием, накладываемым на диэлектрическую проницаемость. При таком подходе диффузному характеру рассеяния электронов должна соответствовать лишь часть диэлектрической проницаемости, зависящая от разности координат. Заметим, что оба подхода [5,7] приводят к различным величинам затухания резонансной частоты даже при полном отсутствии зеркально-рассеянных электронов.

Наконец, представления об упругом рассеянии электронов среды на границе со сложным профилем пространственных неоднородностей были развиты в работах [8–10,12]. Затухание и дисперсия частоты поверхностного плазмона в этом случае оказываются зависящими от степени размытости плазменного профиля, а при переходе к пределу резкого профиля затухание оказывается ближе к результатам Хенрихса, чем к нашему прежнему результату

$$\operatorname{Im}\omega_{\text{res}} = qv_{\text{F}}/4.$$

2. В рамках классического подхода для полного описания микрошероховатости резкой границы недостаточно одного коэффициента зеркального отражения электронов проводимости. В граничном условии необходимо учесть степень упругости отражения электронов от границы или эквивалентную характеристику — степень прилипания неравновесных электронов к границе. Положим, что доля R падающих электронов проводимости отражается упруго, причем характер углового рассеяния доли P таких упругорассеянных электронов зеркальный, а доли $1-P$ диффузный. Доля же электронов $1-R$ создает стационарный поверхностный заряд неравновесных электронов, выбывание из которого происходит за счет процесса электронно-дырочной рекомбинации.

Классическое условие рассеяния электронов проводимости металла на резкой границе с бесконечно высоким потенциалом должно обобщать известное условие Фукса. На границе $z = 0$ связь между функцией распределения электронов, уходящих с поверхности внутрь металла $f(v_z > 0,\ z = 0)$, и функцией распределения электронов, падающих на поверхность из объема среды $f(v_z < 0,\ z = 0)$, имеет следующий вид:

$$f(v_z > 0) = R\left\{Pf(v_z < 0) + 2(1-P)\int\limits_{-1}^{0} d\mu\mu f(v_z < 0)\right\}. \qquad (1)$$

Здесь $\mu = v_z/v$ — косинус угла между скоростью электрона в среде и внутренней нормалью.

Условие плазменного поверхностного резонанса находится из решения самосогласованной задачи об электрическом потенциале, создаваемом заряженной частицей, движущейся в среде и наведенной ею там электронной плотности. Уравнение Пуассона для потенциала электрического поля в металле, создаваемого быстрой заряженной частицей, находящейся на расстоянии z' от его поверхности, имеет вид

$$\frac{d^2\phi}{d\xi^2} - \left(1+\beta^2-\varepsilon\right)\phi + \frac{i(1-\varepsilon)}{2\sqrt{1-\beta^2}}\int\limits_0^\infty d\xi_1\phi(\xi_1)\exp\left(-i|\xi-\xi_1|\sqrt{1-\beta^2}\right) +$$

$$+(1-R)\frac{(1-\varepsilon)}{2}\phi(\xi=0)\exp\left(-i\xi\sqrt{1-\beta^2}\right)+$$

$$+\frac{i(1-\varepsilon)R}{2}\left(1-P+\frac{P}{\sqrt{1-\beta^2}}\right)\int\limits_0^\infty d\xi_1\phi(\xi_1)\exp\left(-i(\xi+\xi_1)\sqrt{1-\beta^2}\right)+$$

$$+\frac{(1-R)(1-\varepsilon)\delta(\xi)}{2}\left[i\phi(\xi=0)+\int\limits_0^\infty d\xi_1\phi(\xi_1)\exp\left(-i\xi_1\sqrt{1-\beta^2}\right)\right]=$$

$$=-\frac{4\pi e\beta}{q}\delta(\xi-\xi'), \qquad (\xi = 3z\omega/2v_{\mathrm{F}}). \tag{2}$$

Здесь приняты следующие обозначения $\varepsilon = 1-(\omega_p^2)/\omega^2)$, $\beta = 2qv_{\mathrm{F}}/3\omega$; β — параметр пространственной дисперсии, в котором q — волновой вектор поверхностного возбуждения, а v_{F}/ω — длина экранирования возмущения электронов проводимости на частоте ω.

Слагаемые в левой части этой формулы, начиная со второго, представляют собой наведенную объемную и поверхностную плотности заряда. Эти слагаемые получены из решения уравнения Больцмана в гидродинамическом приближении с граничным условием, обсуждавшимся ранее. Условие плазменного поверхностного резонанса в квадратичном по пространственной дисперсии приближении, вытекающее из сшивки электрических полей на границе металл–вакуум, имеет вид

$$1+\varepsilon-i\beta\left\{\frac{1-PR}{2}+\frac{(1+R)\left[1-R-i(1+R)\right]}{(1+R^2)}\right\}-\beta^2\left\{\frac{PR}{2}+\frac{i}{2}+\right.$$

$$+\frac{(1+R)\left[(1+R)(3-PR)-2(1-R)\right]+(1-R)\left[2(2-R)-(3+R)(1-PR)\right]}{4\,(1+R^2)}+$$

$$+i\frac{(1-R)\left[(1+R)(3-PR)-2(1-R)\right]-(1+R)\left[2(2-R)-(3+R)(1-PR)\right]}{4\,(1+R^2)}+$$

$$\left.+\frac{(1+R)\left\{(1+R)\left[(1+R)^2-3\,(1-R)^2\right]+i(1-R)\left[3\,(1+R)^2-(1-R)^2\right]\right\}}{2\,(1+R^2)^2}\right\}=$$

$$=0. \tag{3}$$

Из этой формулы легко найти величину затухания резонансной частоты поверхностного плазмона в квадратичном приближении по пространственной дисперсии

$$\mathrm{Im}\,\frac{\omega_{\mathrm{res}}}{qv_{\mathrm{F}}} \simeq \frac{\left[3-PR-R^2(1+PR)\right]}{12\,(1+R^2)}+\frac{\sqrt{2}}{9}\left\{\frac{1}{2}+\right.$$

$$
+\frac{(1-R)\left[(3-PR)(1+R)-2(1-R)\right]-(1+R)\left[2(2-R)-(3+R)(1-PR)\right]}{4\left(1+R^2\right)}+
$$

$$
+\frac{\left(1-R^2\right)\left[3\left(1+R\right)^2-\left(1-R\right)^2\right]}{2\left(1+R^2\right)^2}+\frac{3\left(1+R\right)^2}{4\left(1+R^2\right)}\left(\frac{1-PR}{2}+\frac{1-R^2}{1+R^2}\right)\Bigg\}\frac{qv_{\mathrm{F}}}{\omega}. \tag{4}
$$

Если структура границы такова, что рассеяние электронов диффузно ($P=0$), то ширина уровня поверхностного плазмона будет меняться от значения

$$
\frac{qv_{\mathrm{F}}}{12}+\frac{7}{18\sqrt{2}}\left(\frac{qv_{\mathrm{F}}}{\omega}\right)^2
$$

до значения

$$
\frac{qv_{\mathrm{F}}}{4}+\frac{7}{12\sqrt{2}}\left(\frac{qv_{\mathrm{F}}}{\omega}\right)^2
$$

в зависимости от степени упругости отражения, причем минимальное значение ширины уровня соответствует упругому ($R=1$) отражению электронов, а максимальное — полному прилипанию электронов к поверхности ($R=0$). Теперь становится понятно отличие наших прежних результатов для диффузного рассеяния от результатов Хенрихса. Модель Фукса, использованная нами ранее, при $P=0$ соответствует полному прилипанию электронов металла к границе ($R=0$), в то время как модель диффузного рассеяния Хенрихса соответствует исключительно упругому отражению ($R=1$) с угловым перемешиванием электронов, рассеивающихся на поверхности.

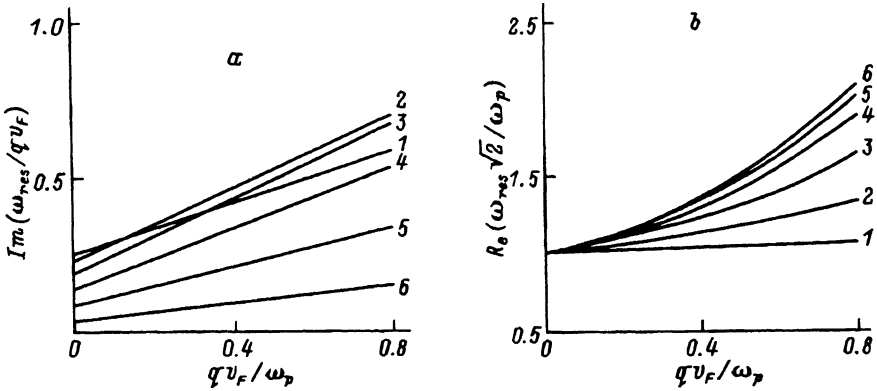
Если структура границы такова, что угловой характер рассеяния электронов на ней зеркальный, то ширина уровня поверхностного плазмона в линейном приближении падает по мере увеличения степени упругости отражения электронов от значения $qv_{\mathrm{F}}/4$ при $R=0$ до нуля при $R=1$. Последнее обстоятельство связано с одножидкостной гидродинамической моделью объемной диэлектрической проницаемости, в которой отсутствует коротковолновое затухание, связанное с появлением электронно-дырочных пар. В кинетическом или в двухжидкостном гидродинамическом приближении затухание поверхностного плазмона при зеркальном и упругом отражении электронов остается хотя и малым, но не равным нулю.

Дисперсия резонансной частоты поверхностного плазмона, возбуждаемого на границе металл–вакуум, в квадритичном приближении по параметру qv_{F}/ω_p имеет вид

$$
\mathrm{Re}\,\frac{\omega_{\mathrm{res}}}{(\omega_p/\sqrt{2})}=1+\frac{\sqrt{2}\left(1+R\right)^2}{6\left(1+R^2\right)}\frac{qv_{\mathrm{F}}}{\omega_p}+\frac{2}{9}\Bigg\{\frac{PR}{2}+
$$

$$
+\frac{\left(1+R\right)^2}{2\left(1+R^2\right)^2}\left[\left(1+R\right)^2-3\left(1-R\right)^2\right]-\frac{3}{8}\left[\left(\frac{1-PR}{2}+\frac{1-R^2}{1+R^2}\right)^2-\frac{\left(1+R\right)^4}{\left(1+R^2\right)^2}\right]+
$$

$$
+\frac{(1+R)\left[(3-PR)(1+R)-2(1-R)\right]+(1-R)\left[(2-R)-(3+R)(1-PR)\right]}{4\left(1+R^2\right)}\Bigg\}\left(\frac{qv_{\mathrm{F}}}{\omega_p}\right)^2. \tag{5}
$$



Дисперсионные зависимости ширины (a) и уровня (b) поверхностного плазмона при различных значениях степени упругости отражения электронов проводимости от границы металла.
$R = 0$, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 10 для кривых *1–6* соответственно, $P = 0.5$.

Коэффициент при линейном по qv_F/ω_p члене в этой формуле зависит только от доли упругости отражения электронов проводимости от границы и вообще не зависит от углового характера упругого отражения электронов. Коэффициент при квадратичном по параметру qv_F/ω_p слагаемом в выражении для $\operatorname{Re}\omega_{res}$ сильно зависит от R и слабо от P. При изменении R от 1 до 0 и произвольном P коэффициент при $(qv_F/\omega_p)^2$ меняет знак с положительного на отрицательный. Такое изменение знака происходит при $R \approx 0.1$. Следовательно, на грязной поверхности с большим коэффициентом прилипания электронов проводимости к границе имеют место минимальное значение положительного коэффициента при линейной дисперсии и максимальное значение отрицательного коэффициента при квадратичном по qv_F/ω_p члене. Аналогично плазме с размытым профилем электронной плотности у металла с резкой, но грязной границей возможно появление отрицательной дисперсии резонансной частоты при $qv_F/\omega_p \leqslant 1$.

На рисунке, *а*, *б* представлены зависимости

$$\operatorname{Im}\frac{\omega_{res}}{qv_F}, \qquad \operatorname{Re}\frac{\omega_{res}}{\omega_p}\sqrt{2}$$

от qv_F/ω_p для различных значений R при $P = 0.5$, отражающие указанные выше особенности влияния степени прилипания на затухание и дисперсию резонансной частоты поверхностного плазмона.

3. Знание экспериментальных значений коэффициентов затухания и дисперсии поверхностного плазмона в линейном по qv_F/ω_p приближении позволяет оценить параметры рассеяния электронов металла на границе R и P.

В качестве иллюстрации рассмотрим данные Дьюка и Ландмана [11], полученные из опытов по неупругой дифракции электронов с энергиями 20–200 eV от грани (111) Al, из которых следует, что

$$\omega_{res} = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}}(10.5\,\text{eV}) + 0.15\,qv_F(\pm 50\%),$$

$$\mathrm{Im}\,\omega_{\mathrm{res}} = 0.22\,qv_{\mathrm{F}}\,(\pm 88\%).$$

Сопоставляя эти две зависимости с выражениями (4), (5), нетрудно установить, что численные коэффициенты при линейной дисперсии соответствуют значению $R = 0$, т.е. условию полного прилипания электронов к границе.

Список литературы

[1] Романов Ю.А. // ЖЭТФ. 1964. Т. 47. С. 2119–2130.
[2] Ritchie R.H., Marusak A.L. // Surf. Science. 1966. V. 4. N 3. P. 234–240.
[3] Румянцев В.В. // Труды ЛПИ. 1973. Т. 328. С. 100.
[4] Wagner D. // Z. Naturforsch. 1966. V. 21a. N 5. P. 634–642.
[5] Libenson B.N., Rumyantsev V.V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1974. V. 65. P. 281–292.
[6] Либенсон Б.Н. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 6. С. 1606–1608.
[7] Heinrichs J. // Sol. St. Commun. 1973. V. 12. P. 167–170.
[8] McGurn A.R., Maradudin A.A. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 6. P. 3136–3140.
[9] Zaremba E. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 4. P. 1277–1289.
[10] Зырянова Н.П., Окулов В.И. // ФММ. 1980. Т. 50. № 3. С. 496–510.
[11] Duke C.B., Landman U. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 2. P. 505–514.
[12] Bennott A.J. // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 203.
[13] Румянцев В.В., Либенсон Б.Н. // ЖЭТФ. 1982. Т. 83. № 1(7). С. 247–259.
[14] Либенсон Б.Н., Румянцев В.В. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. № 5. С. 1715–1726.
[15] Fuchs K. // Proc. Cambr. Phil. Soc. 1938. V. 34. N 1. P. 100–106.

ЦНИИ «Электрон»
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
23 декабря 1993 г.