

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

05;07;11

Журнал технической физики, т. 65, в. 5, 1995

© 1995 г.

**О МЕЖГРАНУЛЯРНОМ ПЕРЕНОСЕ ЭНЕРГИИ
КОЛЛЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ
В ТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ***О.К. Фомин*

Петрозаводский государственный университет им. О.В. Куусинена,
186630, Петрозаводск, Россия
(Поступило в Редакцию 9 февраля 1994 г.
В окончательной редакции 6 июля 1994 г.)

В дисперсных средах частицы взаимодействуют друг с другом, причем это взаимодействие имеет электромагнитную природу [1-3]. Оно должно усиливаться при возбуждении в гранулах плазмонов. Электромагнитное взаимодействие в принципе может индуцировать безызлучательный перенос плазменного возбуждения между гранулами. По крайней мере возможность активного участия малых частиц в межмолекулярном переносе энергии электронного возбуждения показана в работах [4,5]. Можно предположить, что плазменное возбуждение гранул может передаваться другим гранулам аналогичным образом. Из свойств электромагнитных полей, связанных с плазмонами [6], и из теории переноса энергии электронного возбуждения в конденсированных средах для случая квазинепрерывного спектра [7] следует, что в достаточно плотных гранулированных пленках металлов может происходить межгранулярный перенос энергии плазмонов. Наблюдать такое явление, по-видимому, проще всего в сложных пленках, если в гранулах одной из компонент имеется канал быстрой релаксации энергии плазменного возбуждения или преобразования ее в другие виды энергии, например в свет, кинетическую энергию свободных электронов и прочее.

В данной работе предпринята попытка наблюдать такое явление с использованием фотоэлектронной эмиссии в качестве наблюдаемого проявления переноса энергии плазмонов. В качестве объекта исследования выбрана сложная пленка, состоящая из гранул алюминия и серебра. Этот выбор сделан потому, что, во-первых, в работе [8] для сложных алюминий-серебряных пленок наблюдали две резонансные полосы поглощения, одна из которых была отнесена к гранулам алюминия, а другая — к гранулам серебра, причем эти полосы перекрывались; во-вторых, предварительно проведенные исследования

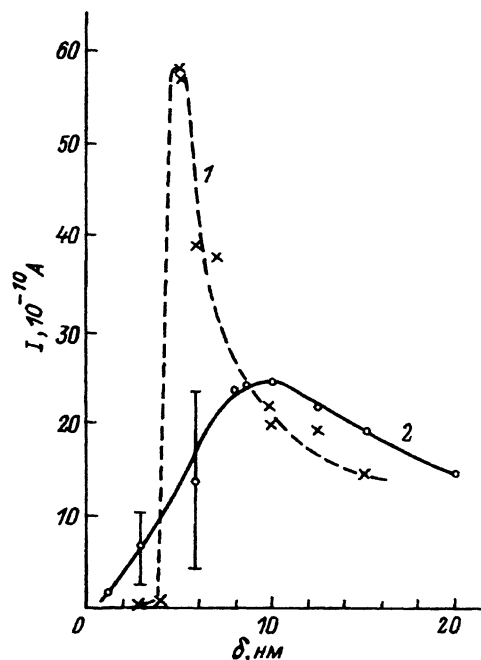


Рис. 1. Зависимость величины фототока от толщины алюминиевой пленки.

1 — система Al/кварц, 2 — система Al/Ag/кварц; $\delta_{Ag} = 40 \text{ \AA}$.

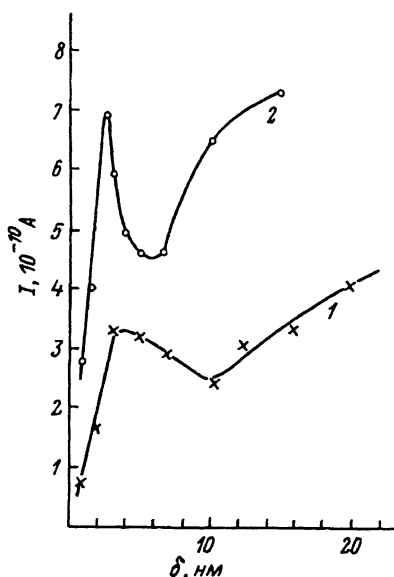


Рис. 2. Зависимость величины фототока от толщины серебряной пленки.

1 — система Ag/кварц, 2 — система Ag/Al/кварц; $\delta_{Al} = 55 \text{ \AA}$.

размерных эффектов в фотоэлектронной эмиссии с тонких индивидуальных пленок серебра и алюминия на кварцевых подложках [9,10] показали, что для этих металлов зависимости фототока I от толщины пленки δ заметно отличаются (рис. 1, 2). Последнее обстоятельство открывает возможность приписать наблюдаемые эффекты конкретному металлу и исследовать взаимное влияние гранул разной природы, что и было использовано в данной работе. Предполагается, что наличие пиков на размерных зависимостях фототока в области малых значений δ связано с возбуждением светом плазменных колебаний в гранулах металлов. Для серебра эта точка зрения обоснована в работе [9]. В случае алюминия для обоснования аналогичной точки зрения необходимо привлечь дополнительные соображения о влиянии на спектр поглощения гранулированных алюминиевых пленок взаимодействия поверхностных плазмонов в тонких пленках [11] и в агрегатах [12]. Такие взаимодействия приводят к появлению небольших максимумов фотопоглощения вблизи порога фотоэлектронной эмиссии с алюминия [8,11], которые и могут обусловить появление максимума на размерной зависимости фототока для алюминиевой пленки [9,10]. Можно ожидать, что при наличии переноса энергии плазмонов между гранулами серебра и гранулами алюминия зависимости $I = f(\delta)$ для пленок Al/кварц, Al/Ag/кварц должны заметно отличаться. То же справедливо для пленок Ag/кварц и Ag/Al/кварц. При этом следует ожидать, что изменения I в первом и во втором случаях будут антибатными.

Для поиска ожидаемых эффектов были исследованы зависимости $I = f(\delta)$ для внешних пленок в сложных пленках Al/Ag/кварц и Ag/Al/кварц (δ — толщина верхнего металлического слоя). Сложные пленки готовились методом термического напыления в вакууме на кварцевую подложку последовательно двух металлов в разных испарителях без разгерметизации установки после напыления первого слоя. Al напылялся с вольфрамовых спиралей, Al — с танталовых лодочек. Давление в системе порядка 10 Па, температура подложки в ходе напыления ~ 400 К. Толщина пленки определялась весом испаренного образца и геометрией установки. Таким образом, δ является усредненной и условной характеристикой, которая использовалась как подстроечный параметр для получения оптимальных условий возбуждения плазменных колебаний в гранулированных пленках. Толщина нижнего металлического слоя выбиралась именно из этих соображений. Для определения необходимой толщины подслоя Ag или Al предварительно были получены зависимости фототока от толщины индивидуальных металлических пленок (для Al и Al отдельно) и определена весовая толщина каждого металла, соответствующая острому максимуму на кривой $I = f(\delta)$ (кривые, отмеченные крестиками, на рис. 1 и 2). Таким образом, для алюминиевого подслоя в пленках Ag/Al/кварц из рис. 1 выбрана весовая толщина, равная 55 \AA , а для серебряного подслоя в пленках Al/Ag/кварц из рис. 2 — весовая толщина 40 \AA . Зная весовую толщину тонкой металлической пленки, можно оценить истинную толщину пленки: она примерно в два раза толще весовой [1,13]. Таким образом, в нашем случае истинная толщина пленок близка к 100 \AA и ее гранулярность гарантирована [13,14]. Действительно, на горячих поверхностях гранулярность пленок из-за коалесценции может сохраняться до толщин 400 \AA [13]. В обычных условиях гранулы начинают касаться друг друга при степенях заполнения пленки 0,4, что соответствует толщине пленки, равной $150\text{--}200 \text{ \AA}$ [13,14]. Имея в виду такие свойства тонких пленок, мы ограничили интервал исследуемых толщин сверху величиной $\delta = 200 \text{ \AA}$.

Измерения фототока проводились диодным методом на воздухе через 5 мин после напуска воздуха в вакуумную систему. Напуск воздуха производился с целью окисления тонких перетяжек, которые могут образовываться между гранулами, и обеспечения таким образом электрической изоляции гранул при довольно высокой степени заполнения ими поверхности подложки. Конструкция диода обеспечивала темновой фоновый ток, не превышающий 10^{-13} А, а при засветке — 10^{-12} А; площадь фотокатода 3 см^2 , расстояние между анодом и катодом 1 см. Катод выполнен в виде диска с держателем, обеспечивающим фиксацию кварцевого диска и хороший контакт с напыленной пленкой; анод изготовлен из металлической сетки с прозрачностью 98%. Освещение фотокатода производилось неразложенным светом ксеноновой лампы высокого давления, падающим нормально к поверхности фотокатода через сеточный анод. Плотность интегрального светового потока равнялась 30 мВт/см^2 . Фототок измерялся электрометрическим усилителем У1-6, ко входу которого подключался катод. На анод подавался потенциал $+250 \text{ В}$, что обеспечивало полный сбор фотоэлектронов на анод.

Экспериментально полученные зависимости $I = f(\delta)$ для сложных пленок показаны на рис. 1 и 2 в сопоставлении с аналогичными зависимостями для индивидуальных пленок. Каждая кривая снималась в течение месяца, причем порядок приготовления образцов с разной толщиной пленки имел случайный характер; такой порядок позволял контролировать воспроизводимость результатов в ходе эксперимента. Тем не менее наиболее интересные кривые (рис. 1) были воспроизведены через год после первой съемки; для толщин алюминиевых пленок, превышающих 50 \AA , результаты воспроизводились с относительной погрешностью 15–20%, погрешность результатов для более тонких пленок достигала 50%.

Анализ результатов позволяет констатировать следующие эффекты.

1) В зависимости I от δ алюминиевой пленки для пленки Al/Ag/кварц исчезает острый пик при $\delta = 55 \text{ \AA}$, присутствующий в зависимости $I = f(\delta)$ для пленки Al/кварц; вместо него появляется широкий и низкоинтенсивный пик с максимумом вблизи $\delta = 100 \text{ \AA}$.

2) В зависимости I от δ серебряной пленки для пленки Ag/Al/кварц наблюдался острый пик, который по сравнению с пиком на кривой $I = f(\delta)$ для пленки Ag/кварц несколько сдвинут в сторону меньших значений δ , заметно обострен и имеет несколько большую интенсивность.

3) В области толщин наружной металлической пленки 100–200 \AA фототок с алюминия слабо зависит от природы подложки, в то время как фототок с серебра заметно возрастает, когда подложкой является гранулированная алюминиевая пленка.

Последний результат качественно согласуется с результатами исследования фотопоглощений в сложных алюминий-серебряных пленках с толщинами 90–160 \AA , полученными в работе [8]. Обнаруженное там большое повышение коэффициента поглощения света в гранулах серебра и относительно небольшое в гранулах алюминия авторы объяснили в рамках теории плазменного фотопоглощения тем, что среда из гранул алюминия имеет большую величину коэффициента диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 8-9$), а среда из гранул серебра — малую ($\epsilon = 1.5$). Резкое уменьшение I с алюминиевых гранул в алюминий-серебряных пленках при малых толщинах алюминия ($< 80 \text{ \AA}$), обнаруженное в данной работе, не может быть объяснено в рамках теории плазменного фотопоглощения. Этот результат, сопровождающийся некоторым возрастанием фототока с серебряных гранул в сложных пленках, по-видимому, указывает на существование эффекта, поиску которого было посвящено данное исследование.

Небольшое смещение и обострение пика в сложной пленке на рис. 2 может быть объяснено на основе модели размерных эффектов в фотоэлектронной эмиссии, предложенной в работе [9], либо смещением в красную область спектра полосы плазменного поглощения в серебряных гранулах в присутствии алюминиевых гранул, либо увеличением крутизны функции $\omega = f(\delta)$ в сложных пленках (ω — плазменная частота в серебряных гранулах), либо одновременным действием этих причин. Кстати, в работе [8] отмечено, что в сложных пленках ω смещается в красную область спектра и у серебряных, и у алюминиевых

гранул по сравнению с индивидуальными пленками той же толщины. Смещение пика в сложной пленке на рис. 1 в область больших значений δ алюминиевой пленки не может быть объяснено в рамках упомянутой модели, если вывод работы [8] о смещении полосы резонансного поглощения в гранулах алюминия в длинноволновую область верен. Если же допустить, что взаимодействие гранул серебра и алюминия приводит к перемещению полос резонансного поглощения в гранулах серебра в длинноволновую, а в гранулах алюминия в коротковолновую область спектра, то упомянутая выше модель позволяет понять и смещение "алюминиевого" пика на рис. 1.

Список литературы

- [1] Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А. Электронные процессы в островковых пленках. Киев.: Наукова думка, 1980. 239 с.
- [2] Жданов Г.С., Коузова Т.А. // Ультрадисперсные частицы и их ансамбли. Киев.: Наукова думка, 1982. С. 52-56.
- [3] Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. М.: Наука, 1986. 368 с.
- [4] Gerstein J.I., Nitzan A. // Chem. Phys. Lett. 1984. Vol. 104. P. 31-33.
- [5] Gerstein J.I., Nitzan A. // Surf. Sci. 1985. Vol. 158. P. 165-179.
- [6] Абелес Ф., Лопес-Риос Г. // Поверхностные поляритоны. М.: Наука, 1985. С. 167-189.
- [7] Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука, 1978. С. 28-31.
- [8] Шкляревский И.И., Бляшенко Г.С., Костюк В.П. и др. // Опт. и спектр. 1982. Т. 52. Вып. 1. С. 118-121.
- [9] Фомин О.К. // ЖТФ. 1993. Т. 63. Вып. 8. С. 141-147.
- [10] Матвеев В.Н., Фомин О.К. // Тр. ИЭМ. Вопросы атмосферного электричества. М.: Гидрометеиздат, 1987. Вып. 44/134. С. 98-107.
- [11] Raether H. Excitation of Plasmons and Interband Transitions. Berlin-Heidelberg, New York: Springer, 1980. 354 p.
- [12] Корнеев А.А., Осадчиев В.М. Поверхность и эффекты неоднородности твердых тел. М.: Энергоатомиздат, 1987. С. 3.
- [13] Шкляревский И.И., Патомов П.Л., Корнеева Т.И. // Диспергированные металлические пленки. Киев, 1972. С. 201-213.
- [14] Abeles B. // Appl. Sol. St. Sci. / Ed. by R. Wolfe. New York: Acad. Press, 1976. Vol. 6. P. 1-117.