

06;11;12

Фотоэлектронная эмиссия из гранулированных пленок золота, активированных цезием и кислородом

© Э.Л. Нолле, М.Я. Щелев

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: nolle@ran.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 14 марта 2005 г.)

Обнаружено, что в гранулированных пленках золота, активированных цезием и кислородом, в видимой области спектра возникает интенсивная полоса фотоэлектронной эмиссии шириной примерно 100 nm с чувствительностью около 4 mA/W при длине волны 530 nm, которая, по-видимому, обусловлена возбуждением поверхностных плазмонов. Из исследований следует, что вследствие поверхностного фотоэффекта пленки золота активированные Cs и O можно использовать в качестве быстродействующих фотокатодов с постоянной времени несколько фемтосекунд.

Известно, что при поглощении и отражении света тонкими гранулированными металлическими пленками в видимой области спектра из-за размерных эффектов возникают полосы поглощения, которые у массивных металлов отсутствуют [1]. В [2] показано, что в гранулированных пленках, состоящих из наночастиц Au, наблюдается полоса поглощения вблизи 600 nm, а в пленках из наночастиц Ag полоса поглощения находится вблизи 500 nm [3]. Согласно [2,3], возникновение этих полос поглощения вызвано возбуждением поверхностных плазмонов в металлических наночастицах, представляющих собой сплюснутые сфероиды. При этом отношение заполненной наночастицами площади подложки к общей составляло для Au $f \approx 10^{-3}$ [2], а для Ag $f \approx 0.5$ [3], что свидетельствовало о вертикальном росте наночастиц Au на поверхности подложки, средний размер которых был $z \approx 3-4$ nm. В [4] нами обнаружена интенсивная фотоэлектронная эмиссия (ФЭ) в спектральной области 500 nm из наночастиц Ag, активированных Cs и O, которая, по-видимому, обусловлена возбуждением поверхностных плазмонов в таких сфероидах. Так как в этом случае отсутствует транспорт фотоэлектронов к поверхности, для фотокатодов на основе металлических наночастиц можно ожидать малой, порядка фемтосекунд, постоянной времени, определяемой временем прохождения плазмона через наночастицу. В настоящее время в связи с развитием нового направления в науке и технике — фемтосекундной фотоэлектронике [5] проблема создания таких фотокатодов стала актуальной. Кроме того, для получения фемтосекундных импульсов электронов с помощью возбуждения мощными импульсными лазерами, наиболее удобны металлические фотокатоды, так как они обладают высокими значениями теплопроводности, электропроводности и теплоемкости. К ним относятся массивные фотокатоды с неактивированной поверхностью, работающие в режиме „на отражение“ при скользящем падении луча света к поверхности, основанные на использовании поверхностного фотоэффекта при однофотонном [6] и многофотонном [7,8]

возбуждениях. Однако чувствительность таких фотокатодов мала и составляет для сплошных пленок Au примерно $3 \mu\text{A/W}$ при $\lambda = 250$ nm [6] и $10^{-2} \mu\text{A/W}$ при $\lambda = 800$ nm [7].

Целью работы явилось получение в гранулированных пленках Au ФЭ в видимой области спектра, обусловленной поверхностными плазмонами, и сравнение ее со свойствами, известными для массивных образцов Au, а также с ранее полученной нами ФЭ из наночастиц Ag [4].

Изготовление гранулированных пленок Au, их активировка Cs и O, измерения спектров ФЭ и отражения света, а также определение состава их поверхности с помощью оже-AES и рентгеновской XPES электронных спектроскопий проводились при вакууме 10^{-10} Torr по такой же методике, как и для пленок Ag [4]. На тонкую, толщиной $d \approx 3$ nm, пленку Al_2O_3 , образованную на толстой ($d \approx 100$ nm) пленке Al, напылялась пленка Au толщиной $d = 7$ nm, которая затем прогревалась при $T \approx 300^\circ\text{C}$ в течение 20 min. При таких условиях обычно образуются гранулированные пленки, о чем свидетельствуют исследования XPES, в спектрах которых наблюдались пики Al_{2p} и Al_{2s} от подложки, примерно равные по интенсивности пику Au_{4f} от наночастиц Au. Так как коэффициенты элементной чувствительности для соответствующих пиков Al примерно в 10 раз меньше, чем для Au, то величина $f \approx 0.1$, что указывало на вертикальный рост наночастиц. Пленки Au активировались Cs и O при постоянно включенном источнике Cs. В отличие от пленок Ag источник O, который повышал давление в камере примерно на порядок, включался только на последней стадии активировки после падения чувствительности S приблизительно на 30% от максимума при активировки одним Cs (в момент времени 2 на рис. 1). Это приводило к увеличению величины S примерно на один-два порядка как для гранулированных, так и для сплошных пленок Au. При этом для получения максимальной чувствительности в красной области спектра активировка вначале проводилась при

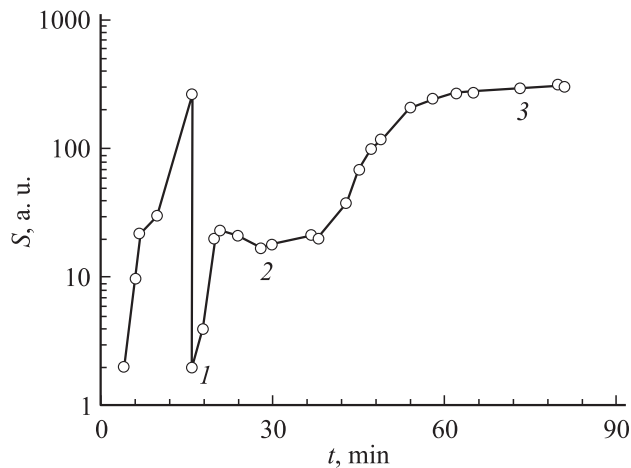


Рис. 1. Зависимость чувствительности S гранулированных пленок Au от времени t при активировки Cs и O. Источник Cs включен постоянно; моменты времени: 1 — введен светофильтр KC-19, 2 — включен источник кислорода, 3 — выключен источник кислорода.

освещении белым светом, а затем при освещении через красный светофильтр KC-19, пропускающий свет только с $\lambda \geq 700$ nm (момент времени 1 на рис. 1). ФЭ возбуждалась неполяризованным светом под углом 0, а отражения света измерялось под углом 45° к нормали поверхности пленок.

Спектральная чувствительность $S(\lambda)$ сплошных пленок ($d = 50$ nm), активированных Cs и O в исследованном диапазоне $\lambda = 400\text{--}800$ nm (кривая 2 на рис. 2), была примерно в 10 раз больше, чем для пленок, активированных одним Cs (кривая 1). Спектр $S(\lambda)$ этих пленок представлял одну широкую полосу с максимумом при $\lambda_1 = 430$ nm, равным $S_m = 1.8$ mA/W, что соответствует квантовому выходу по отношению к падающим фотонам $Q = 0.52\%$. Как видно из рис. 2, спектральное положение этой полосы ФЭ (кривая 2) совпадает со спектральным положением полосы отражения света $R(\lambda)$, минимум которого достигается при $\lambda \leq 500$ nm и составляет $R = 40\%$ (кривая 4 на рис. 2). Эта полоса отражения, согласно [9], вызвана межзонным поглощением света в объеме Au.

В спектрах $S(\lambda)$ гранулированных пленок, активированных Cs и O, возникала новая длинноволновая полоса ФЭ (кривая 3 на рис. 2) шириной примерно 100 nm с максимумом при $\lambda_2 = 530$ nm, чувствительность в котором составляла $S_m = 3.9$ mA/W, соответствуя $Q = 0.9\%$. Интенсивность ФЭ коротковолновой полосы в этих пленках по сравнению со сплошными увеличивалась до значения $S_m = 4.3$ mA/W ($Q = 1.24\%$), а край полосы отражения смещался в длинноволновую сторону с 570 до 750 nm и ее минимум уменьшался, составляя $R = 26\%$ при $\lambda = 480$ nm (кривая 5 на рис. 2).

Возникновение в активированных Cs и O гранулированных пленках Au новой интенсивной полосы ФЭ с максимумом при $\lambda_2 = 530$ nm, спектральное положение

которой (кривая 3 на рис. 2) совпадает со спектральным положением полосы отражения (кривая 5 на рис. 2), позволяет, по-видимому, объяснить эту полосу ФЭ, так же как и в аналогичных пленках Ag [4], возбуждением поверхностных плазмонов в наночастицах Au. В отличие от пленок Ag, в спектрах поглощения которых наблюдается объемный плазменный резонанс при $\lambda = 330$ nm, в пленках Au такой резонанс не наблюдается из-за сильного межзонного поглощения, начинающегося при $\lambda \leq 550$ nm [9]. Поэтому в спектрах отражения гранулированных пленок Au из-за влияния полосы, обусловленной межзонным поглощением, не удастся, как в случае Ag [4], четко выявить полосу, вызванную возбуждением поверхностных плазмонов. Другим отличием от пленок Ag является значительное возрастание ФЭ до величины $S = 1.8$ mA/W в видимой области спектра из сплошных пленок Au, активированных Cs и O, тогда как при активировке одним Cs величина $S = 0.19$ mA/W (кривые 2 и 1 на рис. 2). Так как ФЭ в этих пленках обусловлена межзонными переходами, то из-за более низкого значения работы выхода при активировке Cs и O, чем при активировке одним Cs, большее число фотоэлектронов достигает поверхности и выходит в вакуум прежде, чем их энергия из-за рассеяния окажется ниже уровня вакуума. Различие в процессе активировки цезием и кислородом пленок Au и Ag связано, по-видимому, с различием их химических свойств: Ag активно по отношению к O, образуя окись Ag_2O , и мало активно по отношению к Cs, тогда как Au образует соединение CsAu, а по отношению к O мало активно.

Исследования методами AES и XPS показали, что физико-химический состав активированной Cs и O поверхности пленок Au и такой же, как и у пленок Ag [4].

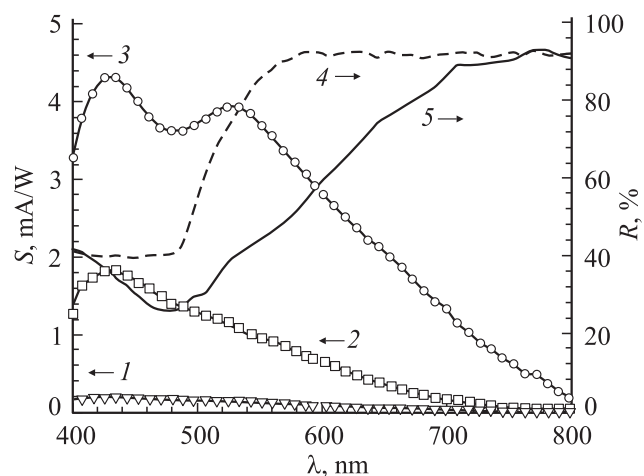


Рис. 2. Спектры чувствительности S пленок Au: 1 — сплошная пленка, активированная одним Cs; 2 — сплошная пленка, активированная Cs и O; 3 — гранулированная пленка, активированная Cs и O. Спектры коэффициента отражения R пленок Au: 4 — сплошная пленка, 5 — гранулированная пленка.

Поэтому снижение работы выхода в пленках Au обусловлено, так же как и в пленках Ag, тонким дипольным слоем толщиной около 1 nm, состоящим из диполей ионов Cs⁺ и Cs–O–Cs.

Из проведенных исследований следует, что в гранулированных пленках Au возникает новая интенсивная полоса ФЭ, обусловленная возбуждением поверхностных плазмонов. В максимуме этой полосы при $\lambda_2 = 530$ nm величина $S \approx 4$ mA/W, что на несколько порядков превышает чувствительность фотокатодов на основе неактивированных сплошных металлических пленок [6,7]. Так как при этом отсутствует транспорт фотоэлектронов к поверхности, гранулированные пленки Au наряду с пленками Ag, активированные Cs и O, могут использоваться в качестве фотокатодов для временного анализа быстропротекающих процессов и получения электронных импульсов с разрешением несколько фемтосекунд. При этом из-за малых размеров гарнул z и величин f (вертикального роста наночастиц Au) полупрозрачные и низкоомные пленки Au, изготовленные на прозрачной подложке, например на пленке SnO₂, нанесенной на кварц, могут оказаться наиболее эффективными металлическими фотокатодами, работающими в режиме на просвет в видимой области спектра.

Работа поддержана президиумом РАН по программе научных исследований „Низкоразмерные квантовые наноструктуры“ (грант № 4.12).

Список литературы

- [1] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- [2] Granqvist C.G., Hunderi O. // Phys. Rev. B. 1977. Vol. 16. N 8. P. 3513–3534.
- [3] Kennerly S.W., Little J.W., Warmack R.J. et al. // Phys. Rev. B. 1984. Vol. 29. N 6. P. 2926–2929.
- [4] Нолле Э.Л., Щелев М.Я. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 8. С. 1–6.
- [5] Щелев М.Я. // УФН. 2000. Т. 170. № 9. С. 1002–1007.
- [6] Moustazis S.D., Tatarakis M., Kalpouros C. et al. // Appl. Phys. Lett. 1992. Vol. 60. N 16. P. 1939–1941.
- [7] Bastiani-Ceccotti S., Monchicourt P., Lehner T. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 1–12.
- [8] Shalaev V.M., Douketis C., Haslett T. et al. // Phys. Rev. B. Vol. 53. N 16. P. 11 193–11 206.
- [9] Johnson P.B., Christy R.W. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. N 12. P. 4370–4379.