

## ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ ПЛАЗМОНОВ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА И КРЕМНИЯ РЕНТГЕНОВСКИМИ ФОТОЭЛЕКТРОНАМИ

© *В.М.Микушкин, С.Е.Сысоев*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 25 апреля 1995 г.  
В окончательной редакции 8 августа 1995 г.)

Обнаружено возбуждение локальных плазмонов малых кластеров серебра на поверхности графита и кремния фотоэлектронами, испускаемыми остовой оболочкой серебра под действием рентгеновского излучения. Плазменный спектр подвержен сильному размерному изменению: при уменьшении количества атомов в кластере до двух-трех наблюдается «красный» сдвиг, достигающий 1.3eV, или 30% от значения энергии плазмона в массивном серебре. Сдвиг, по-видимому, связан с большой вероятностью возбуждения низкочастотных мод спектра в малых кластерах.

Важной характеристикой электронной системы кластеров являются их плазменные колебания, которые в отличие от обычных плазмонов твердого тела локализованы в объеме или поверхностном слое кластера. Большинство работ по исследованию спектров плазменных колебаний кластеров выполнено оптическими методами и методом характеристических потерь энергии электронов (ХПЭЭ) «на прострел» и относится к области достаточно больших частиц диаметром свыше 100 Å [1]. В этой области отличия локальных плазмонов от твердотельных незначительны. В [2] были опубликованы результаты изучения спектров плазменных колебаний малых кластеров серебра на поверхности графита, выполненные эффективным для поверхностных исследований методом ХПЭЭ «на отражение». Было установлено, что локальные плазмоны возбуждаются даже в кластерах, состоящих в среднем из нескольких атомов. При этом наблюдался низкоэнергетический сдвиг спектра относительно спектра металлического серебра.

Целью данной работы было исследование возбуждения локальных плазмонов малых кластеров серебра на поверхности графита и кремния фотоэлектронами, испускаемыми остовой оболочкой серебра под действием рентгеновского излучения. Такая постановка интересна тем, что возбуждающий электрон рождается в самом кластере, не претерпевает дополнительного квазиупругого рассеяния назад и больше соответствует задаче исследования локальных возбуждений. В отличие от экспериментов по рассеянию электронов поверхностью (ХПЭЭ «на отражение») рассеяние фотоэлектрона характеризуется другими кинематическими условиями, что может позволить выявить дополнительные особенности спектра плазменных колебаний.

Работа выполнена на электронном спектрометре «LHS-11» фирмы Leybold-AG. Фотоэлектроны основной  $3d_{3/2,5/2}$  — оболочки атомов серебра возбуждались рентгеновским  $AlK_{\alpha}$ -излучением ( $h\nu = 1486.6\text{eV}$ ) и анализировались с полным энергетическим разрешением  $\Delta E = 1.1\text{eV}$ . Поверхность обеих подложек очищалась ионным травлением в сочетании с отжигом. Помимо этого в экспериментах с графитом использовался скол. Контроль состояния поверхности образцов проводился методами рентгеноэлектронной и оже-спектроскопии. Более подробно этот процесс описан в [3].

Кластеры формировались *in situ* сублимацией серебра на поверхность пиролитического графита или кремния в сверхвысоком вакууме. Средние размеры кластеров воспроизводимо росли при увеличении дозы напыляемого серебра, которая изменялась в диапазоне  $3 \cdot 10^{13} < n_s < 1 \cdot 10^{15} \text{cm}^{-2}$ . Контроль дозы проводился по отношению фотоэлектронных линий серебра и атомов подложки.

Среднее число атомов в кластере  $N_{av}$  оценивалось следующим образом. В опубликованных ранее зависимостях энергий фотоэлектронов от дозы напыляемого серебра [3] было обнаружено плато, связанное со стадией закрепления отдельных атомов серебра на дефектах поверхности. Относящаяся к конечному участку этого плато доза  $n_{s0}$  соответствует концентрации кластеров. Поэтому в первом приближении  $N_{av} = n_s/n_{s0}$ . Следует, однако, отметить, что в процессе роста кластеров возможно их слияние, приводящее к уменьшению первоначальной плотности. Скорость этого процесса определяется соотношением поверхностного коэффициента диффузии и величины потока осаждаемых атомов. Однако эксперименты по изучению влияния температуры подложки и скорости напыления на размерные зависимости фотоэлектронных и оже-линий [3] свидетельствуют о несущественности указанного процесса при комнатной температуре по крайней мере в области малых кластеров. Выполненные в настоящей работе оценки размеров кластеров согласуются с данными исследований методом сканирующей туннельной микроскопии [4,5], в соответствии с которыми в указанном диапазоне доз напыляемого серебра средний размер кластера варьировался в интервале от 3 до 20 Å.

На рис. 1 приведены типичные спектры  $Ag3d_{5/2}$ -фотоэлектронов, испускаемых кластерами серебра под действием рентгеновского  $AlK_{\alpha}$ -излучения. Цифрами 1-3 отмечены спектры, соответствующие напылению увеличивающихся доз серебра  $n_s = 6 \cdot 10^{13}$  (1),  $1-2 \cdot 10^{14}$  (2) и  $4-6 \cdot 10^{14} \text{cm}^{-2}$  (3). Цифрой 4 обозначен спектр массивного серебра. За нуль принято положение  $3d_{5/2}$ -линии. Таким образом, шкала  $\Delta E$  соответствует неупругим потерям энергии фотоэлектронов. Поскольку фотоэлектронная линия  $Ag3d_{5/2}$  подвержена размерному сдвигу [3], ее положение для случаев 1-3 было приведено к положению линии массивного серебра 4. Интенсивности  $Ag3d_{5/2}$ -линий всех спектров приведены к единице, что позволяет сравнивать относительные вероятности пиков потерь энергии. На этом же рисунке представлен спектр ХПЭЭ (5), отраженных поверхностью массивного серебра. Энергия первичных электронов  $E_0 = 1500\text{eV}$ . Наблюдаемая в ХПЭЭ-спектре массивного серебра линия  $\Delta E = 3.7\text{eV}$  хорошо известна и связана с возбуждением объемного ( $3.8\text{eV}$ ) и поверхностного ( $3.6\text{eV}$ ) плазменных колебаний *s*-электронов  $Ag$ , модифицированных межзонными переходами  $4d-E_F$ . Спектр ХПЭЭ свидетельствует о том, что указанные на

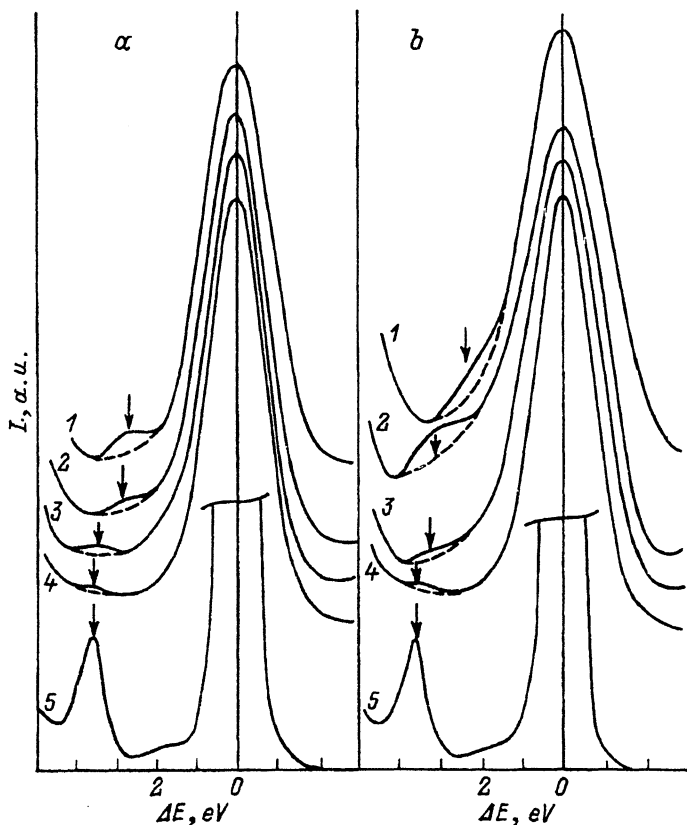


Рис. 1. Энергетические спектры фотоэлектронов  $Ag3d_{5/2}$ , испускаемых под действием рентгеновского излучения  $AlK_{\alpha}$  кластерами серебра на поверхности кремния (а) и графита (b).

1-3 — спектры, полученные при напылении следующих доз серебра ( $cm^{-2}$ ): 1 —  $6 \cdot 10^{13}$ , 2 —  $1-2 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $4-6 \cdot 10^{14}$ , 4 — массивное серебро, 5 — спектр ХПЭЭ, отраженных поверхностью массивного серебра. Стрелки указывают энергетическое положение плазмонов.

фотоэлектронных спектрах особенности также вызваны возбуждением плазменных колебаний.

Главный результат работы заключается в том, что при переходе от массивного серебра к кластерам уменьшающихся размеров происходит очень значительное уменьшение средней частоты мод локальных плазменных колебаний. Как видно из рис. 2, энергия плазмона, возбуждаемого в кластере из нескольких атомов (двух-трех), на треть меньше энергии плазмона массивного серебра. Из рис. 2 видно также, что частотные сдвиги, наблюдаемые для поверхностей кремния и графита, близки.

Данный результат качественно согласуется с полученным ранее в [2] для кластеров серебра на графите, которые возбуждались рассеиваемыми «назад» электронами. Но наблюдавшийся в [2] «красный» сдвиг вершины плазмонного пика составлял всего  $0.2 eV$ , тогда как в настоящей работе он составляет  $1.2 eV$ . Следует, однако, отметить, что плазмонный спектр в [2] был сильно асимметричным, его низкоэнергетическое крыло простиралось до значений, меньших  $3 eV$ , что

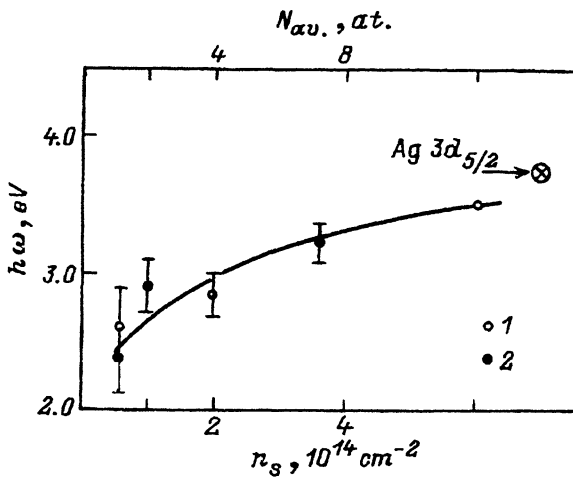


Рис. 2. Размерная зависимость средней энергии возбуждаемых плазмонных мод кластеров серебра на кремнии (1) и графите (2).

$n_s$  — доза напыляемого серебра,  $N_{av}$  — среднее число атомов в кластере.

свидетельствовало о возбуждении с небольшой вероятностью низкочастотных мод. Поскольку диапазоны абсолютных значений переданных импульсов в обоих экспериментах близки, одна из причин высокой относительной вероятности возбуждения низкочастотных мод фотоэлектронами может быть связана с направлением переданного импульса вдоль поверхности и асимметрией малых кластеров, атомы которых вытянуты также вдоль поверхности.

Из рис. 1 видно, что полная вероятность возбуждения плазмонов в малых кластерах значительно больше, чем в больших, и примерно на порядок больше, чем в массивном серебре. Этот факт свидетельствует о небольшом вкладе процесса возбуждения объемного плазмона (энергия которого также может зависеть от размеров кластера), поскольку вероятность такого возбуждения пропорциональна характерному размеру кластера. Высокая вероятность возбуждения низкочастотных поверхностных мод плазменных колебаний помимо указанной выше асимметрии может быть также обусловлена увеличением перекрытия волновых функций остовных  $3d$ -,  $4d$ - и валентного  $5s$ -электронов в результате увеличивающейся при уменьшении размера кластера поляризации  $5s$ -электронов поверхностью.

Вывод о большой роли поверхности кластеров в процессе возбуждения локальных плазмонов подтверждается данными работ [6-8]. В одной из них [6] в кластерах серебра, помещенных в желатин, также наблюдался «красный» размерный сдвиг ( $\sim 0.5 \text{ eV}$ ) плазмонного спектра, усиленный высоким значением диэлектрической проницаемости среды. В [7] кластеры были свободными, размерный сдвиг ( $\sim 0.5 \text{ eV}$ ) спектра был противоположного знака («голубым») и объяснялся выходом  $s$ -электронов за «границы» кластера, что уменьшает экранирующее действие  $d$ -электронов [8]. Следовательно, взаимодействие поверхности кластера с атомами даже относительно инертной подложки или матрицы не только определяет величину, но и меняет знак эффекта.

Таким образом, в настоящей работе обнаружен сильный (до 30%) низкочастотный сдвиг спектра плазменных колебаний кластеров серебра на поверхности графита и кремния, который достигает 1.3eV для частиц, состоящих в среднем из двух-трех атомов. Обнаружено значительное увеличение вероятности возбуждения плазмонов при уменьшении величины кластера.

Авторы выражают благодарность М.В. Гомоюновой, Ю.С. Гордеву и И.И. Пронину за полезное обсуждение результатов работы.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 93-02-2701).

#### Список литературы

- [1] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М. (1982). 360 с.
- [2] Гордеев Ю.С., Гомоюнова М.В., Микушкин В.М., Пронин И.И., Сысоев С.Е. ФТТ **36**, 6, 1777 (1994).
- [3] Гордеев Ю.С., Гомоюнова М.В., Григорьев А.К., Микушкин В.М., Пронин И.И., Сысоев С.Е., Шнитов В.В., Фараджев Н.С. ФТТ **36**, 8, 2388 (1994).
- [4] Hamilton J.F., Logel P.C. Thin Sol. Films **16**, 1, 49 (1973).
- [5] Hamilton J.F., Logel P.C. Thin Sol. Films **23**, 1, 89 (1973).
- [6] Kreibig U., Zacharias P.Z. Phys. **231**, 128 (1970).
- [7] Tiggesbaumer J., Koller L., Lutz H.O., Liebsch A. Phys. Rev. **A48**, 1749 (1993).
- [8] Liebsch A. Phys. Rev. **B48**, 15, 11317 (1993).