

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СДВИГИ РЕНТГЕНОЭЛЕКТРОННЫХ И ОЖЕ-ЛИНИЙ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ГРАФИТЕ

Ю.С.Гордеев, М.В.Гомоюнова, А.К.Григорьев, В.М.Микушин,
И.И.Пронин, С.Е.Сысоев, В.В.Шнитов, Н.С.Фараджев

Методами рентгеновской фотоэлектронной и оже-электронной спектроскопии определены размерные зависимости энергии связи остоновых $Ag3d$ электронов и кинетической энергии оже-электронов $AgMVV$ для кластеров серебра, сформированных на поверхности пирографита в широком диапазоне покрытий: от отдельных атомов до сплошной пленки ($n_s = 3 \cdot 10^{13} \div 10^{16}$ ат./см²). Установлено, что на начальных стадиях зарождения кластеров размерные зависимости в основном обусловлены сдвигом остоновых и валентных уровней, а для кластеров, состоящих из десятков атомов и более, — ростом энергии релаксации.

Одной из важных проблем физики является проблема формирования электронной структуры вещества при объединении изолированных атомов в кластеры, а также трансформации структуры кластеров при увеличении их размера и превращении в твердое тело [1-3]. Понимание происходящих процессов имеет не только фундаментальное научное, но и практическое значение для развития нанотехнологии, гетерогенного катализа и других областей современной техники. В настоящее время экспериментально исследуются как свободные кластеры, так и кластеры, формируемые на инертных подложках. Второй способ хотя и страдает такими недостатками, как разброс размеров кластеров, конечное взаимодействие с подложкой, тем не менее позволяет подключать к исследованиям богатый арсенал аналитических средств, развитых в физике поверхности, и получать принципиальные результаты.

Так, методами электронной спектроскопии в кластерах ряда металлов был обнаружен размерный эффект изменения энергии связи остоновых электронов. Для объяснения его природы помимо сдвига остонового уровня, отражающего размерную трансформацию электронной структуры, привлекались процессы релаксации и зарядки кластеров, обусловленные ионизацией атома в эмиссионном акте, и другие процессы [4-13]. Из-за сложности разделения указанных факторов и недостатка данных, полученных в одном эксперименте взаимодополняющими методами, окончательный выбор модели до сих пор не сделан.

Перспективным подходом к решению этой проблемы является комплексное применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Одновременные измерения сдвигов оже- и фотоэлектронных линий позво-

ляют непосредственно выделить размерный эффект сдвига основного уровня. Такой подход был применен, как нам известно, в исследованиях кластеров меди [9,13] и золота [7] на графите. Однако сделанные в них выводы оказались прямо противоположными: авторы работ по меди объясняют размерные сдвиги возрастанием энергии релаксации при росте кластеров, в случае же золота делается вывод о слабом ее влиянии.

Целью настоящей работы являлось комплексное исследование размерных эффектов в спектрах фото- и оже-электронов, направленное на установление причины этого явления.

В качестве объекта исследования выбраны кластеры серебра на поверхности пирографита. Выбор системы обусловлен достаточной инертностью этих материалов, что является необходимым условием для формирования металлических кластеров на поверхности [14].

1. Техника эксперимента

Работа выполнена на двух электронных спектрометрах: LHS-11 фирмы «Leubold-AG» и 09 ИОС-3. В спектрометре LHS-11 регистрация рентгеноэлектронных и оже-электронных спектров проводилась в недифференцированном виде с энергетическим разрешением $\Delta E = 1.1$ и $\Delta E = 0.6$ eV соответственно. Использовались рентгеновские кванты, соответствующие возбуждению линии AlK_{α} (1486.6 eV). Оже-спектры снимались как в фотоэмиссионных экспериментах, так и при облучении кластеров серебра электронами с энергией $E_0 = 1500$ eV. На спектрометре 09 ИОС-3 оже-спектры измерялись в дифференцированном виде с относительным энергетическим разрешением $\Delta E/E = 0.3\%$ при энергии возбуждающих электронов $E_0 = 3000$ eV.

Поверхность графитовых подложек очищалась в сверхвысоком вакууме прогревом, а также сколом с помощью термостойкой ленты «Scotch». Топография поверхности контролировалась с помощью туннельного сканирующего микроскопа. Большую часть поверхности занимают обширные плоские террасы. Их средний размер составляет $\sim 1 \mu m$. Оказалось, что свойства поверхностей пирографита, приготовленных сколом *in situ* и сколом на воздухе с последующим отжигом в вакууме, идентичны. Контроль чистоты поверхности осуществлялся методом РФЭС по фотоэлектронным линиям кислорода и углерода в молекуле CO, а при использовании метода ЭОС — по оже-линии кислорода.

Серебро напылялось из сублимационных источников. Необходимая для исследования размерных эффектов развертка по среднему размеру кластеров осуществлялась с помощью двух методик: 1) методики последовательного равномерного напыления металла на всю площадь подложки, когда при каждом последующем напылении воспроизводимо получают кластеры больших размеров; 2) методики создания на подложке клинообразного слоя серебра, в разных областях которого расположены кластеры разных размеров, причем большей эффективной толщине «клина» соответствуют кластеры большего размера. Нужная область «клина» при этом выбирается смещением диагностического пучка электронов.

Первая методика использовалась на спектрометре LHS-11, вторая — на спектрометре 09 ИОС-3. Измерение дозы напыленного се-

ребра производилось по отношению интенсивностей линий серебра и углерода. Калибровка этой процедуры (определение относительного коэффициента элементной чувствительности) была выполнена в дополнительном эксперименте на массивных образцах. На основе данных работ [14,15] по дозе напыленного серебра оценивался средний размер кластеров.

Эксперименты были выполнены в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 1 \cdot 10^{-10}$ Торр). При работе источников серебра давление увеличивалось до $(1-2) \cdot 10^{-9}$ Торр.

2. Результаты измерений и обсуждение

На рис. 1 для кластеров серебра разных размеров приведены энергетические спектры фотоэлектронов $Ag3d_{3/2,5/2}$ (a) и оже-электронов $AgM_{4,5}VV$ (b), испускаемых в результате распада образованной при фотоионизации вакансии. Спектры 1-3 измерены последовательно в промежутках между напылением очередной дозы серебра, причем большему номеру соответствует большая доза и, следовательно, больший средний размер кластера. Спектр массивного металлического серебра обозначен цифрой 4. Из этого рисунка видно, что определяемые по вершинам пиков кинетические энергии оже- и фотоэлектронов минимальны для минимальных доз, монотонно увеличиваются при увеличении покрытия и достигают значений металлического серебра. Отражением наблюдаемого изменения кинетических энергий является

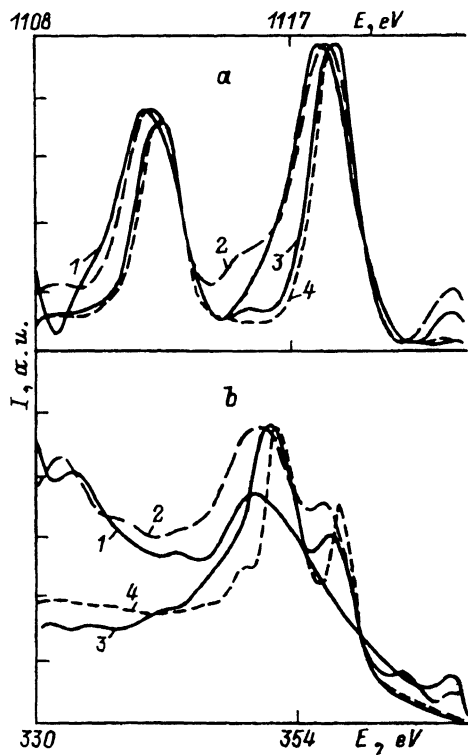


Рис. 1. а) Энергетические спектры фотоэлектронов $Ag3d_{3/2,5/2}$, испускаемых кластерами серебра разных размеров под действием рентгеновского AlK_{α} -излучения. б) Энергетические спектры оже-электронов $AgM_{4,5}VV$, испускаемых кластерами серебра разных размеров под действием рентгеновского AlK_{α} -излучения.

1-3 — спектры, полученные при напылении на подложку следующих доз серебра: $6 \cdot 10^{13}$ (1), $1,2 \cdot 10^{14}$ (2), $7 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (3); 4 — массивное серебро.

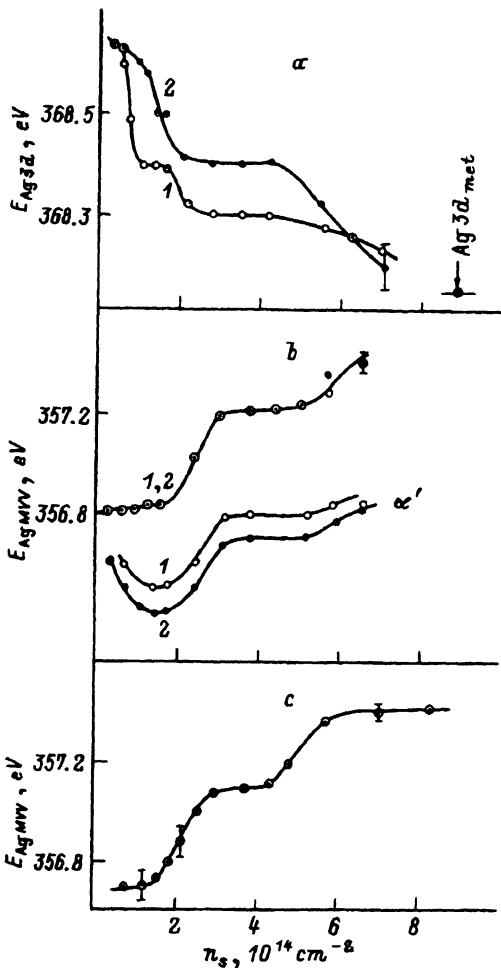


Рис. 2. а) Зависимости изменения энергии связи остовных $Ag3d_{3/2,5/2}$ -электронов от дозы напыленного серебра n_s . б) Зависимости изменения кинетической энергии оже-электронов $AgM_{4,5}VV$, испускаемых при фотоионизации, и модифицированного оже-параметра α' от дозы n_s . в) Зависимость изменения кинетической энергии оже-электронов $AgM_{4,5}VV$ от дозы n_s , полученная при электронном возбуждении ($E_0 = 1500$ eV).

Кривые 1 и 2 соответствуют кластерам Ag на поверхности пирографита и на поверхности, подвергнутой ионному травлению.

ся также значительное уширение фотоэлектронных и оже-линий спектра в области малых доз напыленного серебра. Наряду с электронами, испускаемыми кластерами наиболее вероятных размеров (вершина линии), имеются электроны, испускаемые кластерами значительно меньших размеров (низкоэнергетическое крыло линии). Сужение линий при возрастании среднего размера кластеров обусловлено уменьшением разброса и ослаблением размерной зависимости для больших кластеров.

Для более детального описания наблюдаемых сдвигов линий были построены размерные зависимости, т.е. зависимости от дозы напыленного серебра n_s кинетических энергий оже-электронов E_{AgMVV} и энергий связи остовных электронов E_{Ag3d} ($E_{Ag3d} = 1486.6$ eV, $E_{kin}(3d) - e\phi$). На рис. 2,а,б приведены размерные зависимости, соответствующие вышеупомянутому фотоэмиссионному эксперименту и спектром на рис. 1,а,б. На рис. 2,в представлена зависимость сдвига оже-линии, измеренная в другом эксперименте — при электронном облучении кла-

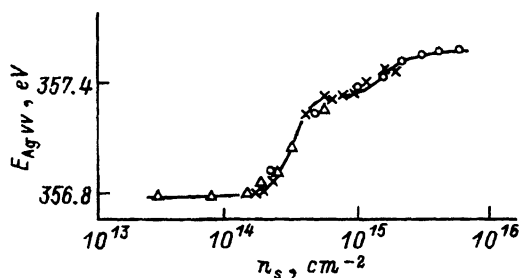


Рис. 3. Зависимость изменения кинетической энергии оже-электрона $AgM_{4,5}VV$ от дозы напыленного серебра ($E_0 = 3000 eV$). Различными точками обозначены данные разных экспериментов.

стеров, которые были получены также методом последовательного напыления. Размерные зависимости оже-сдвига, измеренные при электронном возбуждении кластеров в разных частях серебряного «клина», изображены на рис. 3. Видно, что кривые, полученные в разных экспериментах и разными методами приготовления и исследования кластеров, очень близки: при дозах $n_s \lesssim 5 \cdot 10^{13} cm^{-2}$ наблюдается «полочка», а при больших дозах — монотонное изменение энергии связи и кинетической энергии оже-электронов, которое, как это видно из рис. 3, заканчивается в области $n_s \gtrsim 5 \cdot 10^{15} cm^{-2}$. Совпадение в этой области энергий оже- и фотоэлектронов с соответствующими значениями для массивного серебряного образца свидетельствует о том, что формируется слой металлического серебра. Наоборот, при малых дозах $n_s \lesssim 5 \cdot 10^{13} cm^{-2}$ (в области «полочки»), по данным [16], на поверхности графита в основном наблюдаются отдельные атомы серебра.

Таким образом, выполненные эксперименты позволяют определить полный сдвиг энергии оже-электрона и остовного уровня серебра при переходе от отдельного атома к твердому телу. Максимальное изменение энергии оже-электрона оказалось равным $\Delta E_{MVV} = 0.75 \pm 0.10 eV$, а остовного уровня $\Delta E_{3d} = 0.5 \pm 0.1 eV$. Приведенные здесь и на некоторых рисунках погрешности определялись по методу прямых измерений в результате усреднения данных разных экспериментов и обеих линий дублетов $3d_{3/2,5/2}$, $M_{4,5}VV$.

Во многих работах анализ механизмов размерных эффектов проводится по полным сдвигам. Такой подход недостаточен, поскольку причины размерных сдвигов могут быть разными для кластеров разных размеров. В самом деле, если в нашем случае принимать во внимание только полные сдвиги, можно сделать следующие выводы.

Эффект не связан с зарядкой кластеров, поскольку при зарядке сдвиг оже-линии должен быть существенно больше сдвига остовного уровня.

Близость ΔE_{3d} и ΔE_{MVV} может быть объяснена моделью, в которой отсутствует не только зарядка, но и релаксация, а все остовные и валентные уровни атома испытывают примерно одинаковое смещение (подъем).

В действительности механизм наблюдаемых сдвигов значительно сложнее. Он включает в себя на разных стадиях роста кластеров как изменение энергии остовных уровней, так и эффекты размерной релаксации. Чтобы в этом убедиться, необходимо проследить динамику размерных сдвигов линий в процессе роста кластеров, а также поведение энергии релаксации R . Изменение последней может быть определено по известной методике [16] через изменение модифицированного

оже-параметра α' ($\Delta\alpha' = 2\Delta R$; рис. 2, *b*), который является суммой энергии связи электрона остоного уровня и кинетической энергии соответствующего этому уровню оже-электрона. (Допускаем, что известные соотношения справедливы и для валентных электронов $Ag4d$, вершина зоны которых находится на 4 eV ниже уровня Ферми).

Сопоставляя размерные изменения этого параметра со сдвигами энергий связи остоных электронов и оже-электронов, можно прийти к выводу о том, что в области доз $n_s \gtrsim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, соответствующей образованию кластеров, включающих в себя десятки атомов и более, указанные размерные сдвиги в основном обусловлены изменением энергии релаксации. Физически это означает, что при увеличении размера кластера увеличиваются плотность состояний и степень обобществления валентных электронов, что и приводит к увеличению энергии внеатомной релаксации. Надежность этого вывода усиливается при сопоставлении параметра α' с размерной зависимостью сдвига оже-линии, измеренной в других экспериментах, в которых вакансии образовывалась электронным ударом (рис. 2, *c*, и 3). В этих случаях также при дозах $n_s > 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ сдвиг оже-линии в основном обусловлен размерным изменением энергии релаксации.

Анамальное поведение оже-параметра в области $n \lesssim 1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, очевидно, не отражает реальную зависимость $R(n_s)$. В этом диапазоне существенную роль, по-видимому, играют дополнительные факторы, такие как неодинаковость сдвигов остоных и валентных уровней, изменение энергии взаимодействия валентных электронов, и другие факторы, учет которых должен привести в этой области к уменьшению или стабилизации энергии релаксации при уменьшении размера кластеров.

На ранних стадиях кластерообразования ($n_s \lesssim 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) главной причиной размерных сдвигов является изменение не энергии релаксации, а энергия остоного $Ag3d$ -уровня. В самом деле, в релаксационном механизме кинетическая энергия оже-электрона должна изменяться быстрее энергии связи остоного электрона [16]. Но из рис. 2, *a*, *b* для этой области наблюдается обратная зависимость: энергия оже-электрона почти не изменяется («полочка»), в то время как энергия связи остоного электрона драматически уменьшается. Такое поведение можно объяснить только уменьшением энергии остоного уровня. Очевидно, что исключается и механизм зарядки, при котором сдвиг оже линии существенно превышает сдвиг фотоэлектронной линии. Более того, поскольку зарядки нет в наименьших по размерам частицах, этот механизм не может быть существенным и при дальнейшем их росте.

Для выяснения вопроса о влиянии механизма формирования и роста кластеров на размерную зависимость рассматриваемых энергетических сдвигов были выполнены эксперименты на образцах, поверхность которых подвергалась различным воздействиям. В частности, исследовались кластеры, сформированные на поверхности пирографита, подвергнутой жесткому травлению ионами Ag^+ (энергия 2.5 keV, доза $\sim 10^{-3} \text{ С/см}^2$). Полученные зависимости также приведены на рис. 2, *a*, *b*. Видно, что в случае фотоэлектронов аморфизация приводит к замедлению роста сдвига. Это происходит вследствие увеличения концентрации дефектов, являющихся центрами кластерообразования,

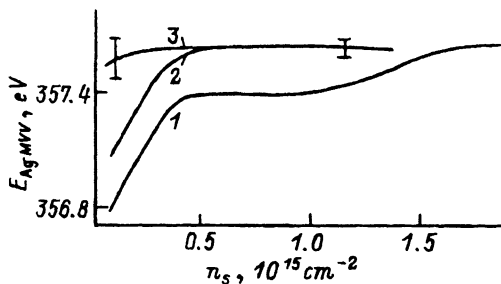


Рис. 4. Влияние температуры отжига на вид размерной зависимости сдвига оже-линии $AgM_{4,5}VV$.

1 — исходная зависимость, 2 — $T = 650$, 3 — 750 К.

что приводит к уменьшению размеров кластеров при тех же дозах. Незначительное различие кривых 1 и 2 на рис. 2,а свидетельствует о том, что поверхность исходного образца уже содержит достаточно большое количество центров кластерообразования. Практически полное совпадение сдвигов оже-линий для обоих типов поверхности (рис. 2,б) указывает на меньшую размерную чувствительность релаксационных процессов по сравнению с процессами изменения основной электронной структуры в указанной области.

Размерная зависимость сдвига оже-линии оказалась чувствительной и к температурным воздействиям. Для изучения этого эффекта образцы с серебряным «клином» подвергались кратковременным (2 min) отжигам. Рис. 4 иллюстрирует наблюдавшиеся изменения. Главный эффект состоит в том, что с ростом температуры область покрытий, в которой происходит основной энергетический сдвиг линии $AgM_{4,5}VV$, смещается в сторону меньших значений n_s . Особенно сильные изменения начинаются при температуре $T \gtrsim 650$ К. Это свидетельствует о том, что с повышением температуры подложки средний размер кластеров увеличивается, а их концентрация уменьшается вследствие увеличения диффузии атомов серебра вдоль поверхности подложки.

В заключение подчеркнем, что, насколько нам известно, в настоящей работе впервые наблюдались воспроизводимые особенности размерных сдвигов в виде ступенек (рис. 2,3). Возможными причинами могут быть как игра вкладов эффектов размерной релаксации и сдвига остовных уровней, так и рост разных мод кластеров, характеризующихся своими размерными зависимостями, а также особая кинетика роста кластеров, при которой на определенном этапе происходит не увеличение их размера, а рост концентрации.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Определены размерные зависимости энергии связи остовных $Ag3d_{3/2,5/2}$ электронов и кинетической энергии $AgM_{4,5}VV$ оже-электронов для кластеров серебра, сформированных на поверхности пирографита в широком диапазоне покрытий $n_s = 3 \cdot 10^{13} \div 10^{16} \text{ at./cm}^2$, т.е. начиная от отдельных атомов до сплошной пленки. Максимальное изменение энергии остовного уровня оказалось равным $\Delta E_{3d} = 0.5 \pm 0.1 \text{ eV}$, а энергия оже-электрона $\Delta E_{M4,5} = 0.75 \pm 0.10 \text{ eV}$.

2. Установлено, что размерные изменения энергий фото- и оже-электронов для кластеров разных размеров имеют разную природу: на начальных стадиях зарождения кластеров (несколько атомов) происходит резкое смещение остовных и валентных уровней, при дальней-

шем росте размерные сдвиги в основном обусловлены ростом энергии релаксации.

3. Исследовано влияние внешних воздействий на процесс роста кластеров серебра на поверхности пирографита. Показано, что аморфизация поверхности увеличивает концентрацию кластеров, а прогревы при температуре $T \gtrsim 650$ К — уменьшают.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, код проекта 93-02-2701.

Список литературы

- [1] Cohen M.L., Knight M.D. // *Phys. Today*. 1990. V. 43. P. 42–50.
- [2] Miewes-Broer K.H. // *Appl. Phys. A*. 1992. V. 55. P. 430–441.
- [3] De Heer W.A. // *Rev. Mod. Phys.* 1993. V. 65. P. 611–676.
- [4] Egelhoff W.F., Jr., Tibbotts G.G. // *Phys. Rev. B*. 1979. V. 19. P. 5028–5035.
- [5] Egelhoff W.F., Jr. // *Surf. Sci. Rep.* 1987. V. 6. P. 333–337.
- [6] Apai G., Lee S.-T., Mason M.G. // *Solid. State. Commun.* 1981. V. 37. P. 213–217.
- [7] Oberli L., Menon R., Mathieu H.J., Landoit D., Buttet J. // *Surf. Sci.* 1981. V. 106. P. 301–307.
- [8] De Crescenzi M., Diociaiuti M., Lozzi L., Picozzi P., Cantacci S., Battistoni C., Mattogno G. // *Surf. Sci.* 1986. V. 178. P. 282–289.
- [9] Vijayakrishan V., Rao C.N.R. // *Surf. Sci. Lett.* 1991. V. 255. P. L516–L522.
- [10] Wertheim G.K., Di Cenzo S.B., Youngquist S.E. // *Phys. Rev. Lett.* 1983. V. 5. P. 2310–2313.
- [11] Wertheim G.K., Di Cenzo S.B., Buchanan D.N.E. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. P. 5384–5390.
- [12] Cini M., De Crescenzi M., Patella P., Motta N., Sastry M., Rochet F., Pasquati R., Balzarotti A., Verdozzi C. // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41. P. 5685–5695.
- [13] Jirka I. // *Surf. Sci.* 1990. V. 232. P. 307–315.
- [14] Hamilton J.F., Logel P.C. // *Thin Sol. Film.* 1973. V. 16. P. 49–63.
- [15] Hamilton J.F., Logel P.C. // *Thin Sol. Film.* 1974. V. 23. P. 89–100.
- [16] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггса и М.Сиха. М.: Мир, 1987.

Физико-технический институт
им.А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
8 февраля 1994 г.