

02;11;12

©1994

## ЭФФЕКТ РАЗМЕРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА НА ГРАФИТЕ

*Ю.С.Гордеев, М.В.Гомоюнова,  
В.М.Микушкин, И.И.Пронин, С.Е.Сысоев*

Приложение методов электронной спектроскопии к изучению металлических кластеров на инертных подложках позволило обнаружить размерный эффект сдвига остовных уровней [1-4]. Для объяснения его природы, помимо размерной трансформации электронной структуры, привлекались процессы, связанные с самим актом эмиссии, а именно — релаксация электронной подсистемы [1,5,6] и зарядка кластеров [7-9]. 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). Измерение в одном эксперименте сдвигов Оже- и фотоэлектронных линий могут позволить получить информацию о зарядке кластеров, которая в случае оже-электронов должна быть больше, чем в случае фотоэлектронов, а также сведения об энергии релаксации, определяемой по сумме энергий Оже- и фотоэлектронов.

Целью настоящей работы являлось исследование размерных эффектов в спектрах фото- и Оже-электронов, в системе “серебро-графит”. Выбор объекта исследования обусловлен достаточной инертностью этих материалов, что является необходимым условием для формирования металлических кластеров на поверхности [10].

Работа выполнена на электронном спектрометре “LHS-11” фирмы “Leubold-AG”. Регистрация рентгено-электронных и оже-электронных спектров проводилась в недифференцированном виде с энергетическим разрешением  $\Delta E = 1.1$  и  $0.6$  эВ соответственно. Использовались рентгеновские кванты, соответствующие возбуждению линии  $AlK_{\alpha}$  (1486.6 эВ).

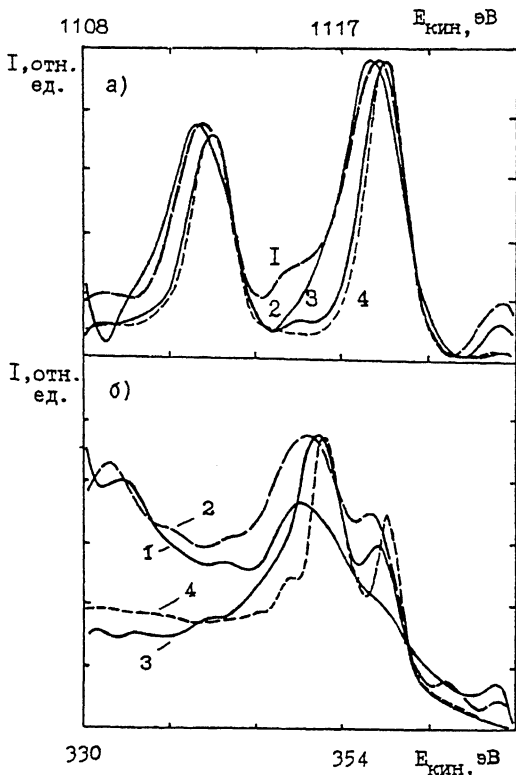
Поверхность графитовых подложек очищалась в сверхвысоком вакууме прогревом, а также сколом с помощью термостойкой ленты “Scotch”. Топография поверхности контролировалась с помощью туннельного сканирующего микроскопа. Большую часть поверхности занимают обширные плоские террасы. Их средний размер составляет

$\sim 1$  мкм. 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  $\text{CO}$ , а при использовании метода ЭОС — по Оже-линии кислорода.

Серебро напылялось из сублимационного источника. Необходимая для исследования размерных эффектов развертка по среднему размеру кластеров осуществлялась путем последовательного равномерного напыления металла на всю площадь подложки. При каждом последующем напылении воспроизводимо получались кластеры больших размеров. Измерение дозы напыленного серебра 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 [10,11] по дозе напыленного серебра оценивался средний размер кластеров.

Все эксперименты были выполнены в условиях высокого вакуума ( $\sim 1 \cdot 10^{-10}$  Тор). При работе источников серебра давление увеличивалось до  $1 - 2 \cdot 10^{-9}$  Тор.

На рис. 1 для кластеров серебра разных размеров приведены энергетические спектры фотоэлектронов  $\text{Ag } 3d_{3/2,5/2}$  (рис. 1, а) и Оже-электронов  $\text{Ag } M_{4,5}VV$  (рис. 1, б), испускаемых в результате распада образованной при фотоионизации вакансии. Спектры, отмеченные цифрами от 1 до 4, 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 отмечен цифрой 4. Из 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. Более детально это поведение можно проследить на рис. 2, а, б, на котором представлены зависимости энергетического положения пиков от доз напыляемого серебра (размерные зависимости). При дозах  $n_s \lesssim 5 \cdot 10^{13} \text{ 1/см}^2$  наблюдается "полочка", а при больших дозах — монотонный рост сдвига, который, в основном, заканчивается в области  $n_s \gtrsim 7 \cdot 10^{14} \text{ 1/см}^2$ . По данным структурных исследований [3,12] этой области соответствуют кластеры, средний размер которых составляет примерно  $10 \text{ \AA}$ . Близость энергий Оже- и фотоэлектронов, испускаемых этими кластерами и массивным серебром, свидетельствует о том,

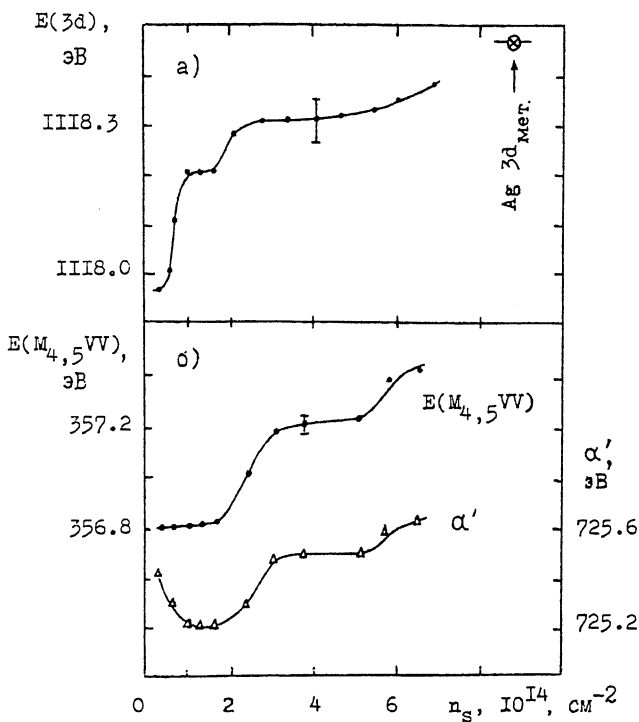


**Рис. 1.** а — энергетические спектры фотоэлектронов  $Ag3d_{3/2,5/2}$ , испускаемых кластерами серебра разных размеров под действием рентгеновского  $AlK_{\alpha}$ -излучения. б — энергетические спектры Оже-электронов  $AgM_{4,5}VV$ , испускаемых кластерами серебра разных размеров.

Цифрами 1-3 на обоих рисунках отмечены спектры, полученные при напылении на подложку следующих доз серебра: 1 —  $6 \cdot 10^{13}$ , 2 —  $1.2 \cdot 10^{14}$ , 3 —  $7 \cdot 10^{14} \text{ 1/см}^2$ , причем большей дозе соответствует больший средний размер кластеров. Цифрой 4 обозначен спектр массивного серебра.

что электронная структура этих кластеров близка к структуре металлического серебра. Наоборот, при малых дозах  $n_s \lesssim 5 \cdot 10^{13} \text{ 1/см}^2$  (в области "полочки") на поверхности графита в основном наблюдаются отдельные атомы серебра.

Отметим еще один интересный результат, состоящий в том, что в данном эксперименте впервые наблюдались воспроизводимые особенности размерных сдвигов в виде ступенек (рис. 2). Возможными причинами может быть рост разных мод кластеров, характеризующихся своими размер-



**Рис. 2.** *а* — зависимость изменения кинетической энергии фотоэлектронов  $Ag3d_{3/2,5/2}$  от дозы напыляемого серебра. *б* — Зависимость изменения кинетической энергии Оже-электронов  $AgM_{4,5}VV$  и Оже-параметра  $\alpha'$  от дозы напыляемого серебра.

ными зависимостями, либо особая кинетика роста, при которой на определенном этапе происходит не увеличение размера кластера, а увеличение их концентрации. Возможны и другие причины. Чтобы их установить, необходимы дополнительные исследования.

Сопоставление сдвигов линий спектров Оже- и фотоэлектронов (рис. 2, *а*, *б*) позволяет сделать вывод о том, что значительные изменения энергии связи электрона основного уровня происходят на самых ранних стадиях формирования кластеров ( $n_s \lesssim 2 \cdot 10^{14} 1/\text{см}^2$ ), когда еще наблюдаются отдельные атомы и лишь малые островки. Как раз в этой области энергия Оже-электрона почти не изменяется (“полочка”). Это исключает возможность объяснения эффекта зарядки кластера, которая в Оже-процессе, характеризуе-

мом двумя вакансиями в конечном состоянии, должна быть в два раза больше, чем при фотоионизации основного уровня.

Причина размерных сдвигов в области доз  $n_s \gtrsim 2 \times 10^{14} 1/\text{см}^2$  становится понятной при рассмотрении приведенной на рис. 2, б размерной зависимости Оже-параметра  $\alpha'$ , являющегося суммой энергии связи основного уровня и кинетической энергии соответствующего этому уровню Оже-электрона [13]. Если в соответствии со сделанным выше выводом исключить из рассмотрения зарядку кластеров, то вызванное размерными преобразованиями параметра  $\alpha'$  будет пропорционально удвоенному изменению энергии релаксации электронной подсистемы в ответ на образование вакансии:  $\Delta\alpha' = 2\Delta R(3d)$ . В случае отсутствия химического сдвига электронных уровней атомов кластера изменения кинетических энергий фото- и Оже-электронов будут определяться только изменением энергии релаксации:  $\Delta E(3d) \cong \Delta R = 0.5\Delta\alpha'$  и  $\Delta E(M_{4,5}VV) \cong 3\Delta R = 1.5\Delta\alpha'$ . Именно такие величины и функциональные зависимости сдвигов можно наблюдать на рис. 2 в области доз  $n_s \gtrsim 2 \cdot 10^{14} 1/\text{см}^2$ , соответствующей образованию кластеров, включающих десятки атомов и более (рис. 2). Таким образом, в указанной области доз обнаружено увеличение энергии релаксации электронной подсистемы кластера при увеличении его размера. При этом изменения энергий фото- и Оже-электронов практически полностью описываются размерной релаксацией. Физически этот эффект обусловлен тем, что при увеличении размера кластера увеличивается плотность состояний и степень обобществления валентных электронов, что и приводит к увеличению энергии внеатомной релаксации.

Наблюдаемый на рис. 2, б спад энергии релаксации при дозах  $n_s \lesssim 1.5 \cdot 10^{14} 1/\text{см}^2$ , по-видимому, связан с тем, что не были учтены существенные для этой области дополнительные факторы, такие, как неодинаковость сдвигов основных и валентных уровней, изменение энергии взаимодействия валентных электронов, и другие.

Таким образом, в настоящей работе определены размерные зависимости энергии связи основных  $\text{Ag}3d_{3/2,5/2}$  электронов и кинетической энергии  $\text{Ag}M_{3,5}VV$  Оже-электронов для кластеров серебра, сформированных на поверхности пирографита. Установлено, что размерные изменения энергий фото- и оже-электронов на начальных стадиях формирования кластеров (несколько атомов) происходит вследствие смещения основных и валентных уровней, а при дальнейшем росте ( $n_s > 2 \cdot 10^{14} 1/\text{см}^2$ ) размерные сдвиги в основном обусловлены ростом энергии релаксации.

## Список литературы

- [1] *Egelhoff W.F., Tibbotts G.G.* // *Phys. Rev. B.* 1979. V. 19. P. 502.
- [2] *Egelhoff W.F.* // *Surf. Sci. Rep.* 1987. V. 6. P. 333.
- [3] *Apai G., Lee S.-T., Mason M.G.* // *Sol. St. Comm.* 1981.V. 37. P. 213.
- [4] *Oberli L., Menon R. et al.* // *Surf. Sci.* 1981. V. 101. P. 301.
- [5] *Crescenzi M.De, Diociaiuti M. et al.* // *Surf. Sci.* 1986. V. 178. P. 282.
- [6] *Vijayakrishan V., Rao C.N.R.* // *Surf. Sci. Lett.* 1991. V. 255. P. L516.
- [7] *Di Cenzo S.B., Wertheim G.K.* // *Comm. Sol. St. Phys.* 1985. V. 11. P. 203.
- [8] *Wertheim G.K., Di Cenzo S.B. et al.* // *Phys. Rev. B.* 1986. V. 33. P. 5384.
- [9] *Kuhrf Ch., Harsdorff M.* // *Surf. Sci.* 1991. V. 245. P. 173.
- [10] *Hamilton J.F., Logel P.C.* // *Thin Sol. Film.* 1973. V. 16. P. 49.
- [11] *Hamilton J.F., Logel P.C.* // *Thin Sol. Film.* 1974. V. 23. P. 89.
- [12] *Wertheim G.K.* // *Z. Phys. B.* 1984. V. 66. P. 53.
- [13] *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  
Санкт-Петербург

Поступило в редакцию  
30 декабря 1993 г.

---