

- [6] Жиляев Ю.В., Маркарян Г.Р., Россин В.В., Россина Т.В., Травников В.В. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2688–2695.
[7] Aaviksoo J., Reimand I., Rossin V.V., Travnikov V.V. // Phys. Rev. B. 1992. V. 43. N 3. P. 1473–1476.
[8] Ashkinadze B.M., Cohen E., Ron A., Pfeiffer L. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 16. P. 10613–10618.

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

Поступило в Редакцию
22 декабря 1993 г.

© Физика твердого тела, том 36, № 6, 1994
Solid State Physics, vol. 36, N 6, 1994

ГЕНЕРАЦИЯ ЛОКАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПЛАЗМОНОВ В МАЛЫХ КЛАСТЕРАХ СЕРЕБРА НА ГРАФИТЕ

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

Важным вопросом при изучении электронных свойств кластеров является установление закономерностей формирования в них плазменных колебаний в зависимости от размера частиц. Имеющиеся в этой области результаты получены главным образом с помощью оптических методов, а также методом спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ) на прострел [1]. При этом большинство данных относится к области достаточно больших частиц диаметром выше 100 Å и вопрос определения минимальных размеров кластеров, в которых могут существовать коллективные моды электронных возбуждений, до сих пор не решен.

Целью настоящего исследования было изучение размерного эффекта в спектре плазменных колебаний малых кластеров серебра, сформированных на поверхности графита. Основные результаты получены с помощью СПЭЭ на отражение. Нам известна лишь одна работа [2], в которой данный метод ранее использовался для изучения кластеров и была обнаружена размерная зависимость одной из характеристических одноэлектронных потерь энергии в кластерах меди на графите.

Настоящая работа выполнена на электронном спектрометре LHS-11 фирмы «Leibold-AG», обладавшем энергетическим разрешением $\Delta E = 1.1$ eV. Измерения проводились в режиме счета отдельных импульсов при токах первичного пучка 10^{-8} Å. Энергия падающих электронов варьировалась в диапазоне 0.2 – 1.5 keV. Кластеры формировались *in situ* напылением серебра на поверхность пиролитического графита, очищенную методом скола в сверхвысоком вакууме. Более подробно этот процесс описан в работе [3]. Средний радиус частиц, монотонно увеличивающийся с дозой напыленного Ag, оценивался в соответствии с данными работ [4,5] и варьировался в интервале от 3 до 20 Å. Контроль состояния поверхности образцов проводился методами рентгено-электронной и оже-спектроскопии. При этом особое

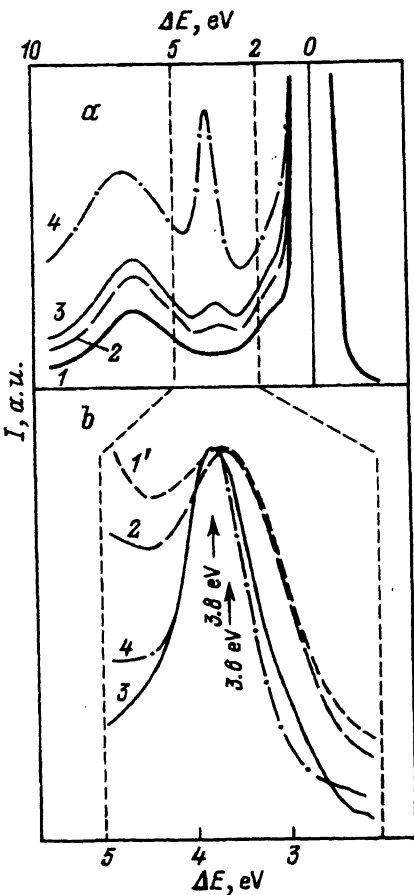


Рис. 1. а) Спектры потерь энергии электронов для чистого графита (1), кластеров серебра на графите (2,3) и массивного серебра (4). б) Разностные спектры в области плазмонного пика. Дозы напыленного серебра (ат./см²): 1' — $6 \cdot 10^{13}$, 2 — $1.2 \cdot 10^{14}$, 3 — $7 \cdot 10^{14}$.

внимание уделялось регистрации энергетических сдвигов линий спектра серебра, которые, как показано в [3,6], чувствительны к размеру кластеров.

Типичный спектр потерь энергии электронов в массивном серебре в диапазоне потерь $\Delta E < 10$ eV показан на рис. 1, а (кривая 4). Как видно, в нем доминирует линия при энергии 3.7 eV. Эта плазменная мода, и она носит гибридный характер, отражая колебания свободного газа s -электрон Ag, связанные с межзонными переходами $4d$ -электронов на уровни вблизи E_F , энергия которых $\gtrsim 3.9$ eV. В результате этого взаимодействия энергия плазмона $\hbar\omega_p$, определенная исходя из модели свободного электронного газа (один s -электрон на один атом Ag) и равная 9.2 eV, сдвигается к 3.8 eV. Соответствующая энергия поверхностного плазмона $\hbar\omega_s$, для этой гибридной моды колебаний равна 3.6 eV (вместо 6.2 eV для модели свободного электронного газа). Заметим, что близость значений $\hbar\omega_p$ и $\hbar\omega_s$ затрудняет разрешение данных мод. На динамике формирования и изменения этих плазменных колебаний с ростом размеров кластеров и было сосредоточено главное внимание в настоящей работе. Хотя в спектре характеристических потерь энергии Ag имеется также отчетливо выраженная потеря $\Delta E = 7.5$ eV, она,

однако, совпадает с одной из основных потерь энергии подложки — π -плазмоном, и это затрудняет ее исследование.

На рис. 1 представлена типичная серия спектров потерь энергии электронов, полученных при возрастании дозы нанесенного серебра и соответствующих росту среднего радиуса кластеров. Поскольку неупругое отражение электронов с возбуждением плазмонов представляет собой двухстадийный процесс, состоящий из упругого рассеяния электрона на большой угол и акта генерации плазмона почти без изменения импульса электрона, интенсивность наблюдаемого в спектре плазмонного пика пропорциональна току упруго отраженных электронов. Поэтому для корректного анализа интенсивностей потерь все спектры рис. 1, *a* нормированы на пик упругого отражения электронов. Для выявления размерных эффектов в спектре плазменных колебаний частиц серебра были построены разностные кривые (рис. 1, *b*), полученные вычитанием из измеренных спектров (рис. 1, *a*) спектра подложки. Эти кривые нормированы на пик плазменных потерь.

Анализ таких данных показывает, что с увеличением среднего радиуса кластеров спектры претерпевают значительные изменения: заметно увеличивается интенсивность пика плазмонной потери; плазмон смещается в область более высоких частот колебаний, величина сдвига достигает 0.2 eV; уменьшается полуширина плазмонного пика, при этом наибольшие изменения претерпевает его низкоэнергетическая часть.

Динамика роста интенсивности рассматриваемой потери показана на рис. 2, где представлена также размерная зависимость сдвига энергии оже-электронов $AgM_{4,5}VV$, полученная в этом же опыте. Она рассмотрена нами в [3]. Как видно из этого рисунка, появление плазмонной потери в малых кластерах не носит порогового характера. Слабые пики, соответствующие ей, наблюдаются даже в области концентраций n , где серебро присутствует на поверхности только в виде одиночных атомов и кластеров, состоящих лишь из нескольких атомов. Этот вывод подтверждается и тем, что, как видно из рис. 2, в данной области еще не начинается характерный сдвиг оже-линии $AgM_{4,5}VV$. Полученные результаты демонстрируют возможность возбуждения локаль-

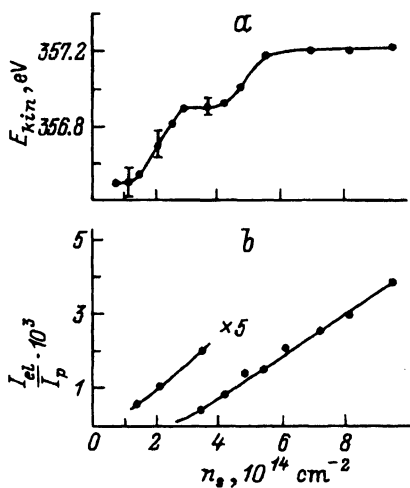


Рис. 2. Зависимость энергии оже-электронов $AgM_{4,5}VV$ от дозы напыленного на поверхности графита серебра (а). Зависимость интенсивности плазмонного пика потерь энергии электронов в кластерах серебра на графите от дозы напыления Ag (б).

ных плазмонов в очень малых кластерах серебра, сформированных на инертной подложке.

Для объяснения обнаруженных сдвига и сужения рассматриваемой потери важное значение имеет тот факт, что основные изменения происходят в области низкоэнергетического склона пика, где основной вклад вносит поверхностный плазмон. Поэтому наблюдаемый размерный эффект можно интерпретировать как высокочастотный сдвиг локальных мод поверхностных плазмонов. По-видимому, он обусловлен изменением профиля электронной плотности в области границы кластера при увеличении его размера [1]. Такое изменение может быть следствием перераспределения пространственной плотности s - и d -электронов Ag.

Определенное влияние на рассматриваемый эффект оказывает и изменение с радиусом кластера вероятности генерации в нем объемного плазмона. Поскольку средняя длина свободного пробега электронов до его возбуждения достаточно велика, составляя при данной энергии 18\AA , увеличение размера частиц приводит к возрастанию вклада этого канала.

Таким образом, в настоящей работе показано, что возбуждение локальных поверхностных плазмонов может происходить в кластерах, состоящих из нескольких атомов серебра. С ростом размера кластера поверхностный плазмон сдвигается в область более высоких частот. Величина сдвига составляет примерно 0.2 eV .

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

Список литературы

- [1] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
- [2] De Crescenzi M., Diociaiuti M., Lozzi L., Picozzi P., Santucci S. // Sol. St. Comm. 1990. V. 74. N 1. P. 115-121.
- [3] Гордеев Ю.С., Гомоюнова М.В., Микушкин В.М., Пронин И.И., Сысоев С.Е. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20 (в печати).
- [4] Hamilton J.F., Logel P.C. // Thin Sol. Films. 1973. V. 16. N 1. P. 49-63.
- [5] Hamilton J.F., Logel P.C. // Thin Sol. Films. 1973. V. 23. N 1. P. 89-100.
- [6] Wertheim G.K., Cenzo S.B., Buchanan D.N.E. // Phys. Rev. 1986. V. 33. N 8. P. 5384-5390.

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

Поступило в Редакцию
28 декабря 1993 г.