Dispersion des plasmons de surface dans les films de carbone amorphe

J. Cazaux, D. Gramari

► To cite this version:

J. Cazaux, D. Gramari. Dispersion des plasmons de surface dans les films de carbone amorphe. Journal de Physique Lettres, 1977, 38 (5), pp.133-136. 10.1051/jphyslet:01977003805013300 . jpa-00231343

HAL Id: jpa-00231343

<https://hal.science/jpa-00231343>

Submitted on 1 Jan 1977

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification

Physics Abstracts

7.140 — 8.170 — 8.850 — 8.860

DISPERSION DES PLASMONS DE SURFACE DANS LES FILMS DE CARBONE AMORPHE

J. CAZAUX et D. GRAMARI

Groupe de Spectroscopie des Electrons, UER des Sciences, 51062 Reims, France

(Reçu le 8 décembre 1976, accepté le 1^{er} février 1977)

Résumé. — L'analyse, aux petits angles de diffusion, des spectres de pertes d'énergie d'électrons rapides traversant des films de carbone amorphe de 40 Å d'épaisseur nous a permis de mettre en évidence l'existence de deux plasmons de surface ($\hbar\omega_{s1} \simeq 5,25$ eV et $\hbar\omega_{s2} \simeq 19,75$ eV), dont la dispersion diffère nettement de celle qui correspond aux oscillations de surface d'un gaz d'électrons libres mais peut s'expliquer en attribuant au carbone amorphe une constante diélectrique reposant sur un modèle d'électrons liés.

Abstract. — The analysis, at small scattering angles, of the energy-loss spectra of fast electrons traversing 40 Å films of amorphous carbon shows the existence of two surface plasmons ($\hbar\omega_{s1} = 5.25$ eV and $\hbar\omega_{s2} = 19.75$ eV) for which the dispersion is quite different from the free-electron-gas model, but which can be explained by using a dielectric constant for amorphous carbon based on a bound-electron model.

1. Introduction. — A notre connaissance aucune étude systématique de la dispersion des plasmons de surface dans le carbone amorphe n'a été entreprise, à ce jour, malgré la littérature abondante consacrée à ce type d'excitation [1]. Cette étude nous a paru intéressante parce que, d'une part, elle concerne un élément non métallique qui n'obéit certainement pas au modèle des électrons libres et, d'autre part, parce qu'elle peut apporter des informations utiles à l'interprétation de spectres obtenus par d'autres techniques qui sont sensibles à l'excitation des oscillations électroniques de surface (XPS, UPS, Auger, LEED) [2, 3].

2. Procédé expérimental et résultats. — Les mesures ont été faites à l'aide d'un appareil — décrit schématiquement en [4] — dont la résolution en énergie est de l'ordre de 0,2 eV, la résolution et la divergence angulaires étant inférieures à 10^{-4} rad. Les expériences se sont déroulées à incidence normale avec des électrons de 30 keV transmis à travers des films de 300 Å (pour déterminer les constantes optiques) et 40 Å d'épaisseur (pour l'examen des pertes de surface proprement dites). L'épaisseur étant mise à part, ces films étaient identiques tant en ce qui concerne le choix du matériau de départ que le procédé d'obtention (dépôt sur mica) — densité volumique $\rho = 1,68$ g/cm³.

2.1 FONCTIONS PERTES D'ÉNERGIE ET CONSTANCE DIÉLECTRIQUE. — Sur le film le plus épais et en opérant avec un angle de diffusion assez élevé (7×10^{-4} rad), les spectres relevés sont essentiellement proportionnels à la fonction perte d'énergie de volume qui présente deux pics à $\Delta E_{pv1} = 6$ eV et $\Delta E_{pv2} = 24$ eV. Ces résultats sont en bon accord avec les observations antérieures [5, 6, 7]; certains écarts atteignant parfois 2 eV sur le pic à 24 eV peuvent s'expliquer par des différences de masse volumique entraînées par des procédés de préparation différents.

Par analyse de Kramers et Kronig [8] nous avons ensuite déduit l'évolution de la constante diélectrique complexe $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + j\epsilon_2(\omega)$ entre 3 et 30 eV et nous avons calculé la perte d'énergie de surface $\text{Im} - (1/\tilde{\epsilon} + 1)$ qui présente aussi deux pics à 5,25 eV (ΔE_{ps1}) et 19,75 eV (ΔE_{ps2}) énergétiquement assez larges et dont la position est assez proche des pertes de volume correspondantes ($\hbar\omega_s \neq \hbar\omega_p/\sqrt{2}$), ce qui entraîne dans certains spectres expérimentaux une confusion entre ces deux types d'excitations et rend difficile la séparation immédiate de leur contribution respective — voir figure 1.

2.2 PERTES D'ÉNERGIES OBSERVÉES SUR LE FILM DE 40 Å. — A titre d'exemple, les spectres obtenus sur les films de 40 Å d'épaisseur sont représentés sur les figures 2a et 2b pour 2 angles de diffusion différents — $\theta = 4,5$ et $9,5 \times 10^{-4}$ rad. En injectant dans la

FIG. 1. — Fonctions $\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right)$ et $\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon + 1} \right)$ du carbone amorphe étudié.

[Volume $\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon} \right)$ and surface $\text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon + 1} \right)$ energy loss functions for the amorphous carbon studied.]

formule de Ritchie [9] et avec les notations de Geiger [10] les valeurs de $\tilde{\varepsilon}$ (voir 2.1), nous avons pu dans chaque cas évaluer le poids respectif des termes de surface Q_+ et Q_- et du terme de volume $P - Q_p$ et comparer la forme théorique résultante

$$W = P - Q_p + Q_+ + Q_-$$

avec nos résultats expérimentaux. On peut constater (Fig. 2a et 2b) que l'accord ainsi obtenu est très satisfaisant surtout pour la position énergétique des pics et que si le poids des termes de surface est prépondérant aux petits angles de diffusion, l'évolution angulaire de leur intensité ($\sim \theta^{-3}$) rend leur contribution plus réduite aux angles plus grands, ce qui fait que la dispersion expérimentale des pics (Fig. 3) est d'abord gouvernée par la dispersion des plasmons de surface ω_{s1} et ω_{s2} pour tendre asymptotiquement vers les valeurs ΔE_{pv1} et ΔE_{pv2} et non vers les valeurs ΔE_{ps1} et ΔE_{ps2} , parce qu'alors les termes de volume deviennent prépondérants.

Nous avons représenté sur la figure 3 l'évolution angulaire du maximum des fonctions $P - Q_p$, Q_+ et Q_- et nous pouvons observer que l'évolution du pic de la fonction résultante W est en excellent accord avec l'expérience dans le domaine angulaire où celle-ci s'est déroulée, étant entendu que la théorie électrostatique ne saurait rendre compte des effets de retard qui se manifesteraient (voir Fig. 3, droite de lumière) dans un domaine angulaire ($0 < \theta < 10^{-4}$ rad) inaccessible à notre expérience parce que masqué par

FIG. 2a et 2b. — Comparaison entre les spectres expérimentaux (—) obtenus pour 2 angles de diffusion différents et la forme théorique résultante W (---). Les 2 courbes sont ajustées de manière à ce que les ordonnées du deuxième pic coïncident; les contributions théoriques partielles Q_+ , Q_- et $P - Q_p$ sont aussi représentées.

[Experimental spectra obtained for two scattering angles compared to the corresponding theoretical curves W . The intensity scale is chosen by fitting the second peak's ordinates; partial contributions Q_+ , Q_- and $P - Q_p$ are also shown.]

la divergence du faisceau incident — le domaine angulaire interdit pour le premier pic (ΔE_1) est même un peu plus grand dans la mesure où, aux petits

b) d'autre part des valeurs de $\tilde{\epsilon}$ que l'on peut déduire, en négligeant chaque fois l'amortissement ϵ_2 , de différents modèles de constante diélectrique :

a) modèle des électrons libres

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2},$$

β) modèle des électrons liés

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_{1p}^2}{\omega^2 - \omega_{1T}^2} - \frac{\omega_{2p}^2}{\omega^2 - \omega_{2T}^2}.$$

Les résultats correspondants sont présentés sur la figure 4 sur laquelle on constate que le modèle des

FIG. 3. — Dispersion expérimentale des pics (O : points expérimentaux) comparée à la dispersion des maxima de la perte théorique résultante W (—). La dispersion des maxima de chaque contribution partielle Q_- , Q_+ et $P - Q_p$ est aussi représentée.

[Dispersion of experimental peaks (O : experimental point) compared to dispersion of W peaks. Dispersions of peaks for Q_+ , Q_- and $P - Q_p$ are also shown.]

angles de diffusion, il tend à se noyer dans le faisceau élastique très intense dans cette région-là.

3. Discussion des résultats et conclusion. — Les résultats ci-dessus montrent l'accord existant entre nos résultats expérimentaux et la théorie de Ritchie quand on injecte dans celle-ci les valeurs expérimentales de $\tilde{\epsilon}$; à partir de l'évolution en fonction de $k_s a$ de la position des maxima des fonctions

$$\frac{\epsilon_2}{\left(\epsilon_1 + \tanh \frac{k_s a}{2}\right)^2 + \epsilon_2^2} \quad \text{et} \quad \frac{\epsilon_2}{\left(\epsilon_1 + \coth \frac{k_s a}{2}\right)^2 + \epsilon_2^2}$$

(qui gouvernent essentiellement les termes Q_+ et Q_-), nous allons maintenant rendre compte de la dispersion des plasmons de surface en comparant les courbes de dispersion $\omega_s^\pm = f(k_s a)$ obtenues à partir :

a) d'une part des valeurs numériques expérimentales de $\tilde{\epsilon}$ et qui ont fait l'objet des vérifications décrites au paragraphe 2,

FIG. 4. — Comparaison entre la dispersion des plasmons de surface $\omega_s^\pm = f(k_s a)$ obtenue en utilisant les valeurs expérimentales de $\tilde{\epsilon}$ (—) et celles que l'on peut déduire de : a) modèle des électrons libres $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ avec $\hbar\omega_p = 21,6 \text{ eV}$ (4 el/at) (●●●●) et avec $\hbar\omega_p = 24 \text{ eV}$ (— · — · —) ; β) le modèle d'électrons liés $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_{1p}^2}{\omega^2 - \omega_{1T}^2} - \frac{\omega_{2p}^2}{\omega^2 - \omega_{2T}^2}$ (— — —), voir texte pour les valeurs numériques.

[Surface plasmon dispersion $\omega_s^\pm = f(k_s a)$ obtained using the experimental values for $\tilde{\epsilon}$ (—) and compared with : a) the free-electron model $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ with $\hbar\omega_p = 21.6 \text{ eV}$ (4 el/at) (●●●●) and with $\hbar\omega_p = 24 \text{ eV}$ (— · — · —) ; β) bound-electron model $\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_{1p}^2}{\omega^2 - \omega_{1T}^2} - \frac{\omega_{2p}^2}{\omega^2 - \omega_{2T}^2}$ (— — —) (see text for numerical values).]

électrons libres — que l'on prenne pour ω_p la valeur théorique

$$\left(\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \text{ avec } n = 4 \text{ el./at. soit } \hbar\omega_p = 21,6 \text{ eV} \right)$$

ou la valeur qui correspond le mieux à la valeur expérimentale du plasmon de volume ($\hbar\omega_p = 24 \text{ eV}$) — en donnant une dispersion de la forme

$$\omega_s^\pm = \frac{\omega_p}{\sqrt{2}} (1 \pm \exp - k_s a)^{1/2}$$

est inapte à rendre compte de l'évolution expérimentale de ω_{s2} vers une valeur non nulle (ici 12,25 eV) quand $k_s a$ tend vers zéro.

Par contre une dispersion analogue à celle observée ici a été prévue [11] dans les solides pour lesquels les électrons de valence sont assimilables à deux groupes d'électrons liés; plus précisément, si, par analogie avec le graphite ($\perp C$) [12], on attribue au carbone amorphe une constante diélectrique de Lorentz (β) dans laquelle $n_1(n_2)$ électrons (par unité de volume) effectuent une transition d'énergie moyenne

$$\hbar\omega_{1T}(\hbar\omega_{2T})$$

— $\hbar\omega_{1T}$ et $\hbar\omega_{2T}$ étant déduits de l'examen de la courbe ⁽¹⁾ $\epsilon_2(\omega)$ qui présente 2 maximums l'un vers 0 eV ($\hbar\omega_{1T}$) l'autre vers 12,5 eV ($\hbar\omega_{2T}$), n_1 et n_2 étant déduits des 2 paliers de saturation que la courbe ⁽¹⁾ $n_{\text{eff}}(\omega)$ présente l'un pour $n_1 = 1 \text{ el./at.}$ l'autre pour $n_1 + n_2 = 4 \text{ el./at.}$, soit

$$\hbar\omega_{1p} = \hbar \left(\frac{n_1 e^2}{m\epsilon_0} \right)^{1/2} = 10,8 \text{ eV et } \hbar\omega_{2p} = 18,7 \text{ eV — ,}$$

il est possible de prédéterminer [11] l'évolution particulière de ω_{s2} vers la valeur limite $\hbar\omega_{2T} = 12,25 \text{ eV}$

(quand $k_s a \rightarrow 0$), tout en rendant compte correctement de l'allure des courbes de dispersion (voir Fig. 4) et de la valeur asymptotique ($k_s a \rightarrow \infty$) des plasmons de surface ($\hbar\omega_{s1} = 5 \text{ eV}$ et $\hbar\omega_{s2} = 18,9 \text{ eV}$ qui peuvent être comparées à

$$\Delta E_{ps1} = 5,15 \text{ eV et } \Delta E_{ps2} = 19,75 \text{ eV})$$

comme la position prévisible des pics de volume $\hbar\omega_1 = 5,5 \text{ eV}$ et $\hbar\omega'_2 = 24,2 \text{ eV}$ peut être comparée à leur position expérimentale $\Delta E_{pv1} = 6 \text{ eV}$ et $\Delta E_{pv2} = 24 \text{ eV}$.

Note finale. — ω_{s1} doit aussi tendre vers ω_{1T} quand $k_s a \rightarrow 0$, mais l'imprécision de nos mesures dans ce domaine énergétique et angulaire ne nous permet pas de suivre cette évolution; de même les incertitudes sur $\epsilon_2(\omega)$ entre 0 et 3 eV ne nous permettent pas de décider si ω_T est nul ou simplement inférieur à 2 eV, aussi pour simplifier nous avons choisi $\omega_{1T} = 0$.

Dans cette hypothèse ($\omega_{1T} = 0$), le modèle (β) peut s'identifier à l'expression $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}(\text{libres}) + \delta\tilde{\epsilon}(\text{liés})$ qui permet habituellement [1] d'expliquer qualitativement le déplacement du plasmon de la valeur théorique $\hbar\omega_p$ vers la valeur expérimentale $\hbar\omega'_p$ alors que le modèle de Lorentz, qui revient à expliciter

$$\delta\epsilon(\text{liés}) = \omega_{2p}^2 / \omega_{2T}^2 - \omega^2 ,$$

justifie quantitativement ce déplacement

$$(\hbar\omega_{1p} = 10,8 \text{ eV} \Rightarrow \hbar\omega'_{1p} = 6 \text{ eV}) .$$

Dans une publication ultérieure, nous apporterons des détails complémentaires concernant en particulier les résultats obtenus sur des films de 90 Å d'épaisseur et sur les expériences effectuées à incidence oblique.

Les films de carbone nous ont été aimablement fournis par M. Sevely du Laboratoire d'Optique Electronique de Toulouse à qui nous tenons à exprimer notre gratitude.

⁽¹⁾ Courbes non représentées dans cet article.

Bibliographie

- [1] Voir par exemple RITCHIE, R. H., *Surf. Sci.* **34** (1973) 1.
RAETHER, H., *Springer Tracts in Modern Physics* **38** (1965) 84.
- [2] ROWE, J. E. et IBACH, H., *Surf. Sci.* **48** (1975) 44.
- [3] MC FEELY *et al.*, *Phys. Rev. B* **9** (1974) 5268.
- [4] GRAMARI, D. *et al.*, *Proceed 4th Conf. VUV Radiation Physics* Hambourg (1974) 514.
- [5] TAFT, E. A. et PHILIPP, H. R., *Phys. Rev.* **138** (1965) A 197.
- [6] WILLIAMS, M. W. et ARAKAWA, E. T., *J. Appl. Phys.* **43** (1972) 3460.
- [7] EGERTON, R. F., *Solid State Commun.* **19** (1976) 737.
- [8] DANIELS, J. *et al.*, *Springer Tracts in Modern Physics* **54** (1970) 77.
- [9] RITCHIE, R. H., *Phys. Rev.* **106** (1957) 874.
- [10] GEIGER, J. et WITTMACK, K., *Z. Phys.* **195** (1966) 44.
- [11] CAZAUX, J., *Surf. Sci.* **29** (1972) 114.
- [12] CAZAUX, J., *Solid State Commun.* **8** (1970) 545.