

*На правах рукописи*

Борисюк Петр Викторович

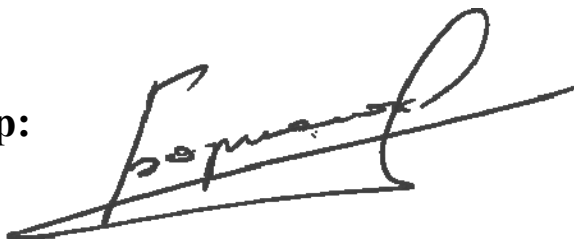
**ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОНОВ И ПЛАВЛЕНИЕ  
НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА  
С ШЕРОХОВАТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

**01.04.07 – Физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук**

Автор:



**Москва 2010**

Работа выполнена в Национальном исследовательском ядерном университете  
«МИФИ»

Научный руководитель: Доктор физико-математических наук,  
профессор НИЯУ МИФИ Троян В.И.

Консультант: Кандидат физико-математических наук,  
доцент НИЯУ МИФИ Пушкин М.А.

Официальные оппоненты: Доктор физико-математических наук,  
профессор МФТИ Крайнов В.П.

Доктор физико-математических наук,  
профессор НИЯУ МИФИ Писарев А.А.

Ведущая организация: Институт физической химии и электрохимии  
РАН


Защита состоится «24» ноября 2010 г. в 15 ч. 00 мин на заседании  
диссертационного совета Д 212.130.04 при НИЯУ МИФИ по адресу:  
115409, Москва, Каширское шоссе, 31, тел. 323-91-67.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «\_\_\_» октября 2010 г.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном  
экземпляре, заверенный печатью организации.

Ученый секретарь  
диссертационного совета НИЯУ МИФИ  
д.ф.-м.н., профессор

 Чернов И.И.

# ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

## Актуальность темы

Актуальность работы определяется перспективами использования нанокластеров золота в микро- и нанoeлектронике, нанотехнологии, гетерогенном катализе и тонкопленочной технологии. На сегодняшний день кластеры золота уже нашли свое применение в литографии, химическом катализе и в нанoeлектронных приборах.

Помимо своих уникальных свойств нанокластеры золота, сформированные на поверхности различных подложек, являются хорошей модельной системой, что и определяет повышенный интерес исследователей к данному объекту. Во-первых, золото является инертным, что обеспечивает простоту постановки эксперимента, а во-вторых, Au относится к группе благородных металлов (заполненная  $d$  – оболочка), что позволяет в некоторых задачах пользоваться простыми моделями, описывающими одинаково хорошо особенности как простых металлов, так и благородных.

Особый интерес представляют нанокластеры с сильно-выраженными поверхностными неоднородностями. Такие объекты могут проявлять специфические физико-химические свойства. Это обусловлено не только тем, что разветвленная поверхность нанокластеров, площадь которой значительно превышает площадь поверхности гладких кластеров такого же размера, может влиять на их общие физико-химические свойства, а также тем, что сильно развитая поверхность нанокластеров может приводить к появлению случайного потенциала в приповерхностной области кластера, обуславливающего явление электронной локализации, к усилению каталитической активности, а также влиять на их фазовое состояние. В том случае, когда нанокластер с шероховатой поверхностью является заряженным, наличие на его поверхности неровностей атомарного масштаба приводит к существенному увеличению электрического поля вблизи поверхности, что является причиной проявления различных нелинейных оптических эффектов. В этой связи, для создания физических основ нанотехнологии необходимы фундаментальные исследования нанокластеров Au с шероховатой поверхностью.

Наиболее существенное влияние шероховатости нанокластеров Au можно ожидать на их электронные свойства. С фундаментальной точки зрения большой интерес представляет явление электронной локализации, обусловленное рассеянием электронов на случайном потенциале шероховатой поверхности кластеров. Исследование данного явления может позволить установить связь между локализацией электронов в шероховатых нанокластерах и их возможным переходом в немаetalлическое состояние. Механизмы и закономерности этого явления в шероховатых нанокластерах металлов на сегодняшний день не установлены.

Еще одним из интересных свойств наноразмерных систем является эффект понижения их температуры плавления  $T_m$  по сравнению с температурой плавления макроскопических объектов. Наиболее существенное уменьшение температуры плавления нанокластеров Au наблюдается при размерах  $d < 5$  нм. При  $d \sim 2$  нм температура плавления кластеров может достигать величины  $T_m \sim 400$  К. Таким обра-

зом, нанокластеры некоторых металлов размером  $d < 2$  нм могут находиться в жидком состоянии при температурах, близких к комнатной, что необходимо учитывать при разработке материалов на основе нанокластеров металлов. На сегодняшний день существует достаточно большое количество моделей, описывающих уменьшение температуры плавления нанокластеров с уменьшением их размера. Наилучшее описание экспериментальных размерных зависимостей температуры плавления кластеров получено в рамках термодинамического подхода, основывающегося на предположении о существовании тонкого расплавленного слоя на поверхности кластера. Однако, следует отметить, что существующие модели, во-первых, не учитывают взаимодействие ансамбля нанокластеров с подложкой, на поверхности которой они сформированы, во-вторых, ввиду отсутствия адекватных методик, позволяющих получать надежные экспериментальные результаты по поверхностному плавлению, отсутствуют убедительные доказательства о наличии расплавленного слоя, в-третьих, роль шероховатости при плавлении нанокластеров и ее связь с поверхностным плавлением в настоящее время не исследована. Исследование среднеквадратичного смещения атомов Au в кластерах различного размера, сформированных на различных подложках, и размерной зависимости температуры плавления позволит ответить на вопрос о влиянии шероховатости поверхности на фазовое состояние таких нанокластеров.

Таким образом, представляется важным тщательное совокупное исследование электронных, термодинамических и структурных свойств нанокластеров золота, сформированных на поверхности различных подложек, определяющих их электрические, каталитические, оптические характеристики, а также выяснение зависимости этих свойств от размера кластеров, формы и типа подложки, что позволит в дальнейшем создавать структуры с определенными заданными свойствами.

В ряде приложений (электронные устройства энергонезависимой памяти, одноэлектронные приборы, сенсоры, защитные покрытия и поглощающие среды) также используются структуры нанокластеров внедренных в твердотельную матрицу, что требует методики контролируемого формирования таких структур. Существующие методики (кластерное осаждение, атомное осаждение, ионная имплантация с последующим отжигом) обладают рядом недостатков, что обуславливает актуальность поиска новых методов.

### **Цель и задачи работы**

Целью работы явилось установление закономерностей и механизмов явления локализации электронов и плавления шероховатых нанокластеров золота, сформированных на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), аморфного  $\text{SiO}_2$  и поликристаллического Ni методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО), и установление возможности получения систем захороненных нанокластеров Au в аморфной углеродной пленке.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- исследованы электронные свойства нанокластеров Au на поверхности графита методом сканирующей туннельной спектроскопии; проведены измерения туннельных вольтамперных характеристик (ВАХ) для нанокластеров с шероховатой поверхностью;

- объяснены наблюдаемые особенности в дифференциальных туннельных ВАХ, измеренных на шероховатых нанокластерах Au, в рамках модели локализации электронов в неупорядоченных системах;
- с целью установления влияния размера кластеров на среднеквадратичное отклонение атомов и температуру плавления, исследовано упругое рассеяние электронов на нанокластерах Au, сформированных на поверхности трех различных подложек: металл (Ni), полуметалл (ВОПГ) и диэлектрик (SiO<sub>2</sub>);
- проанализирована возможность описания размерной зависимости температуры плавления нанокластеров Au в рамках термодинамического подхода, учитывающего существования твердой и жидкой фаз (область метастабильных состояний), а также установлена роль подложки;
- исследован рост нанокластеров Au в аморфной углеродной пленке, сформированной импульсным лазерным соосаждением атомов Au и C с помощью прямого нагрева и косвенного, путем локального воздействия высокоэнергетического электронного пучка на исходную двухкомпонентную систему.

### **Научная новизна работы**

1. Впервые проведено комплексное исследование с помощью современных аналитических методик (сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии рассеянных электронов при отражении (СРЭО) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ)) явления локализации электронов и плавления нанокластеров золота с шероховатой поверхностью, сформированных при ИЛО на поверхности подложки.
2. Обнаружено, что туннельные вольтамперные характеристики, снятые при помощи СТС в различных точках одного кластера Au с шероховатой поверхностью, различаются: дифференциальные туннельные вольтамперные характеристики кластеров Au имеют особенности в окрестности энергии Ферми, которые могут свидетельствовать о наличии локализованных электронных состояний в кластерах Au с шероховатой границей.
3. Наблюдаемая зависимость дифференциальной туннельной проводимости нанокластеров Au от размера объяснена в модели локализации электронов в неупорядоченных системах.
4. Впервые обнаружено, что для исследуемых систем зависимость интенсивности пика упруго рассеянных электронов от размера нанокластеров носит немонотонный характер. Показано, что такое поведение интенсивности упругого пика может свидетельствовать об изменении среднеквадратичного смещением атомов Au и степени шероховатости поверхности кластера с уменьшением его размера.
5. Предложена методика определения температуры плавления нанокластеров на поверхности подложки по интенсивности упруго-рассеянных электронов малых энергий.
6. Установлено, что отличие среднеквадратичного смещения атомов и температуры плавления шероховатых нанокластеров Au на ВОПГ от гладких нанокластеров Au на Ni и SiO<sub>2</sub> в диапазоне высот  $h < 1,5$  нм может быть связано с наличием шероховатости поверхности нанокластеров Au на ВОПГ.

7. Показано, что явление образования нанокластеров Au в матрице углерода при воздействии высокоэнергетичных электронов на двухкомпонентную систему Au+C эквивалентно тепловому отжигу и может быть объяснено в рамках механизма Лифшица-Слезова, объясняющего рост нанокластеров при нагреве.

### **Научная и практическая значимость работы**

В работе предложен механизм локализации электронов в нанокластерах Au с шероховатой поверхностью. В рамках предложенного механизма по измеренной зависимости дифференциальной туннельной проводимости от размера кластеров были установлены характерные размеры нанокластеров Au, сформированных ИЛО на поверхности ВОПГ, при которых происходит локализация электронов, сопровождающаяся переходом шероховатых нанокластеров Au в неметаллическое состояние. Обнаруженное появление локализованных электронных состояний в шероховатых нанокластерах золота при размерах  $\leq 2$  нм дает основание ожидать высокую каталитическую активность таких кластеров, связанную с их переходом в неметаллическое состояние, что представляет практический интерес при разработке новых катализаторов. Разработана методика определения температуры плавления нанокластеров на поверхности различных подложек, основанная на измерении интенсивности упруго рассеянных электронов малых энергий. Установлено, что шероховатость поверхности кластеров Au влияет на их фазовое состояние. Полученные экспериментальные данные и предложенные механизмы могут использоваться при разработке физических основ аттестации электронных и термодинамических характеристик (в частности, температуры плавления) наноразмерных металлических частиц, что представляет важность для нанометрологии.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Экспериментально измеренные методом СТС туннельные вольтамперные характеристики нанокластеров Au различного размера, сформированных при ИЛО на поверхности ВОПГ.
2. Установленная зависимость дифференциальной туннельной проводимости нанокластеров Au на поверхности ВОПГ от объема кластера.
3. Разработанный механизм локализации электронов в разупорядоченных поверхностных атомных слоях шероховатых нанокластеров Au, сформированных на поверхности ВОПГ, объясняющий наблюдаемые методом СТС особенности электронных состояний.
4. Установленные характерные размеры нанокластеров, при которых наблюдаются локализованные электронные состояния на энергии Ферми, свидетельствующие о возможном переходе нанокластеров при данных размерах в неметаллическое состояние.
5. Обнаруженные экспериментальные зависимости интенсивности пика упруго рассеянных электронов от высоты кластеров Au на поверхности SiO<sub>2</sub>, Ni и ВОПГ.
6. Установленные зависимости среднеквадратичного смещением атомов Au, полученные с учетом вклада шероховатости поверхности кластера в интенсивность упруго-рассеянных электронов, от размера нанокластеров Au.

7. Обнаруженное изменение температуры плавления от размера нанокластеров Au, сформированных на поверхности SiO<sub>2</sub>, Ni и ВОПГ, полученное из экспериментальных спектров упруго рассеянных электронов.
8. Установленные зависимости среднего размера кластеров и их объемной плотности от времени облучения электронным пучком аморфной углеродной пленки, сформированной импульсным лазерным соосаждением атомов Au и C.

### **Достоверность научных положений, результатов и выводов**

Достоверность научных результатов обоснована применением современных и общепризнанных методов анализа электронных и структурных свойств, морфологии и фазового состава нанокластеров (таких как сканирующая туннельная спектроскопия, сканирующая туннельная микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, спектроскопия рассеянных электронов при отражении и просвечивающая электронная микроскопия), а также корреляцией представленных в работе результатов с известными в литературе и признанием их на международных и российских конференциях.

### **Личный вклад соискателя**

Соискатель принимал активное участие на всех стадиях исследований явления локализации электронов и плавления в шероховатых нанокластерах золота. Им была выполнена большая часть работ по сбору и анализу имеющихся литературных данных по теме, а также основная часть экспериментальных и расчетных работ. Расчет локальной температуры нагрева при воздействии пучком быстрых электронов и исследование роста нанокластеров Au под его воздействием проводились также с непосредственным участием соискателя.

### **Объем и структура работы**

Диссертация состоит из введения, трех разделов основного содержания и выводов, содержит 128 страниц, включая 43 рисунка, 2 таблицы и список цитируемой литературы из 104 наименований.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы докладывались на международной конференции E-MRS Spring Meeting (Strasbourg, France, 2007, 2009); 17 и 18-ой международной конференции по электростатическим ускорителям и пучковым технологиям (Обнинск, 2008, 2009 г.); 18-ой международной конференции «Взаимодействие ионов с поверхностью» (ВИП – 18, Звенигород, 2007 г.); 7-й Курчатовской молодежной научной школе (Москва, 2009 г.); школе-семинаре «Нанотехнологии – производству 2009» (Москва, 2009 г.); 2-ой Всероссийской конференции «Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (Москва, 2009 г.); Международном форуме по нанотехнологиям (Москва, 2008 г.); 6-ом российском семинаре «Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды» (Москва, 2008 г.); 9-ой российской научно-технической конференции «Электроника, микро- и оптоэлектроника» (Пушкинские горы, 2007 г.); Междуна-

родных симпозиумах «Качество, инновации, образование и CALS-технологии. Секция: Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления» (Хорватия, Шибеник, 2005 г.; Египет, Хургада, 2006 г.); научных сессиях НИЯУ МИФИ (2007, 2010 гг.).

### Публикации

По теме диссертации опубликовано 24 работы в научных журналах и сборниках трудов международных и российских конференций и семинаров, в том числе 10 работ в журналах из перечня ВАК.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность исследования явления локализации электронов и плавления нанокластеров золота с шероховатой поверхностью; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Анализ литературных данных, посвященной экспериментальному и теоретическому исследованию электронных свойств нанокластеров Au в зависимости от их размера и формы показал, что с уменьшением размера кластера возможен его переход из металлического в неметаллическое состояние. Однако, исследование электронных свойств осажденных кластеров металлов в зависимости от их размера проводилось в основном на системах гладких кластеров. Анализ возможного влияния поверхностной шероховатости кластеров на их электронные характеристики не проводился. Также из литературных данных следует, что с уменьшением размера нанокластеров наблюдается уменьшение их температуры плавления по сравнению с температурой плавления макроскопических объектов. Из представленного анализа существующих на сегодняшний день механизмов, позволяющих получить размерную зависимость температуры плавления от размера наилучшее описание экспериментальных размерных зависимостей температуры плавления кластеров получено в рамках термодинамического подхода, основывающегося на предположении о существовании тонкого расплавленного слоя на поверхности кластера. Однако, роль шероховатости при плавлении нанокластеров и ее связь с поверхностным плавлением в настоящее время не установлена.

В этой связи, и в соответствии с целью работы и поставленными задачами были исследованы электронные и структурные свойства нанокластеров Au, сформированных при ИЛО на поверхности различных подложек. Особое внимание уделено методике, позволяющей сопоставить дифференциальную туннельную вольтамперную характеристику нанокластеров Au, измеряемую методом СТС, с плотностью электронных состояний. В работе описан также метод СРЭО, используемый для исследования структурных свойств нанокластеров Au, сформированных ИЛО на поверхности трех различных подложек SiO<sub>2</sub>, Ni, ВОПГ.

Часть работы посвящена СТМ и СТС исследованию кластеров Au, сформированных на поверхности ВОПГ методом ИЛО.

Все наблюдаемые методом СТМ нанокластеры Au условно были разделены на три группы: малые изолированные кластеры высотой один атомный слой ( $d \sim 1$  нм,



$h \sim 0,3$  нм), неоднородные по высоте кластеры ( $d \sim 2 \div 4$  нм,  $h \sim 0,3 \div 0,9$  нм), в которых можно выделить области с высотой 1, 2 и 3 атомных слоя, и большие однородные по высоте кластеры ( $d \sim 2 \div 5$  нм,  $h \sim 0,5 \div 0,9$  нм) (рис. 1). СТМ изображение и профиль типичного неоднородного по высоте кластера приведены на рис. 2. Видно, что поверхность представляет собой сильно неоднородную структуру. Неоднородность по высоте составляет  $\xi = h(x) - h \approx 0,2$  нм и, следовательно,  $\xi/h \approx 0,4$ .

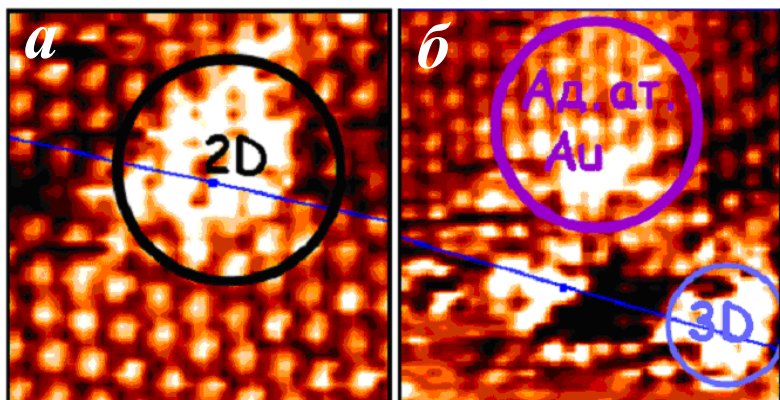


Рис. 1. СТМ изображения размером  $2 \times 2$  нм (а) и  $4 \times 4$  нм (б) нанокластеров Au на поверхности ВОПГ: адсорбат (ад. ат Au), двумерный кластер (2D), трехмерный кластер (3D).

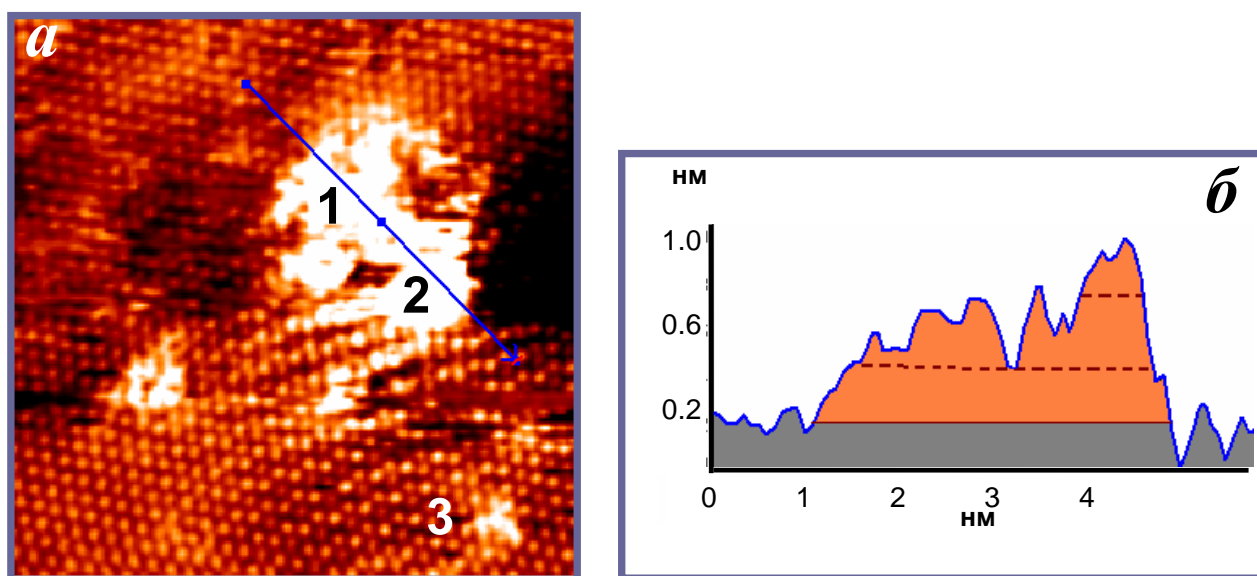


Рис. 2. СТМ изображение размером  $7 \times 7$  нм шероховатого нанокластера Au на поверхности ВОПГ (а) и профиль высоты неоднородного нанокластера, показанного в правой верхней части СТМ изображения (б). Области (1, 2 и 3) на кластерах соответствуют номерам туннельных вольтамперных характеристик на рис. 3.

Вольтамперные характеристики, полученные в разных точках одного неоднородного по высоте нанокластера с латеральным размером  $d \approx 3,0$  нм, представлены на рис. 3, а (кривая (1) соответствует  $h \approx 0,3$  нм, кривая (2) –  $h \approx 0,9$  нм).

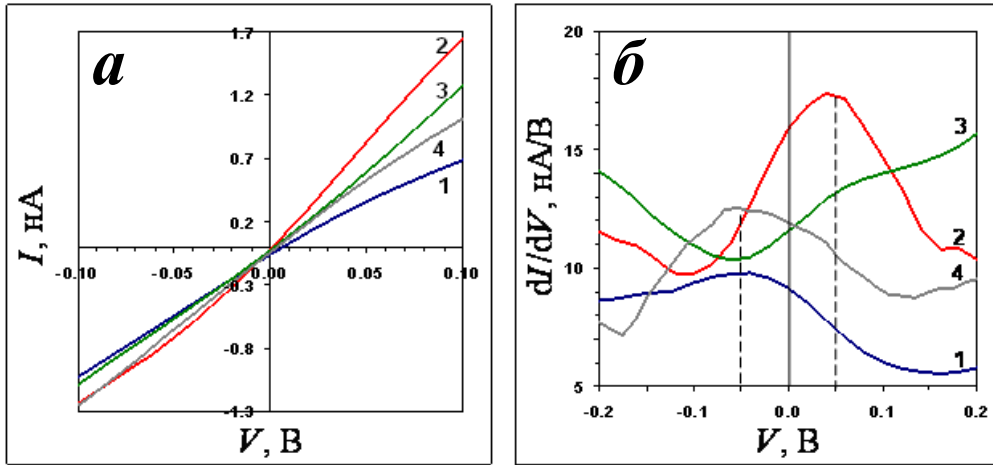


Рис. 3. Экспериментальные туннельные вольтамперные (а) и дифференциальные вольтамперные (б) характеристики, полученные для разных точек неоднородного по высоте нанокластера Au с латеральным размером  $\sim 3,0$  нм и локальной высотой  $h=0,3$  нм (1) и  $h=0,9$  нм (2, см. области на рис. 1), а также для кластеров Au с размерами  $d\sim 1,0$  нм,  $h\sim 0,3$  нм (3) и  $d\sim 2,0\div 5,0$  нм,  $h\sim 0,5\div 0,9$  нм (4).

Видно, что ВАХ кластера Au в исследуемом интервале напряжений  $V = \pm 0,1$  В линейны в пределах погрешности измерений и их наклон зависит от локальной высоты, что может свидетельствовать о пространственной локализации электронов в таком кластере. На рис. 3, а для сравнения также представлены ВАХ для малого ( $d\sim 1,0$  нм,  $h\sim 0,3$  нм, кривая 3) и большого ( $d\sim 4,0$  нм,  $h\sim 0,7$  нм, кривая 4) нанокластеров. Дифференциальные ВАХ для различных кластеров, соответствующие ВАХ, показанным на рис. 3, а, представлены на рис. 3, б. Видно, что в исследуемом диапазоне прикладываемых напряжений в зависимостях  $dI/dV$  нанокластеров Au появляется максимум в окрестности энергии Ферми ( $V=0$ ). Положение этого максимума для неоднородного кластера Au (кривые 1 и 2) с уменьшением локальной высоты кластера от 3 до 1 атомного слоя сдвигается в сторону отрицательных напряжений, а его интенсивность при этом убывает. Аналогичные максимумы вблизи энергии Ферми наблюдаются также в дифференциальных ВАХ изолированных малых нанокластеров Au высотой один атомный слой (кривая 3) и больших кластеров высотой 2-3 атомных слоя (кривая 4), причем относительная интенсивность максимумов убывает с уменьшением высоты кластера. Положение максимума для малых однослойных кластеров (кривая 3) и трехслойной части неоднородного кластера (кривая 2) соответствует свободным электронным состояниям в зоне проводимости ( $V>0$ ), в то время как для двумерной части неоднородного кластера максимум дифференциальной ВАХ расположен в области занятых электронных состояний ( $V<0$ ). Отметим, что указанное поведение зависимостей  $I(V)$  и  $dI/dV$  наблюдалось на всех исследованных нанокластерах. В то же время измеренная дифференциальная ВАХ сплошной пленки золота в исследуемом диапазоне энергий постоянна, что отражает плотность состояний металлического Au в окрестности уровня Ферми.

Наблюдаемые в представленных экспериментах особенности могут быть обусловлены шероховатостью поверхности сформированных методом ИЛО на-

нокластеров Au, приводящей к существованию в них локализованных электронных состояний.

Так как в условиях эксперимента величина  $eV = \pm 0,2$  эВ, то  $eV \ll (\phi_s + \phi_t)/2$  ( $\phi_s \approx 5,2$  эВ,  $\phi_t \approx 5,3$  эВ (Pt) – работы выхода золота и зонда) и можно предполагать, что величина туннельного барьера не зависит от  $eV$ . В этом случае дифференциальную проводимость кластера можно представить в виде:

$$\left. \frac{dI}{dV}(V, d, h) \right|_{V=0} = I_0 \left[ N_{E_F + eV_0}(d, h) - N_{E_F}(d, h) \right]^{-1} \rho_S(E_F, d, h), \quad (1)$$

где  $N_{E_F}(d, h)$  – спектральная плотность состояний электронов на уровне Ферми кластера, зависящая от его латерального размера  $d$  и высоты  $h$ ;  $I_0$  и  $V_0$  – величины, остающиеся постоянными для всех кластеров в режиме сканирования при постоянном токе обратной связи. Используя интегральное уравнение (1), из измеренных методом СТС туннельных ВАХ нанокластеров можно определить зависимость  $\rho_S(E, d, h)$  для каждого кластера с точностью до некоторой величины, зависящей от его размеров ( $d$  и  $h$ ). Поэтому определение туннельной плотности состояний  $\rho_S(E_F, d, h)$  как функции размера кластера напрямую из эксперимента оказывается невозможным. Однако в том случае, когда плотность электронных состояний кластера вычислена в рамках определенной модели, выражение (1) позволяет определить параметры модели из сравнения экспериментальных и расчетных значений  $dI/dV|_{V=0}(d, h)$ .

В случае кластера с шероховатой поверхностью многократное рассеяние электронов проводимости на случайных неоднородностях поверхности кластера может приводить к их локализации, сопровождающейся изменением спектра электронов, а, следовательно, плотности электронных состояний на уровне Ферми  $\rho(E_F)$ . Для качественного описания полученных результатов рассмотрим случай кластера с латеральным размером  $d$  и средней высотой  $h \ll d$  с шероховатой поверхностью, флуктуации которой составляют  $\xi(r) = h(r) - h$ . В этом случае плотность электронных состояний можно записать в виде:

$$\rho(E) = \frac{d}{dE} \left( \sqrt{\frac{\pi}{2}} \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right)^{2/3} D^{-1/3} \int_0^\infty \frac{dz}{\sqrt{z}} \exp \left( -\frac{z^3}{24} - z \frac{E}{D^{2/3}} \frac{\hbar^2}{2m} \right) \right)^{-2}, \quad (2)$$

где  $D(r) = 2\sqrt{2\pi} (E_j(r))^2 R(l/h(r))^2$  – амплитуда коррелятора случайного  $\delta$  – коррелированного потенциала с нулевым средним;  $l = |\xi|$ ,  $R$  – амплитуда и радиус корреляции поверхностных флуктуаций соответственно,  $E_j(r) = \frac{(\pi j \hbar)^2}{2m h^2(r)}$ ,  $j=1$  – энер-

гия квантового движения электронов в кластере в направлении по нормали к поверхности подложки. Отметим, что в нашем случае для кластера конечного размера, в отличие от выражения для бесконечной системы, амплитуда коррелятора является функцией координаты в плоскости поверхности подложки  $D(r)$ . Это со-

ответствует экспериментальным данным о различии в наклонах ВАХ в пределах одного неоднородного по высоте нанокластера.

Для сравнения полученной плотности состояний с экспериментальными значениями дифференциальной туннельной проводимости для разных нанокластеров Au, которая, как следует из экспериментальных данных, зависит от их латерального размера и высоты, перейдем в выражении (2) к зависимости от объема кластера  $v$ . Такую зависимость можно получить, используя экспериментальное соотношение между латеральным размером исследуемых кластеров  $d$  и их средней высотой  $h$ .

Анализ выражения (2) показывает, что с увеличением объема кластера электронная плотность состояний на уровне Ферми стремится к величине  $0,18 \text{ эВ}^{-1}$ , что близко к значению электронной плотности для бесконечной плоской пластины. Граница области локализованных электронных состояний может быть определена из соотношения

$$E_{loc} = m^{1/3} (D / \hbar)^{2/3} + E_j. \quad (3)$$

Из выражений (2) и (3) видно, что с уменьшением высоты и, следовательно, объема кластера, величина  $E_{loc}$  возрастает, сдвигаясь к энергии Ферми. При этом значение  $E_{loc} = E_F = 5,2 \text{ эВ}$  достигается при высоте кластера  $h_c \sim 0,5 \text{ нм}$ , что соответствует латеральному размеру  $d_c \sim 1,3 \text{ нм}$  и объему кластера  $v_c \sim 0,5 \text{ нм}^3$ . Полученное значение  $h_c$  также позволяет оценить радиус локализации  $R_{loc}$  электрона в шероховатом кластере. Электрон будет локализован, если его потенциальная энергия в “яме” с размером  $R_{loc}$  больше кинетической, то есть  $R_{loc} \geq h(h/l)^{1/2} \sim 0,7 \text{ нм}$  (при  $l \sim 0,2 \text{ нм}$ ,  $h \sim 0,5 \text{ нм}$ ). Это согласуется с наблюдаемым различием экспериментальных ВАХ в различных точках неоднородного по высоте нанокластера Au.

На рис. 4 приведены экспериментальные данные и рассчитанная по формулам (1) и (2) зависимость дифференциальной туннельной проводимости  $dI / dV|_{V=0}$  от объема кластера. Видно, что расчетная зависимость качественно описывает экспериментальные данные, что свидетельствует о возможной локализации электронов в шероховатых нанокластерах.

Таким образом, наблюдаемые особенности электронных состояний в нанокластерах Au с шероховатой поверхностью с размерами, характерными для перехода металл-неметалл, качественно объясняются эффектом локализации электронов в таких кластерах.

Также в работе представлены результаты экспериментального исследования рассеяния медленных электронов на нанокластерах Au, сформированных на поверхности ВОПГ, SiO<sub>2</sub> и Ni методом ИЛО. Рассеяние электронов на кластерах Au в зависимости от их размера и типа подложки исследовалось при комнатной температуре методом спектроскопии обратно рассеянных электронов, реализованном в камере электронного спектрометра XSAM–800. Геометрия рассеяния первичных электронов с энергией  $E_0 \approx 500 \text{ эВ}$ , током в пучке  $I_0 \approx 30 \text{ мкА}$  и углом рассеяния  $\varphi_0 = 125 \pm 20^\circ$  ( $\Delta\varphi = \pm 20^\circ$  – угол сбора обратно рассеянных электронов). На рис. 5 приведены типичные спектры обратно-рассеянных электронов на чистой поверхности ВОПГ(0001) (1) и на кластерах Au с различными высотами ( $h=1,0 \text{ нм}$

(2),  $h=3,5$  нм (3),  $h=4,5$  нм (4)) на поверхности ВОПГ. Аналогичные спектры были получены на нанокластерах Au с различными высотами на поверхности Ni и SiO<sub>2</sub>.

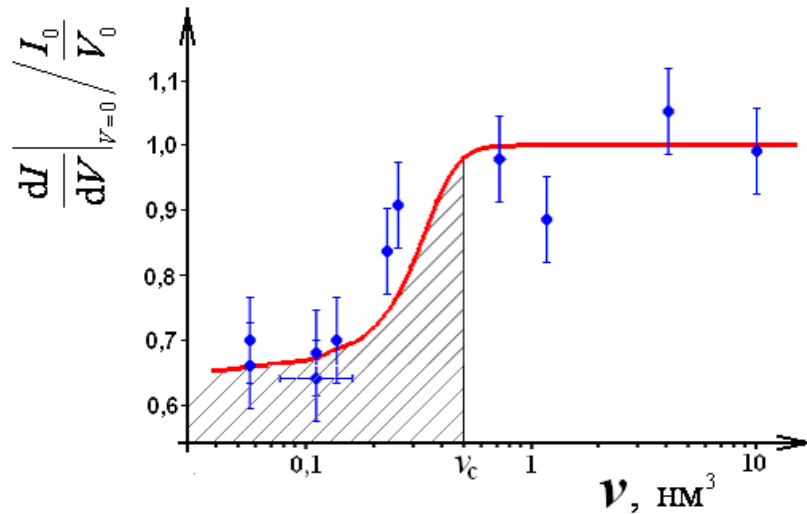


Рис. 4. Зависимость дифференциальной туннельной проводимости нанокластеров Au, нормированной на отношение тока и напряжения обратной связи ( $I_0=1$  нА,  $V_0=0,1$  В), от объема кластера  $\nu$  (сплошная линия соответствует расчетной зависимости, построенной в соответствии с выражениями (1) и (2)); заштрихованная область отвечает на наличие локализованных электронных состояний на энергии Ферми.

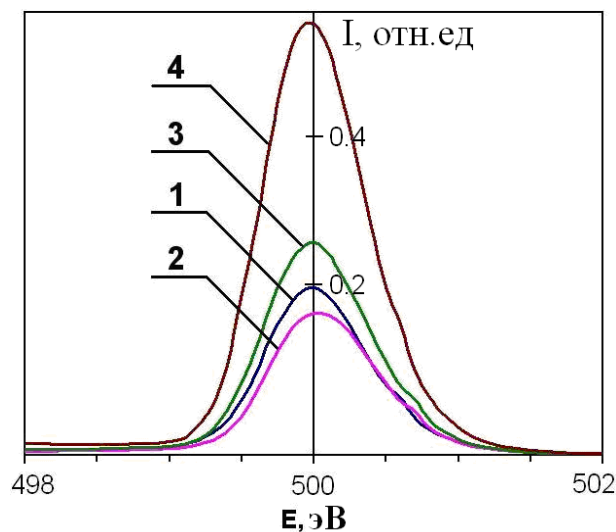


Рис. 5. Экспериментальные спектры рассеяния отраженных электронов на поверхности ВОПГ (1) и на системе нанокластеров Au различного латерального размера:  $h=1,0$  (2);  $3,5$  (3) и  $4,5$  нм (4) на поверхности ВОПГ.

Измеряемая в настоящих экспериментах интенсивность пика упруго-рассеянных электронов на ансамбле нанокластеров Au на подложках SiO<sub>2</sub>, ВОПГ и Ni в зависимости от их высоты может быть представлена в виде

$I(h) = \theta(h) \times I_{cl}(h) + [1 - \theta(h)] \times I_s$ , где  $I_{cl}$ ,  $I_s$  – интенсивности рассеянных электронов на нанокластерах Au и подложке, соответственно. Зависимость степени

покрытия от размера кластеров  $\theta(h)$  для систем Au/SiO<sub>2</sub> и Au/ВОПГ была определена из анализа изображений нанокластеров Au, полученных с помощью методик ПЭМ и СТМ, соответственно. Аналогичная зависимость для системы Au/Ni была измерена экспериментально с использованием методик ОРР и СРМИ. Для всех исследуемых систем величина  $\theta$  монотонно возрастает с ростом  $h$ , выходя на насыщение  $\lim_{h \rightarrow \infty} \theta(h) = 1$ . Принимая во внимание, что интенсивность упруго рассеянных электронов определяется, в частности, фактором Дебая-Валлера  $W(q) = -\frac{1}{2}q^2 \langle u^2 \rangle$  и структурным фактором  $S(q) \sim \exp(-q_z^2 \langle \xi^2 \rangle)$ , учитывающим рассеяние электронов на атомах шероховатой поверхности ( $q = 2 \frac{\sqrt{2m_e E_0}}{\hbar} \sin(\varphi/2)$  – волновой вектор рассеяния электронов,  $m_e$  – масса электрона,  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$  – среднеквадратичное смещения атомов,  $q_z$  – перпендикулярная к поверхности составляющая волнового вектора рассеяния первичных электронов), выражение для относительной интенсивности упруго-рассеянных электронов на ансамбле нанокластеров можно представить в виде:

$$\frac{I(h)}{I_{Au}} = \theta(h) \left[ \exp(-q^2 \langle u^2(h) \rangle - q_z^2 \langle \xi^2(h) \rangle + 2W_{Au}) - \frac{I_s}{I_{Au}} \right] + \frac{I_s}{I_{Au}}. \quad (4)$$

Здесь  $I_{Au}$  и  $W_{Au}$  – интенсивность пика упруго рассеянных электронов и фактор Дебая-Валлера объемного образца золота при комнатной температуре. Экспериментально полученные зависимости интенсивности пика упруго-рассеянных электронов от высоты кластеров Au  $I(h)$ , нормированной на интенсивность спектральной линии объемного образца золота  $I_{Au}$ , для систем Au/ВОПГ, Au/Ni и Au/SiO<sub>2</sub> представлены на рис. 6.

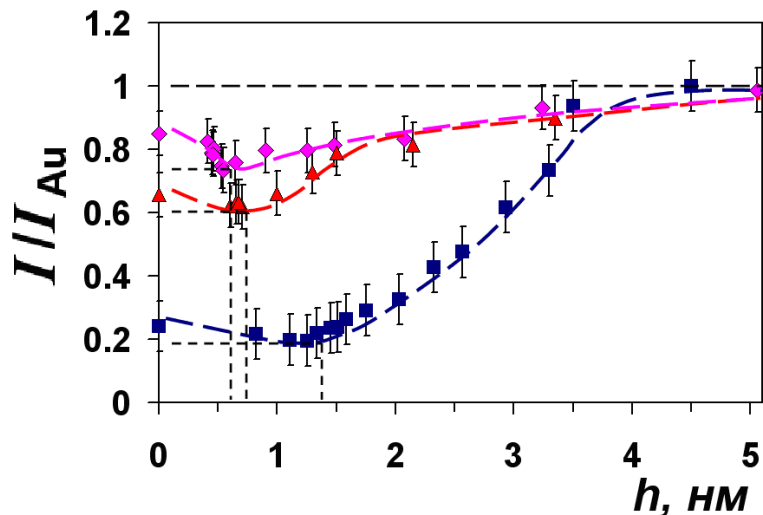


Рис. 6. Экспериментальные зависимости нормированной интенсивности пика упруго-рассеянных электронов  $I/I_{Au}$  от высоты  $h$  кластеров Au на поверхности SiO<sub>2</sub>(▲), Ni (◆) и ВОПГ(■).

Видно, что для исследуемых систем зависимость интенсивности пика упруго-рассеянных электронов от высоты нанокластеров  $h$  носит немонотонный характер. С увеличением  $h$  величина  $I$  уменьшается и достигает значения  $I_{min}$  при размерах  $h_{min} \approx 0,6$  и  $0,5$  нм для систем Au/SiO<sub>2</sub> и Au/Ni соответственно, и  $h_{min} \approx 1,3$  нм для системы Au/ВОПГ(0001), что в  $\sim 2,5$  раза больше, чем в случае систем Au/SiO<sub>2</sub> и Au/Ni. Величина  $I_{min}$  оказалась на  $\sim 20\%$  меньше интенсивности сигнала от чистой подложки. Далее интенсивность пика монотонно возрастает и при  $h \approx 5$  нм достигает значения  $I_{Au}$ , которое оказывается больше интенсивности сигнала от чистой подложки.

Наблюдаемая зависимость  $I(h)$  в соответствии с выражением (4) может свидетельствовать как об изменении среднеквадратичного смещения атомов  $\sqrt{\langle u(h)^2 \rangle}$  за счет тепловых колебаний, так и об изменении поверхностной шероховатости кластера, характеризуемой в нашем случае квадратом среднеквадратичного отклонения его локальной высоты от среднего значения  $\langle \xi(h)^2 \rangle$ . Для системы Au/ВОПГ зависимость  $\langle \xi(h)^2 \rangle$  была определена в результате обработки СТМ изображений, полученных с атомным разрешением (рис. 7, а).

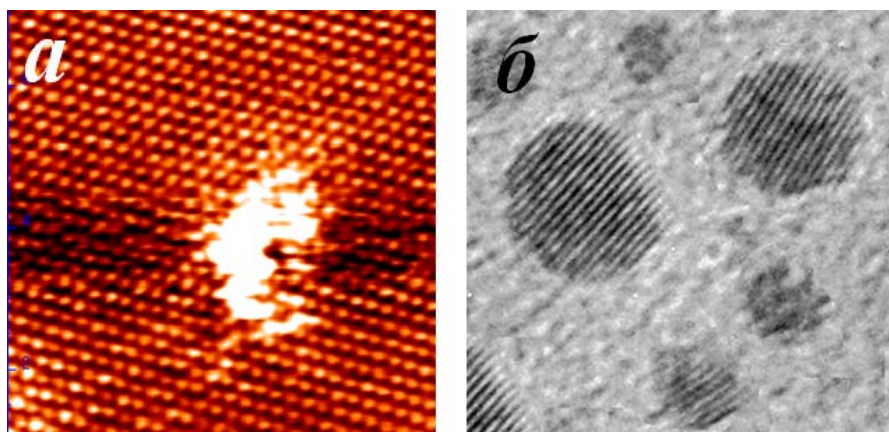


Рис. 7. СТМ изображение размером  $6 \times 6$  нм нанокластера Au на поверхности ВОПГ (а) и ПЭМ изображение размером  $12 \times 12$  нм нанокластера Au на поверхности SiO<sub>2</sub> (б).

В ходе обработки изображения отдельного кластера с латеральным размером  $d$  были получены различные профили высот, соответствующие различным поперечным сечениям, проходящим через его центр с равным углом поворота. Восстановленная величина  $\xi$ , определяемая как разность между профилем высоты шероховатого кластера и огибающей плавной линии профиля для гладкого кластера того же размера, позволила определить величину  $\langle \xi^2 \rangle$ , характеризующую степень разупорядочения поверхности данного кластера. Зависимость  $\langle \xi^2 \rangle$  от высоты нанокластеров Au для системы Au/ВОПГ представлена на рис. 8.

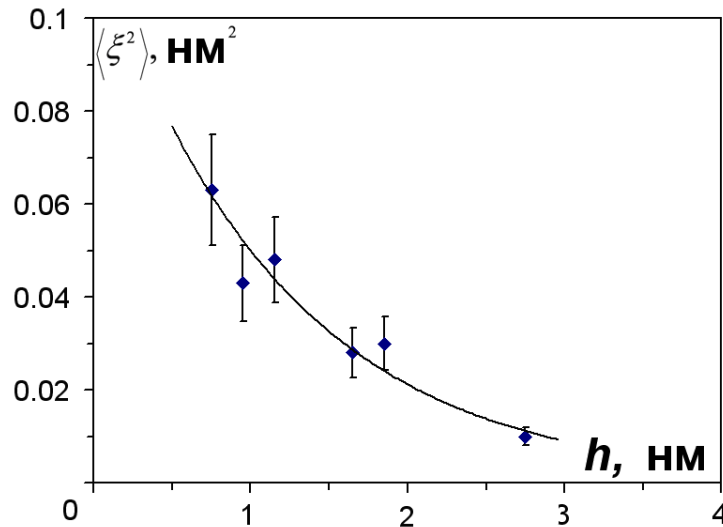


Рис. 8. Экспериментально установленная в ходе обработки СТМ изображений зависимость среднего квадрата величины  $\xi$ , характеризующей степень шероховатости поверхности нанокластеров Au для системы Au/ВОПГ, от высоты  $h$ . Сплошная линия показывает ход экспериментальной зависимости.

Видно, что с увеличением размера нанокластеров величина  $\langle \xi^2 \rangle$  стремится к нулю, что свидетельствует об уменьшении шероховатостей на поверхности нанокластеров для системы Au/ВОПГ при увеличении высоты кластеров. Полученная зависимость  $\langle \xi(h)^2 \rangle$  позволила в соответствии с выражением (4) по экспериментально измеренным значениям  $I(h)$  построить зависимость среднеквадратичного смещения атомов нанокластеров золота от их высоты  $h$  на поверхности SiO<sub>2</sub>, Ni и ВОПГ (рис. 9).

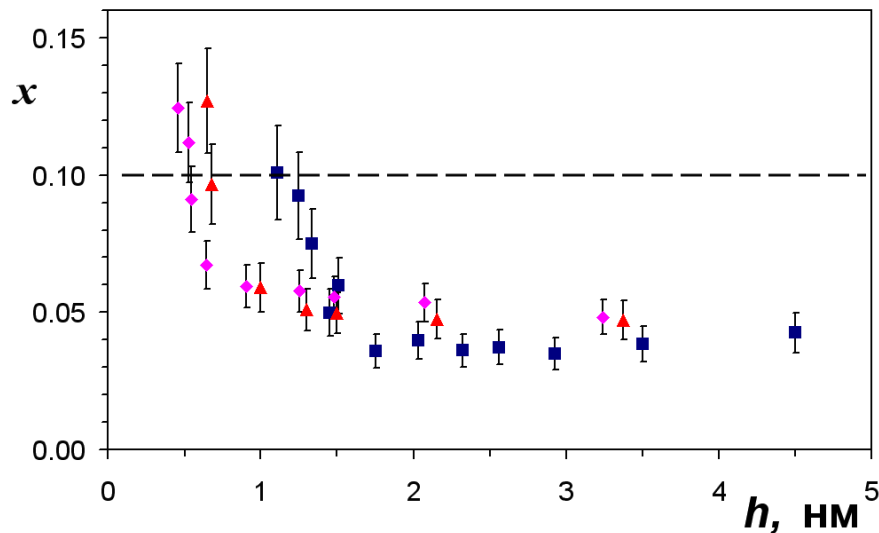


Рис. 9. Зависимости среднеквадратичного смещения атомов нанокластеров Au, обезразмеренного на межатомное расстояние Au  $x = \sqrt{\langle u^2 \rangle} / a$  ( $a \approx 0,288 \text{ \AA}$ ) от их высоты  $h$ , полученные с использованием выражения (4) в приближении гладкой поверхности для систем Au/Ni(◆), Au/SiO<sub>2</sub>(▲) и с учетом поверхностной шероховатости для системы Au/ВОПГ(■). Штриховая линия соответствует параметру  $\delta_m \approx 0,10$ , характеризующему плавление в системах конечного размера (аналог параметра Линдемана для объемного металла).



Для системы Au/SiO<sub>2</sub> и Au/Ni вклад шероховатости в интенсивность упруго-рассеянных электронов не учитывался. Из рис. 9 видно, что для исследуемых систем с уменьшением высоты нанокластеров Au до ~1 нм наблюдается увеличение  $x$  от 0,04 (величина, рассчитанная в соответствии с выражением (4) для объемного Au при  $T = 300$  К) до 0,10 – 0,13. Видно, что для системы Au/ВОПГ зависимость  $x(h)$  сдвинута в область больших размеров. Так при  $h \approx 2$  нм для нанокластеров Au на поверхности ВОПГ  $x = 0,10$ , для кластеров Au на поверхности Ni и SiO<sub>2</sub> это значение составляет  $x = 0,06$ . При этом величина среднеквадратичного смещения атомов  $x(h)$  нанокластеров Au на ВОПГ при высотах  $h > 2$  нм в пределах погрешности совпадает со среднеквадратичным смещением атомов нанокластеров Au на Ni и SiO<sub>2</sub>. Отметим, что при высотах нанокластеров Au  $h \approx 1$  нм для системы Au/ВОПГ величина  $x$  принимает значения, близкие к величине  $\delta_m \approx 0,10$ . Параметр  $\delta_m$  характеризует плавление в системах конечного размера и определяется флуктуациями расстояния между парой атомов кластера (парная корреляционная функция), которые вследствие различной мобильности жидкой и твердой фаз имеют различную зависимость вблизи температуры плавления  $\delta(T \sim T_m) = \delta_m$  (аналог параметра Линдемана для объемного металла). В результате сравнения представленных на рис. 9 значений  $x(d)$  с величиной  $\delta_m$ , следует, что при температуре эксперимента  $T = 300$  К исследуемые кластеры при высотах  $h \leq 1$  нм для ВОПГ и  $h \leq 0,5 - 0,7$  нм для Ni и SiO<sub>2</sub> могут находиться в расплавленном состоянии. Представленные на рис. 10 зависимости температуры плавления нанокластеров Au на ВОПГ, Ni и SiO<sub>2</sub> от высоты, восстановленные через параметр Линдемана и известные значения  $\langle u(h)^2 \rangle$ , также указывают на возможность плавления нанокластеров Au в исследуемом диапазоне размеров при  $T = 300$  К.

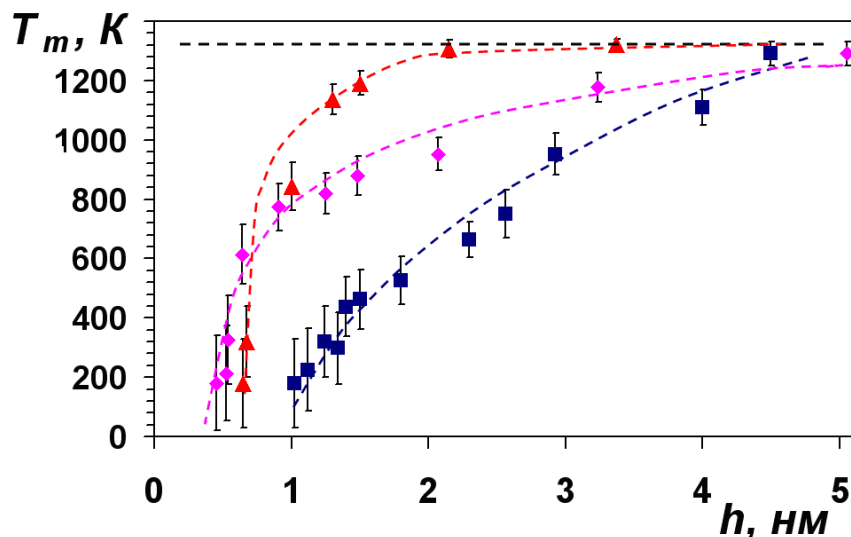


Рис. 10. Зависимости температуры плавления  $T_m$  от высоты  $h$  нанокластеров Au на поверхности SiO<sub>2</sub>(▲), Ni (◆) и ВОПГ(■), восстановленные через параметр Линдемана и представленные на рис.9 зависимости  $\langle u(h)^2 \rangle$ . Штриховая линия соответствует температуре плавления объемного золота  $T_m = 1336$  К.

Из рисунка видно, что для исследуемых систем с уменьшением высоты нанокластеров Au до 1 нм наблюдается уменьшение  $T_m$  от 1337 К (величина, характерная для объемного Au) до 300 – 500 К. При этом температура плавления нанокластеров, сформированных на ВОПГ, оказывается меньше, чем гладких кластеров на Ni и SiO<sub>2</sub>. Так при высоте  $h = 1$  нм для нанокластеров Au на поверхности ВОПГ(0001)  $T_m = 300 \pm 110$  К, в то время как для кластеров Au на поверхности Ni и SiO<sub>2</sub> это значение составляет  $T_m = 800 \pm 90$  К.

Однако при плавлении малые кластеры Au теряют кристаллическую структуру и при этом приобретают округлую форму. Действительно, из ПЭМ изображений нанокластеров Au на поверхности аморфного SiO<sub>2</sub>, представленных на рис. 7, б, видно, что нанокластеры с размерами  $d < 1,5$  нм, а следовательно с высотами  $h \approx d/2 = 0,7$  нм (полусферическое приближение) не обладают кристаллической структурой и имеют округлую форму. Для системы Au/ВОПГ также следует ожидать, что нанокластеры с высотами  $h \leq 1,0$  нм должны обладать округлой формой. Однако из представленного на рис. 7, а типичного СТМ изображения нанокластера Au с размером  $d \approx 1,5$  нм и высотой  $h \approx 0,7$  нм, сформированного при ИЛО на поверхности ВОПГ, видно, что нанокластер не обладает округлой формой, что позволяет предположить, что кластеры Au на поверхности ВОПГ не являются расплавленными. Проведенные в работе оценки показывают, что наблюдаемое на рис. 9 и 10 отличие среднеквадратичного смещения атомов  $x(d)$  и температуры плавления нанокластеров Au на ВОПГ от нанокластеров Au на Ni и SiO<sub>2</sub> в диапазоне высот  $h < 1,5$  нм может быть связано с явлением огрубления поверхности кластера, происходящее при его формировании в сильно неравновесных условиях при ИЛО на кристаллическую подложку.

В работе рассмотрено явление образования нанокластеров золота в углеродной матрице при воздействии высокоэнергетичных электронов на образец, представляющий собой «сэндвич» C/Au+C/C из трех слоев, толщина и состав которых измерялась методом обратного резерфордовского рассеяния (ОРР). Концентрация атомов Au в захороненном слое составила  $4,6 \cdot 10^{21}$  ат./см<sup>3</sup>, а общая толщина напыленной пленки  $h = 15$  нм. После растворения кристалла NaCl в воде полученная пленка помещалась на предметную сетку и исследовалась методом ПЭМ с энергией электронов 180 кэВ и плотностью тока в пучке 1 А/см<sup>2</sup>. ПЭМ-изображения одного и того же участка образца, полученные через разные промежутки времени облучения электронным пучком, представлены на рис. 11.

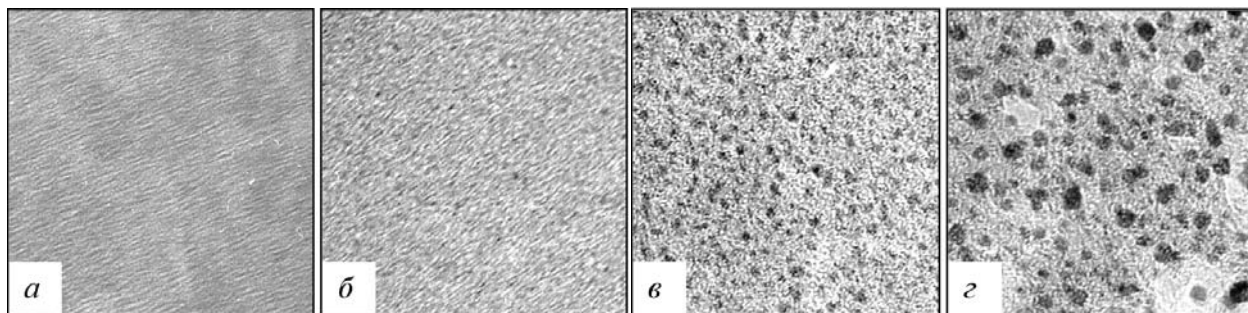


Рис. 11. ПЭМ-изображения участка образца C/Au+C/C (50×50 нм), полученные спустя 2 (а), 12 (б), 32 (в) и 87 мин. (г) после начала облучения электронным пучком ПЭМ.

Из анализа ПЭМ-изображений одного и того же участка образца, полученных через разные промежутки времени облучения электронным пучком, построены функции распределения нанокластеров Au по размерам (диаметрам) (рис. 12, *a*), а так же зависимости среднего размера кластеров (рис. 12, *б*), их объемной плотности (рис. 13, *a*) и концентрации атомов Au (рис. 13, *б*), собравшихся в кластеры от времени облучения образца электронным пучком. Установлено, что с увеличением времени облучения распределение кластеров по размерам уширяется, а средний размер и плотность образовавшихся кластеров достигают своего насыщения  $\langle d \rangle_{sat} \approx 2,8$  нм и  $N_{sat} = 2,9 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>, соответственно, при  $t \approx 100$  мин.

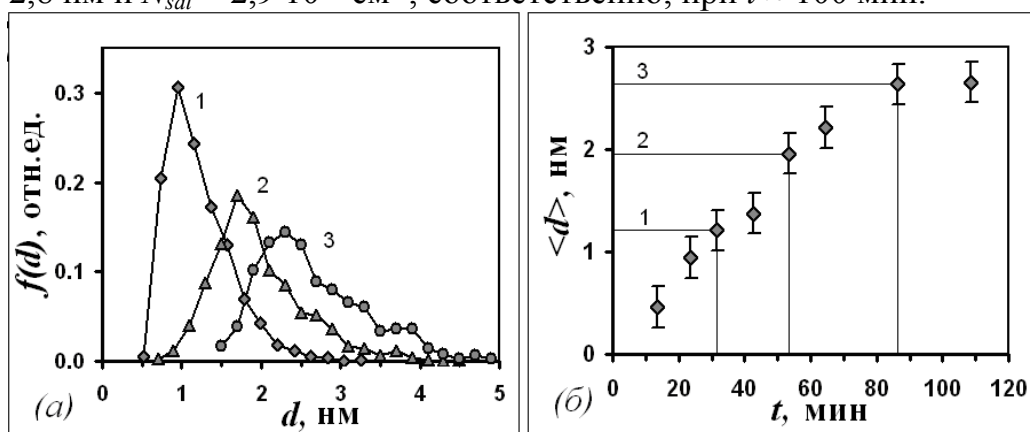


Рис. 12. Распределения по размерам  $f(d)$  нанокластеров Au, сформированных в углеродной пленке под воздействием электронного пучка, для трех значений времени облучения: 32 (1), 54 (2) и 87 мин (3) (*a*) и зависимость среднего размера нанокластеров  $\langle d \rangle$  от времени облучения  $t$  (*б*).

Таким образом, локальное воздействие электронного пучка ( $d_n \leq 1$  мкм) на углеродную пленку, полученную совместным осаждением атомов Au и C, позволяет контролируемым образом в зависимости от времени воздействия формировать в фиксированной области образца нанокластеры Au заданного среднего размера.

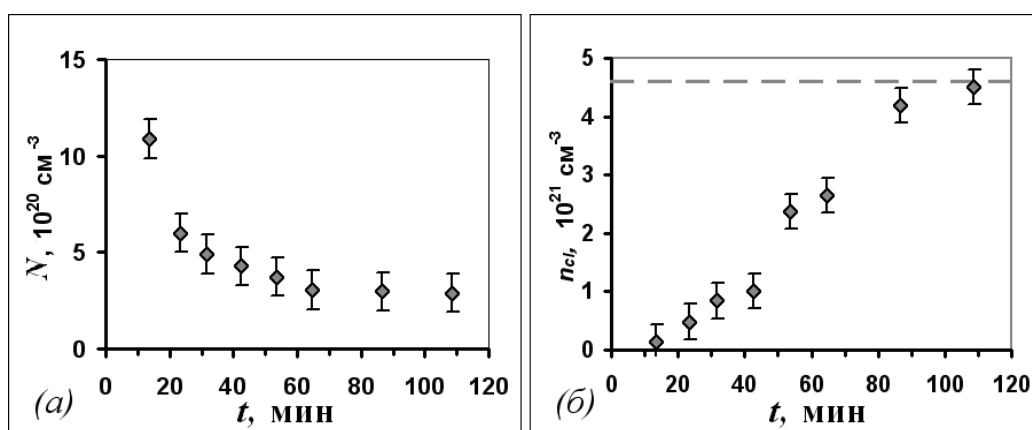


Рис. 13. Зависимость объемной плотности нанокластеров  $N$  (*a*) и концентрации  $n_{cl}$  атомов Au в кластерах (*б*) от времени облучения образца электронным пучком. Пунктирной линией показана полная концентрация атомов Au в образце, измеренная методом ОРР

Выполненные в работе оценки показали, что температура нагрева образца электронным пучком составляет  $T \sim 100$  °С. Эта величина согласуется с результатом эксперимента по термическому отжигу исходного образца при  $T = 200$  °С в течении 5 мин, приводящему к эффекту, аналогичному действию на образец электронного пучка в течении 12 мин. Следовательно, можно сделать вывод, что нагрев образца при облучении электронами активирует объемную диффузию атомов Au в углеродной пленке, что приводит к зародышеобразованию и росту нанокластеров.

Из анализа фазовой диаграммы состояний Au в углероде следует, что критическая концентрация атомов Au при температуре  $T \sim 100$  °С, отвечающая образованию конденсированной фазы золота, составляет  $c_0 \sim 1$  ат.%. Следовательно, в нашем случае при  $c_{Au} \sim 10$  ат.%  $> c_0$  объемная диффузия Au, активированная нагревом образца, будет приводить к образованию зародышей новой фазы и их последующему росту.

Зарождение новой фазы происходит по механизму Фолмера-Вебера-Зельдовича за счет флуктуационного образования закритических зародышей ( $R > R_c$ ). Проведенные оценки показывают, что время выравнивания температуры между золотыми кластерами и углеродной матрицей составляет доли секунды, что значительно меньше, чем минимальное время облучения образца, зафиксированное в эксперименте ( $\tau \sim 1$  мин). Следовательно, исследуемая система Au-C находится в изотермических условиях и эволюция роста кластеров, находящихся на стадии коалесценции, может быть описана в рамках модели диффузионного распада пересыщенного твердого раствора Лифшица-Слезова. Характерной особенностью роста нанокластеров по механизму Лифшица-Слезова является зависимость среднего радиуса нанокластеров как  $\langle R(t) \rangle \sim \sqrt[3]{t}$ . Тогда, для выяснения пределов применимости механизма Лифшица-Слезова к полученным нами результатам, перестроим экспериментально измеренную зависимость среднего размера кластера от времени в координатах  $\langle d \rangle^3$  и  $t$  (рис. 14).

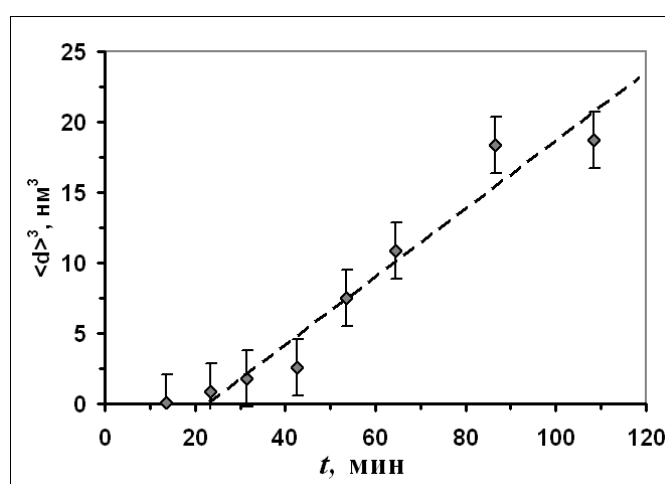


Рис. 14. Зависимость среднего размера  $\langle d \rangle^3$  кластера в кубе от времени облучения образца электронным пучком.

Из рисунка видно, что с течением времени величина  $\langle d \rangle^3$  монотонно увеличивается и по достижению  $t \approx 30$  мин в пределах погрешности возрастает ли-

нейно, что может служить подтверждением возможности описания роста кластеров Au в рамках механизма Лифшица-Слезова. Однако согласно экспериментальным данным зависимость  $n_{cl}(t)$ , определяющая полное количество вещества в кластерах в единице объема, выходит на насыщение, как уже отмечалось, соответствующее полному количеству атомов золота на временах  $t \approx 100$  мин. Это свидетельствует о том, что при этих временах облучения образца у поверхности кластеров свободных атомов нет, и дальнейший рост кластеров осуществляется по другому механизму. Следовательно, в рассмотренной системе рост нанокластеров может быть качественно описан по механизму Лифшица-Слезова, но только в промежутке времени от 30 до 100 мин облучения.

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Проведено комплексное исследование с помощью современных аналитических методик явления локализации электронов и плавления нанокластеров золота с шероховатой поверхностью, сформированных при ИЛО на поверхности подложки.
2. Показано, что туннельные вольтамперные характеристики, снятые при помощи СТС в различных точках одного кластера Au с шероховатой поверхностью, различаются, при этом дифференциальные туннельные вольтамперные характеристики кластеров Au имеют особенности в окрестности энергии Ферми, свидетельствующие о существовании локализованных электронных состояний в кластерах Au с шероховатой границей.
3. Впервые дано объяснение наблюдаемой зависимости дифференциальной туннельной проводимости нанокластеров Au от размера в рамках модели локализации электронов в неупорядоченных системах.
4. Впервые обнаружено, что для исследуемых систем зависимость интенсивности пика упруго-рассеянных электронов при отражении от размера нанокластеров носит немонотонный характер. Такое поведение интенсивности упругого пика может свидетельствовать об изменении среднеквадратичного смещением атомов Au и степени шероховатости поверхности кластера с уменьшением их размера.
5. Предложена методика определения температуры плавления нанокластеров на поверхности подложки по интенсивности упруго рассеянных электронов малых энергий.
6. Установлено, что отличие среднеквадратичного смещения атомов и температуры плавления шероховатых нанокластеров Au на ВОПГ от гладких нанокластеров Au на Ni и SiO<sub>2</sub> в диапазоне высот  $h < 1,5$  нм может быть связано с наличием шероховатости поверхности нанокластеров Au на ВОПГ.
7. Показано, что воздействие высокоэнергетичных электронов на двухкомпонентную систему Au+C эквивалентно тепловому отжигу. Полученные данные описаны в рамках механизма Лифшица-Слезова, объясняющего рост нанокластеров при нагреве.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Борман В.Д., Борисюк П.В., Лебидько В.В., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И., Антонов Д.А., Филатов Д.О. Исследование многочастичных явлений в нанокластерах металлов (Au, Cu) вблизи их перехода в неметаллическое состояние // ЖЭТФ, 2006, т. 129, с. 343 – 355.
2. Борман В.Д., Борисюк П.В., Васильев О.С., Пушкин М.А., Тронин И.В., Тронин В.Н., Троян В.И., Скородумова Н.В., Йоханссон Б. Наблюдение локализации электронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита // Письма в ЖЭТФ, 2007, т. 86, с. 450 – 455.
3. Пушкин М.А., Борисюк П.В., Троян В.И., Тронин В.Н., Тронин И.В., Борман В.Д. Исследование туннельной проводимости и электронной экранировки в нанокластерах d-металлов на поверхности графита // Известия РАН, серия физическая, 2008, т. 72, с. 931 – 936.
4. Troyan V., Tronin V., Borisjuk P., Pushkin M., Tronin I., Borman V., Skorodumova N.V., Johansson B., Smurov I. Density of electronic states in gold nanoclusters pulsed laser deposited on HOPG // Superlattices and Microstructures, 2008, v. 44, p. 650 – 656.
5. Борман В.Д., Борисюк П.В., Кванин А.Л., Неволин В.Н., Пушкин М.А., Тимофеев А.А., Тронин В.Н., Троян В.И. Рост нанокластеров золота в аморфной пленке углерода под действием электронного пучка // Перспективные материалы, 2009, т. 3, с. 5 – 11.
6. Tronin I.V., Vasiliev O.S., Tronin V.N., Borman V.D., Troyan V.I., Pushkin M.A., Borisjuk P.V. Melting point and lattice parameter shifts in supported metal nanoclusters // Intern. Journ. Mod. Phys. B, 2009, v. 23, p. 3903 – 3911.
7. Борисюк П.В., Борман В.Д., Красовский П.А., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И. Методика измерения температуры плавления нанокластеров золота на поверхности подложки // Измерительная техника, 2010, т. 2, с. 11 – 14.
8. Borisjuk P.V., Borman V.D., Kvanin A.L., Pushkin M.A., Tronin V.N., Troyan V.I. Formation of Gold Nanoclusters Embedded in Carbon Film under Electron Beam Bombardment of Pulsed-Laser Deposited Au-C System // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2010, v. 12, p. 580 – 585.
9. Борисюк П.В., Борман В.Д., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И. Особенности рассеяния электронов на нанокластерах золота на поверхности различных подложек // Изв. Вузов. Физика, 2010, т. 3, с. 24 – 30.
10. Борман В.Д., Борисюк П.В., Васильев О.С., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И. О плавлении нанокластеров золота, сформированных импульсным лазерным осаждением на различных подложках // Письма в ЖЭТФ, 2010, т. 92, с. 189 – 193.

11. Borman V.D., Borisyuk P.V., Kvanin A.L., Nevolin V.N., Pushkin M.A., Timofeev A.A., Tronin V.N., Troyan V.I. Growth of Gold Nanoclusters in Amorphous Carbon Film under the Action of Electron Beam // *Inorganic Materials: Applied Research*, 2010, v. 1, p. 77 – 82.
12. Борман В.Д., Борисюк П.В., Васильев О.С., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И., Пушкин М.А. Сдвиг температуры плавления и параметра решетки нанокластеров металлов на поверхностях твердых тел // В сб.: Аннотац. работ 7-й Курчатовской молодежной научной школы, 10 – 12 ноября 2009, Москва, РНЦ «Курчатовский институт», с. 177.
13. Борисюк П.В., Борман В.Д., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И. Рассеяние медленных электронов на нанокластерах золота на разных подложках // В сб.: Тез. докл. школы-семинара «Нанотехнологии – производству 2009», 21 – 26 сентября 2009, Москва, МИСиС, с. 240 – 243.
14. Borisyuk P.V., Borman V.D., Kvanin A.L., Pushkin M.A., Tronin V.N., Troyan V.I. Formation of gold nanoclusters embedded in carbon film under electron beam irradiation of pulsed-laser deposited Au-C system // *E-MRS 2009 Spring Meeting*, 8 – 12 June 2009, Strasbourg, France, p. Q-11.
15. Борисюк П.В., Борман В.Д., Лебединский Ю.Ю., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И., Чубунова Е.В. Особенности рассеяния электронов на нанокластерах золота на графите // В сб.: Тез. докл. II Всероссийской конференции Многомасштабное моделирование процессов и структур в нанотехнологиях, 27 – 29 мая 2009, Москва, НИЯУ МИФИ, с. 65 – 66.
16. Троян В.И., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Тронин И.В., Борисюк П.В., Борман В.Д., Красовский П.А. Электронные свойства нанокластеров металлов и проблемы нанометрологии // В сб.: Тез. докл. Международного форума по нанотехнологиям, 2008, Москва, т. 1, с.283 – 285.
17. Пушкин М.А., Борисюк П.В., Троян В.И., Тронин В.Н., Борман В.Д. Возможности СВВ комплекса Multiprobe MXPSS RM VT AFM-25 для диагностики поверхности и наноструктур методами СЗМ и РФЭС // В сб.: Материалы VI российского семинара Современные средства диагностики плазмы и их применение для контроля веществ и окружающей среды, 22 – 24 октября 2008, Москва, НИЯУ МИФИ, с. 119 – 121.
18. Борисюк П.В., Пушкин М.А., Троян В.И., Тронин В.Н., Борман В.Д. Исследование туннельной проводимости и электронной экранировки в нанокластерах d-металлов на поверхности графита // В сб.: Докл. XVIII Международной конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью ВИП-2007», Звенигород, 2007, т. 2, с. 45.
19. Пушкин М.А., Борисюк П.В., Троян В.И. Туннельная проводимость и локализация электронов в нанокластерах золота // В сб.: Докл. 9-ой российской научно-технической конференции «Электроника, микро- и оптоэлектроника», 2007, Пушкинские горы, с. 24.

20. Borisyyuk P.V., Borman V.D., Pushkin M.A., Tronin V.N., Tronin I.V., Troyan V.I., Smurov I. Density of electronic states in gold nanoclusters in the vicinity of metal-nonmetal transition // E-MRS 2007 Spring Meeting, Strasbourg, France, 2007, p. 17.
21. Троян В.И., Пушкин М.А., Лебидько В.В., Борисюк П.В. Особенности изменения диэлектрической проницаемости нанокластеров металлов вблизи их перехода в неметаллическое состояние // В сб.: Докл. Международного симпозиума «Качество, инновации, образование и CALS Технологии», Хургада, Египет, 2006, с. 22.
22. Троян В.И., Пушкин М.А., Лебидько В.В., Борисюк П.В. Проявление возбуждений электрон-дырочных пар в РФЭС и СРМИ спектрах нанокластеров золота. Переход кластеров в неметаллическое состояние при уменьшении их размера // В сб.: Докл. Международного симпозиума «Качество, инновации, образование и CALS Технологии», Шибеник, Хорватия, 2005, с. 82.
23. Борисюк П.В. Туннельная проводимость нанокластеров золота // В сб.: Тез. докл. научной сессии МИФИ-2007, т. 9, с. 16 – 17.
24. Борисюк П.В. Исследование рассеяния электронов на нанокластерах Au // В сб.: Тез. докл. научной сессии НИЯУ МИФИ-2010. т. 2, с. 61.