

*На правах рукописи*

Лебидько Валентин Валерьевич

**МНОГОЭЛЕКТРОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНОКЛАСТЕРАХ  
МЕТАЛЛОВ ВБЛИЗИ ИХ ПЕРЕХОДА В  
НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ**

**01.04.07-физика конденсированного состояния**

**АВТОРЕФЕРАТ**

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

**Автор:**

**Москва 2006**

Работа выполнена в Московском инженерно-физическом институте (государственном университете)

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

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

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

Доктор физико-математических наук,  
профессор МИФИ Менушенков А.П.

Ведущая организация: Институт физической химии и  
электрохимии РАН

Защита состоится 03 июля 2006 г. в 15 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.130.04 в МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, тел. 323-91-67.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан 2 июня 2006 г.

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

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

Кудрявцев Е. М.

Подписано в печать 25 мая 2006 г. Тираж 100 экз. Заказ

---

Типография МИФИ. Москва. Каширское шоссе, 31

## Общая характеристика работы

### Актуальность темы

В настоящее время проявляется широкий интерес к исследованию нанокластеров металлов и образованных на их основе нанокомпозитных и наноструктурированных материалов. Такой интерес обусловлен тем, что нанокластеры могут использоваться в электронных устройствах хранения, записи и считывания информации следующего поколения, а также в развитии более емких систем магнитной и оптической памяти. С другой стороны для создания физических основ нанотехнологии необходимы фундаментальные исследования объектов пониженной мерности, которыми являются нанокластеры металлов, поскольку при уменьшении их размера у них проявляются качественно иные характеристики, по-сравнению с объёмными металлами, в частности, происходит их переход в неметаллическое состояние, сопровождающийся изменением электронной структуры кластеров с переходом от непрерывной зоны проводимости объемного металла к набору квазидискретных атомных уровней. В этой связи вызывает интерес определения минимального размера кластера, при котором происходит потеря им «металлических» свойств.

Переход металл-неметалл в нанокластерах металлов связан с многоэлектронными процессами, возникающими в результате отклика электронной системы на внезапное появление внешнего возмущения (потенциала), и проявляющимися в виде сателлитов и асимметрии формы линий в рентгеновских фотоэлектронных спектрах (РФЭС) и спектрах рассеяния медленных ионов (РМИ). Исследование структуры и формы спектров может дать информацию об изменении плотности электронных состояний, позволяя судить об эволюции электронной системы при изменении размера нанокластеров.

Одним из явлений, позволяющих судить об изменении электронных состояний в нанокластерах металла при изменении их размера может быть явление возбуждения электрон-дырочных ( $e-h$ ) пар с малой энергией вблизи поверхности Ферми в результате отклика электронной подсистемы кластера на внезапное воздействие внешнего возмущающего потенциала, проявляющихся в виде асимметрии РФЭ спектров и спектров РМИ. В роли такого потенциала может выступать как потенциал остовой дырки в случае РФЭС, так и потенциал низкоэнергетичного иона в случае СРМИ. Систематических экспериментальных исследований возбуждений  $e-h$  пар в нанокластерах благородных и переходных металлов в зависимости от их размеров на настоящий момент не существует. Представляется важным установление корреляции между формой линий РФЭ спектров и спектров РМИ, изменениями энергий связи электронов в зависимости от размера нанокластеров и данными о проводимости и плотности состояний в нанокластерах. Экспериментальные исследования таких закономерностей с помощью различных методов электронной и туннельной спектроскопии: РФЭС, оже-электронной спектроскопии (ОС), сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) и СРМИ может позволить выявить характерные изменения электронной структуры нанокластеров, связанные с потерей ими металлических свойств и возможным переходом в неметаллическое состояние при уменьшении их размеров.

### **Цель работы:**

Целью диссертационной работы является создание физических основ технологии получения нанокластеров d-металлов с заданными физическими свойствами для их применения в различных областях нанотехнологий: нано-, микро- и оптоэлектронике, гетерогенном катализе и создания наноструктурированных материалов.

Для достижения поставленной цели были проведены экспериментальные исследования многоэлектронных явлений в нанокластерах металлов вблизи их перехода в неметаллическое состояние.

В ходе исследования решены следующие задачи:

1. Разработана методика экспериментального исследования многоэлектронных явлений в нанокластерах металлов при взаимодействии их с ионами  $He^+$  малых энергий в методе СРМИ;
2. Исследована асимметрия формы линии РФЭ спектров и спектров РМИ нанокластеров металлов в зависимости от их размера;
3. Проведено описание наблюдаемой асимметрии РФЭ спектров и спектров РМИ исследуемых нанокластеров в рамках механизма возбуждения электрон-дырочных пар малых энергий вблизи уровня Ферми с учётом конечного размера нанокластеров;
4. Исследованы электронно-спектроскопическими методами электронные свойства нанокластеров металлов с целью выяснения возможности наблюдения в них перехода металл-неметалл при уменьшении размера нанокластеров.

### **Научная новизна и практическая значимость работы:**

1. Методами СРМИ, РФЭС и СТС проведено комплексное исследование электронных свойств нанокластеров ряда благородных и переходных d-металлов (Au, Cu, Co, Cr, Ni), сформированных при импульсном лазерном осаждении (ИЛО) на поверхности высокоориентированного пиролитического графита ВОПГ(0001). Измерены распределения по размерам нанокластеров и их средние размеры.

2. Обнаружено, что РФЭ спектры и спектры РМИ исследуемых нанокластеров обладают асимметричной формой линии, которая объяснена в рамках механизма возбуждения электрон-дырочных пар малых энергий и больших импульсов («инфракрасная катастрофа»).

3. Установлено, что величина индекса сингулярности  $\alpha$ , являющегося количественной характеристикой наблюдаемой асимметрии РФЭ спектров нанокластеров исследованных металлов, зависит от их размера: для нанокластеров Au, Cu и Co величина  $\alpha$  с уменьшением их размера возрастает, а для нанокластеров Cr и Ni – убывает. Обнаружено, что индекс сингулярности спектров РМИ слабо зависит от размера нанокластеров и кинетической энергии рассеивающего иона  $He^+$ .

4. Вычислены фазы рассеяния валентных электронов на потенциале остоной дырки и кулоновском потенциале низкоэнергетичных ионов  $He^+$ . Обнаружено, что, как в случае РФЭС, так и в случае СРМИ наибольший вклад в величину индекса сингулярности вносят фазы рассеяния s-электронов. Вклад

поверхностных электронных состояний в величину фазовых сдвигов s-электронов оказался больше, чем объёмных.

5. В РФЭ спектрах нанокластеров Au обнаружено аномальное увеличение асимметрии при уменьшении их размера, которое может быть связано с процессами одноэлектронных возбуждений в вышележащие связанные состояния (процессы «встряски»), свидетельствующее о возможном неметаллическом поведении нанокластеров Au с размером  $l \approx 2$  нм. Обнаружено изменение в поведении измеренных зависимостей сдвигов энергий связи остовных электронов и энергий релаксации в нанокластерах Au и Cu при уменьшении их размера ( $l < 2.8$  нм), которое свидетельствует о переходе от металлической экранировки остовой дырки валентными электронами к неметаллической.

6. Предложена модель, объясняющая наблюдаемые зависимости индекса сингулярности от размера нанокластеров Au и Cu за счёт изменения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ . Обнаруженные эффекты позволяют судить об изменении зонной структуры исследуемых нанокластеров и об их возможном переходе в неметаллическое состояние.

7. Методом СТС проведены измерения туннельного тока (проводимости) нанокластеров Au в зависимости от их высоты  $h$ . Обнаружено немонотонное изменение туннельного тока от высоты нанокластеров и показано, что измеренная зависимость определяется изменением проводимости вследствие рождения вакансий, концентрация которых зависит от размера нанокластера. Установлено, что проводимость обладает локальным характером в пределах одного нанокластера Au при  $l \approx 2.5$  нм, с переходом к проводимости объёмного металла при  $l > 2.5$  нм.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Экспериментальные РФЭ спектры и спектры РМИ нанокластеров металлов (Au, Cu, Co, Ni, Cr) различного размера, сформированных при ИЛЮ на поверхности ВОПГ(0001).

2. Экспериментальные зависимости индексов сингулярности и естественной ширины РФЭ и СРМИ линий от среднего размера нанокластеров исследуемых металлов и от кинетической энергии налетающих ионов (в случае СРМИ).

3. Зависимости энергии связи остовных электронов и энергий начального (до фотоионизации) и конечного (после фотоионизации) состояний от размера нанокластеров.

4. Зависимости фаз рассеяния валентных электронов на кулоновском потенциале остовой дырки (РФЭС) и иона  $He^+$  (СРМИ) от среднего размера нанокластеров исследуемых металлов.

5. Энергетические спектры возбуждений электрон-дырочных пар нанокластеров Au, Cu, Co, Cr, Ni, полученные в результате РФЭС и СРМИ измерений.

6. Зависимости туннельного тока и дифференциальной туннельной проводимости от высоты нанокластеров Au измеренные с помощью метода СТС.

7. Механизм, объясняющий в рамках модели свободных электронов зависимости индекса сингулярности и энергии релаксации от размера нанокластеров исследуемых металлов учётом зависимости величины диэлектрической проницаемости от их размера.

8. Установленные размеры нанокластеров, при которых величина диэлектрической проницаемости в длинноволновом приближении конечна, что может свидетельствовать о возможном переходе нанокластеров при данных размерах в неметаллическое состояние.

### **Апробация работы**

Результаты работы, изложенные в диссертации, опубликованы в 6 статьях в журналах: Письма в ЖЭТФ, ЖЭТФ, Известия РАН (серия физическая), Поверхность, Applied Surface Science, Нанотехника. Докладывались также на международных конференциях "Взаимодействие ионов с поверхностью" (ВИП – 16 (2003 г.), ВИП – 17 (2005 г.), Звенигород), международных симпозиумах: «The Satellite Symposium of 15th IISC: “The Interaction between Particle Beams and Matter at OUS”» (Okayama University of Science, Окаяма, Япония, 2004 г.), «Нанофизика и наноэлектроника» (Нижний Новгород, 2005 г.), «Symposium I of European Material Research Society»: “Advanced functional nanomaterials – from nanoscale objects to nanostructured inorganic and hybrid materials” (Strasbourg, France, 2005), «Symposium J of European Material Research Society»: “Advanced in Laser and Lamp Processing of Functional Materials ” (Strasbourg, France, 2005), «Качество, инновации, образование и CALS-технологии. Секция: Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления» (Хорватия, Шибеник, 2005; Египет, Хургада, 2006); на научно-технических конференциях «Электроника, Микро - и Наноэлектроника» (Вологда, 2005), “Датчики и преобразователи информации систем измерения, контроля и управления” (ДАТЧИК-2003, 2004, г. Судак, Украина), на институтском семинаре Китайской академии инженерной физики (г. Мьяньян, КНР, 2005 г.), на Межинститутском семинаре Института физической химии РАН "" (г. Москва, 2005 гг.), а также на научных сессиях МИФИ (2003, 2004, 2005, 2006 гг.).

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 23 печатных работы, из них 6 статей, и 17 тезисов докладов.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, трех глав основного содержания и заключения, содержит 148 страниц, включая 72 рисунка, 10 таблиц и список литературы из 177 наименований.

### **Содержание работы**

В автореферате дается краткая характеристика диссертационной работы, сформулирована её цель, показана новизна и обоснована актуальность, кратко изложено содержание материала по главам.

В **первой главе** диссертации представлен обзор литературы, первая часть которого содержит анализ исследований процессов рождения  $e-h$  пар в объёмных металлах и кластерах металлов. Показано, что на сегодняшний день не существует объяснения наблюдаемого изменения асимметрии, обусловленной рождением  $e-h$  пар, в РФЭ спектрах кластеров металлов и моделей для её описания в зависимости от размера кластеров.

Во второй части обзора литературы рассмотрены физические механизмы изменения энергий начального и конечного состояния электронов в атомах кластеров металлов при изменении их размера вследствие изменения электронной структуры кластеров. Проведен анализ основных работ, посвящённых исследованиям эволюции электронной структуры кластеров металлов таких размеров, при которых происходит изменение их металлических свойств. Оказалось, что существующие модельные расчёты электронной структуры кластеров ограничиваются лишь малым числом атомов в кластере.

Во **второй главе** представлены физические основы экспериментальных методик, используемых в работе для решения поставленных задач. Описаны физические основы метода ИЛО, используемого для формирования нанокластеров на поверхности подложки и методов анализа структуры (сканирующая туннельная микроскопия – СТМ) и электронных свойств (РФЭС, ОС, СТС и СРМИ) нанокластеров.

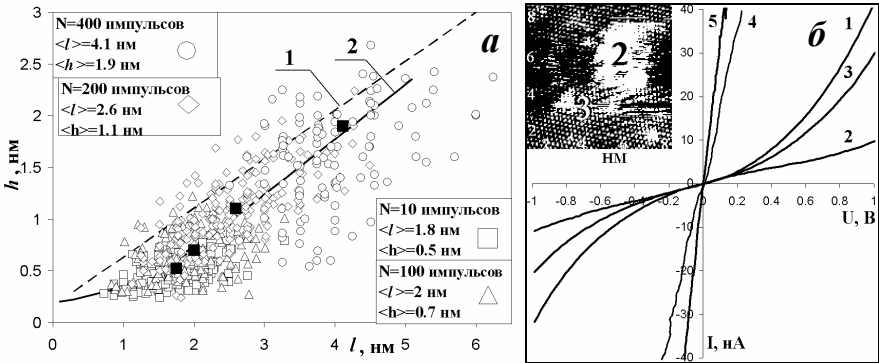
С использованием этих методов были исследованы электронные свойства и структура нанокластеров Au, Cu, Co, Cr и Ni, сформированных на поверхности ВОПГ(0001). Подробно описаны методы обработки экспериментальных данных СТМ и РФЭС, включая анализ формы РФЭ линий нанокластеров с помощью свертки асимметричной функции Дониаха-Шуньича (свертка функции распределения Лоренца, описывающей уширение спектральной линии за счет конечного времени жизни остовой дырки, с асимметричной степенной функцией с индексом сингулярности  $\alpha$ , отвечающей спектру возбуждения  $e-h$  пар) с функцией распределения Гаусса, описывающей приборное уширение.

Представлено физическое обоснование предложенной методики исследования явления рождения  $e-h$  пар в нанокластерах металлов, возбуждённых кулоновским потенциалом ионов  $He^+$ , неупруго рассеивающихся на атомах поверхности исследуемых нанокластеров.

В **третьей главе** обсуждаются полученные экспериментальные результаты.

Анализ СТМ изображений нанокластеров металлов Au, Co, Ni и Cr позволил получить распределения нанокластеров по размерам (высотам и латеральным размерам) и определить их средний размер. Показано, что граница нанокластеров (периметр их основания) обладает фрактальной структурой, а их фрактальная размерность  $D$ , определённая по алгоритму «озёр» через соотношение между площадью  $S$  и периметром  $p$  основания кластеров  $S \sim p^{2/D}$  находится в диапазоне значений  $D \approx 1.26 \div 1.33$ . Для нанокластеров Au/ВОПГ, сформированных при различном количестве импульсов осаждения ( $N=10 \div 400$ ) была получена экспериментальная зависимость высоты нанокластеров  $h$  от их латерального размера  $l$  (см. Рис. 1 (а)). На этом же рисунке представлена зависимость  $h(l)$  для

полусферических (3D) кластеров (1) и зависимость (2), аппроксимирующая экспериментальные данные для нанокластеров Au.



**Рис. 1. а)** Значения средних высот  $h$  нанокластеров Au в зависимости от их средних латеральных размеров  $l$ , сформированных при различном числе лазерных импульсов осаждения. **б)** ВАХ нанокластеров Au на ВОПГ размером  $(0.6 \times 2) \text{ nm}^2$  (2),  $(0.3 \times 1.1) \text{ nm}^2$  (3),  $(2.5 \times 5) \text{ nm}^2$  (4), объёмного Au (5) и ВОПГ (1).

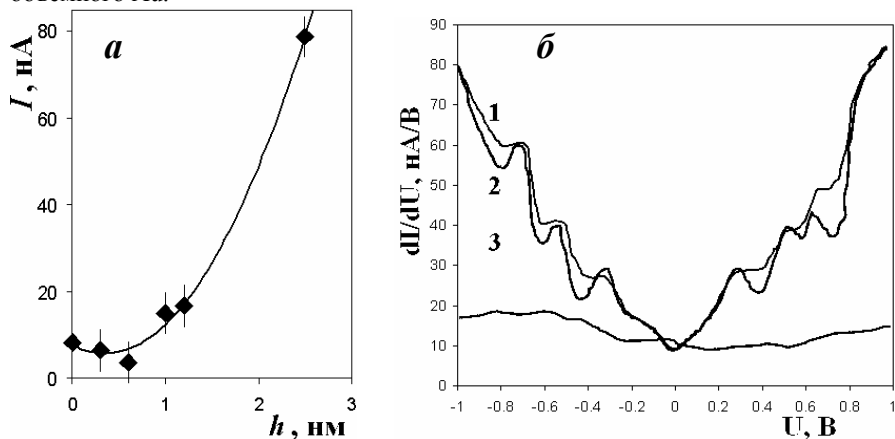
Как видно из Рис. 1(а), кластеры в диапазоне средних латеральных размеров  $l \approx 2.5 \div 4.5 \text{ nm}$  можно трактовать как трёхмерные (3D), а при  $l \approx 1 \div 2.5 \text{ nm}$  – как двумерные (2D). Зависимость  $h(l)$  позволила исследовать электронные свойства нанокластеров в зависимости от их среднего размера методами СТС и РФЭС.

Результаты СТС измерений зависимостей туннельного тока между нанокластерами Au различного размера и иглой туннельного микроскопа от приложенного между ними напряжения представлены на Рис. 1(б). Для сравнения на Рис. 1(б) представлены ВАХ объёмного золота (5) и подложки (ВОПГ) (1). Из рисунка видно, что ВАХ зависят от размеров нанокластеров в области от  $h \times l = (0.6 \times 2.0) \text{ nm}^2$  до  $h \times l = (2.5 \times 5.0) \text{ nm}^2$  (кривые 2, 3, 4). Так, для нанокластеров Au с размерами большими, чем  $(2.5 \times 5.0) \text{ nm}^2$  проводимость, определяемая наклоном ВАХ, близка к проводимости объёмного Au (см. 4, 5 на Рис. 1(б)). ВАХ нанокластеров меньших размеров (см. 2 на Рис. 1 (б)) лежат ниже ВАХ для ВОПГ (1), что может свидетельствовать об уменьшении проводимости нанокластеров по отношению к объёмному металлу.

Таким образом, наблюдаемые особенности в ВАХ могут свидетельствовать об изменении электронной структуры кластера с изменением его размера. Зависимость туннельного тока при фиксированном значении напряжения  $0.4 \text{ В}$  от высоты кластера представлена на Рис. 2(а). Из рисунка видно, что зависимость  $I(h)$  носит немонотонный характер и при размерах нанокластера  $h \times l = (0.3 \times 0.7) \text{ nm}^2$ , что соответствует одному атомному слою Au высотой  $h \approx 0.3 \text{ nm}$  и латеральным размером  $l \approx 0.7 \text{ nm}$ , туннельный ток уменьшается почти в 1.5 раза по сравнению с



током от подложки ВОПГ ( $h=0$ ). При дальнейшем увеличении размера нанокластера до  $h \times l = (0.6 \times 2.0) \text{ нм}^2$  туннельный ток достигает минимального значения  $I \approx 3.6 \text{ нА}$  и при  $h \times l = (2.5 \times 5.0) \text{ нм}^2$  близок к значению туннельного тока для объёмного Au.



**Рис. 2.** а). Зависимость туннельного тока  $I$  от средней высоты  $h$  нанокластеров Au. б). Дифференциальные ( $dI/dU=f(U)$ ) ВАХ нанокластеров Au.

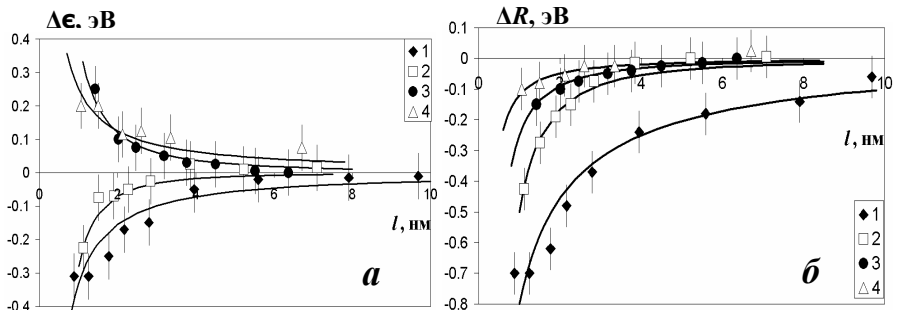
Такое немонотонное поведение туннельного тока в зависимости от размера нанокластера может быть связано с переходом атомов Au из адсорбированного состояния ( $h \approx 0.3 \text{ нм}$ , кластер с высотой в один атомный слой) в состояние, соответствующее объёмному Au ( $h \approx 2.5 \text{ нм}$ ), и, как показывают оценки, свидетельствует об изменении проводимости нанокластера обусловленном рассеянием электронов проводимости на вакансиях, концентрация которых определяется высотой нанокластера, вследствие взаимодействия Ван-дер-Ваальса кластера с подложкой.

Дифференциальные ВАХ отражают структуру плотности электронных состояний на уровне Ферми  $\rho(\epsilon_F)$  в материале образца. На Рис. 2(б) приведены туннельные ВАХ нанокластеров золота трёх различных размеров (1 нм (1), 1.2 нм (2) и 3.5 нм (3)). Из рисунка видно, что при высотах нанокластеров Au в области  $h = 0.4 \div 0.5 \text{ нм}$  ( $l = 1 \div 2 \text{ нм}$ ), что близко к значению  $h = 0.6 \text{ нм}$  (минимум туннельного тока) в зависимости  $I(h)$ , их электронная структура проявляется в виде уширенных пиков при  $U \approx -0.75 \text{ В}$ ,  $-0.6 \text{ В}$ ,  $-0.35 \text{ В}$ ,  $0.35 \text{ В}$ ,  $0.5 \text{ В}$  и  $0.7 \text{ В}$ . Наблюдаемая осциллирующая структура (см. Рис. 2(б)) зависимостей  $dI/dU=f(U)$  может свидетельствовать о туннельном резонансе с участием отдельных электронных состояний нанокластеров Au, которые соответствуют квантованию уровней вдоль оси, перпендикулярной поверхности ВОПГ. Действительно, среднее расстояние между пиками составляет  $\Delta E \approx 0.15 \div 0.25 \text{ эВ}$ . Это близко к расстоянию между электронными уровнями  $\Delta E \approx 0.2 \text{ эВ}$ , обусловленному квантованием в ящике с

характерным размером  $d \approx 0.2$  нм. В кластерах высотой  $h \approx 0.9$  нм осциллирующая структура исчезает (3), что соответствует образованию зоны сплошного спектра электронных состояний с последующим переходом этих состояний в металлическое (см. Рис. 2(б)).

Электронные свойства нанокластеров металлов в зависимости от их среднего размера  $l$  исследовались с помощью методов РФЭС и ОС. В результате анализа результатов измерений энергии связи электронов в атомах исследуемых нанокластеров было обнаружено, что положения как РФЭС, так и оже-линий спектров нанокластеров с уменьшением их размера сдвигаются относительно положений линий объёмных металлов в сторону больших энергий связи (т.е.  $BE_{\text{кл}} > BE_{\text{об}}$  для всех исследованных систем). Об увеличении энергии связи свидетельствуют измеренные значения сдвига энергии связи  $\Delta BE = BE_{\text{кл}}(l) - BE_{\text{об}}$  остовных уровней  $Au4f_{7/2}$ ,  $Cu2p_{3/2}$ ,  $Co2p_{3/2}$ ,  $Cr2p_{3/2}$  и  $Ni2p_{3/2}$  нанокластеров данных металлов от их среднего размера  $l$ . Оказалось, что для всех металлов при увеличении размера ( $l \rightarrow \infty$ ) величина  $\Delta BE \rightarrow 0$  ( $BE_{\text{кл}} \rightarrow BE_{\text{об}}$ ). При малых размерах ( $l \approx 1-2$  нм) величина  $\Delta BE > 0$  и достигает значений  $\Delta BE = 0.3-0.6$  эВ.

Наблюдаемое изменение энергии связи остовных уровней в кластере ( $\Delta BE > 0$ ) обусловлено изменением энергий начального  $\Delta \epsilon$  и конечного  $\Delta R$  состояний  $\Delta BE = \Delta \epsilon - \Delta R$ . Энергия начального состояния  $\epsilon$  является орбитальной энергией остовного электрона в начальном состоянии (до фотоионизации), а энергия конечного состояния  $R$  есть энергия релаксации, выделяющаяся вследствие экранировки остовой дырки валентными электронами кластера. Зависимости величин  $\Delta \epsilon$  и  $\Delta R$  от размера кластеров исследованных металлов определенные, с использованием метода оже-параметра представлены на Рис. 3(а, б).



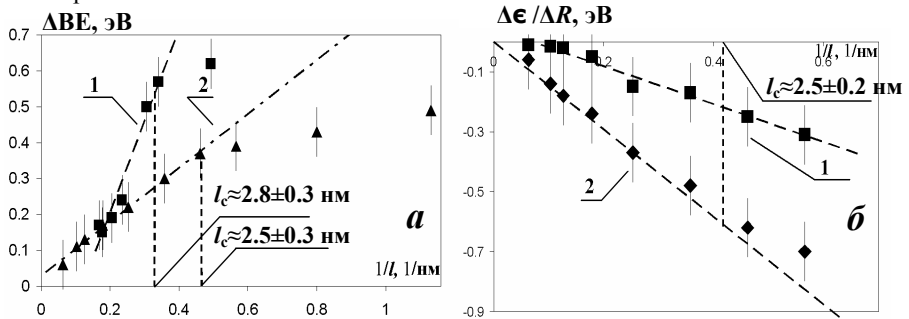
**Рис. 3.** Экспериментальные зависимости сдвига энергии начального состояния  $\Delta \epsilon$  (а) и сдвига энергии конечного состояния  $\Delta R$  (б) нанокластеров Cu (1), Co (2), Cr (3) и Ni (4) от их среднего размера  $l$ .

Из Рис. 3(а) видно, что наблюдается различие в знаках величины  $\Delta \epsilon$  для кластеров исследуемых металлов. В частности, для нанокластеров Cu и Co величина  $\Delta \epsilon < 0$ , а для нанокластеров Cr и Ni  $\Delta \epsilon > 0$ , что может быть связано с тем, что Cr и Ni обладают особой структурой валентной зоны по сравнению с остальными металлами, которая может влиять на поведение  $\Delta \epsilon$  при изменении размера нанокластеров  $l$ . Отличие Cr и Ni, как показано ниже, проявляется в

других характеристиках, таких как поведение индекса сингулярности Андерсона  $\alpha$  в зависимости от размера нанокластеров.

Как видно из Рис. 3(б), величины  $\Delta R < 0$  для всех исследованных нанокластеров металлов. Это связано с тем, что в нанокластерах с уменьшением их размеров происходит ослабление экранировки остовой дырки валентными электронами вследствие сужения валентной зоны по отношению к объемному металлу из-за уменьшения числа ближайших соседей в кластере.

Изменение величин  $\Delta BE$ ,  $\Delta \epsilon$  и  $\Delta R$  зависит от отношения числа атомов на поверхности кластера  $S$  к числу атомов в его объеме  $V$  ( $S/V \sim 1/l$ ), поэтому эти зависимости удобно представить как функцию обратного среднего размера кластера  $1/l$ .



**Рис. 4.** Зависимости изменения энергии связи  $\Delta BE$  остовных электронов в нанокластерах Au (1) и Cu (2) (а) и изменения энергий начального  $\Delta \epsilon$  (1) и конечного  $\Delta R$  (2) состояний в нанокластерах Cu (б) от  $1/l$ .

Видно, что зависимости  $\Delta BE(1/l)$  для кластеров Au и Cu и зависимость  $\Delta \epsilon$  для кластеров Cu с размерами больше размеров  $l_c$ , равных  $l_c \approx 2.8 \pm 0.3$  nm и  $l_c \approx 2.5 \pm 0.2$  nm для Au и Cu, соответственно, можно аппроксимировать линейными функциями. Для кластеров с размерами  $l < l_c$  наблюдается заметное отклонение зависимостей  $\Delta BE(1/l)$  от линейных. Также из Рис. 4(а) видно систематическое отклонение от линейного поведения зависимости  $\Delta R$  от  $1/l$  при  $l < l_c$  ( $l_c \approx 2.5 \pm 0.2$ ). Такие зависимости  $\Delta R(1/l)$  могут свидетельствовать об изменении металлического характера экранировки остовой дырки при малых размерах кластеров  $l < l_c$ .

Наблюдаемые особенности зависимостей  $\Delta BE(1/l)$  и  $\Delta R(1/l)$  для нанокластеров Au и Cu можно объяснить в рамках следующей модели. Вследствие экранировки остовой дырки (после фотоэмиссии) в кластере происходит перераспределение свободных электронов, приводящее к появлению на поверхности кластера положительного заряда, равного заряду остовой дырки в случае полностью металлической экранировки. Величину  $\Delta R$  можно связать с кулоновской энергией свободного сферического заряженного проводящего кластера с размером  $L$ :

$$\Delta R = eQ(L)/L. \quad (1)$$

Здесь  $Q(L) = e - LV(L)/2$  - положительный заряд на поверхности кластера, вызванный перераспределением валентных электронов при появлении в кластере остовой дырки,  $V(L)$  - экранированный кулоновский потенциал остовой дырки. В случае

металлического кластера дырка полностью экранируется электронами ( $V(L)=0$ ) и  $Q(L)=e$  (при условии  $L \gg \lambda^{-1}$ , где  $\lambda^{-1} \approx 0.05$  нм - длина экранирования для Cu,  $\lambda^2 = 3.7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>). При уменьшении размера кластера металлическая экранировка ослабляется, что приводит к уменьшению  $Q(L)$ . Степень экранировки кулоновского потенциала  $V(L)$  для конечного твёрдого тела характеризуется диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon(q, L)$  и может быть представлена в виде:

$$V(L) = (1/\pi) \int_0^{\infty} (V(q)/\varepsilon(q, L)) \exp(-iqL) dq. \quad (2)$$

Здесь  $V(q) = 4\pi e^2/q^2$  в  $q$ -представлении. Таким образом, с учётом условия сохранения заряда для сферического кластера размером  $L$  энергия релаксации представляется в виде:

$$\Delta R(L) = (e^2/L) - (eV(L)/2). \quad (3)$$

В случае металлической экранировки в нанокластере потенциал  $V(L)=0$  и выражение (3) сводится к (1) с  $Q(L)=e$  и, следовательно,  $\Delta R(L) = e^2/L$  линейным образом зависит от обратного латерального размера кластера  $1/L$ , что согласуется с экспериментальными данными для кластеров Cu с размерами  $l > l_C \approx 2.5$  нм (см. Рис. 4(а) зависимость (2)). Наблюдаемое отклонение зависимости  $\Delta R(1/l)$  от линейной можно объяснить зависимостью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(q, l)$  от размера нанокластера  $l$ . Учёт конечности Ферми-системы может приводить к изменению электронной структуры металла, что, как следствие, может отражаться на диэлектрической проницаемости металлического нанокластера.

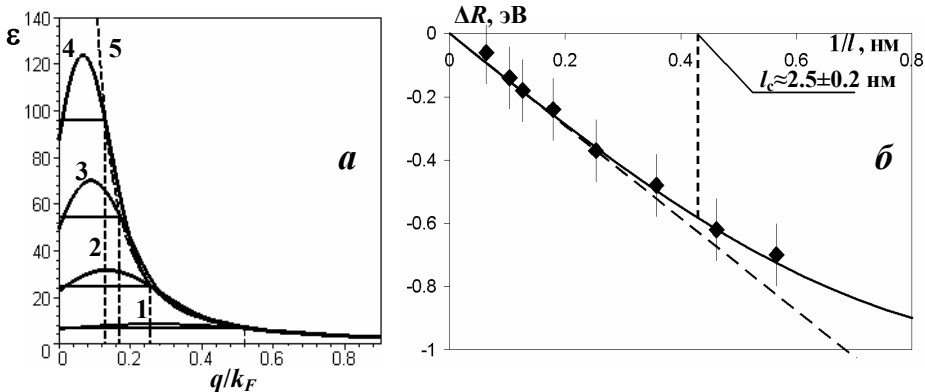
Величина  $\varepsilon(q, L)$  вычисленная для куба с ребром  $L^1$  представляется в виде

$$\varepsilon(q, L) = 1 + \frac{8\lambda^2}{L^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\sin^2(q - q(p)) \cdot L/2}{[q^2 - q(p)^2]^2} \left[ \frac{4k_F^2 - q(p)^2}{8q(p)k_F} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| + \frac{1}{2} \right]. \quad (4)$$

Здесь  $q$  - волновой вектор,  $\rho(\varepsilon_F)$  и  $k_F$  - плотность состояний и волновой вектор электронов на поверхности Ферми в объемном металле,  $q(p) = \pi p/L$ . Выражение (4) при  $L \rightarrow \infty$  переходит в формулу Линдхарда для  $\varepsilon(q)$ , а при  $q \rightarrow 0$  - в зависимость  $\varepsilon(q) = 1 + \lambda^2/q^2$  Томаса-Ферми.

Зависимости  $\varepsilon(q, L)$  как функции  $q$  для разных значений размера  $L$  нанокластера приведены на Рис. 5(а). Как видно из Рис. 5(а) при  $q < q_C$  величина  $\varepsilon$  для системы ограниченного размера  $L$  остается конечной даже в длинноволновом пределе ( $q \rightarrow 0$ ), а с увеличением  $L$  зависимость  $\varepsilon(q)$  совпадает с экранировкой Томаса-Ферми (зависимость 5 на Рис. 5(а)) для объёмного металла на все большем диапазоне значений  $q$ . Теоретическая зависимость  $\Delta R(1/l)$  для нанокластеров Cu, рассчитанная в соответствии с (2)-(4), представлена на Рис. 5(б) в виде сплошной линии. Как видно из рисунка, в пределах погрешности наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчётных зависимостей  $\Delta R(1/l)$ .

<sup>1</sup> M.Cini, J. Phys. F: Metal Phys. 4, 1998 (1974)



**Рис. 5.** а) Теоретическая зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от волнового вектора  $q/k_F$  при различных значениях размера кластера  $L$ :  $L=1$  нм (1),  $L=2$  нм (2),  $L=3$  нм (3),  $L=4$  нм (4). Зависимость (5) - диэлектрическая проницаемость Томаса-Ферми. б) Зависимость изменения энергии конечного  $\Delta R$  состояния в нанокластерах Cu от обратного среднего размера  $1/l$ .

На Рис. 5(б) также приведена линейная зависимость (пунктирная линия) величины  $\Delta R$  от  $1/l$  для металлического кластера (см. (1) с  $Q(L)=e$ ), совпадающая с зависимостью (2)-(4) для кластеров с размером  $l > l_c \approx 2.5$  нм. Отклонение зависимости  $\Delta R(1/l)$  от линейной наблюдается при  $l < l_c \approx 2.5$  нм, чему при  $q \rightarrow 0$  соответствует величина  $\epsilon(l_c) \approx 10$ . Отметим, что в длинноволновом пределе ( $q \rightarrow 0$ ), в соответствии с экранировкой Томаса-Ферми в металле, величина диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  стремится к бесконечности. Следовательно, учёт конечности размеров нанокластера приводит к отклонению экранировки от металлической, что в соответствии с (2)-(4) объясняет зависимость  $\Delta R(1/l)$  при  $l < l_c$ .

В случае нанокластеров Au зависимость  $\Delta BE(1/l)$  аналогична зависимости  $\Delta R(1/l)$  для нанокластеров Cu, отклоняясь от линейного поведения при  $l_c \approx 2.8$  нм (см. Рис. 4(а)), что, вероятно, также обусловлено изменением экранировки остовой дырки валентными электронами кластера при  $l < l_c$ .

Таким образом, можно сделать вывод о том, что при характерных латеральных размерах  $l_c \approx 2.5$  нм и  $l_c \approx 2.8$  нм нанокластеров Cu и Au, соответственно, происходит их отклонение их свойств от металлических, обусловленное конечным значением величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  ( $\epsilon(l_c) \approx 10$ ) в длинноволновом приближении ( $q \rightarrow 0$ ), а не бесконечной величиной  $\epsilon$ , как в объёмном металле.

Появление в результате фотоионизации в нанокластере металла остовой дырки можно интерпретировать как внезапное включение возмущающего потенциала в электронном газе. Действительно, время фотоионизации ( $\tau_{ph-i} \approx 10^{-16}$  с) меньше времени релаксации ( $\tau_r \approx 10^{-15}$  с). Отклик электронной системы на такое возмущение приводит к рождению вблизи поверхности Ферми электрон-дырочных ( $e-h$ ) пар с малыми энергиями и большими импульсами, число которых стремится к бесконечности при стремлении их энергии к нулю

(«инфракрасная катастрофа»). Спектр возбуждения таких  $e-h$  пар можно описать сингулярной функцией вида

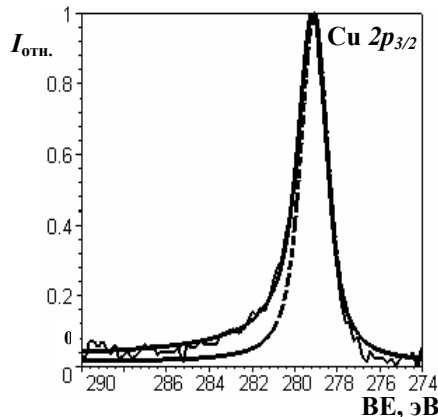
$$I(\varepsilon) = \frac{1}{\varepsilon^{1-\alpha}} \cdot \theta(\varepsilon) \quad (5)$$

Здесь  $\alpha$  - индекс сингулярности Андерсона,  $\theta(\varepsilon)$ -функция Хевисайда,  $\varepsilon$  - энергия возбуждения. Поскольку в случае РФЭС вылетающий фотозлектрон теряет энергию, которая уходит на возбуждение  $e-h$  пар, измеряемый РФЭ спектр является асимметричным с затянутым хвостом со стороны меньших кинетических энергий (больших энергий связи) и может быть описан сверткой выражения (5) с функцией распределения Лоренца, описывающей уширение спектральной линии за счет конечного времени жизни остоной дырки:

$$I(\varepsilon) = \frac{\Gamma(1-\alpha) \cos[\pi\alpha/2 + (1-\alpha)\tan^{-1}(\varepsilon/\gamma)]}{\pi (\varepsilon^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \quad (6)$$

Здесь,  $\gamma$  - ширина уровня,  $\Gamma$  - гамма функция,  $\varepsilon = BE - BE_0$  - энергия связи  $BE$ , отсчитываемая от положения максимума пика  $BE_0$ .

На Рис. 6 представлен типичный РФЭ спектр остовных уровней атомов кластеров  $Cu_{2p_{3/2}}$  со средним размером  $\approx 1.5$  нм, аппроксимированный функцией (6) с индексами сингулярности  $\alpha=0.1$  и  $\gamma=0.5$  эВ.



**Рис. 6.** РФЭ спектр нанокластеров Cu и его аппроксимация функцией (6).

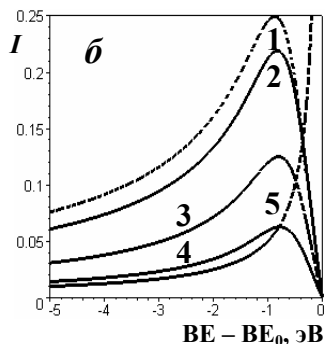
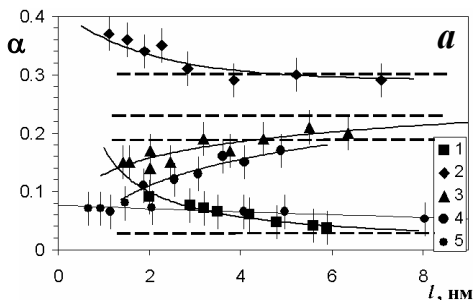
Пунктирной линией показана функция (6) с  $\alpha=0$ . В результате аппроксимации РФЭ спектров нанокластеров исследованных металлов были определены величины индексов сингулярности  $\alpha$  и ширины остовных уровней  $\gamma$ .

Обнаружено, что в исследованном диапазоне размеров ( $\sim 1-11$  нм) нанокластеров металлов наблюдается увеличение ширины  $\gamma$  остовных уровней, на 25÷110% превышающее значение для объемного металла, что может быть связано с уменьшением времени жизни остовой дырки вследствие ослабления её экранировки валентными электронами кластера при уменьшении его размера (переход в неметаллическое состояние). Обнаружено монотонное изменение

величин индексов сингулярности  $\alpha$  с размером кластера, достигающих объемного значения при  $l \approx 5 \div 6$  нм ( $\alpha \rightarrow \alpha_{06}$ ) (см. Рис. 7(а)). Изменение индекса сингулярности в кластерах размером  $\sim 1 \div 2$  нм составляет  $23 \div 50$  % от объемного значения (для Au наблюдается аномально большое увеличение  $\alpha$  почти в три раза) и начинает существенно проявляться при размерах  $l \leq 3$  нм. Для кластеров Au, Cu и Co величина  $\alpha$  в кластере больше соответствующего значения для объемного металла, в то время как для кластеров Ni и Cr  $\alpha$  в кластере меньше объемного значения. Для нанокластеров Cr и Ni величина  $\alpha$  (как и величина  $\Delta\epsilon$ ) при уменьшении их размера уменьшается (см. Рис. 7(а)). Подобное поведение величин  $\alpha$  может свидетельствовать об уменьшении вклада  $s$ -электронов и возрастании вклада  $d$ -электронов в экранировку остовой дырки, а также может являться следствием изменения с размером кластера формы валентной  $s-d$  зоны, определяющейся плотностью электронных состояний более локализованных  $d$ -электронов, и величины  $s-d$  электронного взаимодействия.

Как было показано ранее, отклик электронной подсистемы кластера на внезапное появление остовой дырки приводит к появлению в РФЭ спектрах низкоэнергетичного асимметричного хвоста (сингулярности). Измерения величин индексов сингулярности  $\alpha$  для нанокластеров исследованных металлов позволили восстановить спектры  $e-h$  пар.

На Рис. 7(б) приведены спектры для нанокластеров Au в диапазоне средних размеров  $l \approx 1.5 \div 6$  нм, представляющие собой разности между асимметричными ( $\alpha > 0$ ) и симметричными ( $\alpha = 0$ ) РФЭ спектрами, которые можно интерпретировать как спектры возбуждения  $e-h$  пар.



**Рис. 7. а)** Зависимости индекса сингулярности  $\alpha$  нанокластеров Au (1), Co (2), Cr (3), Ni (4) и Cu (5) от их среднего размера. **б)** Спектры возбуждения  $e-h$  пар в нанокластерах Au с размерами:  $l \approx 1.5$  нм (1),  $l \approx 3.2$  нм (2),  $l \approx 5$  нм (3),  $l \approx 6$  нм (4) и спектр возбуждения  $e-h$  пар с бесконечным временем жизни дырочного состояния вида  $1/E^{1-\alpha}$  (5).

Как видно из Рис. 7(б) спектры возбуждения  $e-h$  пар имеют колоколообразный вид в отличие от предсказываемого теорией сингулярного (см. 5), что может быть обусловлено естественным и приборным уширениями остовных линий РФЭ спектров нанокластеров. Также видно, что при уменьшении размера нанокластеров

Au происходит рост интенсивности спектров  $e-h$  пар. Наибольшей интенсивностью обладают спектры  $e-h$  пар нанокластеров Au со средним размером  $l \approx 1.5$  нм Au (см. 1). Подобное поведение спектров  $e-h$  пар также наблюдалось для нанокластеров Cu и Co. В случае нанокластеров Ni и Cr при уменьшении их размера происходит уменьшение интенсивности спектров  $e-h$  пар. Величина индекса сингулярности  $\alpha$  обусловлена вкладами в неё со стороны электронов проводимости различных типов в конечном состоянии, которые, как будет показано ниже, в случае нанокластеров и объёмного металла, а также нанокластеров различных групп металлов различны.

Индекс сингулярности Андерсона  $\alpha$ , может быть представлен в виде:

$$\alpha = \sum_l 2(2l+1)(\delta_l / \pi)^2 \quad (7)$$

Здесь  $\delta_l > 0$  - фазовые сдвиги волн  $l$ -электронов, рассеивающихся на положительном сферически симметричном кулоновском потенциале остоной дырки,  $l$ -орбитальное квантовое число, характеризующее состояния электронов проводимости исследованных металлов. Величины фазовых сдвигов должны удовлетворять правилу сумм Фриделя, отражающему полную экранировку нескомпенсированного заряда  $Z=1$  валентными электронами:

$$Z = \sum_l 2(2l+1)(\delta_l / \pi) \quad (8)$$

Из соотношения (7) можно получить максимально возможные значения фазовых сдвигов, соответствующие экранировке только одним типом электронов ( $s$ ,  $p$ ,  $d$ )  $\delta_l^{max} = Z\pi/2(2l+1)$ . Т.о.  $\delta_0^{max} = \pi/2 \approx 1.57$ ,  $\delta_1^{max} = \pi/6 \approx 0.52$  и  $\delta_2^{max} = \pi/10 \approx 0.31$ . При этом наибольшее значение индекса сингулярности  $\alpha$  достигается при  $\delta_l = \delta_l^{max}$  и составляет  $\alpha^{max} = 0.5$ . Таким образом, меньшие значения индекса сингулярности требуют рассмотрения рассеяния электронов с большими значениями орбитального момента  $l$ .

Поскольку экспериментальные значения  $\alpha$  для всех исследованных в настоящей работе металлов (за исключением Au) больше  $1/8$ , то при расчете можно ограничиться учетом фаз рассеяния  $s$ -,  $p$ - и  $d$ -электронов. Наличие вкладов  $p$ - и  $f$ -электронов (для Au) в переходных металлах с валентной  $s-d$  зоной объясняется возможным возбуждением  $s$ - и  $d$ -электронов в вышележащие свободные  $p$ - и  $f$ -состояния. Были определены характерные значения фазовых сдвигов для экспериментально наблюдаемых индексов сингулярности нанокластеров всех исследованных металлов. В случае объёмного Au фазовые сдвиги не были найдены, поскольку Au обладает малыми величинами  $\alpha$  ( $\alpha = 0.04$ ) которые требуют учета вклада  $f$ -электронов. Обсудим полученные значения для групп нанокластеров благородных (Cu и Au) и переходных (Cr, Co, Ni) металлов и объёмных металлов.

Согласно экспериментальным данным, для объёмного металлического Cu индекс сингулярности  $\alpha = 0.064$ . В предположении, что  $\delta_2 < \delta_0$  и  $\delta_2 < \delta_1$  возможные значения фазовых сдвигов составляют  $\delta_0 = 0.20 \div 0.37$ ,  $\delta_1 = 0.15 \div 0.26$  и  $\delta_2 = 0.12 \div 0.15$ , что близко к экспериментальным значениям для экранировки примесного атома Zn с валентностью  $Z=1$  в Cu  $\delta_0 = 0.247$ ,  $\delta_1 = 0.294$  и  $\delta_2 = 0.064$ , дающим величину  $\alpha = 0.069$ .



С уменьшением размера нанокластеров Cu величина  $\alpha$  увеличивается, достигая значения  $\alpha=0.095$  при  $l \approx 1.5$  нм. При этом  $\delta_0=0.36 \div 0.48$ ,  $\delta_1=0.12 \div 0.36$  и  $\delta_2=0.04 \div 0.12$ , т.е. вклад  $s$ -электронов в экранировку остоной дырки увеличивается, а вклад  $p$ - и  $d$ -электронов уменьшается по отношению к значениям для объемного металла. Это может свидетельствовать о сужении  $d$ -зоны и большей локализации  $d$ -электронов в нанокластере, а также об изменении  $s$ - $d$  взаимодействия.

Для объемного Au экспериментальное значение  $\alpha=0.038 < 1/8$  и не может быть получено из выражений (7)-(8) без учета вклада фазы рассеяния  $f$ -электронов, что только усложняет однозначное определение фаз рассеяния. Однако можно показать, что добавление величины  $\delta_3$  в (7)-(8) приведет к уменьшению значений  $\delta_0$ ,  $\delta_1$  и  $\delta_2$  без качественного изменения их поведения в зависимости от  $\alpha$ . Поэтому выводы, сделанные для Cu, по-видимому, справедливы и для Au.

Для переходных металлов (Cr, Co, Ni) в которых вклад  $d$ -электронов в плотность состояний на уровне Ферми значительно превосходит вклад  $s$ -электронов разумно предположить, что  $\delta_2 > \delta_1$ . Измеренному для  $Co2p_{3/2}$  значению  $\alpha=0.29$  соответствуют фазовые сдвиги  $\delta_0=1.18 \div 1.19$ ,  $\delta_1=0.00 \div 0.05$  и  $\delta_2=0.05 \div 0.08$ . Для кластеров Co ( $\approx 1.5$  нм) индекс сингулярности увеличивается до значения  $\alpha=0.36$  с  $\delta_0=1.33$ ,  $\delta_1=0.00 \div 0.03$  и  $\delta_2=0.03 \div 0.05$ . Таким образом, как и в случае благородных металлов, в Co с уменьшением размера кластеров наблюдается уменьшение вклада в экранировку  $d$ -электронов и увеличение вклада  $s$ -электронов. Для Ni и Cr наблюдается противоположная ситуация. В этих металлах уменьшение размера кластера приводит к уменьшению индекса сингулярности от 0.19 и 0.23 до 0.15 для Ni и Cr, соответственно, что свидетельствует об уменьшении вклада  $s$ -электронов и возрастании вклада  $d$ -электронов в экранировку остоной дырки.

Наблюдаемые различия для переходных металлов могут являться следствием сужения с размером кластера валентной  $s$ - $d$  зоны, определяющейся плотностью состояний более локализованных  $d$ -электронов, и величины  $s$ - $d$  электронного взаимодействия. Интересно также отметить, что у благородных металлов (Cu) относительный вклад фаз рассеяния  $s$ - и  $d$ -электронов в значение  $\alpha$  составляет, соответственно, 45÷55% и 11÷21%, а у переходных металлов - 86÷96% и 3÷13%. При этом вклад фаз  $\delta_1$  в переходных металлах практически отсутствует.

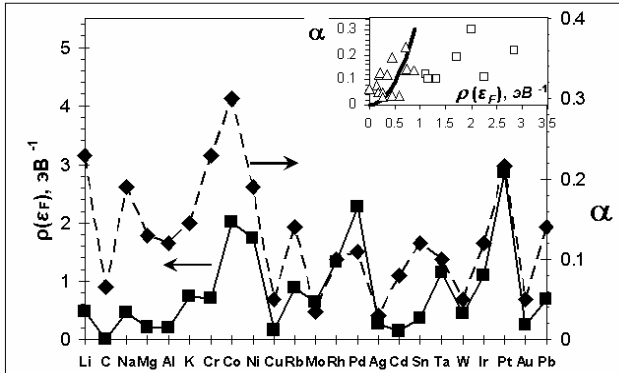
Большой вклад фаз рассеяния  $s$ -электронов в переходных металлах с неполностью заполненной  $d$ -оболочкой можно объяснить в рамках механизма экранировки Котани-Тоёдзавы (КТ). Согласно этому механизму, рождение остоной дырки приводит к опусканию незаполненных  $d$ -состояний ниже уровня Ферми, т.е. к появлению дополнительной дырки (рассеивателя) в  $d$ -зоне. Ее экранировка  $s$ -электронами приводит к дополнительной генерации  $e$ - $h$  пар и увеличению асимметрии РФЭ линии остоного уровня. В этом случае индекс асимметрии определяется только величиной  $\delta_0$ , зависящей от  $s$ - $d$  взаимодействия:

$$\alpha = 2\delta_0^2 / \pi^2, \quad (9)$$

где  $\delta_0 = \arctg(\rho\pi V^2 / (\epsilon_d - \epsilon_F))$ ,  $\rho$  – плотность состояний  $s$ -электронов на уровне Ферми,  $V$  – матричный элемент  $s$ - $d$  взаимодействия,  $\epsilon_d$  – энергия пустого экранированного  $d$ -состояния. В этом случае увеличение  $\alpha$  и, следовательно,  $\delta_0$  может быть обусловлено возрастанием плотности состояний  $s$ -электронов и  $s$ - $d$  взаимодействия или уменьшением энергии экранированной  $d$ -дырки.

В борновском приближении для свободных электронов индекс сингулярности  $\alpha \sim (\rho(\epsilon_F)V/\epsilon)^2$ . Для проверки этого соотношения была построена зависимость измеренных значений  $\alpha$  для объёмных металлов (пунктирная линия на Рис. 8), взятых из литературы, от плотности электронных состояний на уровне Ферми (синяя сплошная линия на Рис. 8), приведенная на вставке к Рис. 8. Из Рис. 8 видно, что существует корреляция между плотностью электронных состояний уровне Ферми  $\rho(\epsilon_F)$  и индексом сингулярности Андерсона  $\alpha$ , взятыми из литературы и измеренными в настоящей работе. Действительно, величины  $\alpha$  для простых и благородных металлов согласуются с качественной зависимостью  $\alpha \sim \rho(\epsilon_F)^2$ . Однако для остальных металлов, для которых существуют корреляции электронов и s-d гибридизация видно, что наблюдается существенное отклонение от данной зависимости. Подобное поведение величины  $\alpha$  для переходных металлов означает неприменимость модели свободных электронов для данных систем и требует учёта корреляции и гибридизации электронов для переходных металлов.

Таким образом, имеющая место s-d регибридизация в кластерах d-металлов, приводит к перераспределению s- и d- валентных электронов, определяемому электронной конфигурацией атома. Данные процессы приводят к изменению эффективности экранировки потенциала остовой дырки валентными электронами кластера.



**Рис. 8.** Экспериментальные значения плотности электронных состояний на уровне Ферми  $\rho(\epsilon_F)$  и индекса сингулярности  $\alpha$  для ряда объёмных металлов. На вставке приведены зависимости величин  $\alpha$  от плотности состояний для *sp*-металлов и благородных *d*-металлов ( $\blacktriangle$ ), для переходных *d*-металлов ( $\blacksquare$ ), а также зависимость  $\alpha \sim \rho(\epsilon_F)^2$ .

Согласно РФЭС исследованиям сдвиг энергии связи остовных уровней атомов кластеров, энергия экранировки в кластере всегда меньше, чем в объёмном металле, что свидетельствует об увеличении величины экранированного потенциала остовой дырки  $U=|V/\epsilon|$  с уменьшением размера кластера. Следовательно, поведение и знак  $\Delta\alpha(l)=\alpha(l)-\alpha_{об}$  будет зависеть от соотношения вкладов  $\Delta\rho$  и  $\Delta U$ :  $\Delta\alpha/\alpha \approx 2(\Delta\rho/\rho + \Delta U/U)$ , определяющихся электронным строением атомов металла. С данных позиций проведен анализ полученных

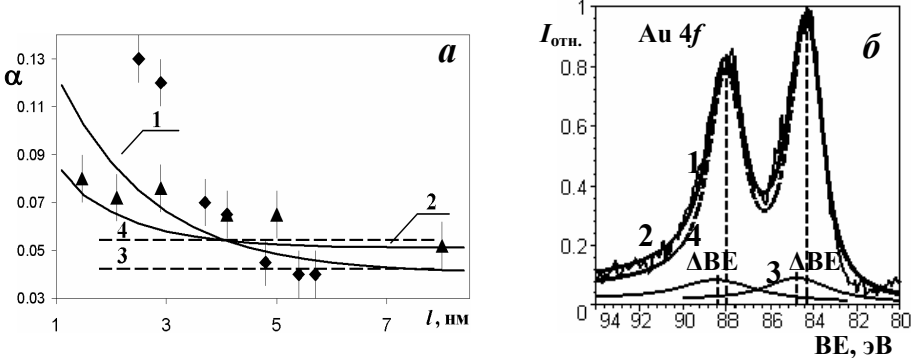
экспериментальных данных и предложена модель, объясняющая наблюдаемые закономерности.

Наблюдаемое увеличение асимметрии РФЭ линий остовных уровней нанокластеров Au и Cu может быть объяснено изменением экранировки нанокластеров с уменьшением их размера, что сводится к учёту зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от размера нанокластера  $l$ . На Рис. 9(а) представлены зависимости индекса сингулярности  $\alpha$  линий Au4f<sub>7/2</sub> и Cu2p<sub>3/2</sub> от среднего размера  $l$  нанокластеров Au и Cu. Как уже отмечалось, при увеличении  $l$  величина  $\alpha$  монотонно стремится к значениям, соответствующим объёмному металлу  $\alpha \rightarrow \alpha_b$  ( $\alpha_b \approx 0.04$  для Au и  $\alpha_b \approx 0.05$  для Cu, см. 3, 4 на Рис. 9(а)). При уменьшении среднего размера нанокластера  $l$  индекс сингулярности  $\alpha$  увеличивается, достигая значений  $\alpha \approx 0.13$  ( $\alpha_c \approx 3\alpha_b$ ) при  $l \approx 2.5$  нм для Au и  $\alpha \approx 0.08$  ( $\alpha_c \approx 1.5\alpha_b$ ) при  $l \approx 1.5$  нм для Cu.

Выражение для величины  $\alpha$  в случае нанокластера может быть записано в виде:

$$\alpha(L) \approx \frac{\rho(\epsilon_F)}{v_F} \cdot \frac{1}{2\pi^2} \int_0^{2k_F} q \left| \frac{V(q, L)}{\epsilon(q, L)} \right|^2 dq \quad (10)$$

Здесь  $V(q, L)$  - кулоновский потенциал дырки на остовном уровне нанокластера в Фурье-представлении с учётом конечного размера кластера.



**Рис. 9.** а) Зависимость индекса сингулярности  $\alpha$  от среднего размера  $l$  нанокластеров Au (■) и Cu (▲). б) РФЭ спектр нанокластеров Au ( $l \approx 2.9$  нм) (1), аппроксимированный функцией Д-Ш (2) с индексом сингулярности  $\alpha = 0.07$ , совпадающим с теоретическим значением  $\alpha(l)$  с учётом спутных пиков одноэлектронных переходов (3), и функцией Д-Ш (4) с индексом сингулярности  $\alpha = 0.12$  без учёта (3).

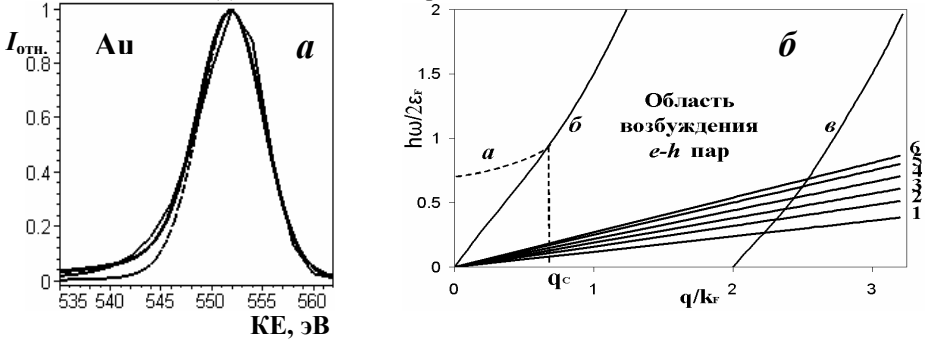
Можно показать, что в приближении  $V(q)/\epsilon(q) = \text{const}$  выражение (10) сводится к известной зависимости  $\alpha \sim [(V/\epsilon)\rho(\epsilon_F)]^2$ , которая может быть использована для качественной оценки  $\alpha$  при изменении экранировки остовного потенциала и плотности электронных состояний на поверхности Ферми.

Расчетная зависимость  $\alpha$  от размера кластера согласно (10) для Au и Cu представлена на Рис. 9(а) в виде сплошных кривых (1, 2), качественно

описывающих экспериментальные точки. Увеличение  $\alpha$  с уменьшением среднего размера кластера  $l$  объясняется ослаблением эффективности экранировки потенциала остоной дырки электронами кластера, и, следовательно, увеличением абсолютного значения экранированного потенциала  $|V(q,l)/\varepsilon(q,l)|$ . Таким образом, наблюдаемые размерные зависимости индекса сингулярности  $\alpha(l)$  и изменения энергии релаксации  $\Delta R(1/l)$  (см. Рис. 5(б)) имеют общую причину: изменение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(l)$ , определяющей экранировку потенциала дырки на остоном уровне атома электронами нанокластера. Однако существует количественная расходимость между расчётными и экспериментальными значениями величины  $\alpha$  для нанокластеров Au. Поэтому наблюдаемое увеличение асимметрии РФЭ спектров с уменьшением размера нанокластера для Au не может быть объяснено только лишь возбуждением  $e$ - $h$  пар. Увеличение асимметрии исследуемых спектральных линий, по-видимому, можно объяснить, принимая во внимание процессы одноэлектронных возбуждений в вышележащие связанные состояния (электронная «встряжка»), проявляющиеся в появлении сателлитного пика в РФЭ спектре со стороны меньших кинетических энергий (Рис. 9(б)). Такие возбуждения могут иметь место при достаточно малых размерах  $l \leq l_c$  ( $l_c \approx 2.0$  нм) кластера (переход от спектра состояний металла к квазидискретному спектру состояний нанокластера). При таких размерах изменяются экранировка потенциала остоной дырки (величина  $\Delta R$ , Рис. 5(б)) и туннельный ток (Рис. 2(а)). В соответствии с зависимостями  $\alpha(l)$  на Рис. 9(а) для нанокластеров Au вклад сателлитов электронной «встряски» должен иметь место при  $l < 4$  нм. Эти кластеры имеют высоту  $h \approx 1.7$  нм (см. Рис. 1). При таких высотах туннельный ток в СТС измерениях имеет величину промежуточную между значениями, характерными для металлических и неметаллических состояний нанокластеров (см. Рис. 2(а)).

При исследовании  $e$ - $h$  возбуждений в нанокластерах металлов с помощью метода РФЭС возник вопрос о том возможно ли использовать другой возмущающий потенциал для их возбуждения. Оказалось, что таким потенциалом может являться кулоновский потенциал ионов  $\text{He}^+$ , позволяющий в рамках метода СРМИ исследовать процессы рождения  $e$ - $h$  пар при взаимодействии медленных ионов  $\text{He}^+$  с нанокластерами металлов. Изменяя кинетическую энергию ионов, можно наблюдать возбуждения коллективных мод в широком диапазоне энергий и импульсов от плазмонов до квазичастиц ( $e$ - $h$  пар) и выделить область энергий, в которых возбуждаются лишь  $e$ - $h$  пары, что принципиально невозможно сделать в случае РФЭС. Следует отметить, что измеряемой величиной в случае СРМИ является спектр рассеянных ионов, неупруго взаимодействующих с электронами проводимости, асимметрия которого, как и в случае РФЭС, может свидетельствовать о возбуждении  $e$ - $h$  пар и количественно характеризоваться с помощью индекса сингулярности  $\alpha$ . Особенностью метода СРМИ является то, что ввиду быстрой нейтрализации  $\text{He}^+$ , рассеяние ионов происходит только на атомах Au, находящихся в первом монослое, что может дать информацию о спектре возбуждённых электрон-дырочных пар лишь в поверхностных электронных состояниях нанокластера, которые отличаются от объёмных, измеряемых с помощью РФЭС.

На Рис. (а) представлен спектр РМИ  $\text{He}^+$  с кинетической энергией  $E=0.5$  кэВ на наноклстерах Au со средним размером  $l \approx 6$  нм, аппроксимированный с помощью свёртки сингулярной функции  $I(E)=1/(E_{\text{кин}}-E_{\text{кин}}^0)^{1-\alpha}$  с  $\alpha=0.065$  с функцией распределения Гаусса, представленный в виде сплошной линии. Пунктирной линией на Рис. 10(а) показана симметричная линия, отвечающая величине  $\alpha=0$ .



**Рис. 10. а)** Спектр РМИ ( $E_{\text{кин}}=0.5$  кэВ) нанокластеров Au ( $l \approx 6$  нм) и его аппроксимации. **б)** Дисперсионная зависимость (12): **а** - область возбуждения плазмонов, **б** и **в** - левая и правая границы разрешённых энергий возбуждения  $e-h$  пар. Прямые линии построены для различных кинетических энергий ионов  $\text{He}^+$  в соответствии с зависимостью (11): 1 - 0.3 кэВ, 2 - 0.5 кэВ, 3 - 0.7 кэВ, 4 - 1.0 кэВ, 5 - 1.3 кэВ, 6 - 1.5 кэВ.

Аналогичные спектры РМИ  $\text{He}^+$  были получены для нанокластеров Co и для нанокластеров Au при других кинетических энергиях ионов  $\text{He}^+$  ( $E_{\text{кин}}=0.3 \div 1.5$  кэВ).

Наблюдаемая в спектрах РМИ асимметрия линии может быть связана с рождением  $e-h$  пар вследствие внезапности воздействия кулоновского потенциала иона на электронную систему кластера. Проведенные оценки параметра Мессии  $\xi=(Ua)/(\hbar v)$  для исследуемых энергий показали, что  $\xi=0.77 < 1$  ( $a \approx 1.7 \cdot 10^{-8}$  см - характерное расстояние сближения ионов  $\text{He}^+$  с атомами Au,  $U \sim 1$  эВ - значение потенциала иона  $\text{He}^+$  на расстоянии  $a$ ,  $v \approx 2.2 \cdot 10^7$  см/с - скорость ионов  $\text{He}^+$  для  $E_{\text{кин}}=1$  кэВ), что указывает на внезапность возникновения потенциала. Это в свою очередь является условием возбуждения  $e-h$  пар в поле иона, потери энергии которого связаны в основном с рождением  $e-h$  пар.

Из закона сохранения энергии  $E$  и импульса  $p$  иона  $\text{He}^+$ , взаимодействующего с нанокластерами металла, можно связать энергию  $\hbar\omega$  и импульс  $q$ , обуславливающими рождение в электронном газе  $e-h$  пары:

$$\hbar\omega = (\vec{q} \cdot \vec{p}) / M. \quad (11)$$

Отклик электронов проводимости нанокластера на внешнее возмущение, в ходе которого электрон переходит из состояния с импульсом  $\hbar k \leq \hbar k_F$  в незанятое состояние с импульсом  $\hbar k \geq \hbar k_F$ , приводит к рождению  $e-h$  пары с малой энергией ( $\hbar\omega < \epsilon_F$ ) и большим импульсом. При этом спектр возбуждения  $e-h$  пар может быть представлен в виде:

$$\hbar\omega = \left(\hbar^2 / 2m\right) \cdot \left(q^2 \pm 2\vec{q} \cdot \vec{k}_F\right). \quad (12)$$

На Рис. 10(б) представлена дисперсионная зависимость (12)  $\hbar\omega/2\varepsilon_F=f(q/k_F)$ . Как видно из рисунка в спектре  $e-h$  возбуждений в однородном электронном газе разрешены не все значения энергий возбуждения. Разрешённые значения находятся между кривыми  $1/2 \cdot q^2 \pm q \cdot k_F$ . С учётом (12), зависимость энергии возбуждения  $\hbar\omega/2\varepsilon_F$  от импульса  $e-h$  пар  $q/k_F$  определяется выражением:

$$\left(\hbar\omega / 2\varepsilon_F\right) = \left(v / v_F\right) \cdot \cos \beta \cdot \left(q / k_F\right), \quad (11)$$

Здесь  $\beta$  – угол между импульсом иона и импульсом, возбуждённым в электронном газе,  $v$  и  $v_F$  – скорость иона и скорость электрона на поверхности Ферми, соответственно. Видно, что при исследуемых кинетических энергиях ионов  $\text{He}^+$  ( $E_{\text{кин}}=0.3$  кэВ) в нанокластерах Au возбуждаются электроны с малыми энергиями ( $\hbar\omega \approx 1.6$  эВ при  $q/k_F \approx 1.5$ ,  $\varepsilon_F=5.5$  эВ) в непрерывном спектре, соответствующем рождению  $e-h$  пар. Следует отметить, что в спектре  $\hbar\omega/2\varepsilon_F=f(q/k_F)$  при малых импульсах и больших энергиях существует область, в которой могут возбуждаться электронные коллективные моды (плазмоны). Однако, как видно из Рис. 10(б) и сделанных оценок, при исследуемых малых энергиях ионов ( $E < 1.5$  кэВ) возбуждение плазмонов маловероятно. Их возбуждение возможно при энергиях ионов  $E \geq 50$  кэВ. Таким образом, измеренные асимметричные спектры (см. Рис. 10(а), кривая 1) рассеянных ионов  $\text{He}^+$  на поверхности нанокластеров Au и Co можно объяснить только возбуждением большого числа  $e-h$  пар у поверхности Ферми при внезапном включении возмущающего потенциала.

Количественной характеристикой асимметрии в спектре РМИ, как и в случае РФЭС, является экспериментально определяемый индекс сингулярности Андерсона  $\alpha$ , характеризующий природу электрон-дырочного взаимодействия, измерение которого позволяет определить с помощью выражений (7)-(8) фазы рассеяния валентных электронов на кулоновском потенциале иона  $\text{He}^+$   $\delta_l$ . Оказалось, что, как и в случае РФЭС, наибольший вклад в индекс сингулярности  $\alpha$  вносят сдвиги фаз  $\delta_0$  (s-волны). При этом вклад поверхностных электронных состояний в величину  $\delta_0$  больше, чем объёмных. Для Co ( $\alpha=0.31$ ) основной вклад в сдвиг фаз вносят s-электроны ( $\delta_0 \gg \delta_2$ ), в то время как для Au, характеризующиеся значениями  $\alpha=0.06 \div 0.09$ , основной вклад в сдвиг фаз вносят как s, так и d электроны ( $\delta_0$  и  $\delta_2$ ). Как и следовало ожидать, для исследуемых систем s-d металлов фаза  $\delta_l$  близка к нулю.

Величины индекса сингулярности  $\alpha$  были измерены для нанокластеров исследованных металлов различного размера  $l$ , что позволило, как и в случае РФЭС, получить зависимость  $\alpha$  от  $l$ . Оказалось, что индекс сингулярности  $\alpha$  в случае СРМИ в исследуемом интервале размеров  $l \approx 2 \div 6$  нм в пределах погрешности не зависит от величины  $l$  в отличие от РФЭС. Это различие может быть обусловлено тем, что ионы  $\text{He}^+$  при исследованных энергиях взаимодействуют только с поверхностными атомами нанокластеров (вследствие большой вероятности нейтрализации при проникновении ионов в объёмные слои) для которых электронные свойства отличны от объёмных.

Особенностью исследования спектров рассеяния ионов  $\text{He}^+$  на поверхности нанокластеров металлов является независимость в пределах погрешности

измерений индекса сингулярности от скорости ионов в области от  $1.2 \cdot 10^7$  до  $2.2 \cdot 10^7$  см/с ( $E_{кин} \approx 0.3 \div 1$  кэВ) для различных величин средних размеров нанокластеров. При больших скоростях ионов  $v > 2.5 \cdot 10^7$  см/с наблюдается увеличение значения индекса сингулярности  $\alpha$  от 0.05 до 0.09, что, по-видимому, связано с возбуждением одночастичных электронных состояний.

### **Основные результаты диссертационной работы:**

1. Проведено комплексное исследование методами РФЭС, СТМ, СТС и СРМИ электронных свойств и геометрической структуры нанокластеров благородных и переходных  $d$ -металлов (Au, Cu, Co, Cr, Ni), сформированных при ИЛО на поверхности графита. Определены распределения нанокластеров по размерам и их средние размеры. Обнаружено, что граница нанокластеров Cr и Ni (периметр их основания) обладает нерегулярной структурой, описываемой в терминах фрактальной размерности, величины которой были определены для нанокластеров данных металлов.
2. Разработана методика исследования многочастичных электронных явлений в нанокластерах металла при взаимодействии их с ионами  $He^+$  малых энергий.
3. Обнаружено, что рентгеновские фотоэлектронные спектры и спектры рассеяния медленных ионов нанокластеров исследованных металлов обладают асимметричной формой линии, причину появления которой можно объяснить в рамках механизма возбуждения электрон-дырочных пар малых энергий и больших импульсов («инфракрасная катастрофа»).
4. Показано, что асимметрия спектров в зависимости от размера нанокластеров и от скорости ионов для кластеров разных металлов ведёт себя по-разному. В случае СРМИ асимметрия спектров не зависит от размера нанокластеров. В случае РФЭС для нанокластеров Au, Cu и Co асимметрия спектров увеличивается при уменьшении размера нанокластеров, а для нанокластеров Cr и Ni – уменьшается.
5. Определены фазы рассеяния электронов на потенциале остовной дырки и кулоновском потенциале иона  $He^+$  для нанокластеров исследованных металлов. Оказалось, что, как в случае РФЭС, так и в случае СРМИ наибольший вклад в экранировку вносят фазы рассеяния  $s$ -электронов. Вклад поверхностных электронных состояний, измеряемых СРМИ в величину фазовых сдвигов  $s$ -электронов больше, чем объёмных (РФЭС).
6. Обнаружено аномальное увеличение асимметрии в РФЭ спектрах нанокластерах Au при уменьшении их размера, которое может быть обусловлено возможными одноэлектронными возбуждениями в вышележащие связанные состояния (процессы электронной «встряски»), имеющие место в случае отсутствия «металлической» экранировки остовной дырки, что может свидетельствовать о потере металлических свойств в нанокластерах Au с размерами  $l \leq 2.5$  нм.
7. Экспериментально обнаружено, что поведение измеренных зависимостей сдвигов энергий связи остовных электронов и энергий релаксации от размеров нанокластеров может свидетельствовать об изменении экранировки остовной

дырки валентными электронами от металлической до неметаллической (поляризационной).

- Предложена модель, в соответствии с которой наблюдаемое поведение зависимостей асимметрии и сдвигов энергии релаксации от размера нанокластеров Au и Cu обусловлено изменением диэлектрической проницаемости. Обнаруженные эффекты свидетельствуют о возможном переходе нанокластеров исследованных металлов в неметаллическое состояние вследствие изменения их зонной структуры.
- Показано, что измеренная методом СТС зависимость туннельного тока от высоты нанокластеров Au определяется изменением проводимости вследствие рождения вакансий, концентрация которых определяется высотой нанокластера. Установлено, что проводимость обладает локальным характером в пределах одного нанокластера Au при  $l \approx 2.5$  нм, с переходом к проводимости объёмного металла при  $l > 2.5$  нм.

### **Основные результаты опубликованы в следующих работах:**

- Борман В.Д., Лебидько В.В., Пушкин М.А., Смуров И.Ю., Тронин В.Н., Троян В.И. *Сингулярность в спектре рассеяния медленных ионов на нанокластерах металлов* // Письма в ЖЭТФ, 2004, т.80, №8, с. 633-638.
- Борман В.Д., Лебидько В.В., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И. *Электронные свойства фрактальных нанокластеров меди сформированных при взаимодействии атомов с поверхностью графита при импульсном лазерном осаждении* // Поверхность, 2004, № 8, стр. 83-92.
- Borman V.D., Lebid'ko V.V, Pushkin M.A., Tronin V.N., Troyan V.I., Smurov I. *The electronic states of copper clusters pulsed laser deposited on various substrates* // Applied Surface Science, 2005, vol. 11, No. 5, pp. 45-57.
- Борман В.Д., Лебидько В.В., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И., Лай С.Ч. *Нанокластеры металлов при импульсном лазерном осаждении: формирование, структура и электронные свойства* // Нанотехника, 2005, №3, с.46-59.
- 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, вып.2, с. 343-356.
- Борман В.Д., Лебидько В.В., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И. *О возбуждении электрон-дырочных пар в нанокластерах металлов при рассеянии низкоэнергетических ионов He<sup>+</sup>* // Известия РАН, серия физическая, 2006, т. 64, № 4, с.702-708.