

# ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ЯВЛЕНИЙ В НАНОКЛАСТЕРАХ МЕТАЛЛОВ (Au, Cu) ВБЛИЗИ ИХ ПЕРЕХОДА В НЕМЕТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ

*В. Д. Борман, П. В. Борисюк, В. В. Лебидько,  
М. А. Пушкин, В. Н. Тронин, В. И. Троян\**

*Московский инженерно-физический институт  
115409, Москва, Россия*

*Д. А. Антонов, Д. О. Филатов*

*Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского  
603950, Нижний Новгород, Россия*

Поступила в редакцию 26 июля 2005 г.

Представлены результаты экспериментального исследования многочастичных явлений в нанокластерах золота и меди. Обнаружено, что в зависимости от высоты  $h$  нанокластера измеренная проводимость имеет минимум при  $h \approx 0.6$  нм. Проводимость носит локальный характер при размере нанокластеров  $l \leq l_c \approx 2.5$  нм. Показано, что изменение экранировки остовой дырки и аномальное увеличение индекса сингулярности Андерсона  $\alpha$  в нанокластерах золота и меди могут быть обусловлены изменением диэлектрической проницаемости от металлической ( $\epsilon \rightarrow \infty$ ) до неметаллической  $\epsilon \propto l^2$ . Обнаруженные особенности в исследуемых многочастичных явлениях в рентгеновских фотоэлектронных и туннельных спектрах нанокластеров золота и меди с изменением размера позволяют сделать предположение об изменении зонной структуры исследуемых нанокластеров и, следовательно, об их возможном переходе из металлического в неметаллическое состояние.

PACS: 73.22.-f

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования фундаментальных свойств структур пониженной размерности — кластеров, квантовых точек и нитей — в последние годы получили широкое развитие [1]. Это обусловлено использованием результатов этих исследований для создания новых материалов с заданными электрическими, магнитными и оптическими свойствами, а также для разработки качественно новых наноэлектронных устройств [2]. Среди наноразмерных объектов в настоящее время активно исследуются [1, 3, 4] нанокластеры — образования, состоящие из атомов, число которых изменяется от единиц до десятков и сотен, и занимающие по своим свойствам промежуточ-

ную область между отдельными атомами и твердым телом.

Физические характеристики кластеров существенно зависят как от составляющих их атомов, так и от их количества (размера нанокластера). Так, в работах [5, 6] было установлено, что вольт-амперные характеристики (ВАХ) нанокластеров золота на поверхности  $\text{TiO}_2$  и железа на поверхности GaAs, полученные с помощью сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), при определенных размерах имеют вид, характерный для полупроводников, т. е. в спектре валентных электронов наблюдается щель с энергией  $E_g \approx 1$  эВ. Обнаруженные явления изменения частоты плазмонных возбуждений в кластерах ртути [7] и изменения соотношения интенсивностей линий в тонкой структуре оже-спектров в нанокластерах меди, вызванных переходами электронов между подуровнями одной и той же оболочки с

\*E-mail: Troyan@mephi.ru

участием валентных электронов атомов меди (процесс Костера–Кронига) [8] с изменением их размера, также могут свидетельствовать о переходе нанокластеров металлов в неметаллическое состояние.

В работе [9] наблюдалось уменьшение потенциала ионизации с увеличением размера кластера для свободных нанокластеров ртути от величины 10.4 эВ (одиночный атом ртути) до значения 4.5 эВ, равного работе выхода объемного металла, которое также может свидетельствовать о переходе кластеров ртути из неметаллического состояния в металлическое. Исследованию изменения характера связи атомов в кластерах двухвалентных металлов (Hg) в модели Хаббарда посвящена работа [10]. Оценки размеров кластеров, при которых возможен переход металл–неметалл в рамках упрощенной однозонной модели, выполнены в работе [11]. Вычисление параметров кластеров, таких как энергия связи атомов, потенциал ионизации и возможная щель, для кластеров  $Zn_n$  ( $n = 2-20$ ) с различной геометрической конфигурацией методом функционала плотности выполнено в работе [12]. Определены также размеры кластеров цинка, при которых у них могут проявляться полупроводниковые свойства.

Настоящая работа посвящена исследованию многочастичных явлений в нанокластерах металлов с заполненными  $d$ -оболочками (Au, Cu) вблизи их перехода в неметаллическое состояние с помощью спектроскопии конечных состояний остовных оболочек атомов — рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Использование данной методики позволило исследовать структуру валентной зоны и ее эволюцию при изменении среднего размера нанокластеров.

При появлении положительного заряда, обусловленного фотоэмиссией электрона с остовного уровня атома кластера, в результате отклика электронной системы в нанокластере возникают многочастичные явления. К таким явлениям относятся исследуемые в настоящей работе явления возбуждения электрон-дырочных ( $e-h$ ) пар [13, 14], приводящие к асимметрии РФЭС-линии, а также экранировка остовной дырки валентными электронами, приводящая к изменению энергии связи остовных электронов ( $\Delta E_b$ ) [15]. В результате одноэлектронных переходов в связанное конечное состояние в поле остовной дырки в РФЭС-спектрах могут появляться линии сателлитов «встряски» (shake-up) [16]. Однако вследствие быстрого экранирования остовной дырки электронами проводимости в металле сателлиты встряски наблюдаются лишь в химических соединениях металлов [16].

Причиной рождения низкоэнергетичных  $e-h$ -пар с большими импульсами, согласно [17], является образование остовной дырки с большой эффективной массой, что эквивалентно внезапному появлению локального возмущения в электронном газе. Так как остовная дырка со своей бесконечной эффективной массой способна воспринять любой импульс, возможно возбуждение большого числа таких  $e-h$ -пар без затраты энергии, что приводит к сингулярности в РФЭС-спектре («инфракрасная катастрофа» [17]). Рождение таких  $e-h$ -пар с почти непрерывным спектром у поверхности Ферми ( $0 < \varepsilon_{e-h} < \infty$ ) проявляется в виде асимметрии РФЭС-линии со стороны больших энергий связи (меньших кинетических энергий) фотоэлектронов и количественно характеризуется индексом сингулярности Андерсона  $\alpha$  [18]. Отклик валентных электронов на положительную остовную дырку, так называемая межатомная релаксация [19], проявляется в виде экранирования избыточного положительного заряда ионизованного атома электронами проводимости на уровне Ферми. Энергия электронов, выделяемая в результате их релаксации, приводит к увеличению кинетической энергии фотоэлектрона, движущегося в твердом теле и, следовательно, к изменению измеряемой РФЭС-энергии связи  $E_b$ .

Нанокластеры золота и меди на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) формировались с помощью импульсного лазерного осаждения (см. разд. 2). Диаметр и высота нанокластеров и корреляция этих размеров определялись с использованием методики сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), а их ВАХ измерялись с помощью СТС.

Обнаружено, что измеренный методом СТС туннельный ток, а следовательно, и проводимость нанокластеров золота в зависимости от высоты  $h$  нанокластера имеют минимум при  $h \approx 0.6$  нм, увеличиваясь при  $h > 2.5$  нм до значения, соответствующего металлическому состоянию. Наблюдается осцилляторная структура проводимости в зависимости от напряжения. В пределах одного нанокластера проводимость носит локальный характер, изменяясь в зависимости от высоты кластера в точке измерения.

Для определения индекса сингулярности  $\alpha$ , а также энергии связи остовных электронов  $E_b$  анализировалась форма и положение РФЭС-линий  $Au4f_{7/2}$  и  $Cu2p_{3/2}$ . Получены экспериментальные зависимости от размера нанокластеров величин  $\alpha$ , сдвига энергии связи  $\Delta E_b$ , а также вкладов в  $\Delta E_b$  энергий связи начального ( $\Delta\varepsilon$ ) и конечного ( $\Delta R$ ) состояний (см. разд. 3).

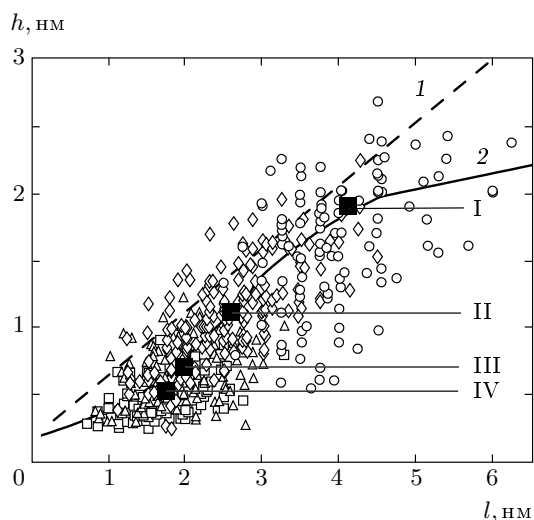
Возможной причиной наблюдаемых особенностей в поведении этих величин с изменением размера  $l$  нанокластеров металлов является зависимость от  $l$  диэлектрической проницаемости,  $\varepsilon(l)$ , определяющей экранировку возмущающего потенциала остовой дырки валентными электронами. Эта зависимость обусловлена дискретностью энергетических уровней электронов в кластере нанометрового размера [20]. Как показано в работе [20], в отличие от экранировки Томаса – Ферми [21], при которой для металла в длинноволновом приближении (волновой вектор возмущения  $q \rightarrow 0$ ) диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon \rightarrow \infty$ , для кластеров величина  $\varepsilon(q)$  конечна и определяется размером нанокластера ( $\varepsilon(l) \propto l^2$ ). Согласно результатам, полученным в настоящей работе (см. разд. 3), величина диэлектрической проницаемости нанокластеров меди и золота с размерами примерно  $0.6 \times 2.0 \text{ нм}^2$  (высота и диаметр<sup>1)</sup>,  $h \times l$  составляет  $\varepsilon \approx 10$ .

Наблюдаемое anomalно большое увеличение асимметрии линии  $\text{Au}4f_{7/2}$  в нанокластерах золота с уменьшением их размера, которое не может быть объяснено рождением  $e-h$ -пар, по-видимому, обусловлено присутствием в РФЭС-спектрах сателлитов встряски, положение и интенсивность которых зависят от размеров нанокластеров.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование нанокластеров проводилось методом импульсного лазерного осаждения металла (Cu и Au) на поверхность (0001) ВОПГ при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума ( $p_{res} \approx 5 \cdot 10^{-10}$  Торр) в камере препарирования электронного спектрометра XSAM-800. Излучение YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 1.06$  мкм, длительность импульсов  $\tau = 15$  нс, частота повторения 25 Гц, энергия в импульсе 80 мДж) фокусировалось на мишень, закрепленную внутри камеры препарирования. Поверхностная плотность осаждаемых за один импульс атомов металла составляла  $2 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$  при длительности импульса осаждения  $\tau_p \approx 10^{-6}$  с. Полное количество осажжденного вещества как функция числа импульсов осаждения при заданных геометрии и энергии лазерного излучения определялось *in situ* методом РФЭС по затенению пика подложки согласно методике, описанной в работе [23], и *ex situ* методом обратного

<sup>1)</sup> Придерживаясь принятой [22] терминологии, под диаметром кластера мы понимаем латеральный размер (для полусферического кластера — диаметр) его основания.



**Рис. 1.** Значения средних высот  $h$  нанокластеров золота в зависимости от их средних диаметров  $l$ , сформированных при различном числе лазерных импульсов осаждения  $N = 10$  ( $\square$ ),  $100$  ( $\triangle$ ),  $200$  ( $\diamond$ ),  $400$  ( $\circ$ ); 1 — зависимость, соответствующая образованию трехмерных нанокластеров; 2 — зависимость, аппроксимирующая значения средних диаметров нанокластеров золота. Выделены точки I —  $N = 400$ ,  $\langle l \rangle \approx 4.1$  нм,  $\langle h \rangle \approx 1.9$  нм; II —  $N = 200$ ,  $\langle l \rangle \approx 2.6$  нм,  $\langle h \rangle \approx 1.1$  нм; III —  $N = 100$ ,  $\langle l \rangle \approx 2$  нм,  $\langle h \rangle \approx 0.7$  нм; IV —  $N = 10$ ,  $\langle l \rangle \approx 1.8$  нм,  $\langle h \rangle \approx 0.5$  нм

резерфордовского рассеяния. Была исследована серия образцов с количеством осажженного вещества  $n = 2 \cdot 10^{14} - 2 \cdot 10^{15}$  ат./см<sup>2</sup>, что соответствовало числу импульсов осаждения  $N = 10 - 400$  и среднему диаметру кластеров  $l = 1 - 4.5$  нм. Средний размер нанокластеров ( $h \times l$ ) определялся из изображений нанокластеров золота с атомным разрешением, полученных методом СТМ.

Из анализа СТМ-изображений были построены функции распределения нанокластеров золота по высотам  $h$  и диаметрам  $l$ , использование которых позволило определить значения средних высот и диаметров нанокластеров. О корреляции высоты кластера и его диаметра дает представление рис. 1, на котором приведены результаты СТМ-измерений, при различном количестве импульсов осаждения. Значения средних размеров нанокластеров были аппроксимированы кривой, показанной на рис. 1 сплошной линией. На этом же рисунке штриховой прямой представлена зависимость  $h(l)$  для нанокластеров полусферической формы ( $2h/l = 1$ ). Из рис. 1 видно, что форма нанокластеров при

$l \approx 4$  нм (большие размеры) близка к полусферической ( $2h/l \approx 0.9$ ), в то время как при  $l \approx 1$  нм (малые размеры) близка к полуэллипсоидальной ( $2h/l \approx 0.6$ ). Другими словами, кластеры в диапазоне диаметров  $l \approx 2.5\text{--}4.5$  нм можно трактовать как трехмерные, а при  $l \approx 1\text{--}2.5$  нм — как двумерные. Наблюдаемое отклонение зависимости  $h(l)$  от характера поведения, соответствующего образованию трехмерных нанокластеров при  $l \geq 4.5$  нм может быть обусловлено возможной коалесценцией нанокластеров, в условиях которой происходит увеличение латеральных размеров нанокластеров, непропорциональное их высоте. Полученная зависимость  $h(l)$  позволила изучить электронные свойства нанокластеров в зависимости от их формы и среднего размера.

Для исследования электронных состояний нанокластеров золота и меди в зависимости от их размеров, а следовательно, и возможного изменения их металлических свойств, были использованы методы РФЭС, оже-спектроскопии, СТМ и СТС. Это позволило определить размеры, при которых существенно изменяется электронная структура нанокластеров вблизи их перехода в неметаллическое состояние.

Исследования фотоэлектронных спектров остовных и валентных уровней атомов нанокластеров и подложки, а также спектров возбуждаемых рентгеновским излучением оже-электронов, проводились с использованием излучения  $\text{MgK}_{\alpha_{1,2}}$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Погрешность измерения энергии связи составляет 0.1 эВ. Исследовались РФЭС-спектры остовных электронных уровней  $\text{Cu}2p$  и  $\text{Au}4f$  атомов и уровней  $\text{C}1s$  подложки. Значения энергий связи для уровней объемных (металлических) образцов составляли  $E_b(\text{Cu}2p_{3/2}) = 932.6$  эВ,  $E_b(\text{Au}4f_{7/2}) = 84.0$  эВ. По результатам исследований асимметрии формы линий в спектрах остовных уровней  $\text{Au}4f$  и  $\text{Cu}2p$  нанокластеров были получены зависимости от размера нанокластеров индекса сингулярности  $\alpha$  и изменения энергии связи  $\Delta E_b = E_b^{cl} - E_b^{bulk}$ , где  $E_b^{cl}$  и  $E_b^{bulk}$  — энергии связи соответственно в кластере и в объемном металле. Изменение энергии связи  $\Delta E_b$  остовных электронов в нанокластерах определяется разностью изменений энергий связи начального,  $\Delta\epsilon$  (до фотоионизации), и конечного,  $\Delta R$  (после фотоионизации), электронных состояний:

$$\Delta E_b = \Delta\epsilon - \Delta R. \quad (1)$$

Величины  $\Delta\epsilon = \epsilon^{cl} - \epsilon^{bulk}$  и  $\Delta R = R^{cl} - R^{bulk}$ , определяемые с помощью метода оже-параметра

[16], исследовались только для нанокластеров меди. Оже-параметр измерялся как сумма энергии связи уровня  $\text{Cu}2p_{3/2}$  и кинетической энергии оже-линии  $\text{Cu}L_3M_{45}M_{45}$ . В случае нанокластеров золота измерялась лишь зависимость  $\Delta E_b(l)$ . Для золота оказалось невозможным выделить вклады в энергию связи энергий начального и конечного состояний из-за низкой интенсивности оже-линии  $\text{Au}VVV$ , положение которой необходимо знать для определения оже-параметра. Инертность золота к воздействию внешней среды позволила провести *ex situ* измерения формы и ВАХ нанокластеров золота с использованием методов СТМ и СТС, что в случае меди представляется затруднительным ввиду ее химической активности в атмосфере.

Для определения индекса сингулярности Андерсона  $\alpha$  измерялась асимметрия формы РФЭС-линий, а форма линии  $I(E_b)$  описывалась зависимостью [24], представляющей собой свертку асимметричной функции  $I_{DS}$  [25] с функцией Гаусса  $G$ :

$$I(E_b) = I_0 \int_{-\infty}^{\infty} I_{DS}(\omega) G(E_b - \omega) d\omega,$$

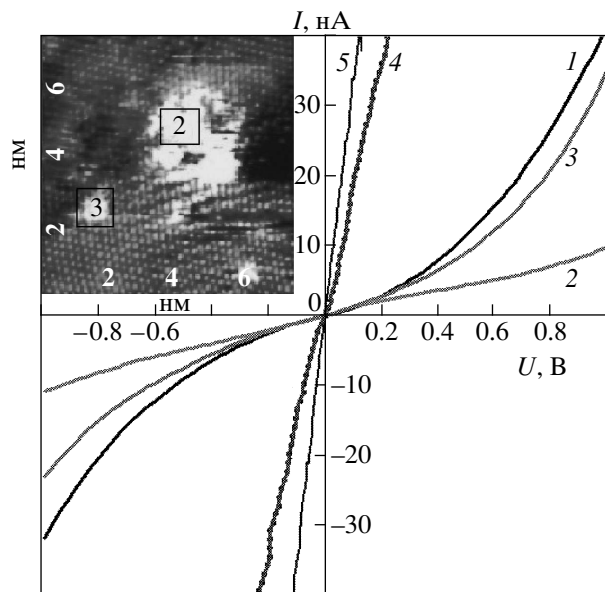
$$I_{DS} = \frac{\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2} + (1-\alpha) \operatorname{arctg} \frac{E_b - E_b^{(0)}}{\gamma}\right)}{\left[\left(E_b - E_b^{(0)}\right)^2 + \gamma^2\right]^{(1-\alpha)/2}}, \quad (2)$$

$$G = A \exp\left[-\frac{\left(E_b - E_b^{(0)}\right)^2}{\gamma_{sp}^2/2 \ln 4}\right].$$

Функция Гаусса отвечает приборному уширению. Величина  $E_b$  — энергия связи, отсчитываемая от положения максимума пика  $E_b^{(0)}$  для объемного металла,  $\gamma_{sp}$  — приборное уширение пика,  $A = 2\sqrt{\ln 4/2\pi\gamma_{sp}^2}$ ,  $I_0$  — нормировочный множитель. Функция  $I_{DS}$  является результатом свертки функции Лоренца, описывающей уширение спектральной линии за счет конечного времени жизни остовной дырки,  $\tau_h = \hbar/\gamma$  ( $\gamma$  — ширина пика на его полувысоте), с асимметричной степенной функцией вида [17]

$$f\left(E_b - E_b^{(0)}\right) = \frac{\theta\left(E_b - E_b^{(0)}\right)}{\left(E_b - E_b^{(0)}\right)^{1-\alpha}}. \quad (3)$$

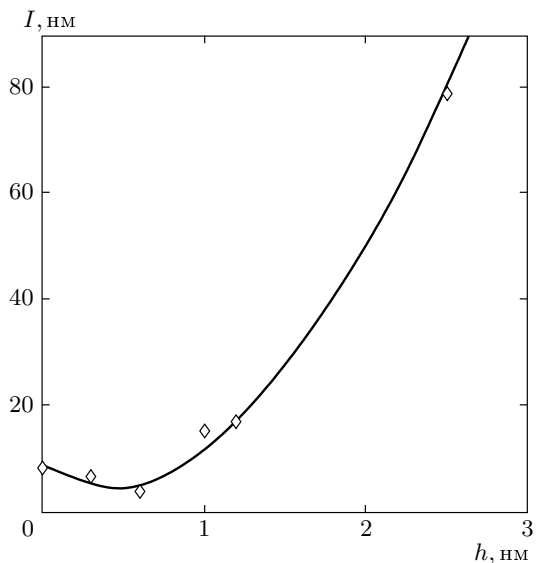
Эта функция отвечает спектру возбуждения  $e$ - $h$ -пар на поверхности Ферми при экранировке



**Рис. 2.** Вольт-амперные характеристики ВОПГ (1) и нанокластеров золота различного размера, измеренные методом СТС: 2 —  $0.6 \times 2 \text{ нм}^2$ ; 3 —  $0.25 \times 1.1 \text{ нм}^2$ ; 4 —  $2.5 \times 5 \text{ нм}^2$ ; 5 — объемное золото. На вставке в верхней части рисунка показаны СТМ-изображения нанокластеров золота

внезапно возникшей остовной дырки валентными электронами. Здесь  $\theta(E_b - E_b^{(0)})$  — функция Хевисайда. Приборное уширение определялось по размытию отсечки РФЭС-спектра на уровне Ферми для металлических золота и меди и составило  $\gamma_{sp} = 0.9 \pm 0.2 \text{ эВ}$ . Таким образом, каждая спектральная линия задавалась четырьмя параметрами: положением  $E_b^{(0)}$  пика, его интенсивностью  $I_0$ , шириной  $\gamma$  и индексом сингулярности  $\alpha$ . Варьируя параметры  $\alpha$  и  $\gamma$ , добивались наилучшего соответствия экспериментальных и расчетных данных. Вклад фона неупруго рассеянных электронов в данном диапазоне энергий считался линейно возрастающим с ростом  $E_b$  [16].

Размеры, форма и электронные свойства нанокластеров золота на ВОПГ исследовались методами СТМ и СТС, реализованными в сверхвысоковакуумном микроскопе Omicron UHV AFM/STM LF1. Измеренные СТМ-зависимости туннельного тока от приложенного к игле напряжения (ВАХ) позволили сделать вывод об изменении электронных свойств нанокластеров золота при изменении их диаметра  $l$  и высоты  $h$ .



**Рис. 3.** Зависимость туннельного тока  $I$  от средней высоты  $h$  нанокластеров золота при фиксированном напряжении  $U \approx 0.4 \text{ В}$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены результаты измерений ВАХ отдельных нанокластеров золота на ВОПГ, которые были выполнены методом СТС. На рисунке видно, что ВАХ зависят от размеров нанокластеров в области от  $h \times l = 0.6 \times 2.0 \text{ нм}^2$  до  $h \times l = 2.5 \times 5.0 \text{ нм}^2$ . Так, для нанокластеров золота с размерами большими, чем  $2.5 \times 5.0 \text{ нм}^2$ , проводимость близка к проводимости объемного золота (зависимости 4, 5 на рис. 2). ВАХ нанокластеров меньших размеров (зависимость 2 на рис. 2) лежат ниже ВАХ для ВОПГ (зависимость 1). Их проводимость по отношению к объемному металлу уменьшается более чем на порядок.

На рис. 3 представлена зависимость туннельного тока от  $h$ , построенная в соответствии с измеренными ВАХ для нанокластеров золота при фиксированном напряжении  $U \approx 0.4 \text{ В}$ . Видно, что зависимость  $I(h)$  носит немонотонный характер. Действительно, при размерах нанокластера  $h \times l = 0.3 \times 0.7 \text{ нм}^2$ , что соответствует одному атомному слою золота высотой  $h \approx 0.3 \text{ нм}$  и диаметром  $l \approx 0.7 \text{ нм}$ , 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 объемного золота. Такое немонотонное поведение туннельного тока в зависимости от размера нанокластера может быть обусловлено переходом атомов золота из хемосорбированного состояния ( $h \approx 0.3 \text{ нм}$ , кластер высотой в один атомный слой) в состояние, соответствующее объемному золоту ( $h \approx 2.5 \text{ нм}$ ). При высотах  $h$  нанокластеров золота, расположенных в диапазоне от 0.4 нм до 0.5 нм, что близко к значению  $h = 0.6 \text{ нм}$ , соответствующему минимальному значению туннельного тока, электронная структура нанокластеров имеет дискретный характер, который проявляется в зависимости дифференциальной проводимости  $dI/dU$  от напряжения (рис. 4). Как видно на рисунке, в приведенных зависимостях наблюдается структура, проявляющаяся в виде уширенных пиков при  $U \approx -0.75, -0.6, -0.35, 0.35, 0.5, 0.7 \text{ В}$ . Разброс в расстояниях между пиками и в их интенсивностях (зависимости 1 и 2) обусловлен различием нанокластеров по их средним диаметрам и высотам. В соответствии с работой [3] наблюдаемую дискретную структуру можно трактовать как туннельный резонанс с участием отдельных электронных состояний нанокластеров золота, которые соответствуют квантованию уровней вдоль оси, перпендикулярной поверхности ВОПГ. Действительно, среднее расстояние между пиками составляет  $\Delta E \approx 0.15\text{--}0.25 \text{ эВ}$ . Эта величина совпадает со значением  $\Delta E \approx 0.2 \text{ эВ}$ , обусловленным квантованием «в ящике» с характерным размером примерно 0.2 нм. В кластерах высотой  $h \approx 0.9 \text{ нм}$  (три атомных слоя) дискретная структура исчезает (кривая 3), что соответствует образованию зоны сплошного спектра электронных состояний с последующим переходом этих состояний в металлическое (рис. 4).

На рис. 5 приведены зависимости  $I(U)$ , измеренные с шагом примерно 0.4 нм в нескольких точках нанокластера размером  $0.6 \times 2.0 \text{ нм}^2$  и профилем высоты, представленном на вставке к рис. 5. Видно, что ВАХ различны и наблюдается корреляция величины туннельного тока с высотой нанокластера, изменяющейся от одного до трех атомных слоев. Следует отметить, что при напряжениях на игле  $|U| \leq 1 \text{ В}$  ВАХ, измеренные в точках 4–7 (см. вставку), располагаются ниже ВАХ, измеренной для ВОПГ (зависимость 1 на рис. 5). Зависимости 2 и 3 для точек высотой  $h = 1\text{--}2$  атомных слоя близки к ВАХ ВОПГ, в то время как наклоны зависимостей 4–8 для точек с  $h = 3$  атомных слоя существенно отличны от наклона зависимости  $I(U)$  для ВОПГ. Наблюдаемое различие в наклонах ВАХ может сви-

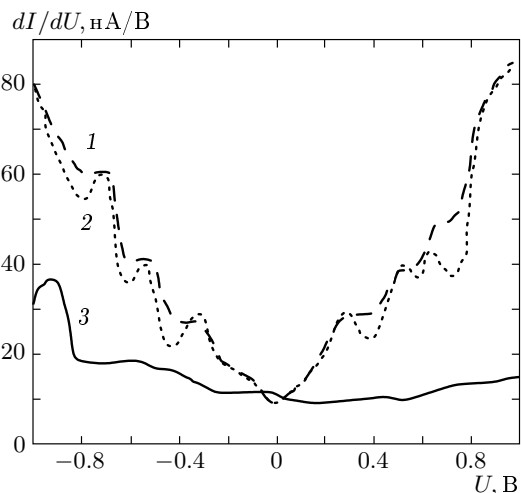


Рис. 4. Зависимости дифференциальной проводимости  $dI/dU$  от напряжения для нанокластеров золота с размерами  $0.5 \times 1 \text{ нм}^2$  (1),  $0.4 \times 1.2 \text{ нм}^2$  (2),  $0.9 \times 3.5 \text{ нм}^2$  (3)

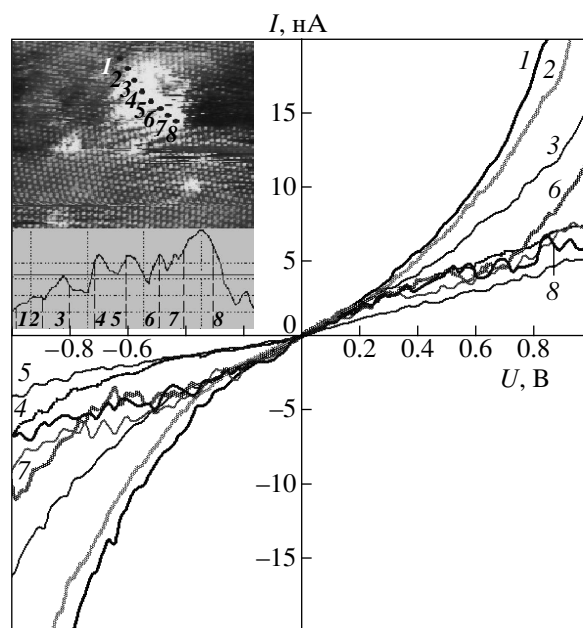
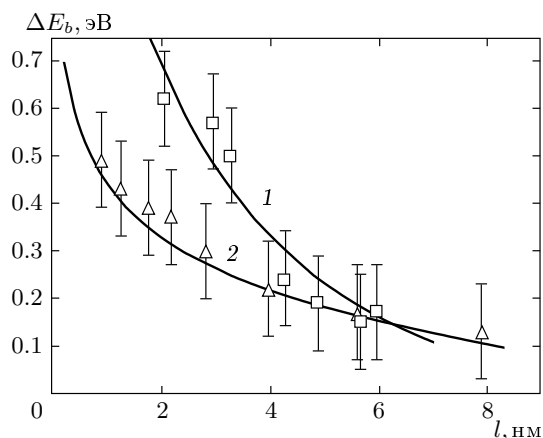


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики ВОПГ (1) и нанокластеров золота со средним размером  $0.6 \times 2 \text{ нм}^2$  и  $h = 0.1 \text{ нм}$  (2),  $0.26 \text{ нм}$  (3),  $0.54 \text{ нм}$  (4),  $0.56 \text{ нм}$  (5),  $0.62 \text{ нм}$  (6),  $0.45 \text{ нм}$  (7),  $0.89 \text{ нм}$  (8). На вставке в верхней части рисунка показаны СТМ-изображение и профиль высот  $h$  нанокластера золота. Номера кривых соответствуют номерам точек на вставке

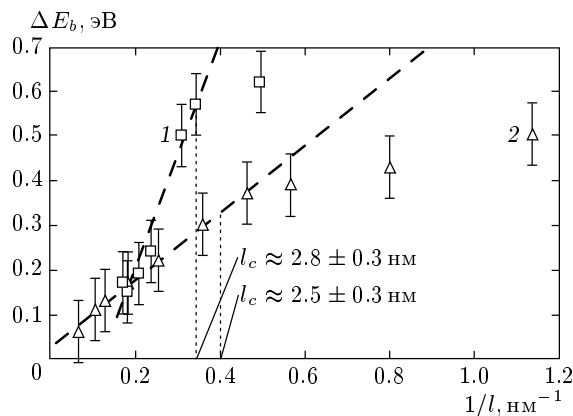


**Рис. 6.** Значения изменения энергии связи  $\Delta E_b$  остовных электронов  $Au4f_{7/2}$  и  $Cu2p_{3/2}$  в нанокластерах золота (1) и меди (2) в зависимости от среднего диаметра  $l$  и их аппроксимации (сплошные линии на рисунке)

детельствовать о том, что ВАХ в пределах одного нанокластера носит локальный характер, что говорит о различной проводимости  $\sigma_c$  в разных точках нанокластера золота. Величина  $\sigma_c$  в точках 2 и 3 близка к проводимости ВОПГ, а проводимость в точках 4–8 почти в три раза ниже проводимости ВОПГ.

Особенности изменения зонной структуры исследуемых нанокластеров при изменении их размеров проявляются также и в зависимостях изменения энергии связи  $\Delta E_b$  и индекса сингулярности  $\alpha$  от размеров. Зависимости  $\Delta E_b$  электронов  $Au4f_{7/2}$  и  $Cu2p_{3/2}$  от среднего диаметра  $l$  нанокластеров представлены на рис. 6. На рисунке видно, что при увеличении диаметра нанокластера ( $l \rightarrow \infty$ ) величина  $\Delta E_b \rightarrow 0$ , т.е. энергия связи для кластера стремится к значению для объемного металла ( $E_b^{cl} \rightarrow E_b^{bulk}$ ). При малых  $l$  величина  $\Delta E_b > 0$ , следовательно, энергия связи в кластерах больше, чем в объемном твердом теле и достигает значений  $\Delta E_b = 0.4$  эВ для нанокластеров меди со средним диаметром  $l \approx 1.0$  нм и  $\Delta E_b = 0.6$  эВ для нанокластеров золота со средним диаметром  $l \approx 2.0$  нм.

В соответствии с выражением (1) величина и знак  $\Delta E_b$  зависят от соотношения энергий связи начального ( $\Delta\epsilon$ ) и конечного ( $\Delta R$ ) состояний в нанокластере. Величины  $\Delta\epsilon$  и  $\Delta R$  в случае нанокластеров меди на поверхности ВОПГ, вычисленные с использованием метода оже-параметра при  $l \approx 1$  нм, составили  $\Delta\epsilon \approx -0.3$  эВ и  $\Delta R \approx -0.7$  эВ. Эти значения соответствуют приведенной выше величине  $\Delta E_b$  для  $Cu2p_{3/2}$ .

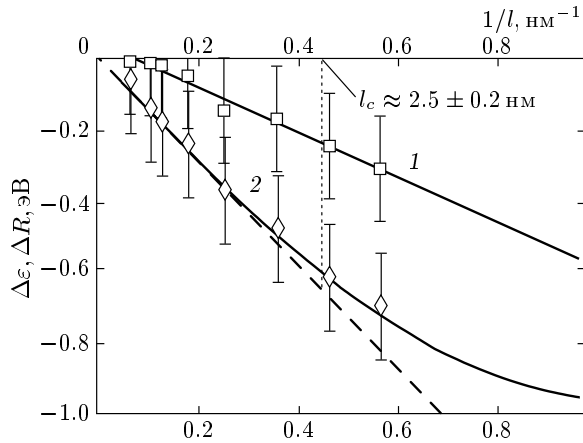


**Рис. 7.** Зависимости изменения энергии связи  $\Delta E_b$  остовных электронов  $Au4f_{7/2}$  и  $Cu2p_{3/2}$  в нанокластерах золота (1) и меди (2) от обратного среднего диаметра  $1/l$ . Штриховыми линиями показаны линейные зависимости  $\Delta E_b(1/l)$  для металлических кластеров

Для нанокластеров золота, как уже отмечалось, использовать метод оже-параметра и, следовательно, определить величины  $\Delta\epsilon$  и  $\Delta R$  не представляется возможным. Вместе с тем величина  $\Delta\epsilon$  в зависимости от числа  $d$ -электронов в валентной зоне может быть как положительной (при  $d < 5$ ), так и отрицательной (при  $d > 5$ ) [15]. Электронные конфигурации для атомов золота и меди имеют соответственно вид  $5d^{10}6s^1$  и  $3d^{10}4s^1$ , т.е. число  $d$ -электронов равно десяти. Следовательно, величина  $\Delta\epsilon$  для золота, как и для меди, должна быть отрицательной. Величина  $\Delta R$  для нанокластеров золота также меньше нуля, поскольку при уменьшении размера кластера имеет место сужение валентной зоны и  $s$ - $d$ -регибридизация (изменение электронной конфигурации от  $3d^{9.73}4s^{1.27}$  в металле до  $3d^{10}4s^1$  в атоме для меди [26] и от  $3d^{9.6}6s^{1.4}$  до  $5d^{10}6s^1$  для золота [27])<sup>2)</sup>. Это означает, что энергия экранировки  $\Delta R$  остовой дырки на уровне  $Au4f_{7/2}$  валентными электронами в нанокластерах золота, как и в нанокластерах меди, меньше, чем в объемном металле. Поэтому в соответствии с выражением (1) величина  $\Delta E_b$  должна быть положительной, что согласуется с экспериментальными данными (рис. 6).

Можно полагать, что изменение величин  $\Delta\epsilon$ ,  $\Delta R$

<sup>2)</sup> Зависимость  $s$ - $d$ -гибридизации валентных электронов при уменьшении размера  $l$  нанокластера (регибридизация) аппроксимировалась в виде  $z_s(l) = (a/l)\Delta z_s + z_s^m$ , где  $a \approx 0.3$  нм — размер атома,  $\Delta z_s = z_s^{at} - z_s^m$ , а величины  $z_s^{at}$  и  $z_s^m$  — числа  $s$ -электронов на атом соответственно в атоме и в объемном металле.



**Рис. 8.** Значения изменения энергий связи начального  $\Delta\varepsilon$  (1) и конечного  $\Delta R$  (2) состояний в нанокластерах меди в зависимости от обратного среднего диаметра  $1/l$ . Сплошными линиями показаны теоретическая зависимость  $\Delta R(1/L)$ , рассчитанная в соответствии с формулой (6), и линейная аппроксимация экспериментальных значений  $\Delta\varepsilon(1/l)$ . Штриховой линией показана линейная зависимость  $\Delta R(1/l)$  для металлического кластера

и  $\Delta E_b$  зависит от отношения числа атомов на поверхности  $S$  кластера к числу атомов в его объеме  $V$  [28]. Поэтому полученные зависимости удобно представить как функцию обратного среднего диаметра кластера,  $1/l \sim S/V$  (рис. 7, 8). На рис. 7 видно, что зависимости  $\Delta E_b(1/l)$  для кластеров золота и меди с размерами больше некоторых размеров  $l_c$ , равных  $l_c \approx 2.8 \pm 0.3$  нм и  $l_c \approx 2.5 \pm 0.2$  нм соответственно для золота и меди, можно аппроксимировать линейной функцией. Для кластеров малых размеров,  $l < l_c$ , наблюдается заметное отклонение зависимостей  $\Delta E_b(1/l)$  от линейных. Как видно на рис. 8, величина  $\Delta\varepsilon$  для нанокластеров меди в пределах погрешности линейно убывает с увеличением обратного среднего диаметра  $1/l$  нанокластера, в то время как зависимость  $\Delta R(1/l)$  при  $l_c \approx 2.5 \pm 0.2$  нм отклоняется от линейного поведения. Такие зависимости  $\Delta R(1/l)$  могут свидетельствовать об изменении экранировки островной дырки при малых размерах кластеров,  $l < l_c$ .

Наблюдаемые особенности зависимостей  $\Delta E_b(1/l)$  и  $\Delta R(1/l)$  можно объяснить в рамках следующей модели. Вследствие экранировки островной дырки, образовавшейся после фотоэмиссии, в кластере происходит перераспределение свободных электронов, приводящее к появлению на поверхности кластера положительного заряда.

Время жизни  $\tau_l$  островной дырки больше времен, определяющих многочастичные явления, происходящие в результате отклика свободных электронов кластера на появление положительного кулоновского потенциала островной дырки. Действительно, характерные времена, определяющие динамику поведения электронной подсистемы в поле дырки, следующие: время поглощения кванта (рождения дырки)  $\tau_{ab} \approx 10^{-17}$  с [29]; время фотоионизации  $\tau_{ph-i} \approx \lambda_e/v \approx 10^{-16}$  с ( $\lambda_e \approx 1$  нм — длина свободного пробега фотоэлектрона Cu2p с кинетической энергией  $E_{kin} \approx 300$  эВ и скоростью  $v = \sqrt{2E_{kin}/m} \approx 7 \cdot 10^8$  см/с); время релаксации (экранировки дырки)  $\tau_c \approx 10^{-15}$  с [30]; время жизни дырки  $\tau_l \approx \hbar/\gamma \approx 2 \cdot 10^{-15}$  с ( $\gamma \approx 0.65$  эВ — ширина РФЭС-линии на полувысоте). В случае нанокластеров металлов, осажденных на подложку, время жизни дырки может определяться туннельной рекомбинацией дырки с электронами подложки. В этом случае время рекомбинации составляет  $\tau_{rec} \approx 10^{-14} - 10^{-13}$  с [30].

Таким образом, наблюдается следующая иерархия времен:  $\tau_{ab} < \tau_{ph-i} < \tau_r < \tau_l$ . Следовательно, время жизни островной дырки самое большое, и можно предполагать, что на всех временах, меньших  $\tau_l$ , многочастичные явления в твердом теле обусловлены откликом электронов на внешнее воздействие положительного потенциала в свободном нанокластере, слабо взаимодействующем с поверхностью ВОПГ. Следуя работе [31], изменение энергии  $\Delta R$  можно связать с кулоновской энергией свободного (не взаимодействующего с подложкой) сферического заряженного проводящего кластера диаметром  $L$ :

$$\Delta R = \frac{\epsilon Q(L)}{L}, \quad (4)$$

где  $Q(L)$  — положительный заряд на поверхности кластера, вызванный перераспределением валентных электронов в кластере. В случае металлического кластера дырка полностью экранируется электронами и  $Q(L) = e$  (при условии  $L \gg \lambda^{-1}$ , где  $\lambda^{-1} \approx 0.05$  нм — длина экранирования для меди,  $\lambda^2 = 3.7 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup> [32]). При уменьшении размера кластера металлическая экранировка ослабляется, что приводит к уменьшению  $Q(L)$ . Величину  $Q(L)$  можно оценить следующим образом. Зная выражения для потенциала и диэлектрической постоянной в  $q$ -представлении [33], экранированный кулоновский потенциал  $V(L)$  для ограниченного твердо-



го тела можем представить в виде

$$V(L) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{V(q)}{\varepsilon(q, L)} \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{L}) dq, \quad (5)$$

$$V(q) = \frac{4\pi e^2}{q^2},$$

где  $\varepsilon(q, L)$  — диэлектрическая проницаемость нанокластера размера  $L$ ,  $q$  — волновой вектор. Этот потенциал складывается из потенциалов остовой дырки ( $2e/L$ ) и экранирующих ее электронов ( $2Q^-(L)/L$ ):

$$V(L) = \frac{2e}{L} - \frac{2Q^-(L)}{L}.$$

Отсюда общий заряд электронов, экранирующих дырку, составляет

$$Q^-(L) = 2 - LV(L)/2.$$

Из условия сохранения заряда в кластере эта величина равна взятому с обратным знаком нескомпенсированному положительному заряду на поверхности кластера,  $Q^-(L) = -Q(L)$ . Таким образом, кулоновская энергия сферического кластера диаметром  $L$  с зарядом  $Q(L)$  на поверхности, равная изменению энергии релаксации, представляется в виде

$$\Delta R(L) = \frac{e^2}{L} - \frac{eV(L)}{2}. \quad (6)$$

Напомним, что данное выражение получено в предположении отсутствия взаимодействия нанокластера с подложкой. Это предположение верно в том случае, когда процесс обмена заряда между кластером и подложкой происходит на временах  $\tau \gg \tau_{ph-i}$ .

В случае металлической экранировки в нанокластере потенциал  $V(L) = 0$  и выражение (6) сводится к соотношению (4) с  $Q(L) = e$ . При этом сдвиг энергии экранировки,  $\Delta R$ , линейным образом зависит от обратного размера кластера  $1/L$ , что согласуется с экспериментальными данными для кластеров меди с размерами  $l > l_c \approx 2.5$  нм. Наблюдаемое отклонение экспериментальной зависимости  $\Delta R(1/l)$  от линейной можно объяснить зависимостью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(q, l)$  от размера нанокластера  $l$ . Действительно, учет конечности ферми-системы может приводить к изменению электронной структуры металла, проявляющемуся в дискретности электронных уровней, что, как следствие, может отражаться на диэлектрической проницаемости металлического нанокластера.

Воспользуемся простой моделью конечной ферми-системы в виде куба с ребром  $L$ . Как показано в

работе [20], функция  $\varepsilon(q, L)$ , учитывающая дискретную структуру электронных уровней в кубе, имеет вид

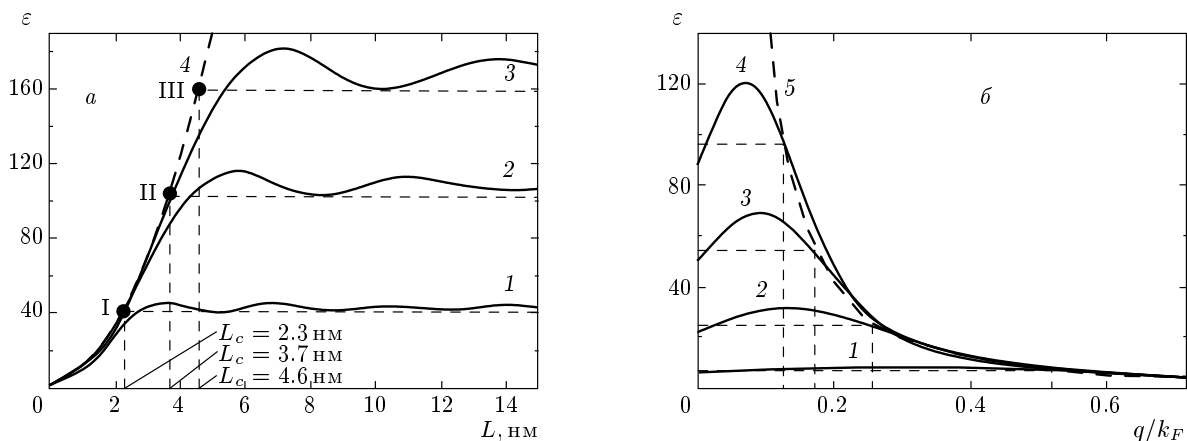
$$\varepsilon(q, L) = 1 + \frac{8\lambda^2}{L^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{\sin^2 [q - q(p)] L/2}{[q^2 - q(p)^2]^2} \times \left[ \frac{4k_F^2 - q(p)^2}{8q(p)k_F} \ln \left| \frac{2k_F + q}{2k_F - q} \right| + \frac{1}{2} \right], \quad (7)$$

где  $\lambda^2 = 4\pi e^2 \rho(\varepsilon_F)$  — обратная длина экранирования,  $\rho(\varepsilon_F)$  и  $k_F$  — плотность состояний и волновой вектор электронов на поверхности Ферми в объемном металле,  $q(p) = p\pi/L$ . Выражение (7) при  $L \rightarrow \infty$  переходит в известную формулу Линхарда для  $\varepsilon(q)$  [21], а при  $q \rightarrow 0$  — в зависимость Томаса–Ферми  $\varepsilon(q) = 1 + \lambda^2/q^2$  [21].

Зависимость диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(q, L)$  от размера  $L$  для значений волнового вектора  $q = k_F/3, k_F/5, k_F/10$  представлена на рис. 9а. Видно, что при достижении некоторого размера  $L_c(q)$  характер зависимости качественно меняется. При  $L > L_c(q)$  диэлектрическая проницаемость практически не зависит от размера системы и с увеличением  $L$  стремится к постоянной величине, соответствующей диэлектрической функции Линхарда  $\varepsilon(q)$  для фиксированного значения  $q$  (горизонтальные штриховые линии на рис. 9а). В длинноволновом приближении ( $q \rightarrow 0$ ) эта функция переходит в зависимость  $\varepsilon(q) = 1 + \lambda^2/q^2$ , описывающую экранировку в объемном металле (экранировка Томаса–Ферми). При  $L < L_c(q)$  диэлектрическая проницаемость не зависит от  $q$  и экранировка определяется размером  $L$  [20]:

$$\varepsilon(L) = 1 + \frac{\lambda^2 L^2}{2\pi^2}.$$

Значения  $L_c$  определяются как точки пересечения прямых  $\varepsilon(q)$  при различных  $q$  с огибающей начальные участки ( $L < L_c$ ) кривой  $\varepsilon \propto L^2$ . При этом в соответствии с условием  $\varepsilon(q_c) = \varepsilon(L_c)$  имеет место соотношение  $L_c = 2\sqrt{\pi}/q_c$ . Величина  $L_c$  соответствует размеру системы (кластера), при котором экранировка Томаса–Ферми сменяется экранировкой, определяемой рассеянием электронов на стенках нанокластеров, аналогично рассеянию электронов с волновым вектором  $k_L \approx 2\pi/L$  на узлах решетки. Видно, что величина  $k_L$  близка к значению волнового вектора  $q_c$ , выше которого происходит качественное изменение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ . Следовательно, при  $L \approx L_c$  происходит изменение экранировки остовой дырки в нанокластере.



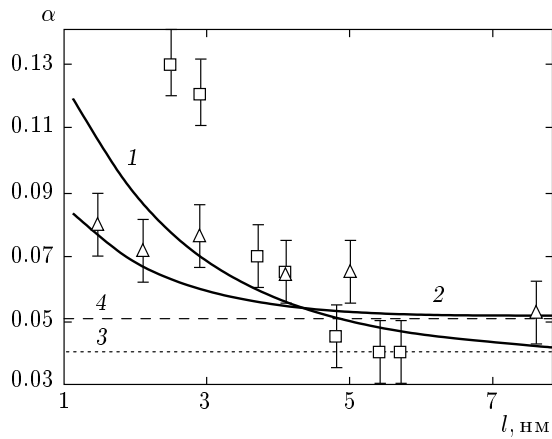
**Рис. 9.** а) Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от размера кластера  $L$  при  $q = k_F/5$  (1),  $k_F/8$  (2),  $k_F/10$  (3). Штриховая кривая 4 соответствует зависимости  $\epsilon(q) \propto L^2$ , точки I, II, III — значениям размеров  $L_c$ , определяемых как точки пересечения прямых  $\epsilon(q)$  при различных  $q$  с зависимостью 4. б) Зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от волнового вектора  $q$  при  $L = 1$  нм (1), 2 нм (2), 3 нм (3), 5 нм (4). Штриховая кривая 5 соответствует диэлектрической проницаемости Томаса–Ферми (металлическая экранировка)

Зависимости  $\epsilon(q, L)$ , используемые при вычислениях с помощью выражения (7), как функции  $q$  для разных значений размера  $L$  приведены на рис. 9б. Жирной штриховой линией на рисунке приведена зависимость диэлектрической проницаемости для объемного металла (экранировка Томаса–Ферми). Видно, что при  $q < q_c$  величина диэлектрической проницаемости для системы ограниченного размера  $L$  остается конечной даже в длинноволновом пределе ( $q \rightarrow 0$ ), а с увеличением  $L$  зависимость  $\epsilon(q)$  совпадает с экранировкой Томаса–Ферми на все большем диапазоне значений волнового вектора  $q$ . Для простоты при интегрировании в выражении (5) использовалась функция  $\epsilon(q, L) = \epsilon(q_c, L)$  при  $q < q_c$  для каждого значения  $L$  (горизонтальные штриховые линии на рис. 9б).

Поэтому нанокластеры меди и золота имеют более сложную форму, которая может быть описана полуэллипсоидом вращения с полуосями  $h$  и  $l/2$  (см. рис. 1). Для сравнения полученной теоретической зависимости  $\Delta R(L)$  изменения энергии экранировки в модельном кластере в виде куба или сферы размера  $L$  (см. выражения (5)–(7)) с экспериментальными данными введем характерный размер кластера  $L$ , определяемый из равенства объемов полуэллипсоида и модельных кластеров:  $L(l) = A(h/l)^{1/3}l$ , где  $A = \sqrt[3]{4}$  и  $A = \sqrt[3]{2\pi/3}$  соответственно для куба и сферы. Теоретическая зависимость  $\Delta R(1/L)$  для нанокластеров меди, рассчитанная в соответствии с выражениями (5)–(7), представлена на рис. 8 сплошной линией 2. Как видно на рис. 8, в преде-

лах погрешности наблюдается удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных зависимостей  $\Delta R(1/l)$ . На рис. 8 штриховая линия соответствует линейной зависимости величины сдвига энергии экранировки от обратного размера кластера для металлического кластера (см. выражение (4) с  $Q(L) = e$ ), совпадающей с зависимостями (5)–(7) для кластеров с размером  $l > l_c \approx 2.5$  нм. Отклонение зависимости  $\Delta R(1/l)$  от линейной наблюдается при  $l_c \approx 2.5$  нм, чему при  $q \rightarrow 0$  соответствует диэлектрическая проницаемость  $\epsilon(l_c) \approx 10$ . Отметим, что в длинноволновом пределе ( $q \rightarrow 0$ ) в соответствии с экранировкой Томаса–Ферми в металле диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  стремится к бесконечности. Следовательно, учет конечности размеров нанокластера приводит к отклонению экранировки от металлической, характеризуемой конечным значением  $\epsilon \approx 10$ , что, в свою очередь, в соответствии с выражениями (5)–(7) объясняет зависимость энергии релаксации  $\Delta R$  от  $l$  при  $l < l_c$ .

Изменение экранировки в нанокластерах меди с размерами  $l < l_c \approx 2.5$  нм обуславливает и наблюдаемую зависимость изменения энергии связи  $\Delta E_b$  основных электронов с уменьшением среднего диаметра кластера (см. рис. 7). Действительно, отклонение зависимости  $\Delta E_b(1/l)$  от линейной имеет место при размерах  $l_c \approx 2.5$  нм. Поскольку, как видно на рис. 8, энергия  $\Delta \epsilon$  начального состояния обратно пропорциональна среднему диаметру кластера на всем диапазоне исследуемых размеров, отклонение зависимости  $\Delta E_b(1/l)$  от линейной может быть



**Рис. 10.** Зависимость индекса сингулярности Андерсона  $\alpha$  от среднего диаметра  $l$  нанокластеров золота ( $\square$ ) и меди ( $\triangle$ ). Сплошные кривые 1 (Au) и 2 (Cu) — теоретические зависимости, построенные в соответствии с формулой (8). Штриховыми линиями 3 и 4 показаны величины  $\alpha$  для объемных металлов Au ( $\alpha = 0.04$ ) и Cu ( $\alpha = 0.05$ )

обусловлено только изменением функции  $\Delta R(1/l)$  вследствие уменьшения экранировки.

В случае нанокластеров золота зависимость  $\Delta E_b(1/l)$  аналогична зависимости для нанокластеров меди, отклоняясь от линейной зависимости при  $l_c \approx 2.8$  нм (см. рис. 7). Можно предположить, что наблюдаемая особенность также обусловлена изменением экранировки остовой дырки валентными электронами кластера при размерах  $l < l_c$ .

Таким образом, согласно полученным данным, можно сделать вывод о том, что отклонение от металлических свойств нанокластеров меди и золота на поверхности ВОПГ происходит при характерных размерах соответственно  $l_c = 2.5$  нм и  $l_c = 2.8$  нм.

С помощью зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  от размера нанокластера также можно объяснить изменение асимметрии РФЭС-линии остовных уровней атомов нанокластеров, обусловленной возбуждением электрон-дырочных пар. Зависимости индекса сингулярности Андерсона  $\alpha$  линий Au4f и Cu2p от среднего диаметра  $l$  нанокластеров золота и меди представлены на рис. 10. Видно, что при увеличении  $l$  величина  $\alpha$  монотонно стремится к значениям, соответствующим объемному металлу,  $\alpha \rightarrow \alpha_{bulk}$  ( $\alpha_{bulk} \approx 0.04$  для Au и  $\alpha_{bulk} \approx 0.05$  для Cu). Эти значения совпадают с известными в литературе [34]. При уменьшении среднего диаметра  $l$  нанокластера индекс сингулярности  $\alpha$  увеличивается, достигая значений

$\alpha \approx 0.13 \approx 3\alpha_{bulk}$  при  $l \approx 2.5$  нм для Au и  $\alpha \approx 0.08 \approx 1.5\alpha_{bulk}$  при  $l \approx 1.5$  нм для Cu.

Наблюдаемое изменение  $\alpha$  не может быть объяснено лишь вкладом поверхностных электронных состояний. Действительно, в работе [35] при исследовании поверхностных состояний металлов с использованием синхротронного источника возбуждающего излучения наибольшее значение измеренной величины  $\alpha$  достигается на поверхности и по отношению к объемному значению составляет  $\alpha_s \approx 1.4\alpha_{bulk}$ .

Выражение для величины  $\alpha$  в случае нанокластера может быть записано в виде [33, 36]

$$\alpha(L) \approx \frac{\rho(\epsilon_F)}{2\pi^2 v_F} \int_0^{2k_F} q \left| \frac{V(q, L)}{\epsilon(q, L)} \right|^2 dq. \quad (8)$$

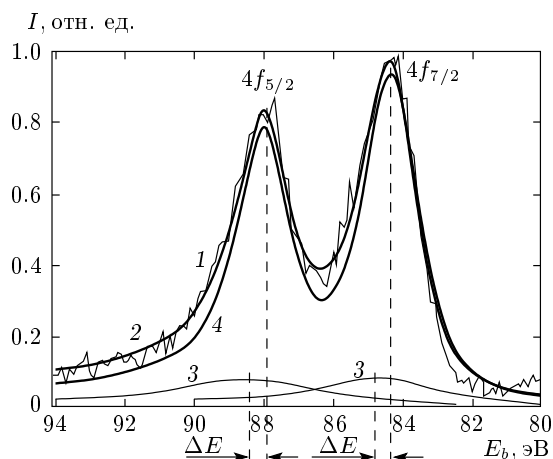
Здесь  $V(q, L)$  — кулоновский потенциал дырки на остовном уровне нанокластера в фурье-представлении с учетом конечного размера кластера,  $v_F$  — скорость электронов на поверхности Ферми. Дискретность энергетических уровней в кластере конечного размера с учетом  $s$ - $d$ -регибридизации приводит к зависимости плотности состояний на уровне Ферми от размера кластера и, следовательно, к зависимости  $k_F \sim 1/l$ , определяемой главным образом  $s$ -электронами.

Нетрудно показать, что в приближении  $V(q)/\epsilon(q) = \text{const}$  выражение (8) сводится к известной зависимости [37]

$$\alpha \propto \left( \frac{V}{\epsilon} \rho(\epsilon_F) \right)^2,$$

которая может быть использована для качественной оценки величины  $\alpha$  при изменении экранировки остовного потенциала и плотности электронных состояний на поверхности Ферми.

Численный расчет зависимости индекса сингулярности  $\alpha$  от размера кластера согласно выражению (8) для золота и меди представлен на рис. 10 в виде сплошных кривых 1 и 2. Качественно полученные зависимости согласуются с экспериментальными данными. Увеличение  $\alpha$  с уменьшением среднего диаметра  $l$  кластера (см. рис. 10) объясняется ослаблением эффективности экранировки потенциала остовой дырки электронами кластера и, следовательно, увеличением абсолютного значения экранированного потенциала  $|V(q, l)/\epsilon(q, l)|$ . Таким образом, наблюдаемые зависимости индекса сингулярности  $\alpha$  и энергии экранировки  $\Delta R$  от размера нанокластера имеют общую причину их возникновения: изменение диэлектрической проницаемости



**Рис. 11.** РФЭС-спектр  $4f$ -уровня нанокластеров золота размером  $l \approx 2.9$  нм (кривая 1), аппроксимированный функцией  $I_{DS}$  (см. выражение (2) в тексте): кривая 2 — с учетом спутных пиков одноэлектронных переходов (представлены кривыми 3),  $\alpha = 0.12$ , кривая 4 — без учета пиков 3,  $\alpha = 0.07$

$\varepsilon(l)$ , определяющей экранировку потенциала дырки на основном уровне атома электронами нанокластера.

Вместе с тем имеет место количественная расхожимость между расчетными и экспериментальными значениями величины  $\alpha$  для нанокластеров Au и Cu. Так, для кластеров со средним диаметром  $l \approx 2$  нм расчетное ( $\delta\alpha_{th}$ ) и экспериментальное ( $\delta\alpha_{exp}$ ) увеличение индекса сингулярности  $\delta\alpha = [\alpha(l) - \alpha_{bulk}]/\alpha_{bulk}$  относительно значения для объемного металла ( $\alpha_{bulk}^{Cu} = 0.05$ ,  $\alpha_{bulk}^{Au} = 0.04$ ) составляет

$$\delta\alpha_{th}^{Cu} \approx 0.4, \quad \delta\alpha_{exp}^{Cu} \approx 0.6,$$

$$\delta\alpha_{th}^{Au} \approx 0.9, \quad \delta\alpha_{exp}^{Au} \approx 2.3.$$

Отсюда можно сделать вывод, что наблюдаемое увеличение асимметрии РФЭС-спектров с уменьшением размера нанокластера как для золота, так и для меди не может быть объяснено только лишь возбуждением  $e-h$ -пар.

Увеличение асимметрии исследуемых спектральных линий, по-видимому, можно объяснить, принимая во внимание возможные процессы одноэлектронных возбуждений в вышележащие связанные состояния, проявляющиеся в возникновении спутного пика в РФЭС-спектре со стороны меньших кинетических энергий [14]. Такие возбуждения могут иметь место при достаточно малых размерах кластера диаметром  $l \leq l_c$  ( $l_c \approx 2.0$  нм) при переходе

от спектра состояний металла к дискретному спектру состояний нанокластера. При таких размерах изменяются экранировка потенциала остоной дырки (величина  $\Delta R$ , см. рис. 8) и туннельный ток (см. рис. 3). Добавление к расчетному (рис. 11) асимметричному спектру с  $\alpha = 0.07$  спутных пиков на расстоянии  $\Delta E \approx 0.4$  эВ от основных линий  $Au4f_{5/2}$  и  $Au4f_{7/2}$  приводит к совпадению (спектр 2) с экспериментальным спектром в пределах погрешности измерений. Из этого следует, что в спектре дискретных состояний нанокластеров существуют свободные состояния с  $\Delta E \approx 0.4$  эВ. Для нанокластеров меди расхождение расчетной зависимости  $\alpha(l)$  и экспериментальных данных (см. рис. 10) существенно меньше, чем для нанокластеров золота. Из этого следует, что вклад спутных пиков в асимметрию РФЭС-линии  $Cu2p_{3/2}$  меньше, чем в случае нанокластеров золота.

В соответствии с зависимостями  $\alpha(l)$  на рис. 10 для нанокластеров Au вклад спутных пиков в асимметрию 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. 3).

Авторы признательны Ю. Ю. Лебединскому и А. В. Зенкевичу за помощь в получении нанокластеров с помощью импульсного лазерного осаждения, в проведении СТМ-исследований и экспериментов. Работа выполнена (М. А. П. и Д. А. А.) при поддержке совместной российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (Basic Research and Higher Education Program 2003, Postdoctoral Fellowship) Американского фонда гражданских исследований (CRDF) и Министерства образования РФ (грант № Y1-P-01-12). Авторы также выражают благодарность Б. Йоханссону (B. Johansson), Н. В. Скородумовой, И. В. Тренину за обсуждение полученных результатов и Шведской Королевской академии наук за финансовую поддержку.

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. A. de Heer, Rev. Mod. Phys. **65**, 611 (1993).
2. T. J. Thornton, Rep. Progr. Phys. **57**, 311 (1994).
3. C. Binns, Surf. Sci. Rep. **44**, 1 (2001).

4. E. Ganz, K. Sattler, and J. Clarke, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1856 (1998).
5. C. Xu, X. Lai, and D. W. Goodman, *Phys. Rev. B* **56**, 464 (1997).
6. P. N. First, J. A. Stroschio, R. A. Dragoset et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1416 (1989).
7. H. Haberland, B. von Issendorff, J. Yufen et al., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3212 (1992).
8. В. Д. Борман, С. Ч. Лай, М. А. Пушкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **76**, 7, 520 (2002).
9. K. Rademann, B. Kaiser, U. Even et al., *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2319 (1987).
10. M. E. Garcia, G. M. Pastor, and K. H. Bennemann et al., *Phys. Rev. B* **48**, 8388 (1993).
11. J. Zhao, X. Chen, and G. Wang, *Phys. Rev. B* **50**, 15424 (1994).
12. J. Wang, G. Wang, and J. Zhao, *Phys. Rev. A* **68**, 013201 (2003).
13. P. H. Citrin and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **16**, 4256 (1977).
14. В. Д. Борман, В. В. Лебидько, М. А. Пушкин и др., *Письма в ЖЭТФ* **80**, 633 (2004).
15. P. H. Citrin and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **27**, 3176 (1983).
16. *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*, под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха, Мир, Москва (1987).
17. G. D. Mahan, *Phys. Rev.* **163**, 612 (1967).
18. P. W. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **18**, 1049 (1967).
19. G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and S. E. Youngquist, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2310 (1983).
20. M. Cini and P. Ascarelli, *J. Phys. F* **3**, 285 (1970).
21. Д. Займан, *Принципы теории твердого тела*, Мир, Москва (1974).
22. D. R. Rainer and D. W. Goodman, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **131**, 259 (1998).
23. V. N. Nevolin, A. V. Zenkevich, X. Ch. Lai et al., *Laser Phys.* **11**, 7824 (2001).
24. S. Hufner and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **11**, 678 (1975).
25. S. Doniach and M. Sunjic, *J. Phys. C* **3**, 285 (1970).
26. A. R. Williams and N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 954 (1978).
27. H. Gronbeck and P. Broqvist, *Phys. Rev. B* **71**, 073408 (2005).
28. Э. Л. Нагаев, *УФН* **162**, 49 (1992).
29. В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин, *Электронная спектроскопия кристаллов*, Наук. думка, Киев (1976).
30. В. Я. Демиховский, Г. А. Вугальтер, *Физика квантовых низкоразмерных структур*, Логос, Москва (2000).
31. G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. B* **33**, 5384 (1986).
32. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979).
33. D. C. Langreth, *Phys. Rev. B* **1**, 471 (1970).
34. S. Hufner and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **11**, 5197 (1975).
35. G. K. Wertheim, D. M. Riffe, and P. H. Citrin, *Phys. Rev. B* **45**, 8703 (1992).
36. P. Ascarelli, *Sol. St. Comm.* **4**, 1998 (1974).
37. J. J. Hopfield, *Comm. Sol. St. Phys.* **2**, 2 (1969).