

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА

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

*Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»  
115409, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 28 июля 2009 г.

Представлены результаты экспериментального исследования электронных свойств нанокластеров переходных (Cr, Co, Ni) и благородных (Cu, Au) металлов на поверхности высокоориентированного пиролитического графита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Получены зависимости изменения энергии связи  $\Delta E_b$ , энергий начального  $\Delta E_i$  и конечного  $\Delta E_f$  состояний остоновых электронов атомов нанокластеров, а также собственной ширины  $\gamma$  и индекса сингулярности  $\alpha$  фотоэлектронных линий от размера кластеров  $d$ . Обнаружено качественное различие поведения зависимостей  $\Delta E_i(d)$  и  $\alpha(d)$  для двух групп металлов, Ni, Cr и Co, Cu. Поведение энергии конечного состояния ( $\Delta E_f < 0$ ) и ширины линии ( $\Delta\gamma > 0$ ) одинаково для кластеров всех исследованных металлов. Показано, что заметный вклад в  $E_i$  оказывает перенос валентных электронов на границе раздела кластер–подложка, вызванный контактной разностью потенциалов. Определено значение нескомпенсированного заряда, приходящегося на один нанокластер, в зависимости от его размера и числа атомов в кластере. Зависимость  $\Delta E_f(d)$  обусловлена кулоновской энергией заряженного кластера и ослаблением электронной экранировки, которое для исследованных металлов оказывается различным. Уширение фотоэлектронных линий определяется распределением кластеров по размерам и ослаблением электронной экранировки в конечной ферми-системе. Асимметрию спектров остоновых уровней нанокластеров удается объяснить в рамках явления возбуждения электрон-дырочных пар вблизи уровня Ферми. Рассмотрено влияние структуры плотности электронных состояний  $d$ -зоны переходных металлов на асимметрию фотоэлектронных линий и сделан вывод о качественном изменении структуры плотности состояний вблизи уровня Ферми при уменьшении размера нанокластеров. Полученные результаты свидетельствуют о том, что поведение электронной подсистемы кластеров исследованных  $d$ -металлов в диапазоне размеров 2–10 нм близко к поведению нормальной ферми-системы.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Промежуточное положение нанокластера между изолированным атомом и объемным металлом дает возможность исследовать эволюцию свойств вещества с уменьшением числа атомов в нем. Помимо этого, кластеры металлов нанометрового размера проявляют уникальные свойства, не присущие ни изолированным атомам, ни металлам, что, в свою очередь, определяет практический интерес к таким объектам. Например, нанокластеры переходных металлов и их соединений являются основой для устройств памяти нового поколения [1, 2]. Во многом практическое использование нанокластеров

металлов основано на особенностях их электронных свойств.

Металлы переходных групп являются примером систем с сильными межэлектронными корреляциями, которые обуславливают особые свойства таких металлов [3]. Необходимость учета электронных корреляций приводит к значительной сложности теоретического описания переходных металлов даже для макроскопических систем.

В случае нанокластеров переходных металлов, представляющих собой сильнокоррелированные наноразмерные системы, понимание и описание эволюции электронных свойств представляет собой еще более сложную задачу. Разработка экспериментальных методов исследования электронных свойств нанокластеров переходных металлов является акту-

\*E-mail: pushkin@mephi.ru

альной задачей современной физики наноразмерных структур.

Изучать электронные свойства нанокластеров металлов в зависимости от их размера позволяет метод рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) спектроскопии (РФЭС), который не только является чувствительным к химическому окружению атома (локальной электронной плотности), но и служит причиной появления возбуждений в электронной системе. Фотоэлектронные спектры остовных электронных уровней несут информацию о начальном состоянии электронной системы (до фотоионизации), а также о многочастичных процессах, сопровождающих фотоионизацию [4, 5]. Появление остовой дырки в процессе фотоионизации приводит к изменению состояния многоэлектронной системы и ее последующей релаксации. В проводниках релаксация проявляется в виде экранировки остовой дырки электронами проводимости. Энергия  $E_r$ , выделяющаяся в процессе релаксации электронной системы (энергия релаксации), может быть передана фотоэлектрону [4], приводя к уменьшению измеряемой методом РФЭС энергии связи  $E_b$  ( $E_b = h\nu - E_{kin}$ ,  $h\nu$  — энергия кванта рентгеновского излучения,  $E_{kin}$  — кинетическая энергия фотоэлектрона)<sup>1)</sup>. Обычно [4, 6] влияние релаксации на измеряемую методом РФЭС энергию связи записывается в виде  $E_b = E_i - E_r$ , где  $E_i$  — энергия связи без учета релаксации (так называемая энергия начального состояния).

В нанокластерах металлов уменьшение размера  $d$  кластера может сопровождаться как изменением начального состояния электронной системы кластера, так и изменением характера экранировки. Это приводит к сдвигу энергии связи  $\Delta E_b$  остовных электронов кластера относительно значения для объемного металла:

$$\Delta E_b(d) = E_b(d) - E_b^{bulk} = \Delta E_i - \Delta E_f.$$

Величины  $\Delta E_i$  и  $\Delta E_f$  принято называть сдвигами энергий начального и конечного состояний [7]. Экспериментально их можно определить с помощью метода оже-параметра, предложенного Вагнером [8–10]. Отметим, что полученное данным методом значение сдвига энергии конечного состояния  $\Delta E_f = \Delta E_r - E_C$  в общем случае включает не только изменение энергии релаксации  $\Delta E_r$ , но и кулоновскую энергию  $E_C$  кластера, остающегося заряженным после вылета фотоэлектрона [10].

Сдвиги энергий начального и конечного состояний при изменении размера кластеров наблюда-

лись методом РФЭС для нанокластеров благородных (Cu [11–14], Au [15], Pd [16], Pt [17]), переходных (Co [18], Ni [19]) металлов, а также Sn [10] на поверхностях высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) [11, 14], аморфного углерода [12, 16, 19], Ni, Mo [11] и оксидов ( $Al_2O_3/NiAl$  [18],  $Al_2O_3/Re$  [13],  $SrTiO_3$  [17],  $ZrO_2$  [15]).

Для различных систем с уменьшением размера кластеров наблюдалось как уменьшение, так и увеличение энергий начального и конечного состояний. Так, для кластеров благородных металлов (Au и Pt) на поверхности аморфного углерода величины  $\Delta E_f$  и  $\Delta E_i$  положительны, а на поверхности оксидов — отрицательны, что может свидетельствовать о значительной роли подложки. В то же время экспериментальные значения  $\Delta E_i$ , полученные в работах [12, 14] для системы Cu/C, носят противоречивый характер. В рамках одного исследования [14] влияние подложки на значения сдвига энергии начального и конечного состояний показано на системе кластеров Cu на поверхностях ВОПГ и полимерной пленки: для Cu/ВОПГ большой вклад в сдвиг энергии связи вносит величина  $\Delta E_i$ , а для кластеров Cu на поверхности полимера — величина  $\Delta E_f$ .

В большинстве указанных работ сдвиг энергии начального состояния остовных электронов объяснялся изменением плотности электронных состояний (сужением валентной зоны кластера) в результате увеличения роли поверхностных атомов кластера при уменьшении его размера, что частично подтверждается корреляцией величин  $\Delta E_i$  и поверхностного сдвига энергии связи для металлов [20]. Однако в рамках данного подхода невозможно даже качественно объяснить наблюдаемое экспериментально различие знаков  $\Delta E_i$  для кластеров одного металла на поверхности различных подложек.

В качестве причины, объясняющей сдвиг энергии конечного состояния остовных электронов в кластере, в литературе указываются ослабление электронной экранировки [14] и изменение кулоновской энергии заряженного кластера  $E_C = e^2/2d$  при уменьшении его размера  $d$  [21]. Для системы кластеров Cu/ВОПГ отклонение зависимости  $\Delta E_r(1/d)$  от линейной при  $d \approx 2.5$  нм было описано в рамках приближения свободных электронов с учетом конечного значения диэлектрической проницаемости нанокластера [22], что может указывать на начало перехода кластера в неметаллическое состояние.

Таким образом, на сегодняшний день не существует систематического экспериментального исследования и анализа имеющихся данных по сдвигам энергий начального и конечного состояний электрон-

<sup>1)</sup> Здесь величина  $E_b$  отсчитывается относительно уровня вакуума.

ных уровней в нанокластерах металлов на поверхности подложек, а также модели, непротиворечиво объясняющей все экспериментальные данные.

В экспериментальных фотоэлектронных спектрах остовных уровней атомов металлов наблюдаются асимметричные линии с затянутыми хвостами со стороны больших значений энергии связи. В литературе наблюдаемую асимметрию спектральных линий для простых и благородных металлов связывают с явлением возбуждения электрон-дырочных ( $e-h$ ) пар с малой энергией и большим импульсом вблизи поверхности Ферми, предсказанным Андерсоном [23] для случая «внезапного» появления возмущающего потенциала (остовой дырки) в электронной системе (катастрофа ортогональности Андерсона). Спектр  $e-h$ -пар имеет вид  $f(E) \propto 1/E^{1-\alpha}$  и характеризуется индексом сингулярности Андерсона  $\alpha$  ( $0 < \alpha < 1$ ), который определяется плотностью электронных состояний и экранировкой [24, 25]. Изменение электронных характеристик нанокластера при уменьшении его размера должно приводить к изменению спектра  $e-h$ -возбуждений и, следовательно, к изменению асимметрии  $\Delta\alpha$  фотоэлектронных спектров.

В работах [22, 26–30] для нанокластеров ряда  $d$ -металлов экспериментально наблюдалось как увеличение, так и уменьшение асимметрии фотоэлектронных спектров остовных уровней с уменьшением размера кластера. Однако описание наблюдаемых зависимостей проведено не было. Впервые попытка качественного описания увеличения индекса сингулярности для нанокластеров Cu и Au с уменьшением их размера была предложена в работе [22]. Систематического анализа асимметрии спектральных линий остовных уровней в нанокластерах переходных металлов до настоящего времени не проводилось.

В работе [31] было показано, что наличие особенностей плотности состояний в металлах приводит к изменению спектра  $e-h$ -возбуждений и, следовательно, формы фотоэлектронных спектров. Было получено выражение для формы линии в случае произвольной плотности состояний, однако его использование для анализа экспериментальных спектров без знания структуры плотности состояний оказывается затруднительным. С другой стороны, явление катастрофы ортогональности предсказано Андерсоном [23] только для свободных электронов, поэтому вопрос о применимости модели катастрофы Андерсона к описанию наблюдаемой асимметрии спектров нанокластеров переходных металлов остается открытым.

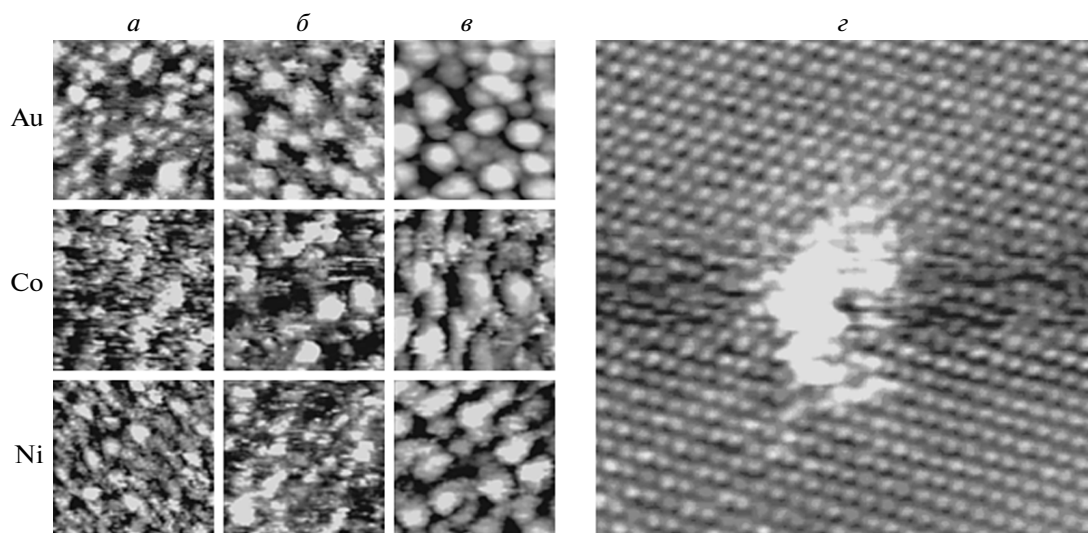
Таким образом, к настоящему времени накоплены экспериментальные данные по изменению величин  $\Delta E_b$ ,  $\Delta E_i$ ,  $\Delta E_f$  и  $\Delta\alpha$  с уменьшением размера кластеров простых и благородных металлов, которые удовлетворительно описываются в рамках модели свободных электронов. Однако для нанокластеров переходных металлов понимание эволюции электронных свойств в зависимости от размера кластеров практически отсутствует, что во многом обусловлено сложностью учета многозонной структуры ( $s$ - и  $d$ -состояния).

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование эволюции электронных свойств нанокластеров ряда переходных (Cr, Co, Ni) и, для сравнения, благородных (Cu, Au) металлов на поверхности ВОПГ методом РФЭС путем комплексного анализа всех параметров фотоэлектронных спектров остовных уровней кластеров, позволяющих характеризовать состояние электронной подсистемы. Описание методики эксперимента и обработки полученных данных представлено в разд. 2. Экспериментальные зависимости величин  $\Delta E_b$ ,  $\Delta E_i$ ,  $\Delta E_f$ ,  $\alpha$  и собственной ширины  $\gamma$  фотоэлектронных спектров от среднего размера кластеров исследованных металлов получены из анализа рентгеновских фотоэлектронных и оже-электронных линий (разд. 3). Обнаружено качественное различие поведения величин  $\Delta E_i$  и  $\alpha$  с уменьшением размера кластера:  $\Delta E_i > 0$ ,  $\Delta\alpha < 0$  для Cr и Ni и  $\Delta E_i < 0$ ,  $\Delta\alpha > 0$  для кластеров Cu и Co. Раздел 4 содержит обсуждение полученных экспериментальных данных и описание предлагаемой модели, объясняющей наблюдаемые закономерности.

Полученные результаты (изменение энергий остовных электронных уровней в атомах нанокластеров, изменения электронной экранировки и спектра электронных возбуждений вблизи энергии Ферми с уменьшением размера кластеров переходных металлов) свидетельствуют о том, что поведение электронной подсистемы кластеров исследованных  $d$ -металлов конечного размера близко к поведению ферми-системы, по крайней мере в диапазоне размеров нанокластеров  $d = 2-10$  нм.

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование нанокластеров проводилось методом импульсного лазерного осаждения атомов металла (Cr, Co, Ni, Cu, Au) на поверхность ВОПГ(0001) при комнатной температуре в услови-

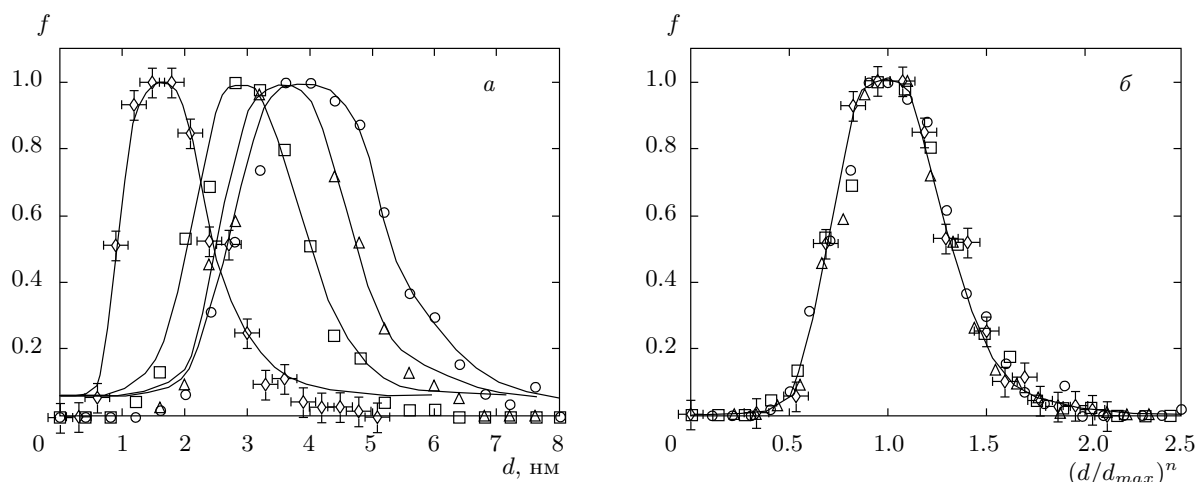


**Рис. 1.** *a–в*) СТМ-изображения ( $50 \times 50$  нм) нанокластеров Au, Co и Ni, сформированных с помощью импульсного лазерного осаждения на поверхности ВОПГ(0001) при разном количестве импульсов осаждения. Для Au: *a* —  $N = 10$ ,  $\langle d \rangle \approx 1.9$  нм; *б* —  $N = 100$ ,  $\langle d \rangle \approx 3.1$  нм; *в* —  $N = 400$ ,  $\langle d \rangle \approx 4.3$  нм. Для Co: *a* —  $N = 60$ ,  $\langle d \rangle \approx 1.8$  нм; *б* —  $N = 200$ ,  $\langle d \rangle \approx 2.6$  нм; *в* —  $N = 500$ ,  $\langle d \rangle \approx 3.5$  нм. Для Ni: *a* —  $N = 100$ ,  $\langle d \rangle \approx 1.7$  нм; *б* —  $N = 300$ ,  $\langle d \rangle \approx 2.4$  нм; *в* —  $N = 500$ ,  $\langle d \rangle \approx 3.5$  нм. *г*) СТМ-изображение ( $6 \times 6$  нм) одиночного нанокластера Au на поверхности ВОПГ с атомным разрешением

ях высокого вакуума (давление остаточных газов  $p \sim 10^{-8}$  Торр) в камере препарирования электронного спектрометра XSAM-800 «Kratos» (см. описание методики в работах [32, 33]). Количество осажденного вещества определялось *in situ* методом РФЭС по затенению пика подложки согласно методике, описанной в работе [32], и *ex situ* методом обратного резерфордского рассеяния. Контроль химического состава поверхности осуществлялся *in situ* с помощью РФЭС. Согласно данным РФЭС, в ходе *in situ*-анализа нанокластеры оставались в металлическом (неокисленном) состоянии, а концентрация адсорбированных атомов кислорода на поверхности ВОПГ(0001) перед осаждением не превышала 0.5 ат.%. Были исследованы серии образцов с числом импульсов осаждения  $N = 20\text{--}20000$ , что соответствовало среднему размеру кластеров  $\langle d \rangle = 1\text{--}7$  нм. Электронные состояния нанокластеров исследовались *in situ* методом РФЭС на электронном спектрометре XSAM-800. Анализ формы и размера полученных на поверхности ВОПГ нанокластеров проводился *ex situ* методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) на сверхвысоковакуумном микроскопе Omicron UHV AFM/STM LF1. Выбор монокристалла ВОПГ в качестве подложки обусловлен удобством проведения исследований методом СТМ.

На рис. 1 приведены типичные СТМ-изображения ансамбля нанокластеров Au, Co и Ni, сформированных на поверхности ВОПГ при различном количестве импульсов осаждения  $N$ . Вследствие различия коэффициентов распыления исследуемых металлов, для формирования кластеров одинакового размера требуется различное количество импульсов осаждения. Из рис. 1 видно, что с увеличением количества осажденного вещества размер нанокластеров увеличивается, а их морфология (форма границы) меняется от шероховатой для кластеров малых размеров ( $\langle d \rangle = 2\text{--}3$  нм, рис. 1*a*) до гладкой овальной для больших кластеров ( $\langle d \rangle = 3.5\text{--}4.0$  нм, рис. 1*в*). Данные особенности морфологии ансамбля нанокластеров связаны с кинетикой образования новой фазы в условиях быстрого осаждения атомов на поверхность, реализуемых при импульсном лазерном осаждении [34]. На рис. 1*г* представлено СТМ-изображение одиночного нанокластера Au на поверхности ВОПГ с атомным разрешением. Видно, что кластер является изолированным и обладает нерегулярной формой, отличной от полусферической.

Из анализа большого числа СТМ-изображений, аналогичных представленным на рис. 1, были получены распределения кластеров по высотам,  $f(h)$ , и латеральным размерам,  $f(d)$ . Высота  $h$  кластера

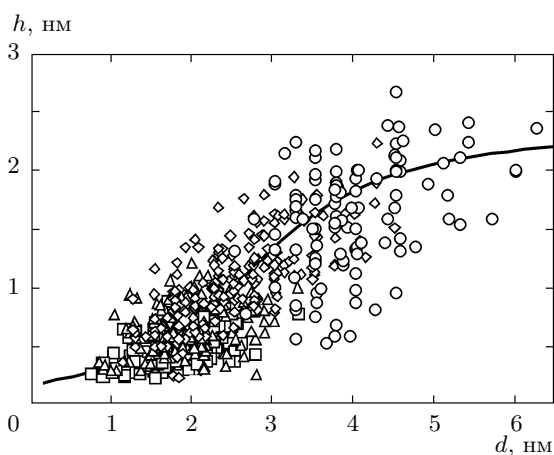


**Рис. 2.** *а*) Распределения  $f(d)$  по размерам  $d$  нанокластеров Au/ВОПГ, сформированных за  $N = 10$  ( $\diamond$ ), 100 ( $\square$ ), 200 ( $\triangle$ ), 400 ( $\circ$ ) импульсов осаждения, полученные из анализа СТМ-изображений. *б*) Нормированные распределения по размерам в координатах  $(d/d_{max})^n$  с  $n = 0.65$  для  $N = 10$ ,  $n = 1.00$  для  $N = 100, 200, 400$

определялась как максимальное значение локальной высоты в пределах одного кластера. Функция распределения кластеров по размерам,  $f(d)$ , определялась из распределения  $f(S)$  кластеров по их площадям  $S$ . Размер кластера  $d$  вычислялся из его площади  $S = \pi d^2/4$  в предположении, что кластеры имеют одинаковую форму [34].

На рис. 2*а* представлены распределения по размерам нанокластеров Au, полученных за 10, 100, 200 и 400 импульсов осаждения. Видно, что распределения являются асимметричными с затянутым в сторону больших размеров хвостом. С увеличением числа импульсов осаждения распределения кластеров по размерам сдвигаются в сторону больших размеров и уширяются, однако асимметричная форма распределений кластеров по размерам не изменяется. Подтверждением этому служит рис. 2*б*, на котором представлены распределения  $f(d)$  кластеров Au, перестроенные в координатах  $(d/d_{max})^n$ , где  $d_{max}$  — наиболее вероятный размер кластеров. Видно, что распределения ложатся на одну кривую, т. е. являются самоподобными. Распределения по размерам кластеров переходных металлов также являются асимметричными и качественно слабо отличаются от представленных на рис. 2.

Распределения нанокластеров по высотам качественно слабо отличаются от распределений по размерам. Из распределений  $f(d)$  и  $f(h)$  были получены средние значения высоты  $h$  и латерального размера  $d$  нанокластеров. На рис. 3 представлена экспериментальная зависимость высоты кластеров Au на поверхности ВОПГ(0001) от их латерального разме-



**Рис. 3.** Экспериментальная зависимость высоты  $h$  нанокластеров Au на поверхности ВОПГ(0001) от их латерального размера  $d$ , полученная из анализа СТМ-изображений; кривая — аппроксимация

ра. Видно, что нанокластеры в диапазоне диаметров  $d = 2.5\text{--}4.5$  нм можно трактовать как трехмерные ( $2h \sim d$ ), а при  $d = 1.0\text{--}2.5$  нм — как двумерные ( $2h < d$ ).

Для исследования электронных свойств нанокластеров непосредственно после их формирования методом импульсного лазерного осаждения на поверхности ВОПГ образец в условиях сверхвысокого вакуума перемещали в камеру анализатора электронного спектрометра XSAM-800 ( $p \sim 10^{-9}$  Торр), соединенную с камерой препарирования. Для возбуждения фотоэлектронов использовалось излучение ли-

нии  $MgK_{\alpha_{1,2}}$  ( $h\nu = 1253.6$  эВ). Погрешность измерения энергии связи определяется точностью измерения положения максимума спектральной линии и зависит от погрешности энергоанализатора и детектора электронов, калибровки шкалы энергии связи и достоверности аппроксимации спектральной линии. Кинетическая энергия электронов измерялась спектрометром XSAM-800 с шагом 0.1 эВ, что обеспечивало погрешность измерения  $\pm 0.05$  эВ. В дополнительной серии экспериментов было получено, что воспроизводимость положения максимума интенсивности спектральных линий объемных металлов составляет  $\pm 0.05$  эВ.

Калибровка шкалы энергии связи проводилась по положению спектральной линии  $Au4f_{7/2}$  металлического золота. Энергия связи уровня  $Au4f_{7/2}$  химически чистого золота составляет  $83.96 \pm 0.01$  эВ [35]. При этом положение линии  $C1s$  ВОПГ, используемого в качестве подложки для нанокластеров, составило  $284.50 \pm 0.05$  эВ, что согласуется с известными значениями энергии связи линии  $C1s$  графита [36]. Относительно данной линии определялось положение линий остовных уровней атомов нанокластеров исследуемых металлов. Значения энергии связи электронов остовных уровней объемных (металлических) образцов представлены в табл. 1 и согласуются с известными литературными данными [36]. Разброс значений энергии связи  $E_b$  для нанокластеров составляет  $\Delta(E_b) \leq \pm 0.05$  эВ (см. ниже рис. 6a). Поэтому погрешность определения значений сдвига энергии связи  $\Delta E_b$  остовных электронов и сдвига кинетической энергии оже-электронов  $\Delta E_{kin}$  составляет  $\Delta(\Delta E_b) = \Delta(\Delta E_{kin}) = \pm 0.07$  эВ. Погрешность определения сдвигов энергий начального  $\Delta E_i$  и конечного  $\Delta E_f$  состояний, определяемых из измеряемых РФЭС-значений  $\Delta E_b$  и  $\Delta E_{kin}$ , составляет  $\Delta(\Delta E_i) = \Delta(\Delta E_f) = \pm 0.07$  эВ. Достоверность экспериментальных данных подтверждается воспроизводимостью спектров для серии образцов нанокластеров, полученных в одинаковых условиях.

Анализ формы РФЭ-линий проводился согласно процедуре, описанной в работах [31, 37], путем аппроксимации экспериментальных данных теоретической зависимостью

$$I(E) = I_0 \int_{-\infty}^{\infty} I_{DS}(E)G(E - \omega) d\omega \quad (1)$$

с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Зависимость (1) представляет собой свертку асимметричной функции Дониаха–Шульнича [38]

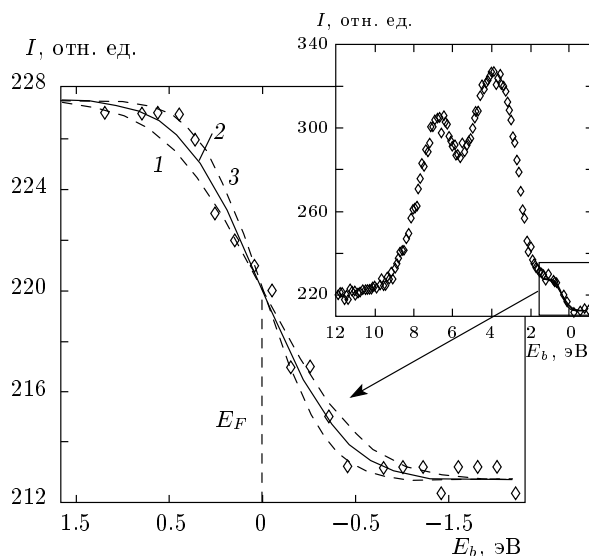


Рис. 4. РФЭ-спектр валентной зоны металлического Au (точки) и его аппроксимация вблизи уровня Ферми  $E_F$  сверткой ступенчатой функции с функцией Гаусса, описывающей приборное уширение с  $\gamma_{sp} = 0.9 \pm 0.2$  эВ; 1 —  $\gamma_{sp} = 1.1$  эВ; 2 —  $\gamma_{sp} = 0.9$  эВ; 3 —  $\gamma_{sp} = 0.7$  эВ

$$I_{DS} = \frac{\cos[\pi\alpha/2 + (1 - \alpha) \arctg(E/\gamma)]}{(E^2 + \gamma^2)^{(1-\alpha)/2}} \quad (2)$$

с функцией Гаусса  $G(E)$ . Здесь  $E = E_b - E_b^{(0)}$  — энергия связи  $E_b$ , отсчитываемая от положения максимума пика  $E_b^{(0)}$ ,  $\gamma$  — собственная ширина линии. Функция (2) является результатом свертки функции Лоренца, описывающей уширение спектральной линии за счет конечного времени жизни остовной дырки ( $\tau_h \approx \hbar/\gamma$ ) с асимметричной степенной функцией вида  $1/E^{1-\alpha}$  с индексом сингулярности  $\alpha$ , отвечающей спектру возбуждения  $e-h$ -пар при экранировке внезапно возникшей остовной дырки валентными электронами.

Функция Гаусса описывает приборное уширение, которое определялось по размытию отсечки спектра на уровне Ферми для металлического образца Au (рис. 4) и составило  $\gamma_{sp} = 0.9 \pm 0.2$  эВ. Помимо этого, гауссово уширение фотоэлектронных линий остовных уровней в нанокластерах может быть обусловлено фонными возбуждениями и наличием распределения кластеров по размерам [39]. Однако в условиях нашего эксперимента их вклад в величину  $\gamma_{sp}$ , согласно оценкам, составляет 0.1–0.2 эВ, т. е. не более 20% [40]. Поэтому при аппроксимации экспериментальных спектров нанокластеров гауссово уширение считалось постоянным.

**Таблица 1.** Экспериментальные значения энергии связи  $E_b$ , собственной ширины  $\gamma$  и индекса сингулярности  $\alpha$  для спектральных линий, соответствующих остоным уровням атомов объемных металлов и нанокластеров Cr, Co, Ni, Cu, Au размером  $\langle d \rangle \approx 1.5$  нм на поверхности ВОПГ, а также сдвигов энергии связи  $\Delta E_b$ , энергий начального  $\Delta E_i$  и конечного  $\Delta E_f$  состояний для нанокластеров, полученные методом оже-параметра. Приведены электронные конфигурации для атомов и объемных металлов с учетом  $s$ - $d$ -гибридизации. Погрешности измерения составляют  $\Delta(E_b) = \pm 0.05$  эВ,  $\Delta(\Delta E_b) = \pm 0.07$  эВ,  $\Delta(\Delta E_i) = \Delta(\Delta E_f) = \pm 0.1$  эВ,  $\Delta(\gamma) = \pm 0.07$  эВ, и  $\Delta(\alpha) = \pm 0.02$  эВ

Металл	Электронная конфигурация		Уровень	Объемный металл			Нанокластер $\langle d \rangle \approx 1.5$ нм				
	Атом	Металл		$E_b$ , эВ	$\gamma$ , эВ	$\alpha$	$\Delta E_b$ , эВ	$\Delta E_i$ , эВ	$\Delta E_f$ , эВ	$\gamma$ , эВ	$\alpha$
Cr	$3d^5 4s^1$	$3d^{4.6} 4s^{1.4}$	$3p$	42.10	0.80	0.28	0.45	—	—	1.50	0.17
			$2p_{1/2}$	583.60	0.65	0.21	0.45	—	—	0.90	0.12
			$2p_{3/2}$	574.40	0.35	0.20	0.35	0.2	-0.2	0.80	0.15
Co	$3d^7 4s^2$	$3d^{7.6} 4s^{1.4}$	$3p$	59.12	0.80	0.30	0.31	—	—	1.00	0.30
			$2p_{1/2}$	793.36	0.70	0.31	0.29	—	—	0.90	0.33
			$2p_{3/2}$	778.29	0.28	0.29	0.20	-0.1	-0.3	0.35	0.36
Ni	$3d^8 4s^2$	$3d^{9.4} 4s^{0.6}$	$3p$	66.50	0.95	0.17	0.67	—	—	1.35	0.12
			$2p_{1/2}$	870.00	0.70	0.10	0.24	—	—	1.05	0.10
			$2p_{3/2}$	852.80	0.30	0.15	0.28	0.2	-0.1	0.65	0.15
Cu	$3d^{10} 4s^1$	$3d^{9.6} 4s^{1.4}$	$2p_{1/2}$	952.64	0.70	0.06	0.31	—	—	0.80	0.07
			$2p_{3/2}$	932.77	0.35	0.06	0.31	-0.2	-0.5	0.50	0.10
Au	$5d^{10} 6s^1$	$5d^{10-x} 6s^{1+x}$	$4f_{5/2}$	87.67	0.25	0.04	0.67	—	—	0.54	0.08
			$4f_{7/2}$	84.00	0.24	0.04	0.65	—	—	0.51	0.09

Каждая спектральная линия задавалась четырьмя параметрами: положением пика  $E_b^{(0)}$ , его интенсивностью  $I_0$ , шириной  $\gamma$  и индексом сингулярности  $\alpha$ . Варьированием этих параметров добивались наилучшего соответствия экспериментальных и расчетных данных в диапазоне от +5 до -10 эВ относительно положения пика  $E_b^{(0)}$ . Вклад фона неупруго-рассеянных электронов в данном диапазоне считался линейно возрастающим с ростом  $E_b$ . В случае хорошо разрешенных линий дублетов  $2p_{1/2}$ - $2p_{3/2}$  для Co, Cr, Cu и  $4f_{5/2}$ - $4f_{7/2}$  для Au их параметры  $\gamma$  и  $\alpha$  считались независимыми. Описание неразрешенных пиков переходов  $3p_{1/2}$ - $3p_{3/2}$  для Co, Cr и Ni проводилось двумя линиями с одинаковыми значениями  $\gamma$  и  $\alpha$ .

Таким образом, в результате аппроксимации экспериментальных спектров были определены значения энергии связи  $E_b^{(0)}$  остовных электронов, собственной ширины линий  $\gamma$  и их индекса сингулярности  $\alpha$  для нанокластеров разного размера. Вследствие распределения нанокластеров по разме-

рам указанные параметры характеризуют ансамбль нанокластеров с определенным средним размером кластеров  $\langle d \rangle$ . В силу монотонной зависимости  $E_b(\langle d \rangle)$ , что подтверждается результатами исследований сдвига энергии связи в системах монодисперсных нанокластеров металла (Au, Pt) [40, 41]), определяемые в наших экспериментах значения  $E_b$  отвечают нанокластерам с размером, соответствующим среднему размеру кластеров в исследуемом ансамбле. Поскольку форма распределений кластеров по размерам при изменении  $\langle d \rangle$  не меняется (см. рис. 2б), наличие распределения по размерам не влияет на измеряемую зависимость  $\alpha(\langle d \rangle)$ . Влияние распределения кластеров по размерам на ширину спектральных линий обсуждается в разд. 4.3. Погрешность определения ширины линий и индекса сингулярности составила  $\Delta(\gamma) = \pm 0.07$  эВ и  $\Delta(\alpha) = \pm 0.03$  эВ.

Для кластеров Cu, Cr, Co и Ni также были исследованы линии оже-электронов,  $CrL_3M_{23}V$ ,  $CoL_3VV$ ,  $NiL_3VV$  и  $CuL_3VV$ , возбуждаемых рент-

геновским излучением с энергией  $h\nu = 1253.6$  эВ, и определены значения их кинетической энергии  $E_{kin}$ . Из этих данных с использованием метода оже-параметра [9] были определены значения вкладов в сдвиг энергии связи величин  $\Delta E_i$  и  $\Delta E_f$  в соответствии с выражениями

$$\begin{aligned}\Delta E_f &= \Delta\alpha'/2, \\ \Delta E_i &= \Delta E_b + \Delta\alpha'/2,\end{aligned}\quad (3)$$

где  $\alpha' = E_b + E_{kin}$  — оже-параметр. При этом погрешность определения величин  $\Delta E_i$  и  $\Delta E_f$  составляет  $\pm 0.1$  эВ. Выражения (3) получены в следующем приближении [9, 10]:

1) изменение энергии начального и конечного состояний остонового и валентных уровней, участвующих в оже-переходе, одинаково:  $\Delta E_i^{(2p)} = \Delta E_i^{(3d)}$ ,  $\Delta E_{kin}^{(2p)} = \Delta E_{kin}^{(3d)}$  (откуда вытекает равенство сдвигов энергии связи остонового и валентного уровней,  $\Delta E^{(2p)} = \Delta E^{(3d)}$ );

2) энергия взаимодействия двух дырок в валентной зоне в конечном состоянии оже-перехода с размером кластера не изменяется.

Для проверки справедливости первого утверждения были проанализированы зависимости разности  $\Delta E_b^{(2p)} - \Delta E_b^{(3d)}$  сдвигов энергии связи остонового уровня (2p) и положения максимума валентной зоны (3d) от размера кластера для Cu, Co, Ni и Cr. Согласно экспериментальным данным, при размерах кластеров  $\langle d \rangle \geq 2.5$  нм сдвиги остонового и валентного уровней в пределах погрешности измерения остаются одинаковыми ( $\Delta E_b^{(2p)} - \Delta E_b^{(3d)} = 0$ ), что свидетельствует в пользу справедливости первого утверждения. Для кластеров с размерами меньше 2.5 нм наблюдается различие,  $\Delta E_b^{(2p)} - \Delta E_b^{(3d)} \approx -0.1$  эВ, что может привести к незначительному увеличению получаемых из выражений (3) значений  $\Delta E_i$  и  $\Delta E_f$ . Однако, поскольку наблюдаемое различие укладывается в пределы погрешности измерения, при обработке экспериментальных данных оно не учитывалось.

Проведенный *in situ* анализ образцов методом РФЭС свидетельствует об отсутствии окисления нанокластеров. В то же время РФЭС-спектры кластеров Ni, Co и Cr, полученные после выноса образцов в атмосферу и проведения СТМ-измерений, подтверждают наличие на поверхности кластеров оксидного или гидроксидного слоя, толщина которого зависит от размера кластеров. Величина химического сдвига остоновых уровней рассматриваемых металлов в окисленном состоянии (1–3 эВ) намного превышает размерный сдвиг энергии связи ( $\leq 0.5$  эВ).

Для СТМ слой оксида металла толщиной 1–2 нм является туннельно-прозрачным, поэтому полученные изображения характеризуют только металлическую часть нанокластеров. Следовательно, средний размер кластеров  $\langle d \rangle$ , определенный из построенных по результатам анализа СТМ-изображений функций распределения кластеров по размерам, может оказаться меньше размера кластеров до их выноса в атмосферу.

Для оценки возможной ошибки в определении размеров кластеров по СТМ-изображениям вследствие их частичного окисления был проведен расчет среднего размера кластеров с использованием значения номинальной толщины  $h$  осажденного слоя металла, определенного методом обратного резерфордовского рассеяния, и числовой плотности кластеров  $n_{cl}$ , полученной из данных СТМ, в предположении полусферической формы кластеров и отсутствия распределения по размерам согласно методике, использованной в работе [42]. Различие расчетных и измеренных значений среднего размера кластеров составляет около 1 нм для  $\langle d \rangle \approx 3$  нм и примерно 0.2 нм для  $\langle d \rangle \approx 1.5$  нм. Наибольшая ошибка наблюдается для кластеров больших размеров, электронные характеристики которых (см. разд. 3) слабо отличаются от характеристик объемного металла. В то же время наибольшее изменение электронной структуры кластеров происходит при размерах 1–2 нм, для которых ошибка в определении размера оказывается наименьшей.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 5 представлены экспериментальные РФЭС-спектры остоновых 2p-уровней атомов кластеров Cr, Co, Ni, Cu размером около 2 нм, объемных металлов, а также их аппроксимация зависимостью (1). Как видно из рис. 5, расчетные зависимости в пределах погрешности удовлетворительно описывают форму экспериментальных спектров. Наблюдаемый спутник низкой интенсивности между линиями дублета  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$  связан с возбуждением валентных d-электронов [43].

Как видно из рис. 5, фотоэлектронные линии нанокластеров уширены и сдвинуты относительно положения линий объемных металлов в сторону больших значений энергии связи. Максимальные значения  $\Delta E_b$ ,  $\Delta E_i$  и  $\Delta E_f$ , соответствующие кластерам минимального размера  $d \approx 1.5$  нм и полученные в результате аппроксимации спектров расчетной зависимостью, приведены выше в табл. 1. На рис. 6 представлены зависимости от  $\langle d \rangle$  величин  $\Delta E_b$ ,  $\Delta E_i$



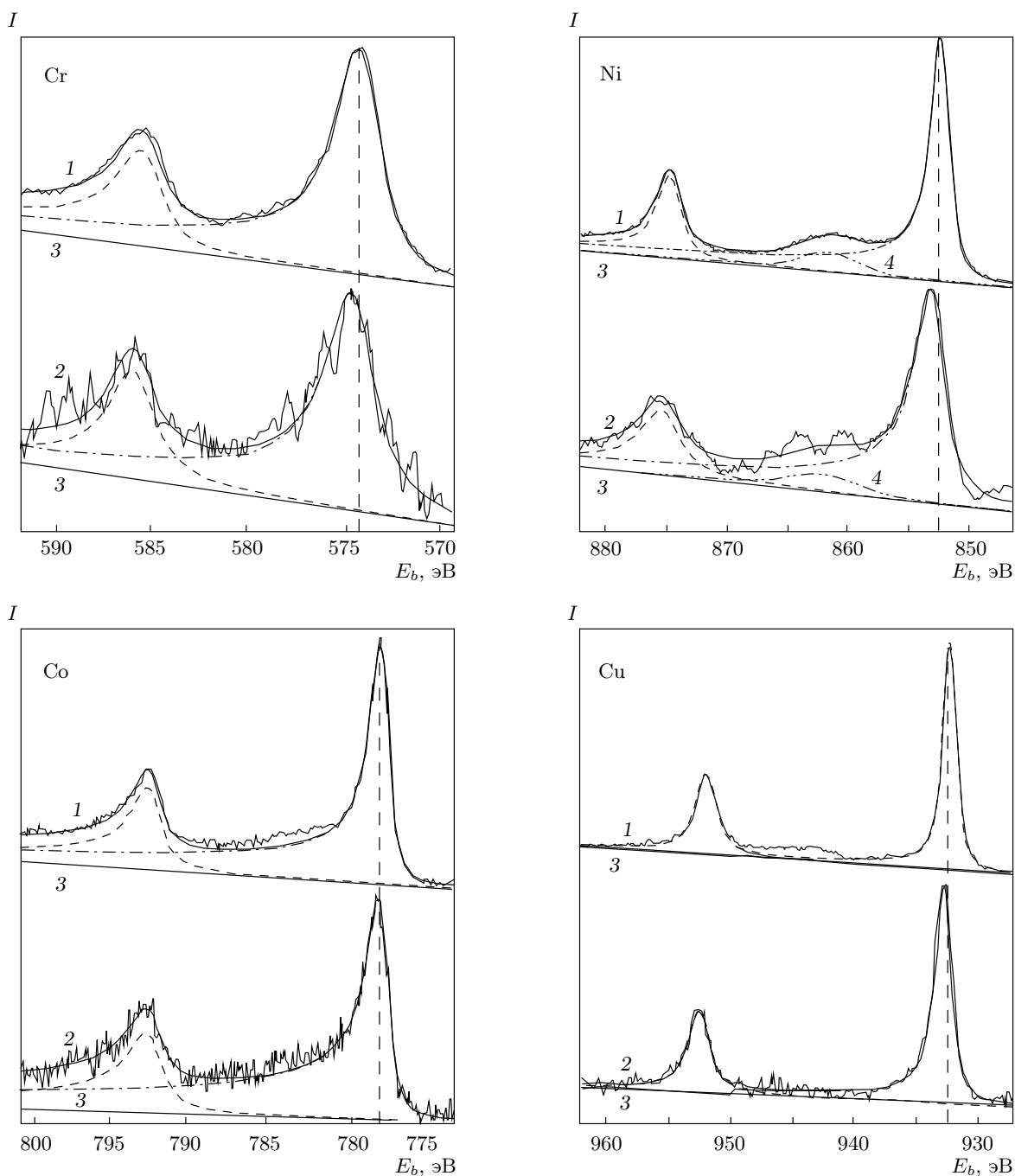
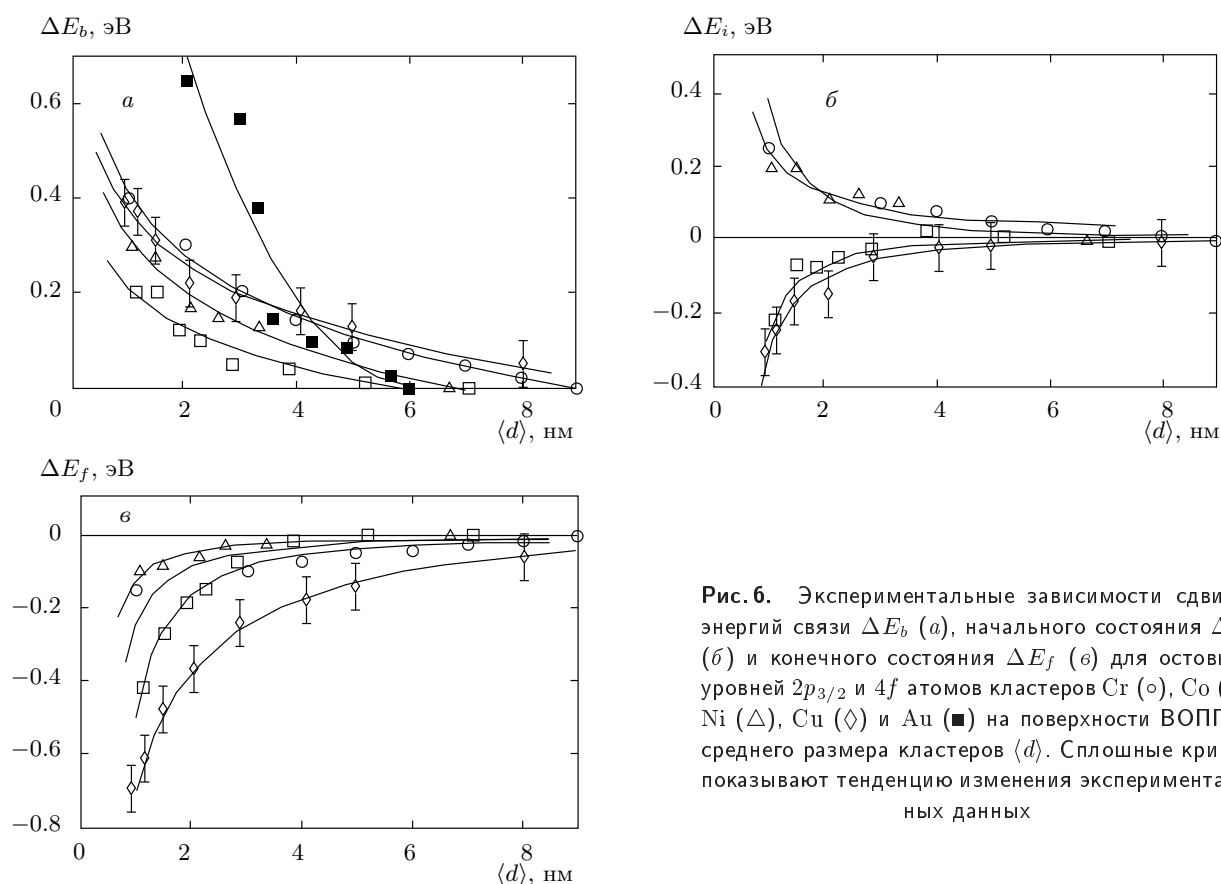


Рис. 5. Экспериментальные РФЭ-спектры остовных  $2p$ -уровней атомов металлов Cr, Co, Ni и Cu (кривые 1) и нанокластеров размером  $\langle d \rangle \approx 2$  нм на поверхности ВОПГ (кривые 2), аппроксимированные суммой двух теоретических зависимостей (1) для линий дублета  $2p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$  и для линейного фона (кривые 3). Аппроксимация спектра Ni  $2p$  учитывает линию спутника (кривая 4)

и  $\Delta E_f$  для остовных уровней  $2p_{3/2}$  нанокластеров Cr, Co, Ni, Cu и  $\Delta E_b$  для уровней  $4f$  нанокластеров Au.

Из рис. 6а видно, что энергия связи для остов-

ных уровней всех металлов с уменьшением размера кластера монотонно увеличивается. Максимальные значения  $\Delta E_b$  при размере кластеров  $\langle d \rangle \approx 1.5$  нм лежат в пределах  $(0.10-0.35) \pm 0.07$  эВ.



**Рис. 6.** Экспериментальные зависимости сдвига энергий связи  $\Delta E_b$  (а), начального состояния  $\Delta E_i$  (б) и конечного состояния  $\Delta E_f$  (в) для остовных уровней  $2p_{3/2}$  и  $4f$  атомов кластеров Cr (○), Co (□), Ni (△), Cu (◇) и Au (■) на поверхности ВОПГ от среднего размера кластеров  $\langle d \rangle$ . Сплошные кривые показывают тенденцию изменения экспериментальных данных

Экспериментальные зависимости  $\Delta E_i(d)$  сдвига энергии начального состояния остовных электронов кластеров Co, Cr, Cu, Ni приведены на рис. 6б. Для всех исследованных металлов с уменьшением размера кластеров происходит увеличение абсолютного значения  $\Delta E_i$ , начинающее проявляться при размерах кластеров  $\langle d \rangle \approx 3-4$  нм и достигающего при  $\langle d \rangle \approx 1.5$  нм величины  $(0.1-0.3) \pm 0.1$  эВ. В то же время знак  $\Delta E_i$  ведет себя по-разному:  $\Delta E_i < 0$  для кластеров Co и Cu и  $\Delta E_i > 0$  для Ni и Cr.

Экспериментальные зависимости сдвига энергии конечного состояния остовных электронов в кластерах Cr, Co, Ni и Cu относительно объемных металлов от среднего размера кластеров приведены на рис. 6в. Для всех металлов значения  $\Delta E_f < 0$  и возрастают по абсолютной величине с уменьшением размера кластеров. Это означает, что измеряемая энергия конечного состояния в кластере меньше, чем в металле. Значения  $\Delta E_f$  при  $\langle d \rangle \approx 1.5$  нм лежат в диапазоне  $-(0.1-0.5) \pm 0.1$  эВ.

Значения индекса сингулярности  $\alpha$  и собственной ширины  $\gamma$  спектральных линий остовных уров-

ней нанокластеров размера  $\langle d \rangle \approx 1.5$  нм и объемных металлов приведены выше в табл. 1. Значения  $\alpha$  для переходных металлов (Co, Cr, Ni) лежат в пределах  $\alpha = (0.10-0.30) \pm 0.03$ , для благородных металлов (Au, Cu) они значительно меньше и составляют  $\alpha = (0.04-0.06) \pm 0.03$ .

На рис. 7 приведены экспериментальные зависимости величин  $\alpha$  и  $\gamma$  от среднего размера кластеров  $\langle d \rangle$ . Из приведенных данных видно, что индекс сингулярности  $\alpha$  монотонно изменяется с размером кластера, достигая объемного значения при  $\langle d \rangle \approx 5-6$  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 величина  $\alpha$  меньше, чем для объемных металлов. Изменение индекса сингулярности в кластерах размером примерно 1.5 нм составляет 20-50 % от объемного значения (для Au наблюдается аномально большое увеличение  $\alpha$  почти в три раза, которое может быть обусловлено вкладом сателлитов встряски [22]) и начинает существенно проявляться при размерах  $\langle d \rangle < 3$  нм. В данном диапазоне размеров

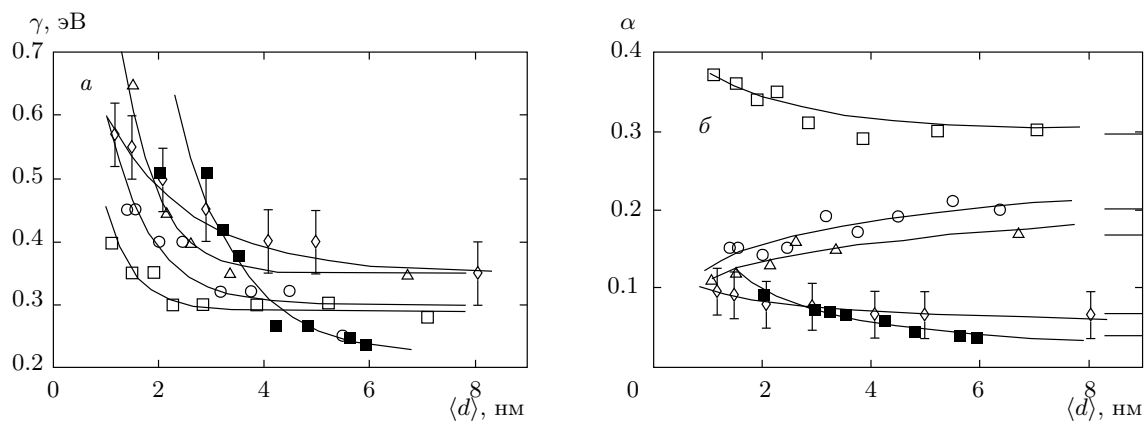


Рис. 7. Экспериментальные зависимости собственной ширины  $\gamma$  (а) и индекса сингулярности  $\alpha$  (б) остоных уровней  $2p_{3/2}$  атомов кластеров Cr (o), Co (□), Ni (△), Cu (◇) и уровня  $4f_{7/2}$  атомов кластеров Au (■) на поверхности ВОПГ от среднего размера кластеров  $\langle d \rangle$ . Сплошные кривые показывают тенденцию изменения экспериментальных данных. Горизонтальные метки соответствуют значениям индекса сингулярности для объемных металлов

кластеров всех исследованных металлов также наблюдается наиболее заметное увеличение собственной ширины  $\gamma$  спектральных линий, на 25–110 % превышающее значение для объемного металла.

Помимо фотоэлектронных спектральных линий, соответствующих уровням  $4f$  для Au и  $2p$  для Cr, Co, Ni и Cu, были проанализированы спектры  $3p$ -уровня Cr, Co, Ni и Cu. Аппроксимация  $3p$ -линий, представляющих собой неразрешенные дублеты  $3p_{1/2}$  и  $2p_{3/2}$ , проводилась суммой двух функций (1) с одинаковыми параметрами  $\alpha$  и  $\gamma$ . Полученные зависимости  $\Delta E_b(\langle d \rangle)$ ,  $\alpha(\langle d \rangle)$  и  $\gamma(\langle d \rangle)$  аналогичны представленным на рис. 6 и 7, а их значения для кластеров размера  $d \approx 1.5$  нм и объемных металлов также приведены выше в табл. 1.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

##### 4.1. Сдвиг энергии начального состояния

Изменение энергии начального состояния остоных электронов в нанокластере металла на поверхности подложки по мере уменьшения его размера обычно связывают с изменением структуры его валентной зоны, что может быть обусловлено как размерными эффектами в самом кластере, так и его взаимодействием с подложкой [44]. В табл. 2 приведены полученные нами экспериментальные значения  $\Delta E_i$  остоных электронов нанокластеров Cr, Co, Cu и Ni на поверхности ВОПГ, а также, для сравнения, значения  $\Delta E_i$  для нанокластеров Co, Cu, Ni на поверхности ряда подложек (аморфный угле-

род,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Re}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiAl}$ , Ni, Mo), взятые из работ [11, 13, 18]. Наблюдаемое качественное различие значений  $\Delta E_i$  для кластеров одного и того же металла на поверхности различных подложек свидетельствует о существенном влиянии подложки на энергию начального состояния остоных электронов.

Сдвиг энергии начального состояния остоных электронов в нанокластерах на поверхности подложки для рассматриваемых систем может быть объяснен в рамках модели, учитывающей изменение уровней энергии на границе раздела кластер–подложка вследствие контактной разности потенциалов.

Как известно, на границе раздела двух проводников существует двойной контактный электрический слой, в пределах которого происходит изменение внутреннего потенциала (и, следовательно, всех уровней энергии). Толщина  $l$  двойного слоя в металлах имеет порядок межатомного расстояния ( $a \approx 0.3$  нм), поэтому его вклад в РФЭ-спектр от макроскопического металлического образца (сплошной пленки толщиной  $h \gg a$ ) пренебрежимо мал. Однако в случае нанокластера высотой  $h \approx 1$ –3 атомных слоя сигнал от атомов на границе раздела кластер–подложка может быть сравним с сигналом от атомов в объеме кластера. Ослабление электронной экранировки в кластере металла с уменьшением его размера [22], в свою очередь, может приводить к увеличению толщины двойного слоя, т. е. к еще большему вкладу атомов границы раздела в измеряемый фотоэлектронный спектр нанокластера. Изменение потенциала внутри двойного слоя равно разности работ выхода  $\Delta\varphi$  контактирующих материалов

**Таблица 2.** Усредненные значения работы выхода  $\langle\varphi\rangle$  для материалов нанокластеров и подложки, оценочные значения контактной разности потенциалов  $\Delta\varphi$  на границе раздела кластер–подложка, а также экспериментальные значения сдвига энергии  $\Delta E_i$  начального состояния для нанокластеров с  $\langle d\rangle \approx 1.5$  нм на поверхности подложки в различных системах (для кластеров Au представлены значения сдвига энергии связи)

Нанокластер		Подложка		$\Delta\varphi$ , эВ	$\Delta E_i$ , эВ
Материал	$\langle\varphi\rangle$ , эВ [45]	Материал	$\langle\varphi\rangle$ , эВ		
Cr	4.5	ВОПГ(0001)	4.7 [46]	-0.2	0.3
Co	4.4			-0.3	-0.2
Ni	5.0			0.3	0.2
Cu	4.6			-0.1	-0.3
Cu	4.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Re	5.0 [45]	-0.4	-0.4 [13]
		Ni	5.0 [45]	-0.4	-1.1 [11]
		Mo	4.6 [45]	0.0	-0.1 [11]
Co	4.4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /NiAl(110)	4.0 [47]	0.4	0.3 [18]
Au	5.1	W(100)	4.6 [45]	0.5	$\Delta E_b = 0.3$ [10]
		Pt(111)	5.7 [45]	-0.6	$\Delta E_b = -0.4$ [10]

(кластера и подложки) [48]. Поэтому измеряемая относительно уровня Ферми материала входной щели спектрометра энергия связи остоного электрона атома, находящегося внутри двойного слоя, также изменится на величину  $\Delta\varphi$ .

Таким образом, по аналогии с поверхностным сдвигом  $\Delta_{surf}$  энергии связи, можно говорить о сдвиге энергии связи на границе раздела кластер–подложка,  $\Delta_{int} = \Delta\varphi$ . Поскольку данное изменение энергии не связано с процессом фотоионизации, его следует отнести к начальному состоянию. С увеличением высоты  $h$  кластера вклад атомов на границе раздела с подложкой будет уменьшаться, т. е.  $\Delta_{int} \rightarrow 0$  при  $h \rightarrow \infty$ .

Следует отметить, что в сплошных сверхтонких пленках металла на поверхности подложки также наблюдался сдвиг энергии связи остоных электронов в атомах на границе раздела, обусловленный переносом электронов между пленкой и подложкой [7].

Предложенный подход позволяет качественно объяснить различие экспериментальных данных по сдвигам энергии начального состояния остоных электронов нанокластеров разных металлов на поверхности одной подложки, а также кластеров одного и того же металла на различных подложках. Максимальные значения сдвига энергии начального состояния электронов, а также значения поверхностного сдвига, контактной разности потенциалов  $\Delta\varphi$  и работы выхода  $\langle\varphi\rangle$  материалов кластеров и

подложек приведены в табл. 2. Поскольку атомная и кристаллическая структура нанокластеров металлов в настоящей работе не исследовалась, для оценки контактной разности потенциалов брались средние значения работы выхода для различных монокристаллических граней и поликристаллов соответствующих металлов.

Как видно из табл. 2, для нанокластеров переходных металлов размером  $\langle d\rangle \approx 1.5$  нм на поверхности ВОПГ (за исключением Cr) значения  $\Delta\varphi$  качественно согласуются с экспериментальными значениями  $\Delta E_i$ . Наблюдаемое расхождение для кластеров Cr может быть связано неверной оценкой  $\langle\varphi\rangle$  нанокластеров Cr исходя из значения  $\langle\varphi\rangle$  поликристаллического хрома.

Помимо систем кластеров Cu, Cr, Co и Ni на поверхности ВОПГ(0001) нами были проанализированы известные из литературы экспериментальные данные для систем нанокластеров Cu на поверхности Ni, Mo [11] и Re с туннельно-прозрачной пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13], а также кластеров Co на поверхности NiAl(110) с пленкой Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [18]. Сравнение приведенных в табл. 2 значений  $\Delta E_i$  и  $\Delta\varphi$  для указанных систем показывает, что экспериментальные данные можно качественно объяснить в рамках предложенного механизма.

В табл. 2 также приведены значения сдвига энергии связи  $\Delta E_b$  остоных 4*f*-электронов для нанокластеров Au на поверхности W(100) и Pt(111)

[10], которые имеют противоположный знак. Разделение вкладов энергий начального и конечного состояний методом оже-параметра для кластеров Au затруднено по причине слабой интенсивности оже-электронного пика  $AuN_{OO}$ , положение которого необходимо знать для определения оже-параметра. Однако, поскольку энергия релаксации в кластере всегда меньше, чем в металле, наблюдаемое качественное различие  $\Delta E_b$  для систем Au/W и Au/Pt, по-видимому, обусловлено поведением сдвига энергии начального состояния. Как видно из табл. 2, значения  $\Delta\varphi$  для этих систем также имеют разные знаки, что и обуславливает наблюдаемое поведение сдвига энергии связи остовных электронов.

Таким образом, совокупность приведенных данных позволяют заключить, что подложка вносит определяющий вклад в измеряемый экспериментально сдвиг энергии начального состояния остовных электронов нанокластеров металлов на поверхности подложки. По этой причине измерение сдвига энергии начального состояния электронов в осажденных на подложку нанокластерах можно использовать как метод исследования изменения положения уровня Ферми и значения работы выхода с изменением размера и формы нанокластеров.

Следует отметить, что контактная разность потенциалов также приводит к эффективной зарядке кластера вследствие переноса заряда между кластером и подложкой. При этом знак заряда кластера будет определяться соотношением работы выхода материала кластера и подложки. Однако нетрудно видеть, что зарядка кластера металла на поверхности проводящей подложки сама по себе не может привести к изменению измеряемой РФЭС-энергии начального состояния остовных электронов кластера. Действительно, электрический контакт образца и спектрометра обеспечивает во всей системе постоянство химического потенциала. Зарядка кластера приводит к локальному изменению уровня вакуума возле кластера, в то время как положение остовного электронного уровня относительно уровня Ферми кластера (т. е. энергия связи) остается неизменным. Иными словами, перенос заряда между кластером и подложкой создает внутри каждого из них дополнительный потенциал, который одинаково изменяет положение всех уровней энергии в кластере и подложке вместе с химическим потенциалом, при этом объемные свойства внутри проводника не меняются [49].

Исходя из предложенной модели, нетрудно оценить величину и знак электрического заряда, обра-

зующегося на одном нанокластере вследствие электронного переноса между кластером и подложкой. Поверхностную плотность заряда, равномерно распределенного на границе раздела кластер-подложка в пределах слоя толщиной  $l$ , можно представить в виде  $\rho_s = \varepsilon_0 \Delta\varphi/l$ , где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая постоянная [49]. Тогда заряд, приходящийся на один нанокластер с латеральным размером  $d$ , оценим как

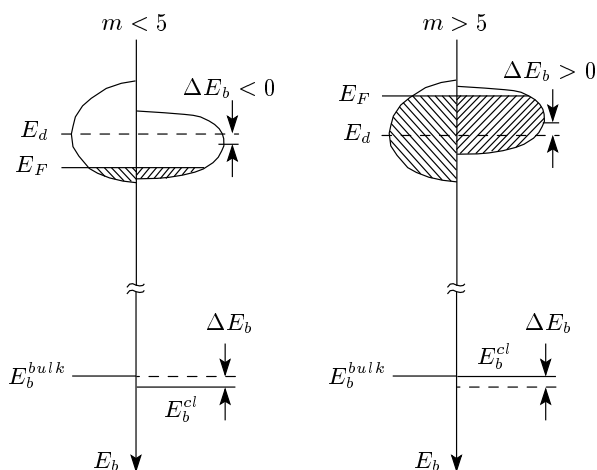
$$q = \frac{\pi\varepsilon_0 \Delta\varphi}{4l} d^2.$$

Полагая  $\Delta\varphi \approx \Delta E_i \approx \pm 0.3$  эВ (см. табл. 2) и  $l \approx a \approx 0.3$  нм, получаем, что в результате взаимодействия с подложкой нанокластер латерального размера  $d \approx 2$  нм и высоты  $h \approx 0.7$  нм (см. рис. 3) с числом атомов  $N = \pi d^2 h / 6a^3 \approx 50$  приобретает заряд  $q \approx 0.2e$  ( $e$  — заряд электрона), причем этот заряд положителен для кластеров Co и Cu и отрицателен для кластеров Ni и Cr на поверхности ВОПГ(0001). С увеличением латерального размера кластера (площади контакта с поверхностью подложки) и числа атомов в кластере заряд  $q$  будет увеличиваться как  $q \propto d^2 \propto N^{2/3}$ . Так, для кластера с  $d \approx 5$  нм,  $h \approx 2$  нм и  $N \approx 920$  атомов величина  $q \approx 1.1e$ .

Отметим, что впервые влияние подложки на сдвиг энергии начального состояния остовных электронов в нанокластерах обсуждалось в работе [16] на основе кулоновского отталкивания валентных орбиталей атомов подложки и кластера. Согласно предложенному автором механизму, для кластеров  $3d$ -металлов на поверхности ВОПГ соотношение энергий связи валентных  $d$ -электронов и остовных  $2p$ -электронов углерода должно привести к положительному сдвигу энергии начального состояния остовных электронов, что, однако, не согласуется с экспериментом. Таким образом, предложенный в работе [16] подход не может объяснить различие значений  $\Delta E_i$  для исследованных  $d$ -металлов.

Помимо влияния контактной разности потенциалов в литературе обсуждались следующие факторы, определяющий сдвиг энергии начального состояния остовных электронов в нанокластерах металлов на поверхности подложки [44]: сужение валентной зоны, изменение межатомного расстояния и переход кластера в неметаллическое состояние при уменьшении его размера. Однако нетрудно показать, что данные эффекты не позволяют непротиворечиво объяснить все имеющиеся экспериментальные данные по  $\Delta E_i$  нанокластеров исследованных металлов.

Так, уменьшение размера нанокластера металла приводит к наблюдаемому экспериментально су-



**Рис. 8.** Схематическое изображение, иллюстрирующее сдвиг энергии связи электронов для свободных кластеров *d*-металлов (без учета подложки) с менее чем наполовину ( $m < 5$ ) и более чем наполовину ( $m > 5$ ) заполненной валентной *d*-зоной [7, 51];  $E_b^{bulk}$  и  $E_b^{cl}$  — энергии связи основного электрона в атоме металла и кластера,  $E_F$  — уровень Ферми,  $E_d$  — положение центра валентной *d*-зоны

жению его валентной зоны [50], что обусловлено, например, уменьшением среднего координационного числа [7, 20]. В свою очередь, сужение валентной зоны обуславливает сдвиг положения уровня Ферми в кластере относительно объемного металла,  $\Delta E_F = E_F^{cl} - E_F^{bulk}$ . Поскольку измеряемая РФЭС-энергия связи основного электрона отсчитывается относительно уровня Ферми, сдвиг энергии начального состояния  $\Delta E_i = -\Delta E_F$ . Для *d*-металлов знак величины  $\Delta E_F$  зависит от степени  $m$  заполнения валентной *d*-зоны [7, 20] (рис. 8). Для исследуемых металлов  $m \geq 5$ , поэтому сужение валентной зоны в нанокластерах данных металлов должно приводить к отрицательным значениям  $\Delta E_i$ . В то же время, для кластеров Сг и Ni на поверхности ВОПГ наблюдаются положительные значения  $\Delta E_i$  (см. рис. 6б и табл. 2). Таким образом, сужение валентной зоны кластера не является основной причиной, определяющей наблюдаемое поведение сдвигов энергии начального состояния.

В работе [18] положительный сдвиг энергии начального состояния основных электронов в нанокластерах Со связывался со сжатием кристаллической решетки кластера при уменьшении размера кластеров, что подтверждалось расчетными данными для кластеров Cu и Ni. Согласно экспериментальным данным, полученным методом EXAFS (extended

X-ray absorption fine-structure spectroscopy), уменьшение размера нанокластеров Cu и Ni в углеродной матрице действительно приводит к уменьшению межатомного расстояния в кластере [52]. Следовательно, в рамках предложенной авторами работы [18] модели следует ожидать значения  $\Delta E_i > 0$  как для кластеров Cu, так и для кластеров Ni, что противоречит имеющимся экспериментальным данным (см. рис. 6б).

Сдвиг энергии начального состояния основных электронов также может быть связан с качественным изменением структуры валентной зоны нанокластеров металлов при достижении критического размера. Так, особенности туннельных вольт-амперных характеристик, полученных методом сканирующей туннельной спектроскопии (СТС), для нанокластеров благородных и переходных металлов на поверхности полупроводников [53, 54] интерпретировались авторами как появление щели в спектре электронных состояний нанокластеров и их переход в неметаллическое состояние. В кластерах Ag и Pt на поверхности ВОПГ методом СТС при температурах  $T \approx 5$  К наблюдались дискретные электронные уровни [55, 56]. Данные о результатах СТС-исследований электронной структуры нанокластеров переходных металлов на поверхности ВОПГ в известной нам литературе отсутствуют. Отметим, что указанные особенности проявляются при достаточно малых размерах кластеров  $d \approx 1-2$  нм, в то время как энергия начального состояния начинает изменяться в кластерах большего размера. В силу этого объяснить различное поведение сдвигов  $\Delta E_i$  в исследованных нами нанокластерах переходных металлов с учетом качественного изменения спектра электронных состояний в настоящее время не представляется возможным.

Таким образом, можно заключить, что заметный вклад в наблюдаемый сдвиг энергии начального состояния основных электронов в исследованных нанокластерах металлов вносит их взаимодействие с подложкой, в то время как роль других эффектов оказывается менее существенной. Это означает, что электронные свойства нанокластеров металлов могут существенным образом зависеть от свойств подложки.

#### 4.2. Сдвиг энергии конечного состояния

Для анализа размерных эффектов в нанокластерах металлов, проявляющихся в измеряемой энергии конечного состояния основных электронных уровней, необходимо рассмотреть характерные времена процессов, происходящих после поглощения

кванта рентгеновского излучения атомом кластера. Самым быстрым процессом является появление остовной дырки (фотоионизация), время которого можно оценить как  $\tau_{phi} \sim a/v_e \sim 10^{-17}$  с ( $a \approx 0.2$  нм — характерный размер атома,  $v_e \sim 10^9$  см/с — скорость фотоэлектрона с кинетической энергией  $KE = 300\text{--}1200$  эВ) [6]. Время движения фотоэлектрона в нанокластере размером  $d \approx 2$  нм можно оценить как  $\tau_e \sim d/v_e \sim 10^{-16}$  с. В течение этого времени фотоэлектрон взаимодействует с электронной подсистемой кластера, изменяющейся под действием как потенциала остовной дырки, так и самого фотоэлектрона. Появление остовной дырки приводит к релаксации электронной подсистемы кластера в состояние с более низкой энергией. При этом появившийся нескомпенсированный заряд остовной дырки экранируется электронами кластера [4]. Характерное время релаксации можно оценить как  $\tau_r \sim a/v_F \sim 10^{-16}$  с ( $v_F \approx 10^8$  см/с — скорость электрона на уровне Ферми). Изменение энергии электронной подсистемы вследствие процесса релаксации принято называть энергией релаксации  $E_r$  [6]. Поскольку релаксация происходит на временах движения фотоэлектрона в кластере ( $\tau_r \sim \tau_e$ ), энергия релаксации может быть передана фотоэлектрону. Это приводит к изменению его кинетической энергии и, как следствие, к сдвигу измеряемой энергии связи остовных электронов:  $E_b = E_i - E_r$ , где  $E_i$  — энергия связи без учета релаксации (энергия начального состояния).

В том случае, когда фотоионизация и фотоэмиссия (т. е. появление остовной дырки) являются медленными процессами по сравнению с релаксацией, электронная подсистема на временах  $\tau_{phi}$  достигает основного конечного состояния и происходит полная экранировка остовной дырки. Однако, согласно приведенным оценкам, время появления остовной дырки меньше характерного времени релаксации электронной подсистемы ( $\tau_{phi} < \tau_r$ ), что делает обоснованным использование для анализа РФЭ-спектров приближения внезапного возмущения.

Внезапное появление возмущающего потенциала приводит к тому, что на временах  $\tau_{phi}$  электроны не успевают полностью экранировать положительный заряд остовной дырки. При этом переданная фотоэлектрону энергия релаксации оказывается меньше, чем в случае полной экранировки, а конечное состояние электронной подсистемы является возбужденным [4, 5]. К возможным возбуждениям электронной подсистемы относятся плазменные возбуждения, возбуждения встряски (shake-up), а также возбуждения  $e$ - $h$ -пар. Ввиду отсутствия в эксперимен-

тальных РФЭ-спектрах исследованных металлов и нанокластеров как плазменных сателлитов, так и сателлитов встряски, данные каналы при анализе экспериментальных данных можно не учитывать. Принято считать, что наблюдаемая асимметричная форма фотоэлектронных спектров металлов обусловлена возбуждением  $e$ - $h$ -пар [5]. Как было показано Андерсоном [23] для свободного электронного газа, конечное состояние системы с возмущающим потенциалом ортогонально ее начальному состоянию, т. е. появление возмущающего потенциала может сопровождаться одновременным возбуждением  $e$ - $h$ -пар вблизи уровня Ферми (катастрофа ортогональности Андерсона) [23, 25]. Спектр  $e$ - $h$ -возбуждений имеет вид  $f(E) \propto 1/E^{1-\alpha}$  ( $\alpha$  — индекс сингулярности Андерсона,  $0 < \alpha < 1$ ) [24, 25]. По закону сохранения энергии возбуждение  $e$ - $h$ -пар с энергией  $E$  приводит к уменьшению кинетической энергии фотоэлектрона и к асимметрии фотоэлектронного спектра остовного уровня со стороны меньших кинетических энергий (больших энергий связи).

Таким образом, в случае неполной экранировки остовной дырки в РФЭ-спектрах металлов могут наблюдаться асимметрия линии вследствие  $e$ - $h$ -возбуждений и сдвиг линии на величину переданной фотоэлектрону энергии релаксации. Это отражает многоэлектронные процессы, сопровождающие фотоионизацию. В нанокластерах металлов изменение электронной структуры и характера экранировки при уменьшении размера кластера может приводить к изменению энергии релаксации  $\Delta E_r = E_r(d) - E_r^{bulk}$  и асимметрии линий из-за  $e$ - $h$ -возбуждений. Обсуждение изменения асимметрии фотоэлектронных линий в нанокластерах  $d$ -металлов приведено ниже в разд. 4.4. Здесь мы рассмотрим изменение энергии релаксации.

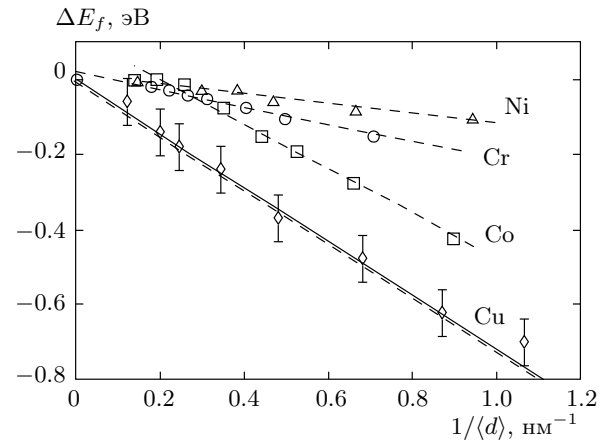
Особенностью нанокластеров металлов по сравнению с объемным заземленным образцом является то, что в результате экранировки и фотоэмиссии нанокластер в конечном состоянии может оставаться положительно заряженным [21]. Кулоновская энергия заряженного кластера  $E_C$  эффективно увеличивает работу выхода вылетающего из кластера фотоэлектрона, что приводит к уменьшению его кинетической энергии и, следовательно, к увеличению измеряемой энергии связи. Для свободного сферического кластера металла диаметром  $d$  с зарядом  $e$  кулоновская энергия составляет  $E_C = e^2/d$ , а время жизни заряда в кластере  $\tau_d \gg \tau_e$ . В случае кластера на поверхности проводящей подложки заряд изображения уменьшает кулоновскую энергию, так что  $E_C \approx e^2/2d$  [40]. Согласно [57], время жизни заряда

в кластере Ag размером  $d \approx 2.5$  нм на поверхности ВОПГ составляет  $\tau_q \sim 3 \cdot 10^{-16}$  с. Поскольку величина  $\tau_q$  сравнима со временем покидания фотоэлектронном нанокластера,  $\tau_e \sim 10^{-16}$  с, в случае кластеров металлов на поверхности ВОПГ для расчета кинетической энергии фотоэлектрона, по-видимому, необходимо решать динамическую задачу с учетом процессов фотоэмиссии и переноса заряда из подложки в кластер. При этом сдвиг измеряемой энергии связи за счет взаимодействия фотоэлектрона с заряженным кластером может оказаться меньше величины  $E_C \approx e^2/2d$ .

Метод оже-параметра, используемый для разделения вкладов в сдвиг энергии связи от энергии начального и конечного состояний, позволяет из экспериментальных данных определить сдвиг энергии конечного состояния  $\Delta E_f = \Delta E_r - E_C$ , который включает как изменение энергии релаксации, так и кулоновскую энергию кластера [10, 50]. Разделить величины  $\Delta E_r$  и  $E_C$  в рамках метода оже-параметра не представляется возможным. Таким образом, определяемые из экспериментальных спектров зависимости  $\Delta E_f(\langle d \rangle)$  могут быть обусловлены изменением экранировки и энергии зарядки нанокластера при изменении его размера ( $E_C \rightarrow 0$  при возрастании  $\langle d \rangle$ ). Отметим также, что учет зарядки кластера в начальном состоянии за счет контактной разности потенциалов на границе раздела кластер-подложка не приводит к существенному изменению измеряемой по методу оже-параметра кулоновской энергии.

Экспериментальные зависимости сдвига энергии конечного состояния  $\Delta E_f$  в кластерах Cr, Co, Ni и Cu от среднего размера кластеров приведены выше на рис. 6в. Для всех металлов значения  $\Delta E_f < 0$  и возрастают по абсолютной величине с уменьшением размера кластеров. Это означает, что энергия конечного состояния в кластере меньше, чем в объемном металле. Значения  $\Delta E_f$  при  $\langle d \rangle \approx 1.5$  нм составляют  $-0.1$  эВ для Ni,  $-0.2$  эВ для Cr,  $-0.3$  эВ для Co и  $-0.5 \pm 0.1$  эВ для Cu.

Согласно [50], основной вклад в измеряемую величину  $\Delta E_f$  для кластеров металлов на поверхности графита дает кулоновская энергия заряженного кластера. В этом случае наклон экспериментальной зависимости  $\Delta E_f(1/\langle d \rangle)$  при металлической экранировке (что справедливо для нанокластеров с размером  $d > 2-3$  нм [22]) для любого металла одинаков и его величина  $e^2/2 \approx 0.72$  эВ·нм. Отметим, что ослабление электронной экранировки в нанокластерах металла с уменьшением их размера должно приводить к отклонению зависимости  $E_C(1/d)$  от линейной на размерах  $d < 2$  нм [22].



**Рис. 9.** Экспериментальные зависимости сдвига энергии конечного состояния  $\Delta E_f$  основных уровней  $2p_{3/2}$  атомов кластеров Cr, Co, Ni и Cu на поверхности ВОПГ от обратного размера кластеров. Сплошной линией показана модельная зависимость кулоновской энергии полусферического нанокластера  $E_C = e^2/2d$ , штриховыми — линейная аппроксимация экспериментальных данных

На рис. 9 приведены экспериментальные значения  $\Delta E_f$ , перестроенные в координатах обратного размера кластера для Cu, Ni, Co и Cr. Видно, что все зависимости можно аппроксимировать линейной функцией во всем диапазоне размеров кластеров. Однако наклон зависимостей  $\Delta E_f(1/\langle d \rangle)$  для разных металлов оказывается разным (0.72 эВ·нм для Cu, 0.59 эВ·нм для Co, 0.27 эВ·нм для Cr и 0.13 эВ·нм для Ni) и не превосходит по абсолютной величине значения  $e^2/2 \approx 0.72$  эВ·нм. Из этого следует, что вклад изменения энергии релаксации в измеряемую величину  $\Delta E_f$  для нанокластеров исследованных металлов не мал по сравнению с кулоновской энергией заряженного кластера, а зависимость  $\Delta E_r(d)$  имеет вид  $\Delta E_r \propto 1/d$ . Данный вывод согласуется с результатами работы [14] для нанокластеров Cu и Au на поверхности углерода.

В этом случае из экспериментальных данных следует, что величина  $\Delta E_r = \Delta E_f + E_C$  для исследуемых кластеров должна быть положительной ( $\Delta E_f < 0$ ,  $E_C > 0$  и  $E_C > -\Delta E_f$ ), т. е. экранировка в нанокластере более эффективна, чем в металле. Этот вывод не согласуется с утверждением об ослаблении электронной экранировки с уменьшением размера кластера. Возможной причиной данного противоречия является то, что форма исследуемых нанокластеров металлов на поверхности ВОПГ отличается от полусферической, в силу чего коэффи-



циент пропорциональности в зависимости  $E_C(1/d)$  может оказаться иным.

Таким образом, можно сделать вывод, что наблюдаемый сдвиг энергии конечного состояния в нанокластерах  $d$ -металлов на поверхности ВОПГ обусловлен как изменением энергии релаксации, так и кулоновской энергией заряженного кластера, разделить которые в рамках используемого метода не представляется возможным.

### 4.3. Ширина линий

Наблюдаемая ширина спектральной линии (см. рис. 7а), полученная путем аппроксимации экспериментальных спектров функцией (1), учитывающей асимметрию линии вследствие  $e$ - $h$ -возбуждений, складывается из лоренцевой ширины, определяющейся конечным временем жизни остоной дырки, и гауссовой ширины, обусловленной приборным уширением и фоновыми возбуждениями. Помимо этого, уширение спектральных линий нанокластеров может быть вызвано наличием распределения кластеров по размерам [39].

Собственная ширина  $\gamma$  остовных линий РФЭ-спектров зависит от времени жизни  $\tau_h$  ионизованного состояния ( $\gamma \approx \hbar/\tau_h$ ), которое определяется вероятностью  $P_{Auger}$  оже-рекомбинации с образованием двухдырочного конечного состояния. Эта вероятность может быть представлена в виде [58]

$$P_{Auger} \propto 1/\tau_h \propto N_v^2 U^2. \quad (4)$$

Здесь  $N_v$  — число валентных электронов, а  $U$  — матричный элемент для оже-рекомбинации, зависящий от экранированного кулоновского потенциала остовой дырки. С уменьшением размера нанокластера металла происходит увеличение кулоновского потенциала остовой дырки вследствие ослабления электронной экранировки [22, 59], что может приводить к возрастанию вероятности оже-рекомбинации и наблюдаемому экспериментально уширению остовных уровней атомов нанокластера (см. рис. 7а).

До сих пор величина  $\gamma$  для  $d$ -металлов не вычислялась. Для анализа поведения собственной ширины остовных линий нанокластеров воспользуемся моделью свободных электронов. В работе [60] в приближении свободных электронов было получено выражение для квадрата собственной ширины остовой линии атома кластера металла размером  $d$ :

$$\gamma^2(d) = \frac{1}{4\pi^3} \int_0^{2k_F} |\tilde{V}(q, d)|^2 F(\mathbf{q}) d\mathbf{q}, \quad (5)$$

где  $\tilde{V}(q, d)$  — фурье-представление экранированного потенциала взаимодействия электронов,

$$F(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{k}} f(\mathbf{k}) [1 - f(\mathbf{k} + \mathbf{q})],$$

$f(\mathbf{k})$  — функция распределения Ферми,  $\mathbf{k}$  и  $\mathbf{k} + \mathbf{q}$  — волновые векторы электрона соответственно до и после рассеяния на потенциале,  $k_F$  — импульс Ферми.

Будем считать, что для кластеров конечного размера  $d$ , таких что  $d \gg 2\pi/k_F \approx 0.8$  нм, величина  $\tilde{V}(q, d)$  может быть записана как  $\tilde{V}(q, d) = V(q)/\varepsilon(q, d)$ , где  $V(q)$  — фурье-представление неэкранированного кулоновского потенциала,  $\varepsilon(q, d)$  — диэлектрическая проницаемость кластера размером  $d$ . Выражение для  $\varepsilon(q, d)$  для ферми-системы конечного размера было получено в работе [59]. Используя аппроксимацию зависимости  $\varepsilon(q, d)$  в виде [22]

$$\varepsilon(q, d) = \begin{cases} \varepsilon(d), & q < q_c(d), \\ 1 + \lambda^2/q^2, & q > q_c(d), \end{cases} \quad (6)$$

где  $\varepsilon(d) = 1 + \lambda^2 d^2 / 2\pi^2$ ,  $\lambda^2 = 4\pi e^2 g_F$ ,  $\lambda$  — обратная длина экранирования,  $g_F$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $q_c = \sqrt{2}\pi/d$ , из выражения (5) можно аналитически получить зависимость квадрата собственной ширины остовой линии от размера кластера:

$$\gamma^2(d) = \frac{e^4 n_e}{2\pi^2 k_F} \frac{A(d)}{\varepsilon^2(d)} + \gamma_{bulk}^2, \quad (7)$$

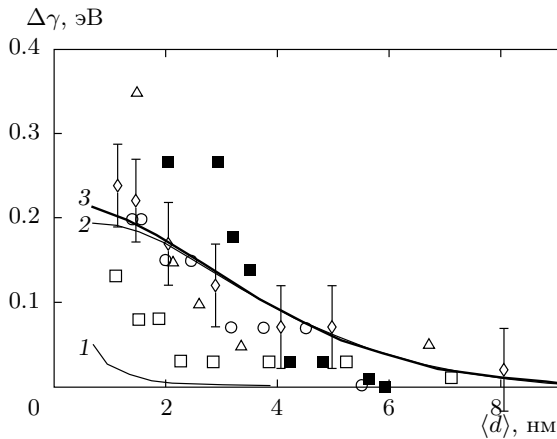
где  $n_e$  — электронная плотность,

$$A(d) = \int_0^{q_c(d)/k_F} [1 - \cos(q_n k_F d)]^2 \left( \frac{3}{q_n} - q_n \right) dq_n$$

и

$$\gamma_{bulk}^2 = \frac{e^4 n_e}{2\pi^2 k_F} \int_0^2 \frac{(3/q_n - q_n) dq_n}{(1 + \lambda^2/k_F^2 q_n^2)^2}. \quad (8)$$

Выражение (7) позволяет качественно проанализировать зависимость  $\gamma(d)$ . Поскольку функция  $A(d)$  слабо зависит от размера кластера (при изменении  $d$  от 1 до 7 нм величина  $A$  уменьшается примерно на 1%), основной вклад в увеличение  $\gamma$  с уменьшением размера кластера вносит уменьшение величины  $\varepsilon(d)$ , т.е. ослабление электронной экранировки. С уменьшением  $d$  величина  $\varepsilon(d)$  уменьшается, что приводит к возрастанию  $\gamma$ . Отметим, что влияние электронной экранировки на уширение остовных уровней в нанокластерах было впервые качественно показано в работе [60].



**Рис. 10.** Экспериментальные зависимости изменения ширины  $\Delta\gamma$  остовных уровней  $2p_{3/2}$  атомов кластеров Cr ( $\circ$ ), Co ( $\square$ ), Ni ( $\triangle$ ), Cu ( $\diamond$ ) и Au ( $\blacksquare$ ) на поверхности ВОПГ от среднего размера кластеров  $\langle d \rangle$  (символы), расчетная зависимость  $\Delta\gamma(d)$ , построенная с использованием выражения (7) для кластеров Cu (кривая 1), зависимость (9) уширения  $\Delta\gamma_{dist}(d)$  за счет распределения кластеров по размерам (кривая 2) и зависимость суммарного уширения спектральной линии  $\Delta\gamma_{\Sigma}(d) = \sqrt{\Delta\gamma^2(d) + \Delta\gamma_{dist}^2(d)}$  (кривая 3)

На рис. 10 представлена зависимость относительного уширения линии  $\Delta\gamma(d) = \gamma(d) - \gamma_{bulk}$ , построенная с использованием выражения (7) для кластеров Cu, а также экспериментальные значения для Cr, Co, Ni, Cu и Au. Видно, что расчетная кривая 1 правильно описывает тенденцию роста ширины линии при уменьшении размера кластеров, однако величина  $\Delta\gamma(d)$  оказывается значительно меньше экспериментальных значений. Численный счет интеграла (5) с использованием точного выражения для диэлектрической проницаемости  $\epsilon(q, d)$ , полученного в работе [59], не приводит к существенным количественным изменениям зависимости  $\gamma(d)$ . Таким образом, в рамках модели свободных электронов удастся лишь показать тенденцию уширения спектральных линий нанокластеров благородных и переходных металлов при уменьшении размера кластеров.

Отметим, что выражение (8) позволяет оценить собственную ширину  $\gamma_{bulk}$  остовой линии объемного металла. Подставляя значения  $n_e(\text{Cu}) = 8.47 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $n_e(\text{Au}) = 5.90 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ,  $\lambda(\text{Cu}) = 1.81 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ ,  $\lambda(\text{Au}) = 1.71 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ ,  $k_F(\text{Cu}) = 1.36 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$ ,  $k_F(\text{Au}) = 1.21 \cdot 10^8 \text{ см}^{-1}$  [49], рассчитанные в модели свободных электронов, получаем  $\gamma_{bulk}(\text{Cu}) = 0.37 \text{ эВ}$  и  $\gamma_{bulk}(\text{Au}) = 0.30 \text{ эВ}$ . Экспериментальные значения ширины линии в

этих металлах составляют  $\gamma_{bulk}^{exp}(\text{Cu}) = 0.35 \text{ эВ}$  и  $\gamma_{bulk}^{exp}(\text{Au}) = 0.25 \text{ эВ}$ . Видно, что расчетные значения близки к экспериментальным данным, что в определенной степени свидетельствует в пользу представленной модели, по крайней мере, для благородных металлов. В то же время количественное описание зависимости ширины спектральных линий от размера нанокластеров Cu и Au оказывается неудовлетворительным.

Одна из причин наблюдаемого различия экспериментальных и расчетных данных может заключаться в том, что экспериментальные данные характеризуют ансамбль нанокластеров с определенным распределением по размерам.

Влияние распределения кластеров по размерам на ширину спектральных линий можно оценить, используя полученные из анализа СТМ-изображений распределения кластеров по размерам,  $f(d)$ , а также зависимость энергии связи остовных электронов нанокластеров от размера кластера,  $E_b(\langle d \rangle)$ :

$$\Delta\gamma_{dist}(\langle d \rangle) \approx E_b \left[ \langle d \rangle - \frac{1}{2} \Delta_{dist}(\langle d \rangle) \right] - E_b \left[ \langle d \rangle + \frac{1}{2} \Delta_{dist}(\langle d \rangle) \right], \quad (9)$$

где  $\Delta\gamma_{dist}(\langle d \rangle)$  — ширина спектральной линии, вызванная распределением кластеров по размерам,  $\Delta_{dist}(\langle d \rangle)$  — ширина на полувысоте распределения  $f(d)$  для среднего размера кластеров  $\langle d \rangle$ . Из экспериментальной зависимости  $E_b(\langle d \rangle)$  нетрудно оценить, что для кластеров Cu вклад в уширение линии за счет распределения по размерам при  $\langle d \rangle \approx 1.5 \text{ нм}$  составляет  $\Delta\gamma_{dist} \approx 0.2 \text{ эВ}$ , что близко к наблюдаемому экспериментально значению  $\Delta\gamma$ . В силу того, что при увеличении размера кластера  $\Delta E_b(\langle d \rangle) \rightarrow 0$ , величина  $\Delta\gamma_{dist}(\langle d \rangle)$  также стремится к нулю. На рис. 10 представлена расчетная зависимость  $\Delta\gamma_{dist}(\langle d \rangle)$ , построенная с использованием выражения (9) для кластеров Cu (кривая 2), а также зависимость суммарного уширения спектральной линии  $\Delta\gamma_{\Sigma}(\langle d \rangle) = \sqrt{\Delta\gamma^2(d) + \Delta\gamma_{dist}^2(\langle d \rangle)}$  (кривая 3). Видно, что в пределах ошибки она удовлетворительно описывает экспериментальные данные, а ослабление электронной экранировки в нанокластерах при уменьшении их размера приводит к дополнительному увеличению ширины спектральных линий при малых размерах кластеров  $d < 2 \text{ нм}$ . Анализ экспериментальных зависимостей  $\Delta E_b(\langle d \rangle)$  и  $\Delta\gamma(\langle d \rangle)$  (см. рис. 6 и 10) показывает, что наблюдается корреляция между соотношением величин  $\Delta E_b$  и  $\Delta\gamma$  для нанокластеров разных металлов одинаково

вого размера. Так, наименьшее уширение спектральных линий и сдвиг энергии связи электронов основных уровней наблюдается для нанокластеров Co, а наибольшее — для кластеров Au. Это свидетельствует в пользу того, что распределение кластеров по размерам играет существенную роль в наблюдаемом уширении спектральных линий. В то же время уширение спектральных линий основных уровней ( $\Delta\gamma \approx 0.3$  эВ при  $d \approx 1$  нм) наблюдалось даже для системы монодисперсных нанокластеров металлов (Au, Pt) [40, 41], что не позволяет объяснять зависимость  $\Delta\gamma(d)$  только наличием распределения нанокластеров по размерам.

Отметим также, что приведенные на рис. 10 экспериментальные значения  $\Delta\gamma$  представляют собой лоренцеву ширину спектральных линий, полученную из аппроксимации РФЭ-спектров функцией (1) в предположении, что гауссова ширина линии с размером кластера не меняется. В то же время распределения кластеров по размерам (см. рис. 2) не описываются функцией Гаусса или Лоренца, в силу чего количественное сравнение экспериментальных и расчетных зависимостей может оказаться не вполне корректным.

Таким образом, наблюдаемое экспериментально уширение спектральных линий основных уровней нанокластеров переходных и благородных металлов на поверхности ВОПГ при уменьшении размера кластеров может быть удовлетворительно описано с учетом распределения кластеров по размерам, которое вносит основной вклад в уширение линий, а также ослаблением электронной экранировки в нанокластерах, проявляющимся при размерах кластеров  $d < 2$  нм. В рамках приближения свободных электронов удается вычислить значения ширины линий для объемных благородных металлов (Cu, Au), близкие к экспериментальным.

#### 4.4. Асимметрия линий

Принято считать, что наблюдаемая экспериментально асимметрия фотоэлектронных линий основных уровней атомов металлов обусловлена возбуждением электронов ( $e$ - $h$ -пар) вблизи уровня Ферми, возникающим вследствие внезапного (по сравнению с процессами релаксации) появления основной дырки при фотоионизации [25, 31].

Теория, описывающая многоэлектронный отклик в РФЭС, основана на работе Андерсона [23], показавшего, что основное состояние свободного электронного газа ортогонально состоянию, возникающему в результате внезапного появления

возмущающего потенциала (катастрофа ортогональности). Это означает, что в этом случае волновые функции электронов меняются. Интеграл перекрытия измененной волновой функции каждого электрона с волновой функцией его основного состояния меньше единицы, так что произведение интегралов перекрытия волновых функций всех ( $\sim 10^{23}$ ) электронов системы практически равно нулю. Изменение волновых функций электронов можно интерпретировать как возбуждение электронов на уровне Ферми, т.е. рождение  $e$ - $h$ -пар. Согласно работе [25], процесс  $e$ - $h$ -возбуждений имеет характер инфракрасной расходимости, т.е. число  $e$ - $h$ -пар, образовавшихся при внезапном появлении возмущающего потенциала, стремится к бесконечности при стремлении их энергии к нулю. Спектр возбуждения  $e$ - $h$ -пар определяется выражением [31, 61]

$$f(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} \times \exp\left(\int_0^{\infty} \frac{\rho(\omega')}{\omega'} [\exp(-i\omega't) - 1] d\omega'\right) dt, \quad (10)$$

где  $\rho(\omega')$  — величина, определяющаяся матрицей рассеяния электрона на возмущающем потенциале. В борновском приближении величина  $\rho(\omega')$  может быть представлена в виде [62]

$$\rho(\omega') = V^2 g_{JDOS}(\omega')/\omega'. \quad (11)$$

Здесь  $V$  — матричный элемент для перехода электрона  $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}$  при рассеянии на потенциале  $V(\mathbf{r})$ ,

$$g_{JDOS}(\omega') = \int_0^{\omega'} g_v(E_F + x + E) g_c(E_F + x) dx$$

— плотность состояний  $e$ - $h$ -пар,  $g_v(E)$  и  $g_c(E)$  — плотности соответственно заполненных и пустых электронных состояний. Отметим, что в выражениях (10), (11)  $\omega$  и  $\omega'$  — энергия  $e$ - $h$ -возбуждения (в выражении для формы фотоэлектронной линии она соответствует энергии связи фотоэлектрона, отсчитываемой относительно максимума симметричной линии), а  $E$  — энергия электронных состояний.

В том случае, когда плотность электронных состояний вблизи уровня Ферми не зависит от энергии  $g_v = g_c = g(E_F) \equiv g_F$ , плотность состояний  $e$ - $h$ -пар пропорциональна энергии возбуждения, так что  $g_{JDOS}(\omega) = g_F^2 \omega$ . Тогда для свободного электронного газа в борновском приближении величина

$\rho$  не зависит от энергии  $e$ - $h$ -возбуждения и может быть представлена в виде [24, 63]:

$$\rho = g_F^2 \int_0^{2k_F} \left| \frac{V(q)}{\varepsilon(q)} \right|^2 \frac{q dq}{k_F^2}. \quad (12)$$

В этом случае спектр  $e$ - $h$ -возбуждений (10) в асимптотике при  $\omega \approx 0$  описывается сингулярной функцией [23, 25]

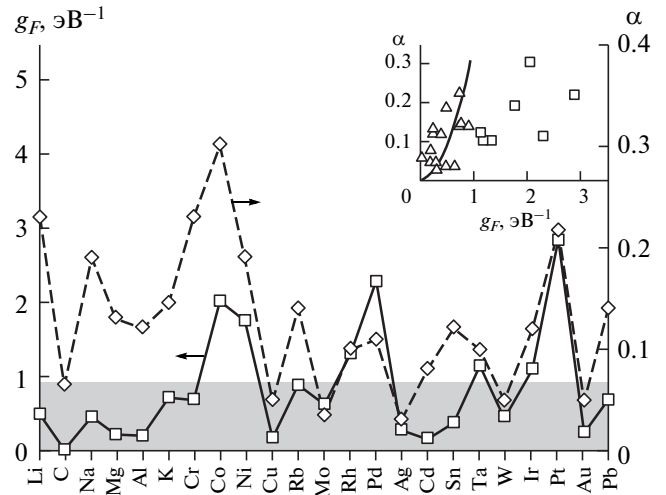
$$f(\omega) \propto 1/\omega^{1-\alpha}, \quad (13)$$

где  $\alpha = \rho(0)$  — индекс сингулярности Андерсона. Учет конечности времени жизни потенциала остоянной дырки [38] приводит к выражению (2) для формы фотоэлектронного спектра остоянного уровня. Выражения (2) и (13) были использованы нами ранее [22] для описания увеличения асимметрии фотоэлектронных линий в наноклстерах Au и Cu с уменьшением их размера вследствие ослабления эффективности электронной экранировки (конечное значение  $\varepsilon(q)$  при  $q \rightarrow 0$ ).

Для грубой оценки индекса сингулярности обычно полагают [31], что матричные элементы перехода для электронных состояний вблизи поверхности Ферми равны  $V_0 = \text{const}$  и, следовательно,

$$\rho = \alpha = 2V_0^2 g_F^2. \quad (14)$$

На рис. 11 представлены экспериментальные значения  $g_F$  и  $\alpha$ , полученные аппроксимацией остоянных РФЭ-спектров зависимостью (2), для ряда простых, благородных и переходных металлов (данные настоящей работы и ряда работ, см. [64–86]). Видно, что наблюдается качественная корреляция поведения величин  $g_F$  и  $\alpha$ : увеличение плотности состояний на уровне Ферми приводит к увеличению асимметрии линии. На вставке к рисунку приведена зависимость  $\alpha(g_F)$ , иллюстрирующая корреляцию для простых и  $s$ -подобных благородных металлов, у которых плотность состояний вблизи энергии Ферми не имеет особенностей и определяется  $s$ -электронами (см. затененную область на рисунке). Шпильной кривой показана квадратичная зависимость  $\alpha \propto g_F^2$ , использованная в работе [87] для описания индекса сингулярности металлов Ag, Cd, In и Sn. Существенное отклонение от квадратичной зависимости экспериментальных значений для  $d$ -металлов с ярко выраженными особенностями структуры плотности электронных состояний, вызванными сильными электронными корреляциями, свидетельствует о том, что в этом случае выражение (2), полученное с использованием функции (12), оказывается несправедливым.



**Рис. 11.** Экспериментальные значения плотности состояний на уровне Ферми  $g_F$  и индекса сингулярности  $\alpha$  для ряда объемных металлов (значения  $g_F$  для Li, Na, K, Cr, Rb, Rh, Pd и Ag из [64], для C [65], для Mg и Cu [66], для Al [67], для Co [68], для Ni [69], для Mo [70], для Cd [71], для Sn, Pb [72], для Ta [73], для W [74], для Ir и Au [75], для Pt [76]; значения  $\alpha$  для Li [77], Na, Mg, Al [78], C [79], K [80], Rb [81], Rh, Pd, Ag [82], Cd и Pb [83], Sn, Ir [84], Ta [85], W [86]). На вставке приведены зависимости индекса сингулярности от плотности состояний для  $sp$ -металлов (Li, C, Na, Mg, Al, Ca, Rb, Cd, Sn, Pb —  $\Delta$ ) и благородных  $d$ -металлов (Cu, Ag, Au —  $\triangle$ , см. также затененную область на основном графике), для переходных  $d$ -металлов (Cr, Co, Ni, Mo, Rh, Pd, Ta, W, Ir, Pt —  $\square$ ), а также теоретическая зависимость  $\alpha = 2V^2 g_F^2$  для  $V = 0.43$  В [87]

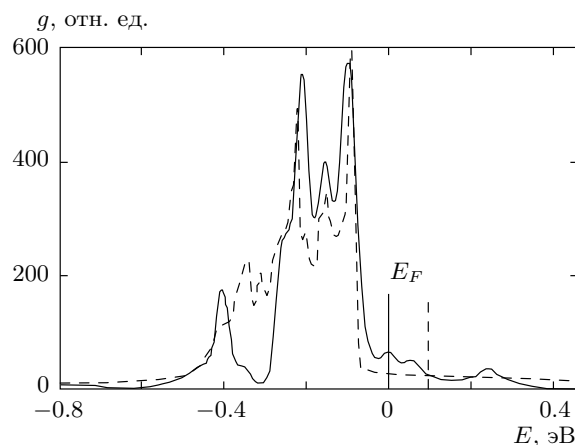
Таким образом, в общем случае для описания асимметрии фотоэлектронных спектров  $d$ -металлов необходимо пользоваться общим выражением (10).

В работе [62] был проведен расчет функции  $\rho(\omega)$  с использованием выражения (12) для ряда модельных плотностей состояний. Было показано, что выражение (2) удовлетворительно описывает экспериментальные данные в диапазоне энергий от  $E_b^{(0)}$  до  $E_b^{(0)} + E_F/3$  в том случае, когда плотность состояний не имеет резко выраженных особенностей вблизи уровня Ферми. Действительно, выражение (2) с учетом приборного уширения использовалось для описания фотоэлектронных спектров остоянных уровней простых (Li, Mg, Na, Al) и благородных (Au, Ag) металлов с плотностью состояний на уровне Ферми, определяющейся  $s$ -электронами [31]. В этой же работе [62] с использованием расчетной плотности состо-

яний была получена зависимость  $\rho(\omega)$  для Ir и Pt, у которых плотность состояний на уровне Ферми главным образом определяется  $d$ -электронами. В случае Ir плотность состояний  $g(E)$  при  $E \sim E_F$  не имеет особенностей и экспериментальные данные удовлетворительно описываются как функцией (2) с индексом сингулярности Андерсона  $\alpha = 0.12 \pm 0.01$ , так и зависимостью (10) с  $\rho(0) = 0.10$ . Это говорит о том, что приближение  $\rho(\omega) = \text{const}$  может дать удовлетворительный количественный результат даже для некоторых  $d$ -металлов. В то же время у Pt уровень Ферми приходится на острый пик плотности состояний, что приводит к резкой зависимости  $\rho(\omega)$ , и фотоэлектронный спектр не описывается функцией (2).

Плотности электронных состояний для объемных металлов Co, Ni, Cu, Cr рассчитаны в работах [68, 69, 88, 89]. Анализ структуры плотности состояний показывает, что острый пик в плотности состояний вблизи уровня Ферми присутствует только у Ni, что дает возможность использовать выражение (2) для аппроксимации экспериментальных спектров исследованных металлов, за исключением Ni. Вместе с тем из рис. 5 видно, что зависимости (1), (2) удовлетворительно описывают форму линии всех исследуемых металлов. Следовательно, наблюдаемую асимметрию фотоэлектронных спектров остовных уровней нанокластеров переходных металлов можно объяснить в рамках явления возбуждения  $e$ - $h$ -пар вблизи уровня Ферми в предположении, что электронная система кластеров переходных металлов при  $d > 2$  нм представляет собой нормальную ферми-систему. Несмотря на то что получаемые в результате аппроксимации значения индекса сингулярности для кластеров  $d$ -металлов не являются физически обоснованными, они, по-видимому, могут использоваться как количественная мера изменения степени асимметрии спектральных линий и, следовательно, эффективности возбуждения  $e$ - $h$ -пар с уменьшением размера кластера. Отметим, что зависимость (2) ранее использовалась для описания РФЭ-спектров остовных уровней нанокластеров Pt и Pd в работе [26].

Применение выражения (10) для анализа формы фотоэлектронных линий кластеров металлов в настоящее время затруднено в силу отсутствия надежных данных о зависимости плотности электронных состояний от размера кластера. Вместе с тем, в работах [88–90, 91] приведены результаты численного счета плотности электронных состояний для кластеров  $\text{Cu}_{13}$ ,  $\text{Ni}_{19}$ ,  $\text{Cr}_{15}$ , состоящих из  $N = 10$ – $20$  атомов. В качестве примера на рис. 12 показаны



**Рис. 12.** Расчетные плотности электронных состояний  $g(E)$  для металлической меди (штриховая кривая) и нанокластера  $\text{Cu}_{13}$  (сплошная). Отсчет энергии ведется относительно уровня Ферми  $E_F$  металла. Данные работы [88]

расчетные плотности состояний для металлической меди и нанокластера из 13 атомов Cu, взятые из работы [88]. Видно, что даже при  $N \sim 10$  атомов спектр электронных состояний кластера образует зону, структура которой качественно отражает особенности структуры плотности состояний металла. Однако положение уровня Ферми и структура плотности состояний вблизи  $E_F$  в кластере и металле могут различаться.

Поскольку функция  $g(E)$  дважды интегрируется в выражении (10) для формы линии, решение обратной задачи, т. е. получение зависимости плотности состояний  $g(E)$  из формы спектральной линии  $f(\omega)$  не представляется возможным. Однако наблюдаемое экспериментально поведение асимметрии спектральных линий с уменьшением размера кластера позволяет сделать качественные выводы об изменении структуры плотности состояний вблизи уровня Ферми.

Действительно, раскладывая зависимости  $g_v(E)$  и  $g_c(E)$  вблизи энергии Ферми в ряд Тейлора по малому параметру  $E - E_F$  до линейных членов и подставляя результат в выражения (10) и (11), для малых энергий возбуждений получаем

$$\rho(\omega) \approx \rho(0) [1 + (\xi_c - \xi_v)\omega/2g_F], \quad (15)$$

где  $\xi_v = dg_v(E)/dE|_{E=E_F-0}$ ,  $\xi_c = dg_c(E)/dE|_{E=E_F+0}$ . Из выражения (15) следует, что для плотности состояний, линейно возрастающей или убывающей вблизи  $E_F$  ( $\xi_v = \xi_c = \xi$ ), имеем  $\rho(\omega) \approx \rho(0) = \alpha$ ,

т.е. спектр  $g(\omega)$   $e$ - $h$ -возбуждений и асимметрия спектральной линии близки к случаю  $g(E) = \text{const}$ . Если в плотности электронных состояний появляется резкий пик в области энергии Ферми (так что  $\xi_v > 0$ ,  $\xi_c < 0$ ), то  $\rho(\omega) < \rho(0)$  и асимметрия линии уменьшается. Если же, наоборот, образуется локальный минимум плотности состояний ( $\xi_v < 0$ ,  $\xi_c > 0$ ), то  $\rho(\omega) > \rho(0)$  и асимметрия линии возрастает. Физически это является следствием того, что спектр  $e$ - $h$ -возбуждений определяется как плотностью  $g_v(E)$  заполненных состояний с энергиями  $E < E_F$ , так и плотностью  $g_c(E)$  свободных состояний с энергиями  $E > E_F$ , так что определяющими всегда оказываются состояния с меньшей плотностью.

Таким образом, наблюдаемое экспериментально уменьшение асимметрии линий кластеров  $d$ -металлов Ni и Cr с уменьшением их размера может свидетельствовать о появлении резкого пика в плотности состояний вблизи уровня Ферми кластера по сравнению с объемным металлом. И наоборот, возрастание асимметрии линии кластеров Co может быть вызвано таким изменением структуры зоны, при котором уровень Ферми оказывается в области слабого изменения плотности состояний или в области ее локального минимума. Анализ структуры плотностей состояний, рассчитанных для кластеров Cu, Ni и Cr с числом атомов  $N \sim 10$  [88–90, 91], показывает, что такие изменения в плотности состояний в окрестности энергии Ферми могут иметь место. Однако данный вопрос требует более детального исследования.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлены экспериментальные зависимости от среднего размера  $\langle d \rangle$  кластера для величин  $\Delta E_b$ ,  $\Delta E_i$ ,  $\Delta E_f$ ,  $\alpha$  и  $\gamma$  для нанокластеров Cr, Co, Ni, Cu и Au размерами  $\langle d \rangle = 1$ –10 нм на поверхности ВОПГ(0001), полученные методом РФЭС. Показано, что в кластерах металла на поверхности подложки заметный вклад в сдвиг энергии начального состояния остонового электронного уровня оказывает перенос валентных ( $s$ ,  $d$ ) электронов на границе раздела кластер–подложка, вызванный контактной разностью потенциалов. Учет такого отклика электронной системы кластера позволяет качественно объяснить наблюдаемые сдвиги энергий остоновых электронных уровней в атомах кластеров как благородных, так и переходных металлов на поверхности различных подложек, полученные в настоящей работе и в ряде других работ, посвященных исследованию нанокластеров. Сделана оценка нескомпен-

сированного заряда, приходящегося на один нанокластер в зависимости от размера кластера и числа атомов в нем. Проведенный анализ свидетельствует о том, что наблюдаемое изменение энергии конечного состояния при уменьшении размера кластера обусловлено как изменением энергии релаксации (определяющейся электронной экранировкой), которое различно для кластеров разных металлов, так и кулоновской энергией кластера, остающегося после фотоэмиссии заряженным. Наблюдаемую асимметрию фотоэлектронных спектров остоновых уровней нанокластеров переходных металлов удается объяснить в предположении, что электронная система кластеров переходных металлов в диапазоне размеров  $d > 2$  нм представляет собой нормальную ферми-систему. Рассмотрено влияние структуры плотности электронных состояний  $d$ -зоны переходных металлов на асимметрию фотоэлектронных линий остоновых уровней. Анализ зависимостей индекса сингулярности Андерсона от размера кластеров Cr, Co и Ni позволил сделать вывод о качественном изменении структуры плотности состояний вблизи уровня Ферми при уменьшении размера нанокластеров.

Полученные результаты (изменение энергий остоновых электронных уровней в атомах нанокластеров, изменения электронной экранировки и спектра электронных возбуждений вблизи энергии Ферми с уменьшением размера кластеров переходных металлов) свидетельствуют о том, что поведение электронной подсистемы кластеров исследованных  $d$ -металлов конечного размера близко к поведению ферми-системы, по крайней мере в диапазоне размеров нанокластеров  $d = 2$ –10 нм.

Авторы признательны А. В. Зенкевичу, Ю. Ю. Лебединскому, Д. О. Филатову, Д. А. Антонову, В. В. Лебидько, П. В. Борисюку и Г. К. Вертхайму (G. K. Wertheim) за помощь в получении нанокластеров с помощью импульсного лазерного осаждения, проведении СТМ-измерений и обработке экспериментальных данных, а также полезные обсуждения полученных результатов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 08-02-00759а, 07-02-01372а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 6112 в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы», госконтракт № П347 в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России»).

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Halperin, Rev. Mod. Phys. **58**, 533 (1986).
2. S. H. M. Persson, L. Olofsson, and L. Gunnarsson, Appl. Phys. Lett. **74**, 2546 (1999).
3. В. Ю. Ирхин, Ю. П. Ирхин, *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях*, Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (2004).
4. Д. Вудраф, Т. Делчар, *Современные методы исследования поверхности*, Мир, Москва (1989), сс. 133–137.
5. Г. Вертхайм, в сб. *Электронная и ионная спектроскопия твердых тел*, под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника, В. Декейсера, Мир, Москва (1981), с. 227.
6. В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин, *Электронная спектроскопия кристаллов*, Наук. думка, Киев (1976), с. 56.
7. T. L. Barr, *Modern ESCA: the Principles and Practice of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton (1994), p. 300.
8. Д. Бриггс, М. П. Сих, *Анализ поверхности методами оже-электронной и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*, Мир, Москва (1987), с. 145.
9. W. F. Egelhoff, Jr., Surf. Sci. Rep. **6**, 253 (1987).
10. G. K. Wertheim, Phys. Rev. B **36**, 9559 (1987).
11. X. Ch. Lai, M. A. Pushkin, and V. I. Troyan, Surf. and Interface Anal. **36**, 1199 (2004).
12. I. Jirka, Surf. Sci. **232**, 307 (1990).
13. Y. Wu, E. Garfunkel, and T. E. Madey, J. Vac. Sci. Technol. A **14**, 1662 (1996).
14. D.-Q. Yang and E. Sacher, Appl. Surf. Sci. **195**, 187 (2002).
15. S. Zafeiratos and S. Kennou, Surf. Sci. **443**, 238 (1999).
16. M. G. Mason, Phys. Rev. B **27**, 748 (1983).
17. M. K. Bahl, S. C. Tsai, and Y. W. Chung, Phys. Rev. B **21**, 1344 (1980).
18. B. Richter, H. Kuhlenbeck, H.-J. Freund et al., Phys. Rev. Lett. **93**, 026805 (2004).
19. R. A. Gibbs, N. Winograd, and V. Y. Young, J. Chem. Phys. **72**, 4799 (1980).
20. P. H. Citrin and G. K. Wertheim, Phys. Rev. B **27**, 3176 (1983).
21. G. K. Wertheim, Z. Phys. B **66**, 53 (1987).
22. В. Д. Борман, П. В. Борисюк, В. В. Лебидько и др., ЖЭТФ **129**, 343 (2006).
23. P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **18**, 1049 (1967).
24. D. C. Langreth, Phys. Rev. B **1**, 471 (1970).
25. J. J. Hopfield, Comm. Sol. St. Phys. **2**, 2 (1969).
26. T. T. P. Cheung, Surf. Sci. **140**, 151 (1984).
27. C. Binns, S. H. Baker, C. Demangeat et al., Surf. Sci. Rep. **34**, 105 (1999).
28. C. Binns, Surf. Sci. Rep. **44**, 1 (2001).
29. A. Fritsch and P. Légaré, Surf. Sci. **145**, L517 (1984).
30. A. Fritsch and P. Légaré, Surf. Sci. **162**, 742 (1985).
31. P. H. Citrin and G. K. Wertheim, in *Topics in Applied Physics*, V. 26, ed. by M. Corona and L. Leg, Springer, Heidelberg (1978), p. 197.
32. V. N. Nevolin, A. V. Zenkevich, X. Ch. Lai et al., Laser Phys. **11**, 824 (2001).
33. Лай Синьчунь, М. А. Пушкин, В. Д. Борман и др., Изв. РАН, сер. физическая **64**, 702 (2000).
34. В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, В. Н. Неволин и др., ЖЭТФ **130**, 984 (2006).
35. M. P. Seah, I. S. Gilmore, and G. Beamson, Surf. Interface Anal. **26**, 642 (1998).
36. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Version 3.5, by C. D. Wagner, A. V. Naumkin, and A. Kraut-Vass, <http://srdata.nist.gov/xps>.
37. G. K. Wertheim, Phys. Rev. B **16**, 4256 (1977).
38. S. Doniach and M. Sunjic, J. Phys.: Condens. Matter **3**, 285 (1970).
39. S. Peredkov, G. Öhrvwall, J. Schulz et al., Phys. Rev. B **75**, 235407 (2007).
40. S. B. DiCenzo, S. D. Berry, and E. H. Hartford, Jr., Phys. Rev. B **38**, 8465 (1988).
41. W. Eberhardt, P. Fayet, D. M. Cox et al., Phys. Rev. Lett. **64**, 780 (1990).
42. D.-Q. Yang, M. Meunier, and E. Sacher, Appl. Surf. Sci. **173**, 134 (2001).
43. N. Mårtensson and B. Johansson, Phys. Rev. Lett. **45**, 482 (1980).

44. I. Lopez-Salido, D. Ch. Lim, R. Dietsche et al., *J. Phys. Chem. B* **110**, 1128 (2006).
45. *Физические величины: справочник*, под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991), с. 568; Н. В. Michaelson, *J. Appl. Phys.* **48**, 4729 (1977).
46. B. Gady and R. Reifengerger, *J. Appl. Phys.* **84**, 319 (1998).
47. W. Song and M. Yoshitake, *Appl. Surf. Sci.* **251**, 14 (2005).
48. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Электродинамика сплошных сред*, Наука, Москва (1982).
49. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, Мир, Москва (1979), с. 360.
50. G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. B* **33**, 5384 (1986).
51. Э. Зенгуил, *Физика поверхности*, Мир, Москва (1990), с. 104.
52. G. Arai, J. F. Hamilton, J. Stohr et al., *Phys. Rev. Lett.* **43**, 165 (1979).
53. С. Ху, X. Lai, G. W. Zajac et al., *Phys. Rev. B* **56**, 13464 (1997).
54. P. N. First, J. A. Stroschio, R. A. Dragoset et al., *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1416 (1989).
55. H. Hövel, B. Grimm, M. Bödecker et al., *Surf. Sci.* **463**, L603 (2000).
56. A. Bettac, L. Köller, V. Rank et al., *Surf. Sci.* **402–404**, 475 (1998).
57. H. Hövel, B. Grimm, M. Pollmann et al., *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4608 (1998).
58. D. Spanjaard, C. Guillot, M. C. Desjonqueres et al., *Surf. Sci. Rep.* **5**, 1 (1985).
59. M. Cini and P. Ascarelli, *J. Phys. F* **4**, 1998 (1974).
60. P. Ascarelli, M. Cini, G. Missoni et al., *J. de Phys.* **38**, C2 (1977).
61. G. D. Mahan, *Phys. Rev.* **163**, 612 (1967).
62. G. K. Wertheim and L. R. Walker, *J. Phys. F* **6**, 2297 (1976).
63. P. Ascarelli, *Sol. St. Comm.* **21**, 205 (1977).
64. J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **16**, 255 (1977).
65. R. Ahuja, S. Auluck, O. Eriksson et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 9845 (1997).
66. I. Estermann, S. A. Friedberg, and J. E. Goldman, *Phys. Rev.* **87**, 582 (1952).
67. D. G. Daunt and C. V. Heer, *Phys. Rev.* **76**, 1324 (1949).
68. F. Batallan, I. Rosenman, and S. B. Sommers, *Phys. Rev. B* **11**, 545 (1975).
69. C. S. Wang and J. Callaway, *Phys. Rev. B* **9**, 4897 (1974).
70. D. D. Koelling, F. M. Mueller, A. J. Arko et al., *Phys. Rev. B* **10**, 4889 (1974).
71. T. S. Smith and J. G. Daunt, *Phys. Rev.* **88**, 1172 (1952).
72. A. Wexler and W. S. Corak, *Phys. Rev.* **85**, 85 (1952).
73. R. D. Worley, M. W. Zemansky, and H. A. Boorse, *Phys. Rev.* **99**, 447 (1955).
74. M. F. Manning and M. I. Chodorow, *Phys. Rev.* **56**, 787 (1939).
75. N. V. Smith, G. K. Wertheim, S. Hufner et al., *Phys. Rev. B* **10**, 3197 (1974).
76. L. Hodges, H. Ehrenreich, and N. D. Lang, *Phys. Rev.* **152**, 505 (1966).
77. P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, *Phys. Rev. B* **16**, 4256 (1977).
78. P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 885 (1975).
79. F. Sette, G. K. Wertheim, Y. Ma et al., *Phys. Rev. B* **41**, 9766 (1990).
80. G. K. Wertheim and D. M. Riffe, *Phys. Rev. B* **52**, 14906 (1995).
81. G. K. Wertheim, D. M. Riffe, and P. H. Citrin, *Phys. Rev. B* **45**, 8703 (1992).
82. S. Hufner and G. K. Wertheim, *Phys. Rev. B* **11**, 678 (1975).
83. G. K. Wertheim and D. N. E. Buchanan, *Phys. Rev. B* **16**, 2613 (1977).
84. G. K. Wertheim and S. Hufner, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 53 (1975).
85. D. M. Riffe, W. Hale, B. Kim et al., *Phys. Rev. B* **51**, 11012 (1995).
86. G. K. Wertheim, P. H. Citrin, and J. F. van der Veen, *Phys. Rev. B* **30**, 4343 (1984).
87. S. Hufner, G. K. Wertheim, and J. H. Wernick, *Sol. St. Comm.* **17**, 417 (1975).
88. P. Blaha and J. Callaway, *Phys. Rev. B* **33**, 1706 (1986).
89. G. Y. Guo and H. H. Wang, *Phys. Rev. B* **62**, 5136 (2000).
90. K. Lee, J. Callaway, K. Kwong et al., *Phys. Rev. B* **31**, 1796 (1985).
91. K. Lee and J. Callaway, *Phys. Rev. B* **48**, 15358 (1993).