

## Сингулярность в спектре рассеяния медленных ионов на нанокластерах металлов

В. Д. Борман, В. В. Лебидько, М. А. Пушкин, И. Ю. Смуров<sup>+</sup>, В. Н. Тронин, В. И. Троян<sup>1)</sup>

Московский инженерно-физический институт (Государственный университет), 115409 Москва, Россия

<sup>+</sup>Ecole Nationale d'Ingénieurs de Saint-Etienne, 42023 Saint-Etienne, France

Поступила в редакцию 28 сентября 2004 г.

В спектрах неупругого рассеяния медленных ионов, взаимодействующих с нанокластерами  $d$  металлов, обнаружена асимметрия линий, объяснить которую удалось в рамках механизма возбуждения  $e-h$ -пар малых энергий и больших импульсов (“инфракрасная катастрофа”). В результате исследования асимметрии в спектрах рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии рассеяния медленных ионов установлено, что индексы сингулярности Андерсона  $\alpha$ , обусловленные электронными состояниями на поверхности и в объёме, проявляют различный характер поведения в зависимости от размера нанокластеров. Полученные результаты не могут быть объяснены в рамках известных представлений о перераспределении этих вкладов с уменьшением размеров нанокластеров.

PACS: 73.22.-f

В настоящее время исследования электронных свойств металлических кластеров нанометровых размеров являются актуальными как с точки зрения фундаментальной науки, так и ее многочисленных приложений. В работах [1, 2] при использовании рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было показано, что с уменьшением размера нанокластера уменьшается плотность электронных состояний  $\rho(\varepsilon_f)$ , а следовательно, и экранировка основной дырки валентными электронами, что может привести к изменению характеристик нанокластеров вплоть до их перехода в неметаллическое состояние [3, 4]. В этом случае при внезапном появлении единичного положительного заряда (основной дырки) изменяется отклик электронной подсистемы, результатом которого является возбуждение электрон-дырочных ( $e-h$ ) пар. Это приводит к асимметрии спектральных линий фотоэлектронов. Механизм рождения  $e-h$ -пар был предложен Андерсоном и Мааном [5, 6]. Ими было показано, что при внезапном появлении на основном уровне в результате фотоионизации долгоживущей дырки (локализованного возмущения) в электронном газе вблизи поверхности Ферми происходит рождение  $e-h$ -пар с очень малой энергией и большим импульсом. Так как основная дырка обладает бесконечной эффективной массой и, следовательно, может воспринять произвольно большой импульс, то возбуждается большое количество таких пар (“инфракрасная катастрофа”) [5, 7].

Спектр фотоэлектронов в этом случае носит сингулярный характер [5, 6]:

$$I(\varepsilon) = \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^{1-\alpha}} \cdot \theta(\varepsilon - \varepsilon_0). \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon_0$  – энергия связи электрона на основном уровне,  $\alpha$  – индекс сингулярности Андерсона,  $\theta(\varepsilon)$  – функция Хевисайда.

Индекс сингулярности определяется симметрией фаз рассеяния  $\delta_l$  электронов на дырке и квадратичным образом зависит от экранированного потенциала локальной дырки и плотности электронных состояний на уровне Ферми  $\rho(\varepsilon_f)$  [7, 8], что позволяет исследовать зонную структуру и плотность электронных состояний на уровне Ферми металлов. Экспериментально измеренные индексы сингулярности для простых металлов приведены в работе [9]. Аналогичные явления наблюдались также при поглощении и эмиссии рентгеновского излучения в металлах [10, 11]. В качестве возбуждающего потенциала  $e-h$ -пар может быть использован кулоновский потенциал легкого иона гелия ( $m/M \gg 1$ ,  $m$  и  $M$  – массы атома-рассеивателя и иона, соответственно). Изменяя кинетическую энергию ионов, можно наблюдать возбуждения коллективных мод в широком диапазоне энергий и импульсов от плазмонов до квазичастиц ( $e-h$ -пар) и выделить область энергий, в которых возбуждаются лишь  $e-h$ -пары, что принципиально невозможно сделать в случае РФЭС. Отметим, что измеряемой величиной в этом случае является спектр рассеянных ионов, неупруго взаимодействующих с электронами проводимости, в то время как в

<sup>1)</sup>e-mail: VITroyan@mail.ru

случае РФЭС это спектр фотоэлектронов, появление которых является причиной возникновения локальной остоной дырки.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по рассеянию медленных ионов  $\text{He}^+$  на нанокластерах ряда  $d$  металлов (Au, Co, Mo), в спектрах которых обнаружена асимметрия линий. Поскольку спектроскопия рассеяния медленных ионов (СРМИ) чувствительна лишь к поверхности ( $\sim 1$  монослоя), подобные исследования асимметрии спектров рассеянных ионов  $\text{He}^+$  дают информацию об индексе сингулярности Андерсона, а значит, и о спектре возбужденных  $e-h$ -пар в поверхностных электронных состояниях, которые, как известно, отличаются от объемных [12]. Исследования нанокластеров Au, Co и Mo проводились также с помощью РФЭС, асимметрия в спектрах которых определяется электронными состояниями на длине свободного пробега фотоэлектрона (нескольких монослоев). Это позволило выделить в индексе сингулярности  $\alpha$  вклад поверхностных и объемных электронных состояний у поверхности Ферми в зависимости от размера нанокластера. Установлено, что индекс сингулярности, определяемый поверхностными состояниями в нанокластерах во всем диапазоне размеров ( $20 \div 60 \text{ \AA}$ ), в пределах погрешности не изменяется, в то время как величина  $\alpha$ , обусловленная объемными электронными состояниями, увеличивается почти в 3 раза при уменьшении размера нанокластера.

Формирование нанокластеров было выполнено методом импульсного лазерного осаждения металла (Au, Co, Mo) на поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума ( $p_{\text{res}} \approx 5 \cdot 10^{-10}$  торр) в камере препарирования электронного спектрометра XSAM-800 "Kratos". Контроль поверхности осуществлялся *in situ* с помощью рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии (ОС). Излучение YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 1.06 \text{ мкм}$ , режим модулированной добротности, длительность импульсов  $\tau = 15 \text{ нс}$ , частота повторения 25 Гц, энергия в импульсе 80 мДж) фокусировалась на мишени, закрепленной внутри камеры препарирования. Количество осаждаемых за один импульс атомов металла изменялось в диапазоне  $10^{13} \div 10^{15} \text{ ат/см}^2$  при длительности импульса осаждения  $\tau_p \approx 10^{-6} \text{ с}$ . Полное количество осажденного вещества как функция числа импульсов осаждения при заданной геометрии и энергии лазерного излучения определялось *in situ* методом РФЭС и *ex situ* методом обратного резерфордского рассеяния (ОРР). Распределения нанокластеров по размерам и зависи-

мость среднего размера нанокластеров от количества осажденного вещества (и числа импульсов осаждения) определялись из анализа изображений, полученных методом вакуумной сканирующей туннельной микроскопии с разрешением вплоть до атомарного. Полученные таким образом зависимости позволили исследовать сингулярность РФЭС и СРМИ спектров нанокластеров как функцию их среднего размера.

О явлении рождения  $e-h$ -пар в нанокластерах металлов на поверхности ВОПГ можно судить по обнаружению асимметрии спектров упругого рассеяния медленных ионов  $\text{He}^+$  на поверхности исследуемых образцов со стороны меньших кинетических энергий. Суть метода СРМИ состоит в измерении спектра упруго рассеянных ионов на атомах исследуемой поверхности. При этом энергия рассеянных ионов равна  $E = kE_0$ , где  $k(\theta, m/M)$  – кинематический фактор, зависящий от угла рассеяния  $\theta$ , который в геометрии электронного спектрометра XSAM-800 составляет  $125^\circ$ . В частности, для Au величина  $k = 0.938$ .

Типичный спектр  $I(E)$  упруго рассеянных ионов  $\text{He}^+$  с кинетической энергией  $E = 0.5 \text{ кэВ}$  на атомах нанокластеров золота размером  $d \approx 60 \text{ \AA}$ , сформированных на поверхности ВОПГ за  $N = 5000$  импульсов осаждения, представлен на рис.1 (кривая  $a$ ). Во всей области исследуемых энергий ионов появляется

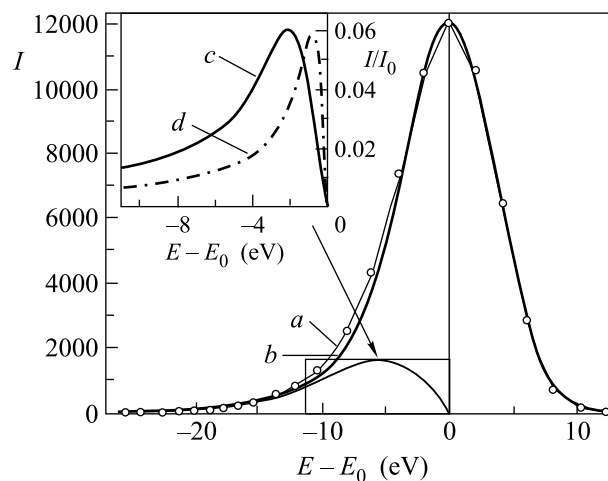


Рис.1.  $a$  – экспериментальный СРМИ спектр,  $b$  – аппроксимация СРМИ спектра сверткой функции (9) с распределением Гаусса,  $c$  – спектр возбуждения  $e-h$ -пар в СРМИ,  $d$  – спектр возбуждения  $e-h$ -пар в РФЭС

низкоэнергетический хвост (асимметрия), причиной которого являются неупругие потери кинетических энергий ионов  $\text{He}^+$  при взаимодействии с поверхностными атомами нанокластеров Au. Аналогичные зависимости были получены и при других кинетических

энергиях ионов  $\text{He}^+$  в области от 0.3 до 1.5 кэВ. На этих же нанокластерах ( $d \approx 60 \text{ \AA}$ ) также измерялась асимметрия РФЭС линии  $\text{Au}4f_{5/2}$ .

Наблюдаемая в РФЭС асимметрия, как отмечено в [8], обусловлена возбуждением  $e-h$ -пар. В случае СРМИ асимметрия линии также может быть связана с рождением  $e-h$ -пар вследствие внезапности воздействия кулоновского потенциала иона на электронную систему. Проведенные оценки параметра Мессии [13]  $\xi = Ua/\hbar v$  для исследуемых энергий показали, что  $\xi = 0.77 < 1$  ( $a \cong 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ см}$  – характерное расстояние сближения ионов  $\text{He}^+$  с атомами Au [14],  $U \sim 1 \text{ эВ}$  – значение потенциала иона  $\text{He}^+$  на расстоянии  $a$ ,  $v \approx 2.2 \cdot 10^7 \text{ см/с}$  – скорость ионов  $\text{He}^+$  для  $E = 1 \text{ кэВ}$ ), что указывает на внезапность возникновения потенциала. Это в свою очередь является условием возбуждения  $e-h$ -пар в поле иона. В условиях проведенных экспериментов, как показывают оценки, выполняется следующее соотношение между характерными временами:

$$\tau_{\text{int}} < \tau_{\text{rel}} < \tau_1. \quad (2)$$

Здесь  $\tau_{\text{int}} = a/v \approx 7 \cdot 10^{-16} \text{ с}$  – время появления потенциала вблизи поверхности,  $\tau_{\text{rel}} \approx 10^{-15} \text{ с}$  – время экранировки положительного заряда (релаксации валентных электронов) [6],  $\tau_1 \approx 10^{-14} \text{ с}$  – время жизни заряда, определяющееся в проведенных экспериментах процессами оже-нейтрализации [14]. Из неравенства (2) следует, что процесс нейтрализации является самым медленным. В этом случае потери энергии иона  $\text{He}^+$  связаны, в основном, с рождением  $e-h$ -пар.

Из закона сохранения энергии  $E$  и импульса  $\mathbf{p}$  иона  $\text{He}^+$ , взаимодействующего с нанокластерами металла, следует связь с энергией  $\hbar\omega$  и импульсом  $\mathbf{q}$ , обуславливающими рождение в электронном газе  $e-h$ -пары:

$$\hbar\omega = \mathbf{q}\mathbf{p}/M. \quad (3)$$

Отклик электронов проводимости нанокластера на внешнее возмущение, в ходе которого электрон переходит из состояния с импульсом  $\hbar\mathbf{k} \leq \hbar\mathbf{k}_f$  в незанятое состояние с импульсом  $\hbar\mathbf{k} \geq \hbar\mathbf{k}_f$ , приводит к рождению  $e-h$ -пары с малой энергией ( $\hbar\omega < \varepsilon_f$ ) и большим импульсом ( $q < 2k_f$ ). При этом спектр возбуждения  $e-h$ -пар может быть представлен в виде [10]

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m}(q^2 \pm 2\mathbf{q}\mathbf{k}_f) \quad (4)$$

На рис.2 представлена дисперсионная зависимость (4)  $\hbar\omega/2\varepsilon_f = f(q/k_f)$ . Видно, что в спектре  $e-h$ -возбуждений в однородном электронном газе разрешены не все значения энергий возбуждения. Разре-

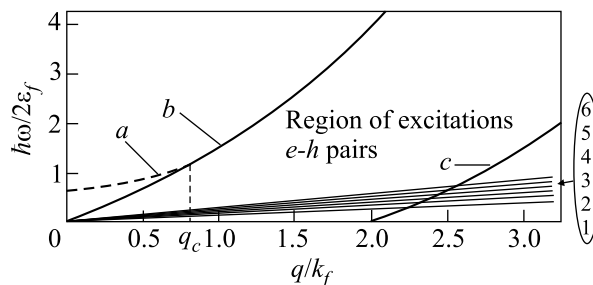


Рис.2. Дисперсионная зависимость (4):  $a$  – область возбуждения плазмонов,  $b$  – левая граница разрешенных энергий возбуждения  $e-h$ -пар, определенная в соответствии с формулой  $\frac{1}{2}q^2 - \mathbf{q}\mathbf{k}_f$ ,  $c$  – правая граница разрешенных энергий возбуждения  $e-h$ -пар, соответствующая зависимости  $\frac{1}{2}q^2 + \mathbf{q}\mathbf{k}_f$ . Прямые линии построены для различных кинетических энергий ионов  $\text{He}^+$  в соответствии с зависимостью (5): 1 – 0.3 кэВ, 2 – 0.5 кэВ, 3 – 0.7 кэВ, 4 – 1.0 кэВ, 5 – 1.3 кэВ, 6 – 1.5 кэВ

шенные значения находятся между кривыми  $\frac{1}{2}q^2 \pm \mathbf{q}\mathbf{k}_f$ . С учетом (3), зависимость энергии возбуждения  $\hbar\omega/2\varepsilon_f$  от импульса  $e-h$ -пар  $q/k_f$  определяется выражением

$$\frac{\hbar\omega}{2\varepsilon_f} = \left( \frac{v}{v_f} \cdot \cos \beta \right) \frac{1}{k_f}, \quad (5)$$

где  $\beta$  – угол между импульсом иона и импульсом, возбужденным в электронном газе,  $v$  и  $v_f$  – скорости иона и электрона на поверхности Ферми, соответственно. Видно, что при исследуемых энергиях ионов  $\text{He}^+$  ( $E = 300 \text{ эВ}$ ) в нанокластерах Au возбуждаются электроны с малыми энергиями ( $\hbar\omega \cong 1.6 \text{ эВ}$  при  $q/k_f \approx 1.5$ ,  $\varepsilon_f = 5.5 \text{ эВ}$  [15]) в непрерывном спектре, соответствующем рождению  $e-h$ -пар. Следует отметить, что в спектре  $\hbar\omega/2\varepsilon_f = f(q/k_f)$  при малых импульсах и больших энергиях существует область, в которой могут возбуждаться электронные коллективные моды (плазмоны). Однако, как видно из рис.2 и сделанных оценок, при исследуемых малых энергиях ионов ( $E < 1.5 \text{ кэВ}$ ) возбуждение плазмонов маловероятно. Их возбуждение возможно при энергиях ионов  $E \geq 50 \text{ кэВ}$ .

Таким образом, измеренную асимметричную зависимость  $I(E)$  (рис.1, кривая  $a$ ) рассеянных ионов  $\text{He}^+$  на поверхности нанокластеров можно объяснить только возбуждением большого числа  $e-h$ -пар у поверхности Ферми, имеющую сингулярный характер при внезапном включении возмущающего потенциала.

Количественной характеристикой асимметрии в спектре является индекс сингулярности Андерсона  $\alpha$ , определяемый природой электрон-дырочного взаимо-

Металл	$\rho(\varepsilon_f)$ , эВ <sup>-1</sup>	Электронная конфигурация в атоме	РФЭС			СРМИ				
			$\alpha$	$\delta_l$			$\alpha$	$\delta_l$		
				$\delta_0$	$\delta_1$	$\delta_2$		$\delta_0$	$\delta_1$	$\delta_2$
Au	0.25 [17]	$5d^{10}6s^1$ [15]	0.05* $0.05 \pm 0.01$	0.21	0.03	0.24	$0.06 \pm 0.01$	0.25	0.04	0.18
Co	2.07 [18]	$3d^7 4s^2$	$0.30 \pm 0.03$	1.2	0.03	0.07	$0.31 \pm 0.05$	1.25	0.08	0.6
Mo	0.6 [19]	$4d^5 5s^1$	$0.06 \pm 0.01$	0.26	0.04	0.03	$0.09 \pm 0.01$	0.4	0.05	0.06

\*Индекс сингулярности определен для объемного Au [20].

действия, который может быть представлен в виде [6]

$$\alpha = \sum_l 2(2l+1) \left( \frac{\delta_l}{\pi} \right)^2. \quad (6)$$

Здесь  $\delta_l$  – фазовые сдвиги, определяющие рассеяние ионов на кулоновском потенциале. В соответствии с (6) величина  $\alpha > 0$  и ограничивается величиной  $\alpha = 0.5$ , обусловленной правилом сумм Фриделя [16]:

$$Z = \sum_l 2(2l+1) \left( \frac{\delta_l}{\pi} \right), \quad (7)$$

где  $Z$  – валентность примесного атома (в нашем случае  $Z = 1$  – заряд иона  $\text{He}^+$  (в СРМИ) или локальной остовой дырки (в РФЭС). Следовательно, форма линии (1) при  $\varepsilon \rightarrow \varepsilon_0$  расходится и имеет “хвост” при  $\varepsilon \rightarrow \infty$  с показателем степени, определяемом величиной  $\alpha$ . Согласно [7, 8], индекс сингулярности определяется плотностью электронных состояний на уровне Ферми  $\rho(\varepsilon_f)$  и возбуждающим потенциалом  $U$ :

$$\alpha \propto U^2 \cdot \rho^2(\varepsilon_f). \quad (8)$$

Таким образом, из (6) и (8) следует, что измерение индекса сингулярности в нанокластерах металлов может позволить исследовать зонную структуру (фазы рассеяния) и плотность электронных состояний в зависимости от размера нанокластера. Исследования индекса сингулярности Андерсона при возбуждении  $e-h$ -пар внезапно включенным кулоновским потенциалом позволяют измерить асимметрию спектра  $I(E)$  рассеяния ионов  $\text{He}^+$  ( $E$  – кинетическая энергия иона). Здесь, так же как и в РФЭС, сингулярность определяется возбуждением  $e-h$ -пар. Таким образом, принимая во внимание закон сохранения энергии, устанавливающий связь между энергией возбуждения электронов проводимости  $\hbar\omega$  и кинетической энергией иона  $E$ , видим, что спектр рассеянных ионов в случае кулоновского потенциала иона при бесконечном времени жизни имеет вид

$$I(E) = \frac{1}{(E - E_0)^{1-\alpha}}, \quad E > E_0. \quad (9)$$

Здесь  $E_0$  – кинетическая энергия упруго рассеянных ионов. Поскольку как в РФЭС, так и в СРМИ возбуждающие потенциалы имеют конечные времена жизни, то спектральные линии уширены: в случае РФЭС – лоренцево уширение [9], в случае СРМИ – гауссово [14]. Следовательно, форма линии спектров РФЭС и СРМИ должна определяться, соответственно, путем свертки сингулярной функции (1) с распределением Лоренца и функции (9) с распределением Гаусса и зависеть от двух параметров: индекса сингулярности  $\alpha$  и полуширины спектров  $\gamma$ . Использование процедуры обработки спектров, предложенной в [9], позволяет определить индекс сингулярности  $\alpha$ .

На рис.1 представлен экспериментально наблюдаемый спектр рассеяния медленных ионов  $\text{He}^+$  с кинетической энергией  $E = 0.5$  кэВ на нанокластерах Au ( $d \approx 60$  Å). Сплошной линией на этом же спектре показана свертка сингулярной функции (9) с распределением Гаусса, с полушириной  $\gamma \approx 10$  эВ, аппроксимирующая экспериментальный спектр. Видно, что такая аппроксимация в пределах погрешности удовлетворительно описывает экспериментально наблюдаемый спектр. Зависимость  $s$  представляет собой разность между асимметричным и симметричным ( $\alpha = 0$ ) спектрами, которую можно интерпретировать как спектр возбуждения  $e-h$ -пар. Этот спектр имеет колоколообразный вид в отличие от предсказываемого теорией сингулярного, что, по-видимому, обусловлено как погрешностями измерений, так и погрешностями математической обработки полученных спектров. Для сравнения на рис.1 представлен спектр  $e-h$ -пар (зависимость  $d$ ), возбужденных потенциалом остовой дырки, полученный в результате РФЭС измерений. Наблюдается существенное различие в формах линий, которое может быть обусловлено отклонением в случае СРМИ от внезапности появления кулоновского потенциала.

Величины индексов сингулярности  $\alpha$  для нанокластеров Au, Co и Mo ( $d \approx 60$  Å), полученные методом СРМИ, представлены в таблице. Для сравнения, в таблице также приведены значения  $\alpha$  для этих металлов, полученные методом РФЭС. Видно, что ве-

личины  $\alpha$ , определенные с помощью РФЭС, систематически меньше, чем определенные методом СРМИ. Это различие может быть обусловлено тем, что ионы  $\text{He}^+$  при данных энергиях взаимодействуют только с поверхностными атомами нанокластеров, для которых электронные свойства отличны от объемных. Полученный результат находится в соответствии с наблюдением асимметрии (индекса сингулярности) при возбуждении поверхностных электронных состояний синхротронным излучением [12]. Из данных, приведенных в таблице, также следует, что существует корреляция между величинами  $\alpha$  и плотностями электронных состояний на уровне Ферми нанокластеров исследуемых металлов. Эти результаты находятся в соответствии с теорией [7, 8] (см.(8)).

Соотношения (6) и (7) позволяют определить фазы рассеяния плоских волн на потенциале остоной дырки или кулоновском потенциале иона  $\text{He}^+$  для величин индексов сингулярности исследуемых металлов (см. таблицу). Оказалось, что наибольший вклад вносят сдвиги фаз  $\delta_0$  ( $s$ -волны) как в случае РФЭС, так и в СРМИ. При этом вклад поверхностных электронных состояний в величину  $\delta_0$  больше, чем объемных. Из таблицы также видно, что для  $\text{Co}$  ( $\alpha = 0.3$ ) основной вклад в сдвиг фаз вносят  $s$ -электроны ( $\delta_0 \gg \delta_2$ ), в то время как для  $\text{Au}$  и  $\text{Mo}$ , характеризующихся значениями  $\alpha \approx 0.06 \div 0.09$ , основной вклад в сдвиг фаз вносят как  $s$ -, так и  $d$ -электроны ( $\delta_0$  и  $\delta_2$ ). Как и следовало ожидать, для исследуемых систем  $s$ - $d$ -металлов фаза  $\delta_1$  близка к нулю (см. таблицу).

Особенностью исследования спектров рассеяния ионов  $\text{He}^+$  на поверхности нанокластеров металлов является независимость в пределах погрешности измерений индекса сингулярности от скорости ионов в области от  $1.2 \cdot 10^7$  до  $2.2 \cdot 10^7$  см/с ( $E \approx 0.3 \div 1$  кэВ) (см. рис.3) для различных величин средних размеров нанокластеров. При больших скоростях ионов  $v > 2.5 \cdot 10^7$  см/с наблюдается увеличение значения индекса сингулярности  $\alpha$  от 0.05 до 0.09, что, по-видимому, связано с возбуждением одночастичных электронных состояний.

На рис.4 представлена зависимость параметра  $\alpha$  СРМИ спектров от среднего размера  $d$  нанокластеров  $\text{Au}$  при кинетической энергии ионов  $E = 300$  эВ. Видно, что параметр сингулярности  $\alpha$  в исследуемом интервале размеров  $d \approx 20 \div 60$  Å в пределах погрешности слабо зависит от размера  $d$ . На этом же рисунке приведена зависимость сингулярности в РФЭС фотоэлектронов  $\text{Au}4f_{5/2}$ . Для нанокластеров больших размеров ( $d \approx 60$  Å) величина  $\alpha \approx 0.05$ , что соответствует объемному значению индекса сингулярности

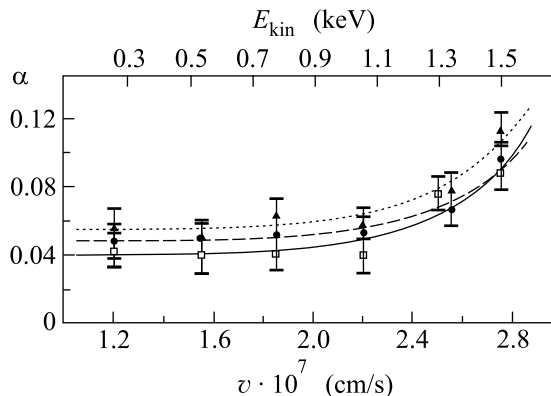


Рис.3. Экспериментальные значения величины индекса сингулярности  $\alpha$  в зависимости от скорости ионов  $v$  и их кинетических энергий  $E_{\text{kin}}$  для разного количества лазерных импульсов  $N$ :  $\square$  – 5000 импульсов ( $d = 60$  Å),  $\blacktriangle$  – 400 импульсов ( $d = 40$  Å),  $\bullet$  – 50 импульсов ( $d = 30$  Å)

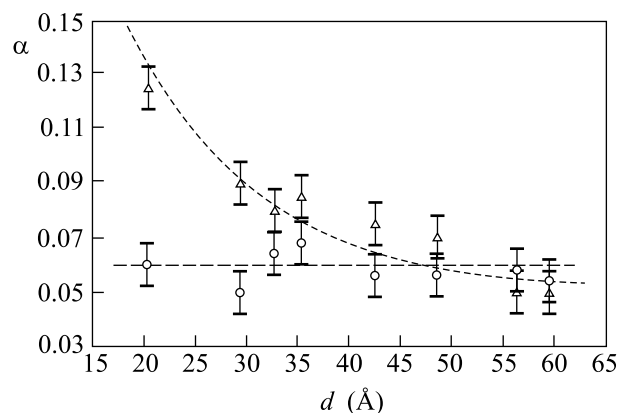


Рис.4. Экспериментальные значения величины индекса сингулярности  $\alpha$  как функции размеров ( $d$ ) осажденных на поверхность ВОПГ нанокластеров  $\text{Au}$ :  $\bullet$  – СРМИ ( $E_{\text{kin}} = 0.3$  кэВ),  $\blacktriangle$  – РФЭС

[20]. При уменьшении величины  $d$  индекс сингулярности  $\alpha$  увеличивается, достигая значения  $\alpha \approx 0.15$  при  $d \approx 20$  Å. Аналогичные зависимости были получены для других исследуемых энергий ионов  $\text{He}^+$ .

Объяснить полученные экспериментальные результаты в рамках существующего предположения об изменении числа ближайших соседей [21] и, следовательно, перераспределения вкладов поверхностных и объемных состояний с изменением размера нанокластера не представляется возможным. Действительно, предположим, что индекс сингулярности, измеряемый в РФЭС, можно представить в виде  $\alpha = x\alpha_s + (1-x)\alpha_b$ , где  $\alpha_s$  и  $\alpha_b$  – величины, определяемые поверхностными и объемными электронными состояниями, соответственно, и не зависящие от

размера  $d$ , а  $x \sim 1/d$  и изменяется от 0 до 1. Тогда нетрудно показать, что зависимость  $\alpha(d)$  представляет собой “ступенчатую” функцию  $\alpha \rightarrow \alpha_s \approx 0.06$  при  $d \rightarrow 0$  ( $x \rightarrow 1$ ) и  $\alpha \rightarrow \alpha_b \approx 0.05$  при  $d \rightarrow \infty$  ( $x \rightarrow 0$ ), что не соответствует наблюдаемой зависимости  $\alpha(d)$ . Следует отметить, что использование этого предположения удовлетворительно описывает зависимости энергии связи остовных электронов в РФЭС начального и конечного состояний от размера нанокластера [1, 2]. Таким образом, полученные в настоящей работе результаты исследований зависимости индекса сингулярности  $\alpha$  от размера нанокластера могут быть обусловлены тем, что  $\alpha$  определяется не только изменением величины  $\rho(\varepsilon_f)$ , но и перераспределением зонной структуры электронов проводимости в нанокластере с изменением его размера. Проведенный анализ полученных экспериментальных результатов показал, что с уменьшением среднего размера ( $d \approx 20 \text{ \AA}$ ) нанокластера Au изменение фазы  $\delta_0$  ( $s$ -волны) увеличивается почти в три раза ( $\delta_0 \approx 0.75$ ) по сравнению с объемным значением ( $\delta_0 \approx 0.21$ ), а величина  $\delta_2$  ( $d$ -волны) уменьшается в полтора раза ( $\delta_2 \approx 0.16$ ). Таким образом, изменение индекса сингулярности с размером нанокластера определяется зонной структурой нанокластера в отличие от обычно используемых характеристик [1, 2], таких как энергии начального и конечного состояний.

В заключение следует отметить, что асимметрия, наблюдаемая в нанокластерах металлов, обусловлена возбуждением непрерывного спектра  $e-h$ -пар. В немаetalлическом состоянии вещества вместо непрерывного спектра  $e-h$ -пар появляются дискретные сателлиты встряски (shake up), обуславливающие дискретные возбуждения [19]. Следовательно, при уменьшении размера кластера возможно наблюдение перехода металл-неметалл.

Авторы признательны А. В. Зенкевичу, Д. О. Филатову, Д. А. Антонову и Ю. Ю. Лебединскому за помощь в получении нанокластеров с помощью ИЛО, в проведении СТМ исследований и экспериментов с помощью СРМИ. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке (Л. В. В.) Министерства образования РФ (грант # А03-2.9-813), а также при поддержке (П. М. А.) совместной российско-американской программы “Фундаментальные исследования и высшее

образование” (Basic Research and Higher Education Program 2003 Postdoctoral Fellowship) Американского фонда гражданских исследований (CRDF) и Министерства образования РФ (грант # Y1-P-01-12).

1. P. H. Citrin and G. K. Wertheim, Phys. Rev. **B27**, 3176 (1983).
2. V. N. Nevolin, A. V. Zenkevich, X. Ch. Lai et al., Laser Physics **11**, 45 (2001).
3. C. Xu., X. Lai, D. W. Goodman et al., Phys. Rev. **B56**, 13464 (1997).
4. V. D. Borman, X. Ch. Lai, M. A. Pushkin et al., JETP Lett. **76**, 444 (2002).
5. P. W. Anderson, Phys. Rev. Lett. **18**, 1049 (1967).
6. G. D. Mahan, Phys. Rev. **163**, 612 (1967).
7. J. J. Hopfield, Comm. Sol. St. Phys. **2**, 2 (1969).
8. D. C. Langreth, Phys. Rev. **B1**, 471 (1970).
9. P. H. Citrin, G. K. Wertheim, and Y. Baer, Phys. Rev. **B16**, 4256 (1977).
10. Н. Марч, М. Паринелло, *Коллективные эффекты в твердых телах*, М: Мир, 1986.
11. P. Nozieres and C. T. de Dominicis, Phys. Rev. **178**, 1097 (1969).
12. G. K. Wertheim, D. M. Riffe et al., Phys. Rev. **B45**, 8703 (1992).
13. Дж. Тейлор, *Теория рассеяния*, М.: Мир, 1975.
14. *Interaction of charged particles with solids and surfaces*, Eds. A. Gras-Marti, H. M. Urbassek, N. R. Arista, and F. Flores, Plenum press, New York and London, 1991.
15. Н. Ашкрофт, Н. Мермин, *Физика твердого тела*, т. 1, М.: Мир, 1979.
16. Д. Займан, *Принципы теории твердого тела*, М.: Мир, 1974.
17. N. V. Smith, G. K. Wertheim, S. Hüfner, and M. M. Traum, Phys. Rev. **B10**, 3197 (1974).
18. F. Batallan, I. Rosenman, and C. B. Sommers, Phys. Rev. **B11**, 545 (1975).
19. D. D. Koelling, F. M. Mueller, and A. J. Arko, Phys. Rev. **B10**, 4889 (1974).
20. S. Hüfner and G. K. Wertheim, Phys. Rev. **B11**, 5197 (1975).
21. M. G. Mason, Phys. Rev. **B27**, 748 (1983).
22. *Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии*, под ред. Д. Бриггса и М. П. Сиха, М.: Мир, 1987.