

Оптические свойства серебряных наночастиц, обусловленные их структурными дефектами

© Н.Б. Леонов

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
ГУМРФ им. адмирала С.О. Макарова,
198035 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: nikitaleonov@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.03.2022 г.
В окончательной редакции 05.04.2022 г.
Принята к публикации 06.04.2022 г.

Исследована связь дефектов островковых серебряных плёнок, создаваемых методом термического напыления, с их оптическими свойствами. Изучено влияние дефектов в наночастицах на фотоэффект. Излучение с длиной волны 355 нм (энергия кванта 3.5 eV) вызывает однофотонный фотоэффект, тогда как работа выхода массивного серебра не ниже 4.2 eV. Высказана гипотеза о связи дефектов в наночастицах с их спектрами поглощения. В процессе напыления на спектрах экстинкции серебряной островковой плёнки возникает пик поглощения на длине волны 370 нм, который исчезает в течение нескольких десятков минут после окончания напыления. Также показано, что дефекты в островках можно создавать искусственно, облучая их ультрафиолетовым светом, что приводит к увеличению скорости самодиффузии в этих островках при нагреве.

Ключевые слова: наночастицы, дефекты, диффузия, спектры экстинкции.

DOI: 10.21883/OS.2022.09.53306.3345-22

Введение

Серебряные наночастицы играют большую роль в промышленности — например, в катализе [1], используются в медицине благодаря своим антибактериальным свойствам [2–4], в других областях техники, уже много лет представляют интерес для фундаментальной науки. Как с прикладной, так и с научной точек зрения интересно, как и в связи с чем могут изменяться такие характеристики и параметры наночастиц, как морфология, работа выхода, взаимодействие с подложкой и другие.

Металлические наночастицы нередко обладают свойствами, не имеющими аналогов в массивных образцах. Сюда можно отнести, в первую очередь, наличие локализованного поверхностного плазмонного резонанса в наночастицах. К этим же свойствам относятся и особенности роста островковых плёнок в процессе термического напыления, и влияние температуры, много меньшей температуры плавления, на форму и свойства островков [5]. Электронные свойства островковых плёнок, такие как фотоэлектронная эмиссия, также отличаются от электронных свойств массивных образцов [6].

Разумеется, большая часть этих отличий, в частности, наличие локализованного плазмонного резонанса, объясняется размерами островков в островковой плёнке. Однако причина других уникальных свойств наночастиц лежит в особенностях их возникновения и роста, например, при термическом напылении. Большую роль в процессе роста островков на подложке играет диффузия по поверхности этой подложки, а также самодиффузия, т. е.

диффузия атомов металла в самих островках, особенно диффузия на их поверхности [7]. Скорость диффузии атомов металла в наночастицах значительно превышает скорость диффузии в массивных образцах. Некоторые отличия определяются именно этим обстоятельством. В свою очередь, скорость диффузии в значительной степени определяется наличием тех или иных дефектов в объёме или на поверхности наночастиц [7,8]. Дефекты в наночастицах, влияние поверхности, границ зёрен, подложки так или иначе проявляется в электронной структуре наночастиц [9], которая, в свою очередь, проявляется в их оптических свойствах.

Цель настоящей работы заключается в установлении связи дефектов в наноструктурах (островковых плёнок серебра), т. е. образовавшихся в процессе роста плёнок, а также дефектов, возникающих под действием света, с оптическими явлениями, присущими этим плёнкам.

Эксперимент

Плёнки серебра создавались в вакуумной установке с криогенной безмасляной откачкой PVD 75 (Kurt Lesker) при давлении не выше $3 \cdot 10^{-7}$ Torr. Термически испаренное серебро осаждалось на подложки из шлифованного сапфира или полированного плавленого кварца. Перед установкой в камеру подложки очищались в ультразвуковой ванне сначала в чистом этаноле, затем в дистиллированной воде. Во время напыления подложки находились при комнатной температуре. Скорость

напыления, а также эквивалентная толщина пленок контролировались кварцевыми микровесами. Скорость напыления была 0.01–0.06 nm/s. Эффективная толщина плёнок составляла от трёх до двенадцати нанометров. Чистота напыляемых металлов была 99.99%.

Эксперименты по фотоэффекту выполнены в самодельной вакуумной камере, описанной в [6], при вакууме не хуже $1 \cdot 10^{-5}$ Торг. Через окно из плавленного кварца в камеру направлялось излучение Nd:YAG лазера, генерирующего импульсы длительностью 10 ns с частотой повторения от 1 до 10 Hz либо одиночные импульсы. Длины волн первой, второй и третьей гармоник соответственно 1064, 532 и 355 nm. Максимальная энергия в импульсе составляла 200 mJ и могла быть уменьшена с помощью нейтральных фильтров. Этот лазер использовался, например, при исследовании фотоэлектронной эмиссии с островковых плёнок. Для воздействия на островковые плёнки ближним ультрафиолетовым излучением в диапазоне 4.0–3.5 eV применялась ртутная лампа ДРШ-100 и специальные фильтры, выделяющие ультрафиолетовую часть спектра [10]. Плотность мощности света на облучённом участке могла изменяться в пределах 20–200 mW/cm². Уменьшение плотности мощности от 200 mW/cm² достигалось уменьшением фокусировки пучка. Во всех случаях облучался участок плёнки площадью 0.5 cm², что достигалось с помощью диафрагмы, установленной непосредственно перед плёнкой. Отжиг плёнок производился в этой же камере при температуре 180–220°C в течение 20–30 min.

Спектры экстинкции в процессе напыления в камере PVD75 и сразу после окончания напыления снимались спектрофотометром Hamamatsu, сопряжённым с вакуумной камерой по схеме, описанной в [5].

Морфология образцов изучалась с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin (Carl Zeiss, Германия). Полевой эмиссионный просвечивающий электронный микроскоп (FE-TEM) Libra200FE (Carl Zeiss, Германия) применялся для исследования структуры островков и получения изображений с более высоким разрешением [11]. Спектры РФС получались на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре ESCALAB 250Xi.

Спектры экстинкции после извлечения из камеры PVD75 или других воздействий на плёнки измерялись на спектрофотометре СФ-56 (ЛОМО, Россия) или на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония).

Результаты

Электронограммы, показанные на рис. 1, говорят о том, что серебряные островковые плёнки, полученные методом термического напыления, обладают большим количеством дефектов.

Широкие кольца электронограммы рис. 1, соответствует аморфному веществу. После отжига (рис. 1, d) кольца становятся тоньше и появляются яркие пятна, что говорит об увеличившейся степени кристаллизации.

В [5] показано, как в процессе напыления плёнки по мере роста её толщины (размеров островков), растёт поглощение света этими островками, вызванное локализованным поверхностным плазмонным резонансом. Одновременно с этим появляется и растёт узкий пик в районе длины волны 360–370 nm (3.4–3.3 eV). После завершения процесса напыления этот пик начинает довольно быстро уменьшаться и через час исчезает почти полностью (рис. 2).

На этой длине волны остаётся небольшой перегиб (вставка на рис. 2). В качестве объяснения этого пика в [5] высказывалось предположение, что его появление связано с образованием очень небольших (2–3 nm в диаметре) наночастиц шарообразной формы, которые исчезают со временем из-за распада на атомы и диффузии по поверхности подложки. Однако против этого предположения говорит тот факт, что в самом начале зарождения кластеров серебра на подложках из сапфира или плавленного кварца плазмонный резонанс не наблюдается при образовании сверхтонких плёнок на длинах волн короче 400 nm (рис. 3). Кроме того, небольшой пик на длине волны 350–360 nm наблюдался и на островковых плёнках меди, плазмонный резонанс которых находится на длине волны 600–650 nm (рис. 4). Похожий пик наблюдается и на островковых плёнках золота. Разница с серебряными плёнками заключается в гораздо более медленных изменениях в плёнках золота и меди: после окончания напыления спектры почти не меняются. Лишь после прогрева при 200°C в течение 30 min пик на длине волны 355 nm резко уменьшается.

Более правдоподобным кажется другое объяснение: этот пик обязан своим присутствием поглощению света дефектами островков, образовавшимися в процессе напыления. В первые несколько минут после напыления атомы серебра перемещаются по поверхности островка, стремясь занять более выгодное энергетическое положение, количество дефектов уменьшается, уменьшается и пик, однако не исчезает совсем.

Поскольку дефекты, образовавшиеся в процессе роста островковой плёнки, могут давать вклад в её электронную структуру, это может проявиться в электронно-оптических свойствах такой плёнки. Примером может быть зависимость величины импульса фотоэлектронной эмиссии от энергии лазерного импульса, эту эмиссию возбуждающего [6]. В этой работе зависимость импульса фотоэмиссии от энергии лазерного импульса измерялась для трёх длин волн: 355, 532 и 1064 nm. Известно [12], что для двухфотонного фотоэффекта такая зависимость имеет параболический характер, что и наблюдалось [6], например, на длине волны 532 nm. Такой же характер зависимости наблюдался и для массивного серебряного образца при возбуждении светом с длиной волны 355 nm. Однако для островковой плёнки на этой длине волны зависимость оказалась близка к линейной, что говорит о том, что в этом случае наблюдается однофотонный фотоэффект (кривая 2 рис. 5).

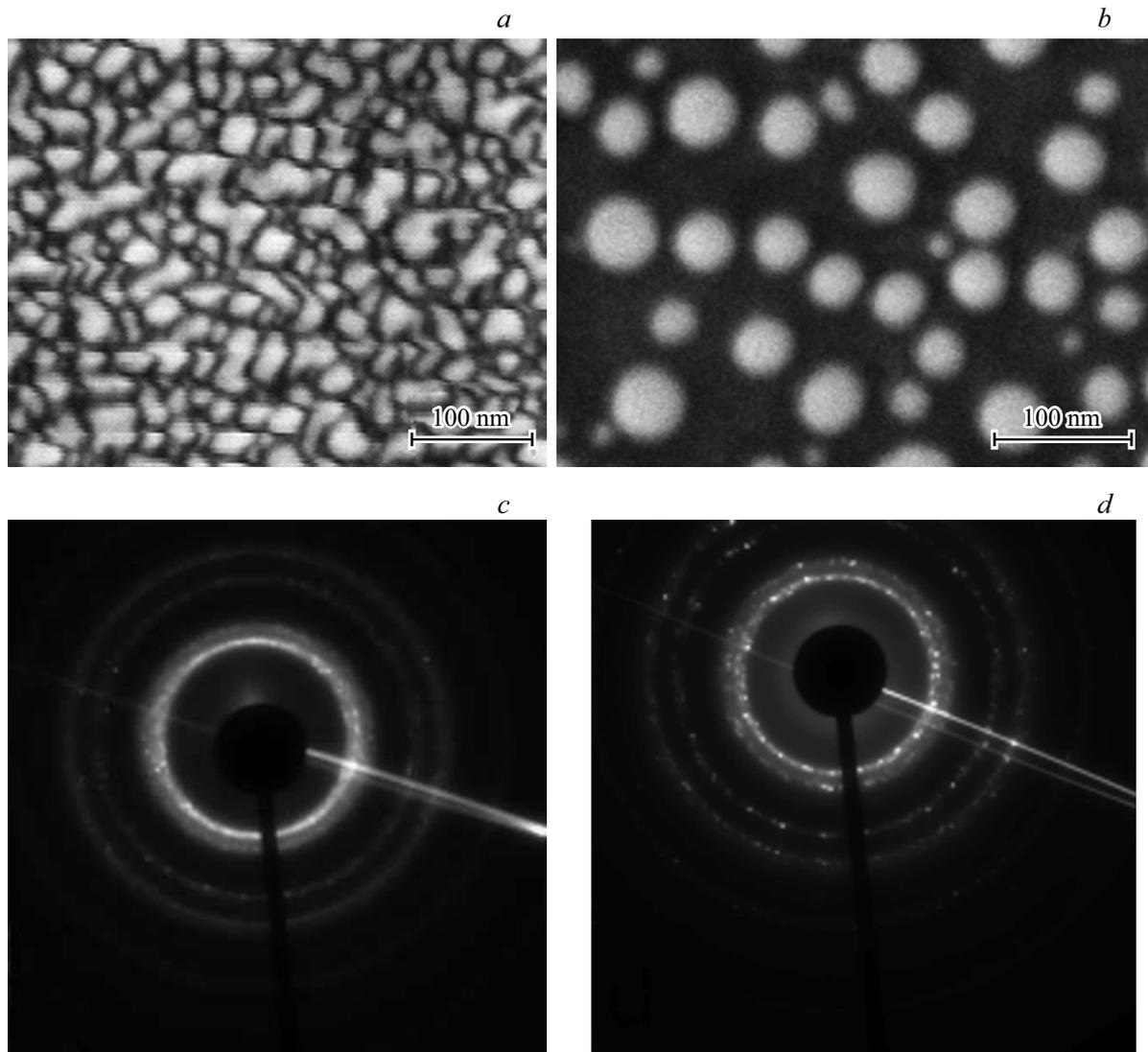


Рис. 1. Микрофотографии (*a, b*), полученные в сканирующем электронном микроскопе и электронограммы (*c, d*) неотожжённой и отождённой серебряных плёнок толщиной около 6 нм: (*a, b*) плёнки на сапфире. (*c, d*) серебряные плёнки напылены на плёнку углерода.

Фотоэлектронный сигнал для островковой плёнки заметно меньше, чем для массивного образца. Это связано с тем, что в спектре поглощения островковой плёнки длина волны 355 нм приходится на минимум. (На длине волны 532 нм, соответствующей максимуму поглощения, ситуация обратная.) К сожалению, устойчивую, хорошо воспроизводимую зависимость удалось получить лишь для не отождённой плёнки. Измерения на отождённой плёнке затруднены из-за очень сильной зарядки подложки (сапфир). Сопротивление такой плёнки на несколько порядков выше, чем не отождённой.

Энергия кванта света в лазерном импульсе равна 3.5 eV, в то время как красная граница фотоэмиссии серебра равна или превышает 4.2 eV [13], т.е., очевидно, работа выхода наночастиц напылённой плёнки (не отождённой) существенно понижена. К значительному изменению работы выхода (как к уменьшению, так и к

увеличению) приводит изменение состояния поверхности. Возможно, таким изменением явилось образование на поверхности наночастицы большого количества дефектов.

Было замечено, что спектры РФС глубинных уровней серебра (Ag3d) для отождённой и не отождённой плёнок заметно различаются (рис. 6). Пики в спектре отождённой плёнки сдвинуты в сторону меньших энергий связи примерно на 0.7 eV.

Наряду с дефектами, возникшими в процессе напыления плёнки, могут образовываться дефекты в результате воздействия излучения на плёнку. В [14] упоминается о процессе образования дефектов в твёрдых телах при облучении, когда в объёме материала появляется большое количество пор. В [10] продемонстрировано влияние облучения серебряной островковой плёнки ближним ультрафиолетовым излучением на результат последую-

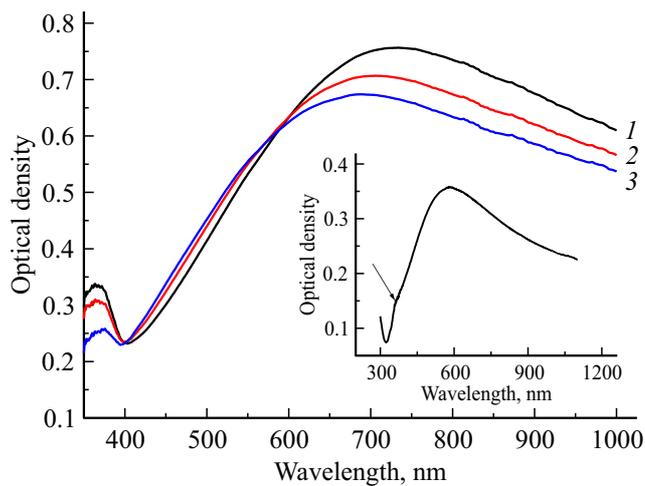


Рис. 2. Изменение во времени спектров экстинкции гранулированной пленки серебра толщиной 11 nm, напыленной на поверхность сапфировой подложки при комнатной температуре со скоростью 0.06 nm/s. Спектр 1 измерен сразу после окончания напыления, спектры 2 и 3 соответственно через 15 и 30 min. На вставке — спектр экстинкции серебряной плёнки, снятый на спектрофотометре СФ-56 через три дня после напыления плёнки. Стрелка указывает область перегиба.

шего отжига. При том, что сразу после облучения не появляется заметной разницы в спектрах экстинкции облучённого и не облучённого участков плёнки, эта разница возникает после отжига при 200°C. Можно предположить, что свет с энергией кванта около 3.5–4.0 eV увеличивает количество дефектов не отожжённой островковой плёнки, которые, в свою очередь, влияют на скорость самодиффузии в процессе отжига.

Обсуждение результатов

Всё изложенное выше приводит к выводу, что, во-первых, островковая плёнка, полученная термическим напылением, обладает большим количеством структурных дефектов и, во-вторых, эти дефекты в значительной степени определяют оптические и некоторые иные свойства плёнки.

Дефекты, которые образуются в наночастицах во время роста островковой плёнки в процессе термического напыления, не требуют энергетических затрат. В самом деле, хаотично падающие атомы далеко не всегда занимают места в узлах кристалла. К образованию кристалла может привести диффузия, которая начинается сразу после попадания атома металла на подложку или уже имеющийся островок. Как правило, при комнатной температуре образуется поликристалл. Процесс диффузии интенсивно идёт и первое время после окончания напыления [5].

Очевидно, что при осаждении из паровой фазы атомов металла на подложку возникают разные типы дефектов: можно предположить, что больше всего возникает ва-

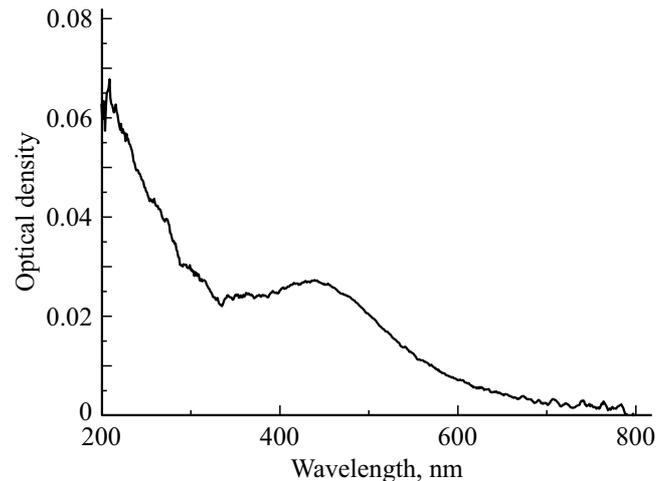


Рис. 3. Спектр экстинкции сверхтонкой плёнки серебра (спектр подложки из плавленого кварца вычтен).

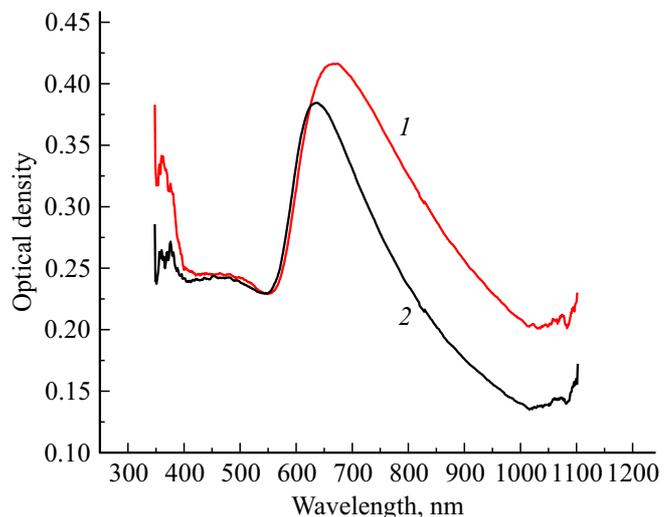


Рис. 4. Спектр экстинкции медной островковой плёнки: 1 — после напыления, 2 — после отжига при 200°C.

кансий, поскольку „упавшие“ атомы часто не успевают занять положение в узлах, соответствующее минимуму свободной энергии. Вакансии играют главную роль в процессах перемены мест, которые происходят в кристалле [7]. Вакансии являются равновесным дефектом, когда их концентрация равна термодинамически равновесной. Концентрация вакансий, возникающая в процессе напыления, по-видимому, многократно превышает равновесную. Плотность стоков — мест, где вакансия может исчезнуть, велика, поскольку малы размеры островков и велика роль их поверхности, а поверхность, как известно, является первым и главным стоком. Поэтому велика и скорость исчезновения вакансий. Появляются и междоузельные атомы, в том числе атомы и молекулы остаточных газов, „замурованные“ в кристаллическую решётку металла. Поскольку искажения кристаллической решётки вокруг междоузельного атома больше,

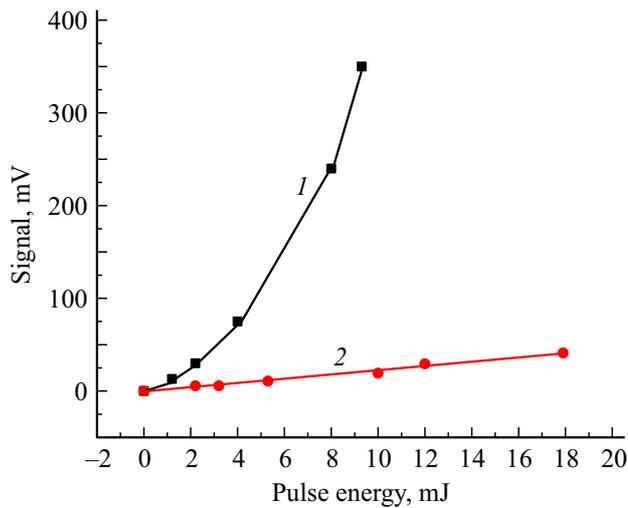


Рис. 5. Зависимость величины фотоэлектронной эмиссии от энергии лазерного импульса: 1 — массивный образец, 2 — островковая плёнка.

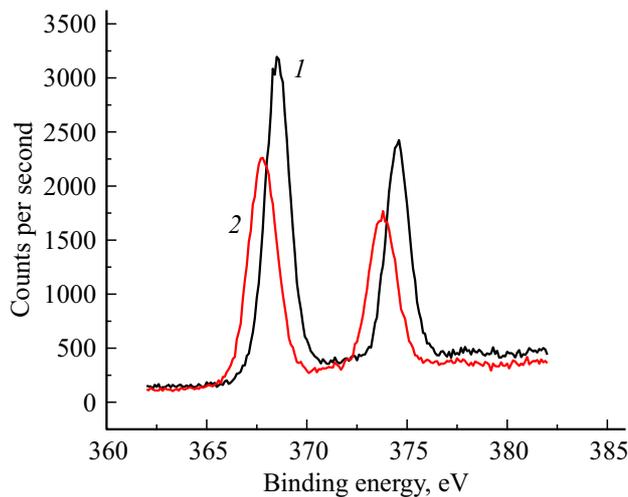


Рис. 6. Пики Ag 3d серебра в РФС спектре островковой серебряной плёнки: 1 — плёнка после напыления, 2 — отожжённая плёнка.

чем около вакансии, энергия активации его миграции меньше, чем энергия активации миграции вакансии, поэтому междоузельные атомы подвижнее, чем вакансии. Однако, так как вакансий в металле значительно больше, чем междоузельных атомов, самодиффузия происходит преимущественно по вакансионному механизму.

Появление пика на длине волны 360–370 nm может быть связано с увеличением локальной плотности состояний. Можно представить себе наночастицу (островок) как квантовую яму. Экспериментальному и теоретическому исследованию фотоэмиссии тонких плёнок, рассматриваемых как квантовые ямы, посвящён обзор [15], где рассматривается появление пиков в зависимости фотоэмиссии от энергии связи, т.е. плотности состояний, при нанесении на поверхность металличе-

ского образца тонкой плёнки другого металла. В нашем случае роль атомов этого другого металла могут играть многочисленные дефекты, образовавшиеся в процессе напыления на поверхности островка. Исчезновение пика на длине волны 360–370 nm (рис. 2) за несколько десятков минут, по видимому, определяется, во-первых, очень большим количеством дефектов в наночастицах островковой плёнки серебра, возникших в процессе напыления (предположительно вакансий), и, во-вторых, относительно большой скоростью диффузии атомов серебра. В плёнках меди и золота происходят аналогичные процессы, хотя и гораздо медленнее, чем в плёнках серебра. Может возникнуть вопрос, почему максимум поглощения на 360–370 nm находится примерно на одних и тех же длинах волн для серебра, меди и золота. Однако это вполне возможно, при том, что у этих металлов похожая электронная структура, в частности, близки значения работы выхода.

Разумеется, наряду с вакансиями и междоузельными атомами возникают и другие дефекты, влияющие на скорость диффузии атомов металла в островках. Например, такие неравновесные дефекты как дислокации, границы зёрен. Вдоль дислокаций процессы диффузии могут протекать со скоростью, на несколько порядков превышающей скорость объёмной диффузии [7].

Однофотонный фотоэффект, описанный в [6], возможен, если работа выхода серебряной наночастицы существенно меньше, чем работа выхода массивного образца. Дефекты в объёме наночастицы не могут изменить положение уровня Ферми. Однако работа выхода чрезвычайно чувствительна к состоянию поверхности [16,17]. Адсорбция на поверхности металла различных атомов — как остаточных газов, так и других металлов (например, атомов цезия) может как увеличивать, так и уменьшать работу выхода на несколько электронвольт. Это связано с дипольным моментом адсорбированного атома. Влияние на работу выхода структурных дефектов поверхности металла при самоадсорбции (адсорбции атомов того же металла) описано в [18]. Существенным образом может влиять на работу выхода неоднородность поверхности (пятна на поверхности катода [16]). В нашем случае размер зёрен (а следовательно, и граней на поверхности) в поликристаллической наночастице в несколько раз меньше, чем в монокристалле [19]. Это приводит к сложной конфигурации электрического поля вблизи её поверхности, что в свою очередь может привести к уменьшению работы выхода [16].

Интересен наблюдавшийся сдвиг основных уровней наночастиц серебряной плёнки после отжига (рис. 6). Вообще по сдвигу основных уровней метод РФС позволяет судить о наличии химических связей. Например, к существенным изменениям валентной зоны, а также сдвигу основных уровней приводит окисление серебряных плёнок [20,21]. Однако в нашем случае этот процесс можно исключить, поскольку во время отжига этих плёнок в камере спектрометра давление было порядка 10^{-9} – 10^{-10} Торр. В [21] показано, что сдвиг основных

уровней относительно положения пиков для массивного кристалла характерен для кластеров серебра, полученных методом термического напыления на подложку из графита. Причём величина сдвига обратно пропорциональна размеру кластеров. Авторы [21] объясняют этот эффект зарядкой кластеров, происходящей при фотоэлектронной эмиссии в процессе измерений. Эффект зарядки тем больше, чем меньше размер кластеров. Однако по расчётам [22] этот эффект даёт заметный сдвиг (~ 0.1 eV) при том, что средний размер кластеров составляет единицы нанометров. В нашем случае размер наночастиц составляет десятки нанометров (рис. 1). Кроме того, размер наночастиц, составляющих изначальную и отожжённую плёнки, приблизительно одинаков. Действительно, в процессе отжига при небольших температурах, когда не происходит слияния частиц, меняется лишь их форма. Правда, при этом немного уменьшается сечение взаимодействия наночастиц с рентгеновскими квантами (на рис. 6 сигнал для отожжённой плёнки чуть меньше). Вместе с тем в нашем случае при получении спектров применялось устройство для снятия заряда.

Наночастицы в начальной, не отожжённой плёнке, более „рыхлые“, чем в отожжённой, где частицы монокристаллические. То есть среднее расстояние между атомами больше, атомы более обособлены. Это может приводить к увеличению энергии связи остовных уровней. Ещё на одну возможную причину сдвига остовных уровней указывают авторы [19]. В этой работе сравниваются спектры РФС наночастиц золота размером около 20 nm, монокристаллических и поликристаллических. Авторы утверждают, что в монокристаллических частицах размер зёрен около 8 nm, тогда как в поликристаллических он порядка 1 nm. Пик золота $4f_{7/2}$ для поликристаллических частиц смещён на 0.2 eV в сторону больших энергий связи относительно того же пика, соответствующего монокристаллическим частицам.

Дефекты в структуре наночастиц могут появляться не только в процессе напыления, но и создаваться искусственно, например, при облучении островковой плёнки светом в ближнем ультрафиолетовом диапазоне [10]. В этой работе описано действие ультрафиолетового излучения на островковую плёнку, результатом которого является увеличение скорости самодиффузии при относительно небольшом нагреве (при отжиге) по сравнению с не облучённой частью плёнки. Условием увеличения скорости самодиффузии является образование дефектов. Энергии квантов ближнего ультрафиолетового света 3.5–4.0 eV вполне достаточно для перемещения атомов серебра как в объёме, так и на поверхности островка. Так, для образования вакансии требуется энергия 1.01–1.1 eV [6]. Достаточно энергии и для перемещения атома серебра из узла в междоузлие (порядка 3.4 eV) [8].

Спектры экстинкции не отожжённых серебряных плёнок, снятые до и после облучения ультрафиолетовым светом, практически совпадают, что говорит о том, что вновь образованных дефектов недостаточно для того, чтобы существенно уменьшить время жизни плазмона

в наночастице. Вместе с тем наличие таких дефектов может во много раз увеличить скорость диффузии как в объёме наночастицы, так и особенно на её поверхности. Увеличение скорости диффузии приводит к образованию более округлых островков (при тех же температурах и за то же время), что демонстрируют микрофотографии в [10] и соответственно более узкие пики плазмонного резонанса (там же).

Заключение

Дефекты в металлических наночастицах, полученных в результате термического напыления, играют большую роль в свойствах этих наночастиц и проявляются, например во взаимодействии этих наночастиц со светом. С этими дефектами следует связать наличие пика поглощения на длинах волн 360–370 nm, появляющегося в процессе напыления, а также быстрое его исчезновение после окончания напыления. Наличием таких дефектов можно объяснить однофотонный фотоэффект в островковой плёнке серебра при действии лазерного излучения с длиной волны 355 nm, т.е. с энергией квантов меньше работы выхода для массивного серебра.

Создание дефектов в металлических наночастицах с помощью ближнего ультрафиолетового излучения приводит к увеличению скорости диффузии в их объёме и особенно на поверхности. Это в свою очередь приводит к более быстрым и более глубоким изменениям при нагреве наночастиц (при отжиге).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M. Wagstaffe, H. Hussain, M.J. Acres, R. Jones, K.L. Syres, A.G. Thomas. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 21383 (2017).
- [2] W. Shao, X. Liu, H. Min, G. Dong, Q. Feng, S. Zuo. *Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 6966 (2015).
- [3] D. Dellagesa, A. Facibeni, F. DiFonzo, M. Bogana, A. Polissi, C. Conti, C. Ducati, C.S. Casari, A.L. Bassi, C.E. Bottani. *Nanotechnology*, **19**, 475602 (2008).
- [4] D.R. Dadadzhyanov, I.A. Gladskikh, M.A. Baranov, T.A. Vartanyan, A. Karabchevsky. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **333**, 129453 (2021).
- [5] Н.Б. Леонов, И.А. Гладских, В.А. Полищук, Т.А. Варганиян. *Опт. и спектр.*, **119** (3), 116 (2015). DOI: 10.7868/S0030403415090202 [N.B. Leonov, I.A. Gladskikh, V.A. Polishchuk, T.A. Vartanyan. *Opt. Spectrosc.*, **119** (3), 450 (2015). DOI: 10.1134/S0030400X15090179].
- [6] Н.Б. Леонов. *Опт. и спектр.*, **125** (4), 544 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.10.46709.140-18 [N.B. Leonov. *Opt. Spectr.*, **125** (4), 566 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18100120].
- [7] Я.Е. Гегузин. *Очерки о диффузии в кристаллах* (Наука, Москва, 1974).

- [8] Б.С. Бокштейн. *Диффузия в металлах* (Металлургия, Москва, 2019).
- [9] S. Starfelt, L.S.O. Johansson, H.M. Zhang. *Surface Science*, **682**, 25–32 (2019).
- [10] Н.Б. Леонов. *Опт. и спектр.* **127** (10), 696 (2019). DOI: 10.1134/S0030400X19100321 [N.B. Leonov. *Opt. Spectrosc.* **127** (4), 750 (2019)].
- [11] N.A. Todorov, N.B. Leonov, T.A. Vartanyan. *Phys. Status Solidi (b)*, **255** (3), 1700174 (2018). DOI: 10.1002/pssb.201700174
- [12] С.И. Анисимов, В.А. Бендерский, Д. Фаркаш. *УФН*, **122** (2), 185–222 (1977). DOI: 10.3367/UFNr.0122.197706a.0185
- [13] В.С. Фоменко, В.А. Подчерняева. *Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. Справочник* (Атомиздат, Москва, 1975).
- [14] *Достижения электронной теории металлов* под ред. П. Ципсе, Г. Леманна (Мир, Москва, 1984). [*Ergebnisse in der Elektronen Theorie der Metalle* unter Leitung von P. Ziesche, G. Lehmann (Akademie-Verlag, Berlin, 1983)].
- [15] T.-C. Chiang. *Surface Science Reports* **39**, 181–235 (2000).
- [16] Л.Н. Добрецов, М.В. Гомоюнова. *Эмиссионная электроника* (Наука, Москва, 1966).
- [17] Н. Ашкрофт, Н. Мермин. *Физика твёрдого тела* (Мир, Москва, 1979).
- [18] А.М. Бонч-Бруевич, Т.А. Варганян, С.Г. Пржибельский, В.В. Хромов. *ДАН СССР*, **321** (1), 79–82 (1991).
- [19] M. Al-Hada, L. Gregoratti, M. Amati, M. Neeb. *Surface Science*, **693**, 121533 (2020).
- [20] A.I. Boronin, S.V. Koscheev, G.M. Zhidomirov. *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **96** (1–3), 43 (1998).
- [21] Chen Zhou, Jing Yu, Yanping Qin, Jie Zheng. *Nanoscale*, **4**, 4228–4233 (2012).
- [22] G.K. Wertheim, S.B. DiCenzo. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **37**, 844 (1988).