

УДК 669.715:539.2.23:53.072

**В.Г. Ткаченко, Л.Р. Шагинян, А.И. Кондрашев,
В.Л. Бекенев, А.А. Лисенко, В.В. Картузов**Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680**НАНОСТРУКТУРНЫЕ ЭМИССИОННО-АКТИВНЫЕ
СПЛАВЫ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ СИЛЬНОТОЧНЫХ
ФОТОКАТОДОВ С ЛАЗЕРНЫМ ВОЗБУЖДЕНИЕМ**

Ключевые слова: магнетронное распыление, металлические пленки, твердый раствор, электронная структура, нанокластер

В неравновесных условиях магнетронного распыления обнаружен эффект растворимости бария (до 2 ат.%) в ГЦК-решетке алюминия. Плотность наночастиц в пленке составляет $\sim 10^{12}$ см⁻². Первопринципными методами рассчитана электронная структура твердого раствора Al-Ba. Результаты вычислений ab initio предсказывают гибридизацию атомных орбиталей Al и Ba посредством перекрытия электронных s-, p-, d-состояний Al и d-состояний Ba. Дополнительные вычисления ab initio электронной структуры атомных группировок с использованием теории функционала электронной плотности доказывают принципиальную возможность существования в твердом растворе Al-Ba нанокластера $Al_{18}Ba_n$, структура которого близка к структуре Al_3Ba . Картины электронной микродифракции и данные оже-спектроскопии доказывают образование нанокластеров Al_mBa_n в сплавах Al-Ba и Al-Ba, Li.

Введение

Электронный инжектор с фотокатодом, управляемым короткоимпульсным лазером, является ключевым компонентом ВЧ-ускорителей, способных формировать высокоплотные электронные пучки с высокой яркостью (10^9 – 10^{11} А·см⁻²·рад⁻²), малым эмиттансом (0,6 мм·рад) и токоотбором (от 100 до 3000 А·см⁻²).

Однако низкий квантовый выход, присущий металлам, в частности Mg с гексагональной плотноупакованной решеткой (ГПУ), Al и Cu с гранцентрированной кубической решеткой (ГЦК), в УФ-области спектра (10^{-5} ... 10^{-4} электронов/фотон) считается одним из основных недостатков, сдерживающих использование металлических фотокатодов с лазерным (ультрафиолетовым) возбуждением в ускорительной и лазерной технике.

Были предприняты отдельные попытки увеличения квантового выхода фотоэмиссии при оптическом возбуждении металлических атомных нанокластеров Me_n , т. е. группировок, состоящих из n одинаковых атомов, в частности, атомов серебра [2]. Обсуждается механизм квантового выхода, определяемого по времени пролета методом масс-пролетной спектроскопии, для свободных (изолированных) металлических кластеров Ag_n (размером 5,4 нм), которые

© В.Г. ТКАЧЕНКО, Л.Р. ШАГИНЯН,
А.И. КОНДРАШЕВ, В.Л. БЕКЕНЕВ,
А.А.ЛИСЕНКО, В.В. КАРТУЗОВ, 2010

получены синтезом в водно-солевых растворах с ПАВ и при химическом восстановлении водорода [3, 4]. Теоретические модели [5] предполагают образование оболочечной электронной структуры атомных (щелочных) нанокластеров Na_n и K_n , которые определяются «магическими» числами $n = 8, 20, 40 \dots$. В этом случае с использованием первопринципных вычислений электронной структуры (*ab initio density functional theory methods*) и масс-пролетной спектроскопии удается определить «магические» числа и силы связи, характеризующие стабильность этих атомных группировок (докритических размеров). Электронная оболочка валентных электронов усиливает стабильность металлического атомного кластера. Однократно заряженные кластеры щелочноземельных металлов (Mg , Sr , $\text{Ba} \dots$) обладают добавочным (нечетным) числом валентных электронов и поэтому содержат открытые оболочки, которые отличаются близостью энергии Ферми к минимуму на кривой плотности состояний. К сожалению, в периодической литературе при анализе атомных кластеров, например Mg_{13} в ГПУ- Mg , Al_{16} в ГЦК- Al , Be_{19} в ГПУ- Be и т. д.), кластерный подход используется только для моделирования части массивного кристалла как фрагмента кристаллической решетки, а также для исследования специфических особенностей малых частиц [6–8].

На современном этапе развития сильноточной фотоэлектроники появилась возможность формировать смешанные (легированные) нанокластеры, которые состоят из разнородных атомов, встроенных в кристаллическую решетку матрицы-растворителя в естественных технологических условиях. Легирование атомных кластеров повышает их химическую инертность и стабильность, а также изменяет их электронные и физико-химические свойства, что является принципиально важным для синтеза наносистем по механизму сборки [9]. По современным представлениям, N -атомный нанокластер – это молекула с $3N$ степенями свободы, где N – число атомов в кластере. Из-за влияния поверхности решетка кластера не является строго периодической и характеризуется меньшей

длиной химической связи по сравнению с массивными кристаллами [2, 5].

В предыдущих исследованиях [10, 11, 12] впервые установлена надежная корреляция между повышением плотности состояний вблизи уровня Ферми и увеличением квантового выхода для биметаллических систем сплавов Mg-Ba и Al-Li . Кроме того, предложен физический подход в фотоэлектронике металлических кристаллов, который сводится к изучению формирования в металлических системах сплавов биметаллических кластеров с собственной электронной структурой и гибридной химической связью [12]. Такой подход обеспечивает решение физической проблемы повышения квантовой эффективности фотоэммиттеров (для инжекторов электронов) на основе кардинального (на 2–4 порядка измеряемой величины) увеличения низкого квантового выхода металлов (Mg , Cu , Y), перспективных для использования в сильноточной электронике. Важно подчеркнуть, что спектральное распределение плотности электронных состояний, вычисленное FLAPW-методом для биметаллического нанокластера $\text{Mg}_{16}\text{Ba}_2$, практически совпадает с экспериментальным распределением плотности состояний по данным УФ-фотоэлектронной спектроскопии для объемного сплава $\text{Mg} - 2,1\% \text{Ba}$. При этом максимальный квантовый выход фотоэмиссии достигает значений до 10^{-2} электронов/фотон при плотности нанокластеров 10^{10} см^{-2} [13].

Наблюдается зависимость квантовой эффективности наносистем от плотности упаковки кластеров, встроенных в структуру твердого раствора [13, 14].

Основными целями работы являются:

- 1) выяснение принципиальной возможности кластеризации и моделирование различных атомных группировок нанокластеров на основе теоретического анализа электронной структуры и ожидаемой корреляции между плотностью состояний на уровне Ферми и квантовым выходом фотоэмиссии для сплавов Al-Ba ;

- 2) отработка методики ионно-кластерного осаждения для получения более высокой плотности упаковки нанокластеров Al_mBa_n (на

уровне 10^{10} – 10^{12} см⁻²), обеспечивающей дальнейшее повышение квантовой эффективности наносистем.

В качестве легирующей добавки выбран кластерообразующий элемент Ва, который обеспечивает повышенный квантовый выход фотоэмиссии Al в УФ-области спектра [15] и способен увеличивать локальную плотность состояний на уровне Ферми за счет собственной электронной структуры нанокластера [12].

Методология

Теоретические расчеты электронной структуры

В последние годы в связи с увеличением вычислительных возможностей персональных компьютеров резко возросла роль расчетов *ab initio* при проведении исследований в области физики твердого тела. Постепенно расчеты на основе первых принципов вытесняют полуэмпирические методы, которые опираются на большее число подгоночных параметров. Наблюдается тенденция к расширению сферы применения точных квантово-механических методов расчета электронной структуры и физических свойств твердых тел. В последнее время такие методы (в частности метод FLAPW – линейаризованный метод присоединенных плоских волн с общей формой потенциала) все чаще применяются при решении не только фундаментальных (интерпретация численных экспериментальных данных), но и прикладных задач.

Повышение точности методов *ab initio*, совершенствование вычислительной техники позволяют сегодня выполнять высокоточные расчеты межатомных взаимодействий и параметров ближнего порядка в сложных соединениях и сплавах, что дает возможность перейти к решению ряда важных прикладных задач материаловедения, таких, как анализ свойств существующих и разрабатываемых материалов. Вычислительный эксперимент, который основан на подобных расчетах (например различные виды *ab initio* молекулярной динамики), позволяет целенаправленно проводить разработку новых материалов.

Теоретико-познавательная ситуация усложняется при исследовании биметаллических нанокластеров, состоящих из разнородных атомов. Особенности этих атомных группировок, встроенных в структуру массивного металла, являются гибридизация атомных орбиталей и изменение химической связи. Расчет электронной структуры нанокластера из первых принципов (методом FLAPW) предсказывает гибридизацию атомных орбиталей посредством перекрытия, например, *s*-, *p*-состояний Mg и *d*-состояний Ва [13, 14]. В условиях неравновесной объемной кристаллизации сплавов образование более прочной химической связи объясняется формированием собственной электронной структуры кластера, ответственной за повышение локальной плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми. Однако ГПУ-Mg и другие металлы II группы (Ca, Zn...) являются металлами, не имеющими *d*-состояний на уровне Ферми, и поэтому образуют самостоятельную группу в теории химической связи металлических сплавов.

Расчет электронной структуры алюминия и сплава Al-Ва проведен методом линейаризованных присоединенных плоских волн с помощью программного комплекса «Wien-97» [16]. Для обменно-корреляционного потенциала использовалось обобщенно-градиентное приближение Педью–Бурке–Эрзенхофа [17]. Итерации самосогласованного расчета проводили с использованием 250 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна. После достижения самосогласования для расчета плотности состояний была проведена дополнительная итерация с использованием 800 точек в неприводимой части зоны Бриллюэна.

Для моделирования сплава Al-Ва была построена суперячейка ГЦК-структуры, параметр которой равен удвоенному параметру ГЦК-Al. Такая ячейка содержит 32 атома алюминия. Сплавы системы Al-Ва моделировались путем замены одного или двух атомов алюминия в суперячейке на атомы бария. Замена одного атома Al на атом Ва соответствует сплаву Al-Ва с атомной концентрацией бария 3,12%. При замене двух атомов Al на атомы Ва концентрация бария возрастает до 6,25 ат.%. Первую модельную структуру будем обозначать символом Al₃₁Ва, вторую – Al₃₀Ва₂.

Кроме того, были проведены расчеты электронной структуры малых кластеров с помощью программного комплекса «Gaussian-98» в рамках теории функционала электронной плотности (DFT) и с использованием специального базиса LanLMB, предназначенного для расчетов систем из тяжелых атомов. В этом приближении основные состояния рассматривались как атомные, а полуостовные были включены в расчеты валентных состояний. Достигалось самосогласование в полной энергии до $0,7 \cdot 10^{-4}$ атомных единиц энергии после 20–35 итераций. Были рассмотрены две модели кластеров. В первой кластер состоял из последовательности трех элементарных ГЦК-кубиков алюминия, в которой два атома центрального кубика замещались на атомы бария. Во второй модели кластер представлял собой элементарную область кристаллической структуры $Al_4Ba(D1_3)$ [18].

Техника эксперимента

Сплав алюминия (А99) с 5 масс.% бария (99,99% Ва) был получен в индукционной печи в среде аргона (рабочий газ). Из слитка были изготовлены мишени $\varnothing 50 \times 4$ мм. Для напыления углеродных пленок применяли ядерный графит. В качестве подложки использовали монокристаллический кремний. Подложку обезжиривали, удаляли оксидный слой, промывали в дистиллированной воде и сушили. Формирование пленок проводили методом магнетронного распыления с помощью модернизированной установки УВН-2М с кольцевым постоянным магнитом. Углеродную пленку напыляли при $P_{Ar} = 10$ Па, токе разряда 2 А, напряжении 576 В на расстоянии мишень–подложка 40 мм. Пленку из сплава алюминия с барием напыляли при $P_{Ar} = 0,8$ Па, токе разряда 0,4–0,5 А, напряжении 650 В. Исследование кристаллической структуры конденсатов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Самебах» с приставкой-анализатором SX-200 и электронографа ЕМР-100. Оже-электронную спектроскопию пленок из сплава алюминия с барием проводили с помощью оже-микроскопа JAMP-10S фирмы «Jeol» с диаметром зонда в

интервале 1–10 мкм и глубиной анализируемой области 10–20 Å. Поверхность свежеприготовленных пленок подвергали ионной бомбардировке. Регистрировали низкоэнергетические пики оже-электронных спектров (LVV-переходы) для исходного (литого) состояния алюминия и алюминия исследуемых пленок.

Катоды с шероховатостью на микронном уровне характеризуются более высокими фотоэмиссионными свойствами по сравнению с катодами с плоской поверхностью [19]. Кроме того, шероховатая поверхность наноструктурированной пленки обеспечивает повышенную плотность упаковки частиц. Поэтому пленки из сплава алюминия с барием формировали не на гладкой поверхности кремния, а на предварительно напыленной на него углеродной пленке.

Результаты исследований

Углеродные пленки, сформированные методом магнетронного распыления, имеют характерную столбчатую структуру [20]. На поверхности такой пленки образуются обычно сферолитоподобные частички углерода. Al-Ba-пленки были изготовлены в камере непосредственно (*in situ*) конденсацией сплава на углеродных пленках, осажденных на Si-подложках. Толщина пленки из сплава Al с Ва составляет ~150 нм. Ее поверхностный рельеф повторяет рельеф углеродной пленки (рис. 1а, б), т. е. она является шероховатой на микронном уровне.

Для дифракции электронов верхний предел размера нанокристаллов, дающих кольцевую картину, составляет 10–100 нм. Пленка из сплава Al с Ва состоит из поликристаллов, средний размер которых не превышает 20–50 нм. Плотность упаковки этих частиц (10^{11} – 10^{12} см⁻²) на 1–2 порядка превышает плотность наночастиц (кластеров) – эмиссионно-активных центров, полученных методом неравновесной объемной кристаллизации и обеспечивающих высокий квантовый выход фотоэмиссии в УФ-области спектра ($Y \approx 10^{-3}$ электронов/фотон при $h\nu = 4,9$ эВ) [10, 11, 21]. Микрорентгеноспектральный анализ конденсата показывает, что он содержит 98 ат.% Al и 2 ат.% Ва. По данным

электронографического анализа, он является твердым раствором бария в алюминии.

Важной особенностью оже-электронной спектроскопии является чувствительность оже-перехода к химической природе взаимодействия анализируемых элементов. Это взаимодействие

отражается на спектрах оже-электронов в виде химических сдвигов [22, 23]. Низкоэнергетические (основные) пики алюминия в оже-спектре чистого Al и Al в оже-спектре наноструктурированной пленки из сплава с барием, который соответствует LVV-переходу, приведены на рис. 2.

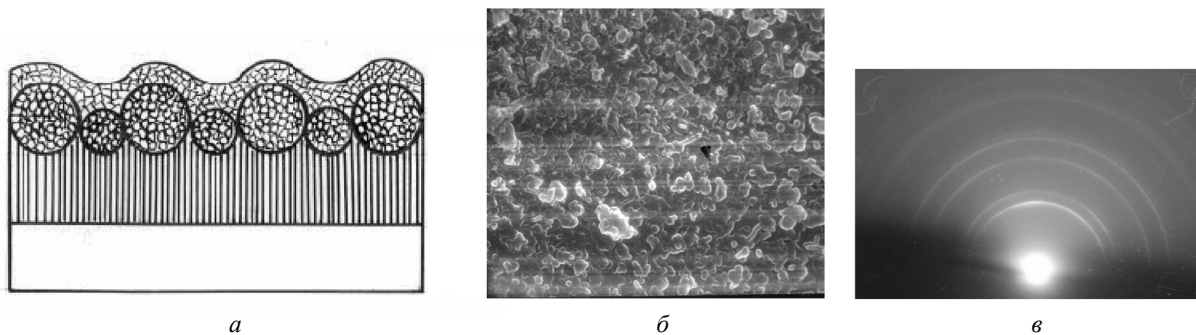


Рис. 1. Структура пленки сплава Al-Ba на углеродной подложке: схематическое изображение поперечного разреза (а), снимок поверхностного рельефа (б) и электронограмма пленки (в)

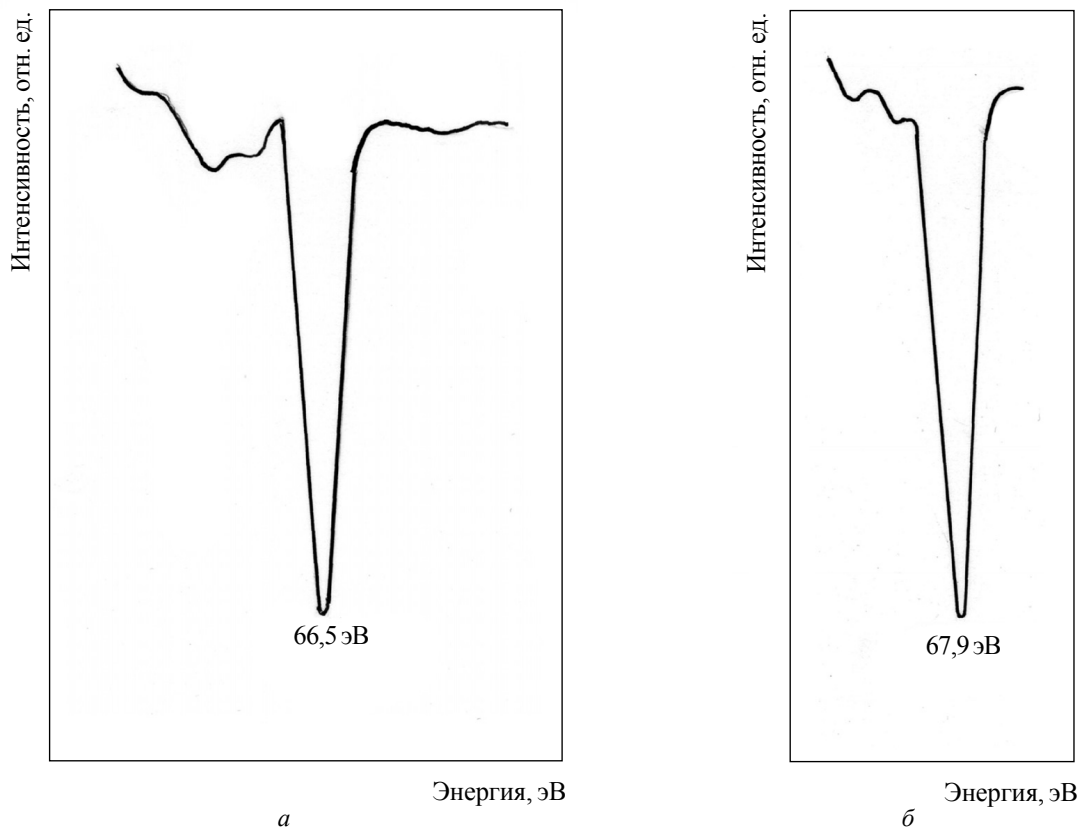


Рис. 2. Низкоэнергетический пик Al, соответствующий LVV-переходу: в оже-спектре алюминия (а); в оже-спектре наноструктурированной пленки сплава Al-Ba (б)

Обнаружен химический сдвиг основного пика Al в пленке относительно такого же пика для чистого алюминия. Это свидетельствует о химическом взаимодействии между атомами алюминия и бария. Очевидно, происходит перераспределение плотности электронных состояний алюминия при растворении бария.

Сведения о распределении плотности электронных состояний алюминия и твердого раствора бария в нем можно получить путем расчета их электронной структуры, из которого следует, что замещение части атомов алюминия на атомы бария приводит к появлению особенностей на кривой плотности электронных состояний; с повышением концентрации бария в твердом растворе повышается значение плотности состояний $N(E_F)$ на уровне Ферми (рис. 3). Для установления природы этого эффекта были рассчитаны парциальные плотности электронных состояний алюминия и бария в чистом алюминии и модельных структурах. Результаты расчетов приведены на рис. 4. Они позволяют сделать вывод о том, что описанный выше эффект происходит вследствие гибридизации s -, p -, d -состояний алюминия с d -состояниями бария.

Результаты расчетов полных плотностей электронных состояний в моделях кластеров представлены на рис. 5. Для интерпретации полученных результатов полезно рассмотреть состояния изолированных атомов Al и Ba. В соответствии с атомными расчетами, приведенными в работе [24], эти атомы имеют такие валентные состояния:

$$\begin{aligned} \text{Al } (Z = 13) \text{ E } (2s^2) &= -0,78684 \text{ Ry}, \\ \text{E}(3p^1) &= -0,41990 \text{ Ry}; \\ \text{Ba } (Z = 56) \text{ E}(6s^2) &= -0,31505 \text{ Ry} \end{aligned}$$

Можно ожидать, что валентная полоса формируется $2s^2$ - и $3p^1$ -электронами алюминия и $6s^2$ -электронами бария. При этом полуостовные состояния атома бария удалены от валентной полосы на 28 эВ, т. е. их влияние на нее представляется несущественным. Сравнение величин энергии электронов в свободных атомах показывает, что электроны атомов Ba значительно влияют на прифермиевскую область.

Обсуждение результатов

Первопринципный FLAPW-метод вычисления электронной структуры предсказывает повышение плотности состояний на уровне Ферми в системе Al-Ba при увеличении концентрации бария. Новые результаты исследований указывают на важную особенность кристаллической структуры твердого раствора: она получена в условиях, далеких от термодинамического равновесия несмешивающихся систем (so called immiscible systems), таких, как Al-Ba, поскольку магнетронное распыление расширяет пределы растворимости систем с ничтожной взаимной растворимостью компонентов [25].

Сравнительный анализ электронных состояний в кластерных моделях трех кубов и структуры Al_4Ba указывает на принципиальную возможность формирования нанокластеров внутри твердого раствора Al-Ba с расширенным пределом растворимости.

А. Кластерная модель трех кубов (рис. 5а–в). На рис. 5а приведен кластер со структурой ГЦК-Al из 32 атомов. В случае кластера $\text{Al}_{30}\text{Ba}_2$ два атома Al – средние в третьем и пятом слоях – заменены атомами бария. В расчетах кластерной модели малое количество атомов приводит к появлению пиков, но огибающая кривая дает параболу. Валентная полоса охватывает область энергий приблизительно в 10,5 эВ. Замещение внутренних атомов алюминия атомами бария влияет на форму кривой как в низкоэнергетической области, так и в прифермиевской (рис. 5б, в). При этом уровень Ферми находится вблизи максимума, появление которого обусловлено взаимодействием состояний Al $\{3p^1\}$ и Ba $\{6s^2\}$. Величина плотности электронных состояний на уровне Ферми возрастает по сравнению с кластером, состоящим только из атомов Al (рис. 5б). Согласно этой модели, в формировании структуры валентной полосы участвуют, вероятнее всего, внешние электроны атомов алюминия, а электроны примесных атомов влияют преимущественно на прифермиевскую область.

Б. Кластерная модель структуры Al_4Ba (рис. 5г–е). На рис. 5г приведен кластер со

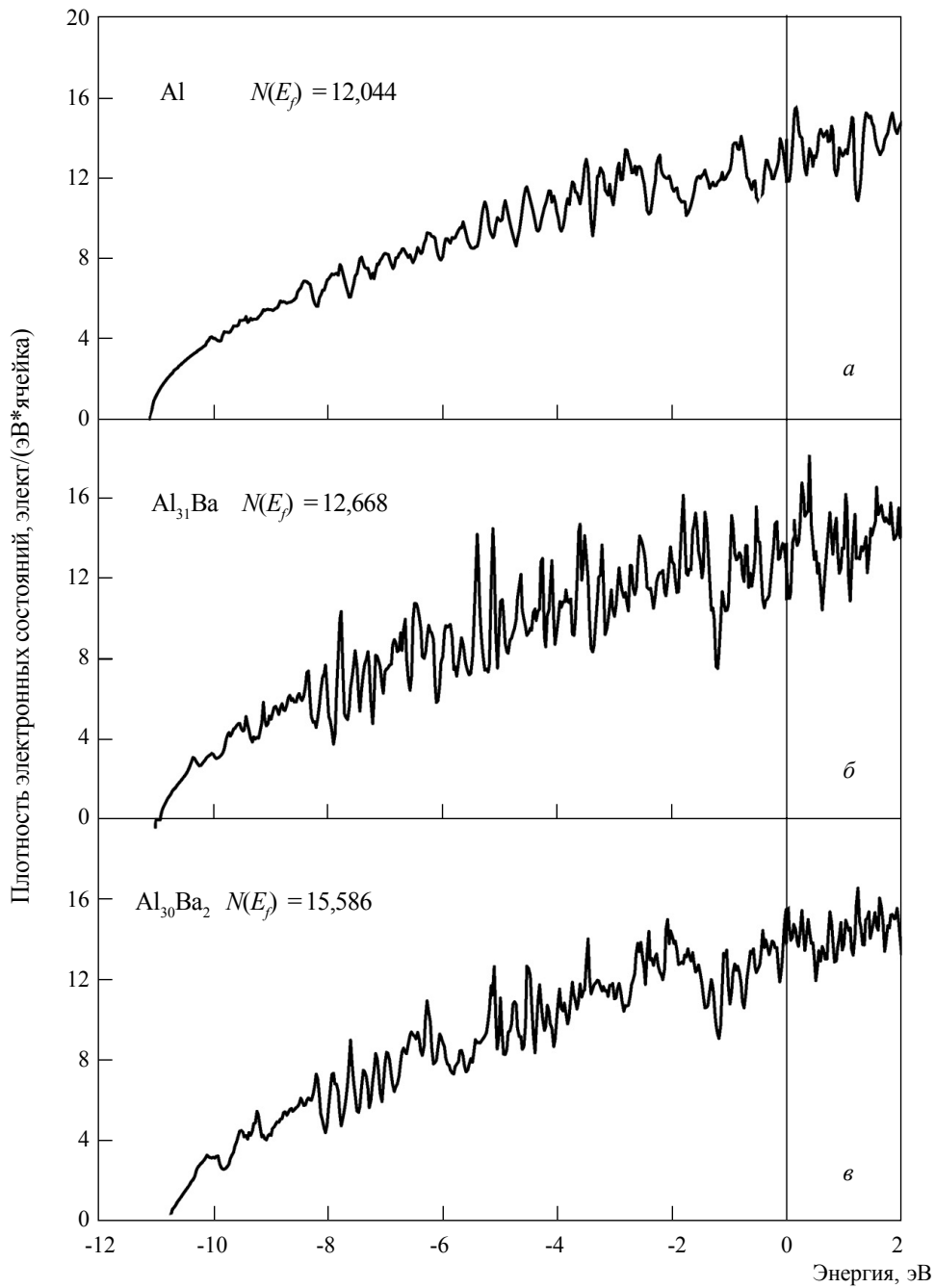


Рис. 3. Полная плотность электронных состояний в ГЦК-структуре Al (а) и модельных структурах $Al_{31}Ba$ (б), $Al_{30}Ba_2$ (в). Ноль совмещен с уровнем Ферми

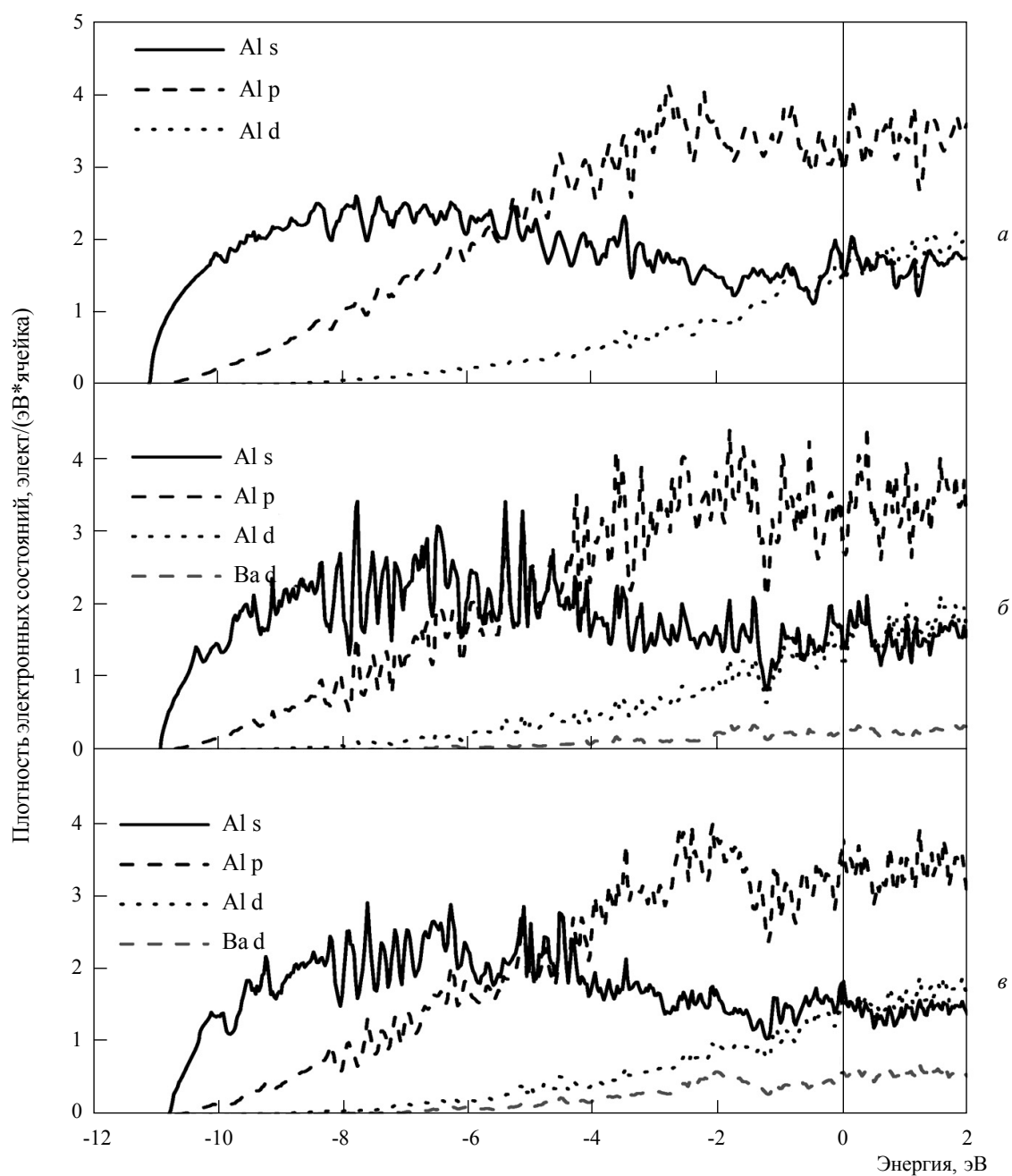


Рис. 4. Парциальные плотности электронных состояний для кристаллического Al (*a*) и модельных структур Al_{31}Ba (*б*), $\text{Al}_{30}\text{Ba}_2$ (*в*). Ноль совмещен с уровнем Ферми

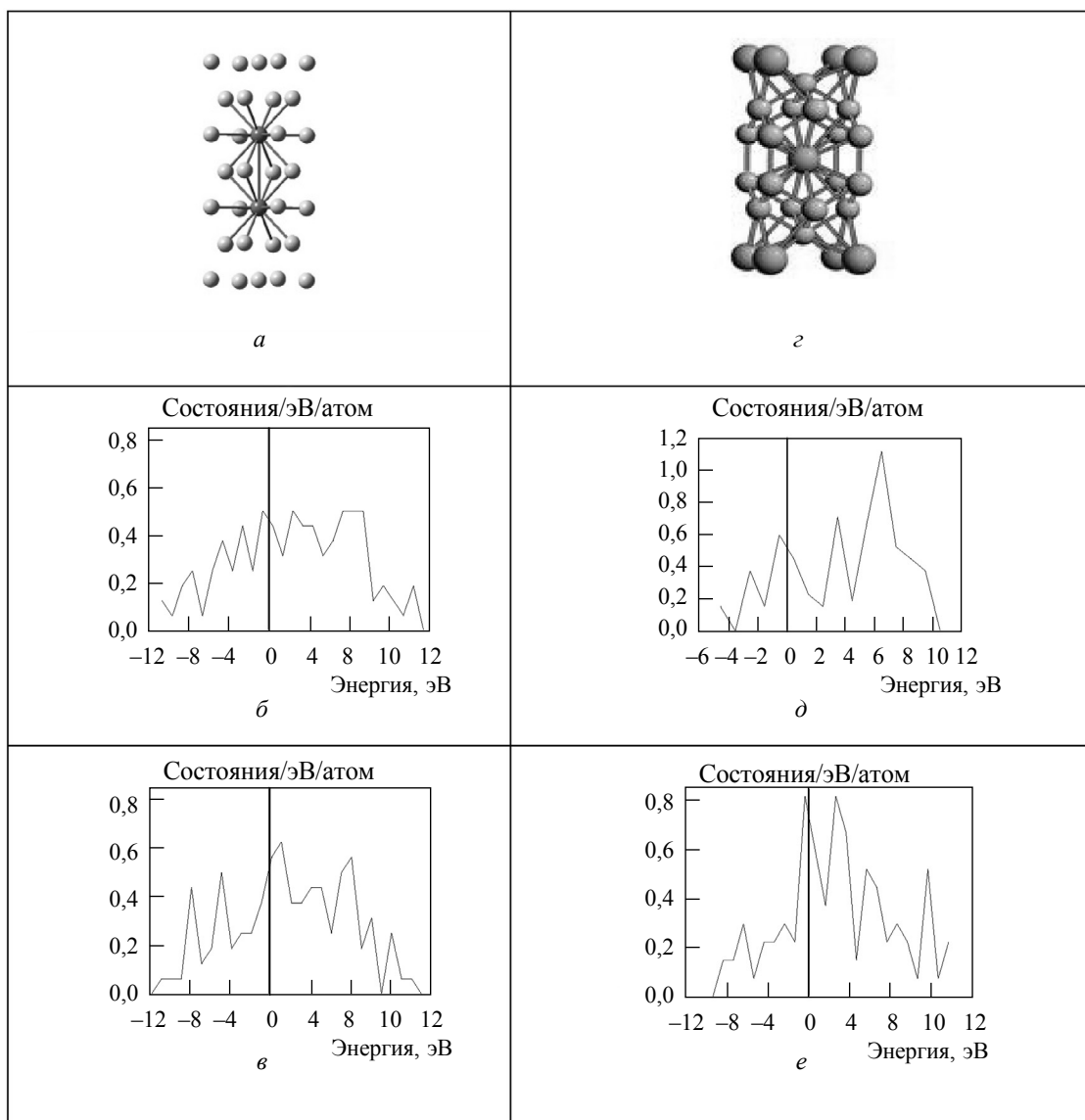


Рис. 5. Полная плотность электронных состояний кластеров Al_{32} (б), $Al_{30}Ba_2$ (в) со структурой ГЦК-Al (а), Al_{27} (д), $Al_{18}Ba_9$ (е) со структурой Al_4Ba (з)

структурой Al_4Ba . Здесь атомы Ba больше по размеру, чем атомы Al. В этих кластерах соотношение атомов алюминия и бария иное, чем в модели трех кубов. Кластер содержит 18 атомов алюминия и 9 атомов бария. Прифермиевская область имеет вид «оврага»: уровень Ферми для кластера $Al_{18}Ba_9$ лежит почти на максимуме (рис. 5е). Плотность состояний

для кластера, содержащего только атомы алюминия, приведена на рис. 5д. Значительное изменение прифермиевской области на кривых плотности электронных состояний для кластеров Al-Ba (рис. 5е) по сравнению с кластером Al_{27} (рис. 5д) должно привести к изменению оптических и эмиссионных свойств этих кристаллов.

Анализ литературных данных и полученных в этой работе экспериментальных и теоретических результатов позволяет сделать вывод о возможности значительного влияния малых концентраций примеси замещения на фотоэмиссионные свойства сплава в системе Al-Va. Квантовый выход фотоэмиссии литого сплава Al – 3% Va – 1% Li при $h\nu = 4,9$ эВ составляет $2,4 \cdot 10^{-3}$ электронов/фотон, что на 2–3 порядка превышает его значение для нелегированного алюминия [26]. Мы полагаем, что высокая квантовая эффективность фотокатодов, изготовленных из этого сплава, обеспечивается прежде всего нанокластеризованной структурой матричного твердого раствора. В объеме его находятся металлические кластеры Al-Va с ГПУ-структурой с размерами 10–14 нм и плотностью упаковки $\sim 10^{10}$ см⁻². При этом картина электронной микродифракции является типичной для такого вида наночастиц (рис. 6). Физическая интерпретация «тяжей» (протяженных рефлексов увеличенных размеров), наблюдаемых на дифракционных картинах электронограмм, дана в монографии [27]. Образование доменов с такой же кристаллической структурой, как и матрица, или даже тонких выделений, когерентных с матрицей, связывается с растяже-

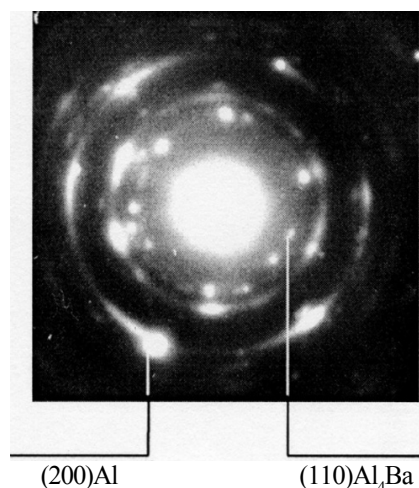


Рис. 6. Картина электронной микродифракции нанокластера из атомов Al и Va со структурой Al_4Va (ГПУ), который находится в объеме матричного твердого раствора сплава Al – 3% Va – 1% Li

нием узлов обратной решетки. Данный эффект эквивалентен физическому уширению линий на рентгенограммах дисперсных кристаллов. Это означает, что наночастицы следует отнести к категории структурных единиц кластерного происхождения, т. е. сформированных по кластерному механизму до размеров, достаточных для идентификации их по картинам электронной дифракции.

Выводы

1. Квантово-механические расчеты теоретической плотности электронных состояний ГЦК-Al и модельных сплавов $Al_{31}Va$, $Al_{30}Va_2$ предполагают образование химической связи между матрицей Al и примесями замещения Va. В соответствии с рассмотренной моделью гибридизации *s*-, *p*-, *d*-электронных состояний Al и *d*-состояний Va увеличение концентрации растворенного бария приводит к повышению плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми.

2. Сравнение результатов вычислений плотности состояний модельных нанокластеров с данными оже-электронной спектроскопии и картинами электронной микродифракции убеждает в том, что именно нанокластер $Al_{18}Va_9$ встраивается в решетку твердого раствора Va в Al. В частности, обнаружение рефлексов нанокластера в рефлексах фазы стехиометрического состава (Al_4Va) свидетельствует о сходстве этих двух типов решеток.

3. Установлено, что в неравновесных условиях кристаллизации сплава Al с Va, т. е. при формировании конденсата на подложке методом магнетронного распыления, в биметаллических сплавах Al-Va растворяется 2 ат.% бария, тогда как в равновесных условиях Va практически не растворяется в ГЦК-решетке Al.

4. Наноструктурированные пленки сплава Al с Va имеют более высокое значение квантового выхода фотоэмиссии по сравнению с литыми крупнокристаллическими сплавами алюминия с барием вследствие повышенных значений плотности состояний $N(E_F)$ твердого раствора бария в ГЦК-Al, более высокой плотности упаковки наночастиц, а также мик-

рошероховатости их эмитирующей поверхности. Поэтому они являются перспективными в качестве фотокатодов инжекторов электронов, формирующих импульсные электронные пучки высокой яркости и с малым эмиттансом.

У нерівноважних умовах магнетронного розпилення виявлено ефект розчинності барію (до 2 ат.%) в ГЦК-решітці алюмінію. Щільність наночастинок у плівці становить $\sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Першопринципними методами розраховано електронну структуру твердого розчину Al-Ba. Результати обчислень *ab initio* передбачають гібридизацію атомних орбіталей Al та Ba через перекриття електронних *s*-, *p*-, *d*-станів Al та *d*-станів Ba. Додаткові обчислення *ab initio* електронної структури атомних групвань із використанням теорії функціонала електронної щільності доводять принципу можливість існування у твердому розчині Al-Ba нанокластера $\text{Al}_{18}\text{Ba}_9$, структура якого близька до структури Al_4Ba . Картини електронної мікродифракції та дані оже-спектроскопії доводять утворення нанокластерів Al_mBa_n у сплавах Al-Ba, Al-Ba-Li.

Ключові слова: магнетронне розпилення, металеві плівки, твердий розчин, електронна структура, нанокластер

The effect of barium solubility (up to 2 at.%) in aluminum was revealed in Al-Ba films with structure close to that of Al_4Ba . The films were deposited in nonequilibrium conditions of magnetron sputtering. The density of nanoparticles in film is $\sim 10^{12} \text{ cm}^{-2}$. Electron structure of Al-Ba solid solution was calculated based on *ab initio* principle. Results of calculations predict the hybridization of atomic orbitals of Al and Ba by overlapping of *s*-, *p*-, *d*-states of Al with *d*-states of Ba. Calculations of the electronic structure of atomic groups on the base of the density functional theory prove the possibility of the existence of $\text{Al}_{18}\text{Ba}_9$ nanoclusters inside the Al-Ba solid solution. Investigations of crystal structure of Al-Ba-Li film alloy using electron diffraction and Auger-spectroscopy prove the formation of Al_mBa_n nanoclusters in Al-Ba and Al-Ba-Li alloy films.

Key words: magnetron sputtering, metallic films, solid solution, electronic structure, nanocluster

- Haimson J., Mecklenburg B., Stovell G. A fully demountable 550 kV electron gun for low emittance beam experiment with 17 GHz linac // Proc. of the Particle Accelerator Conference, Vancouver (Canada). – 1997. – 3. – P. 2808–2810.
- Faraci G., Pennisi A.R. Mechanism of photoelectron yield enhancement from Ag clusters // Phys. Rev. – 1989. – 40, N 6. – P. 4209–4211.
- Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Особенности получения наночастиц золота анизотропной формы

- в обратных мицеллах тритона X-100 // Химия высоких энергий. – 2010. – 44, № 1. – С. 54–59.
- Metal cluster enhanced organic solar cell / Westphalen M., Kreibig U., Rostalski J. et al. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2000. – 61. – P. 97.
- Kresin V.V. Electron distribution and collective resonance in nonspherical metal clusters // Phys. Rev. – 1992. – 45, N 24. – P. 14321–14327.
- Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
- Шпак А.П., Куницкий Ю.А., Карбовский В.Л. Кластерные и наноструктурные материалы. – К.: Академперіодика, 2001. – 588 с.
- Суздаев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. Организация, взаимодействие, свойства // Успехи химии. – 2001. – 70, № 3. – С. 203–240.
- Mass Spectrometric and First principles study of Al_nC -clusters / Zhao J., Liu B., Zhai H. et al. // Solid State Commun. – 2002. – 122, N 10. – P. 543–547.
- Электронная структура металлических сплавов с повышенным квантовым выходом фотоэмиссии / Ткаченко В.Г., Кондрашев А.И., Лазоренко В.И. и др. // Докл. РАН. – 1999. – 367, № 5. – С. 632–635.
- Высокоэффективные фотоэмиссионные материалы на основе металлических систем, сплавов. Современное состояние, перспективы развития / Ткаченко В.Г., Максимчук И.Н., Кондрашев А.И. и др. // М-лы междунар. конф. «Современное материаловедение, достижения и проблемы». – К., 2005. – С. 409–410.
- Ткаченко В.Г., Кондрашев А.И., Максимчук И.Н. Физические основы фотоэлектроники металлических кристаллов. – К.: Академперіодика, 2009. – 219 с.
- Tkachenko V.G., Kondrashev A.I., Maksimchuk I.N. Advanced metal alloy system for massive high-current photocathodes // Appl. Phys. B. Lasers and Optics. – 2010. – 98. – P. 839–849.
- Ткаченко В.Г. Современные тенденции в физике легких металлов // Успехи физики металлов. – 2009. – 10. – С. 105–132.
- А. с. № 1758704Ф1 СССР. Фотокатод, работающий в ультрафиолетовой области спектра / Бишаев А.М., Демидов Ю. В., Зусман Л. Л. и др. (СССР). – 4 с. Опубл. 30.08.1992; Бюл. № 32.
- Blaha P., Schwarz K., Luitz J. A Full Potential Linearized Augmented PlaneWave Package for Calculating Crystal Properties // Techn. Universitat Wien, Austria. – 1999. – 119 p.
- Perdew J.P., Burke S., Erserhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Let. – 1996. – 77, N 1. – P. 3865–3868.
- Матюшенко Н.Н. Кристаллические структуры двойных соединений. – М.: Металлургия, 1969. – 302 с.

19. Урбах М.И. Влияние шероховатости эмитирующей поверхности на фотоэмиссионные свойства материалов // М-лы XX Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. – К., 1987. – Т. 2. – С. 158–160.
20. Hoffman D.W., McCune R.C. Microstructural control of plasma sputtered refractory coating // Handbook of Plasma Processing Technology. – Park Ridge, New Jersey: Noyes Publ. – 1990. – P. 473–497.
21. Физические принципы формирования фотоэмиссионных свойств сильноточных импульсных фотокатодов с лазерным возбуждением на основе системы магний–барий / Трефилов В.И., Ткаченко В.Г., Максимчук И.Н. и др. // Докл. РАН. – 1995. – **340**, № 1. – С. 48–50.
22. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел / Под ред. Л. Фирменса, Дж. Вэнника, В. Декейсера. – М.: Мир, 1981. – 468 с.
23. Черепин В.Е., Васильев М.А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. – К.: Наукова думка, 1982. – 400 с.
24. Mann J.B. Atomic Structure Calculations. II. Hartree-Fock Wavefunctions and Radial Expectations Values: Hydrogen to Lawrencium. – Los Alamos, 1968. – 125 p.
25. Childress J.R., Chien C.L. Reentrant magnetic behavior in fcc Co-Cu alloys // Phys. Rev. – 1991. – **43**, N 10. – P. 8089–8093.
26. Nanocluster-induced quantum photoyield of metal alloy systems / Tkachenko V.G., Kondrashev A.I., Maksimchuk I.N. et al. // Appl. Phys. B. Lasers and Optics. – 2010. – **101**. – P. 253–261.
27. Эндриус К., Дайсон Д., Киоун С. Электронограммы и их интерпретация. – М.: Мир, 1971. – 256 с.