

13 лекция. Температура плавления нанокластеров. Методика определения фактора Дебая-Валлера по интенсивности спектров СРЭО. Учет влияния подложки на температуру плавления нанокластеров золота, сформированных на их поверхности.



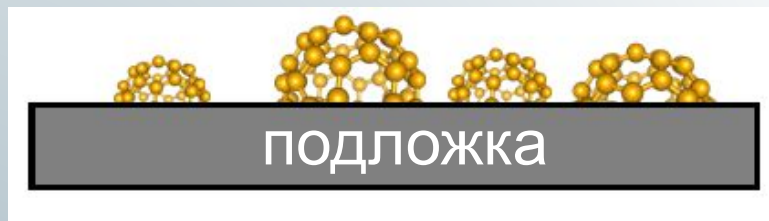
National Research Nuclear University “MEPhI”

31 Kashirskoe chausse, 115409 Moscow, Russia

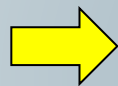


Почему нанокластеры на подложке?

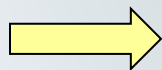
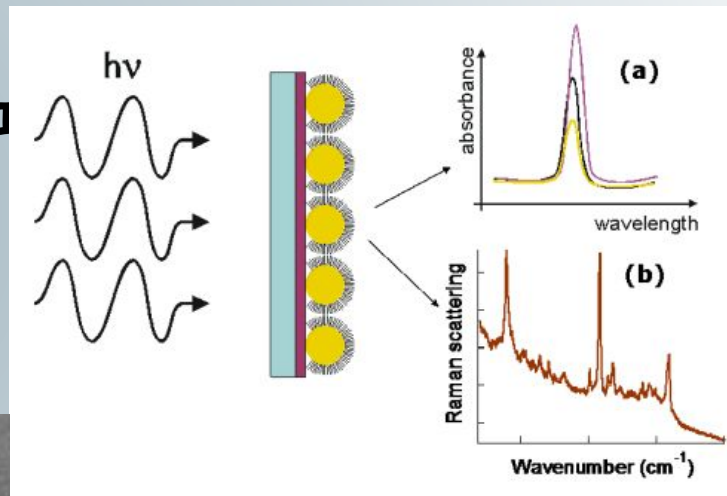
Свободные нанокластеры
просты для симуляций



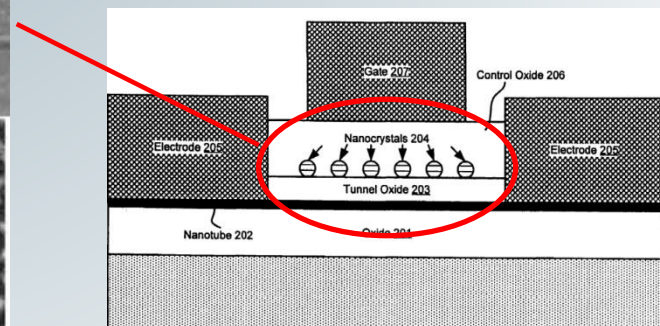
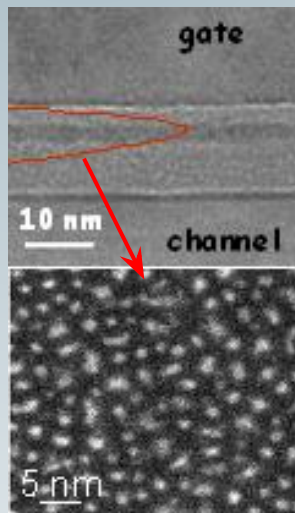
Осажденные
нанокластеры
или
захороненные



Катализаторы
Сенсоры



Энергонезависимая
память



Плавление нанокластеров

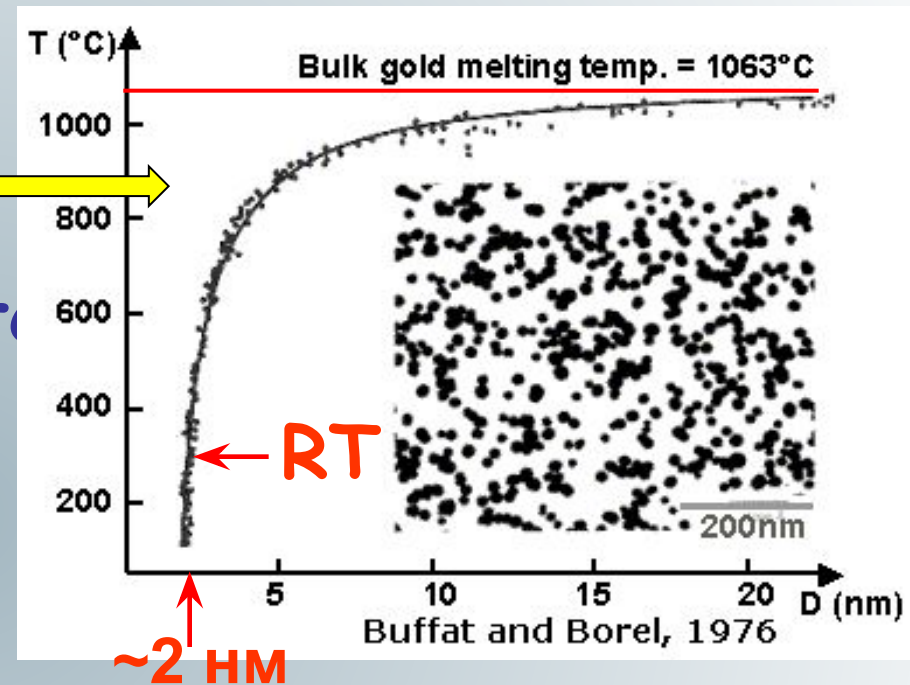
Хорошо известно, что T_m
с уменьшением размера
нанокластеров уменьшается

Задачи:

1) Установить влияние подложки

→ $T_m(d)$ для нанокластеров на различных подложках

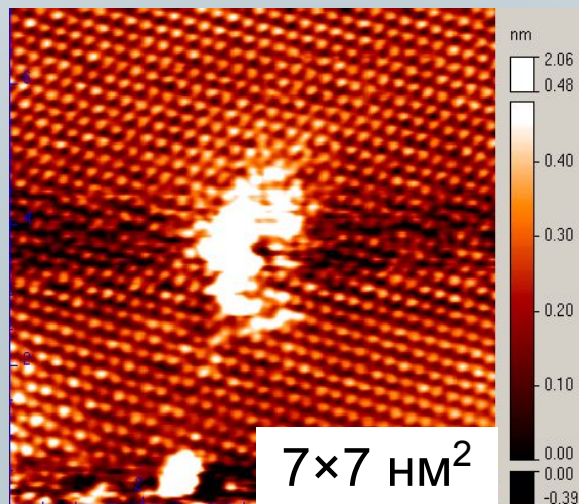
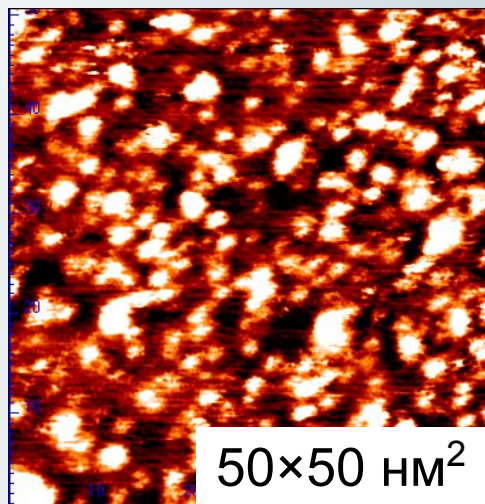
2) Новая методика измерения $T_m(d)$?



→ ИФП

Исследуемые системы

Осажденные нанокластеры Au, $d = 2 - 8$ nm



Au / HOPG
(0001),

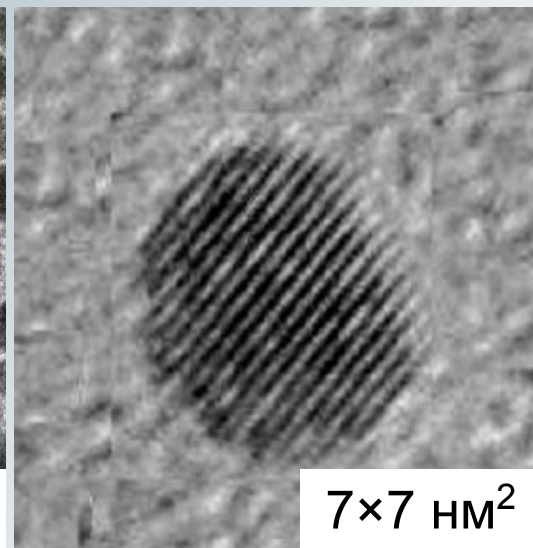
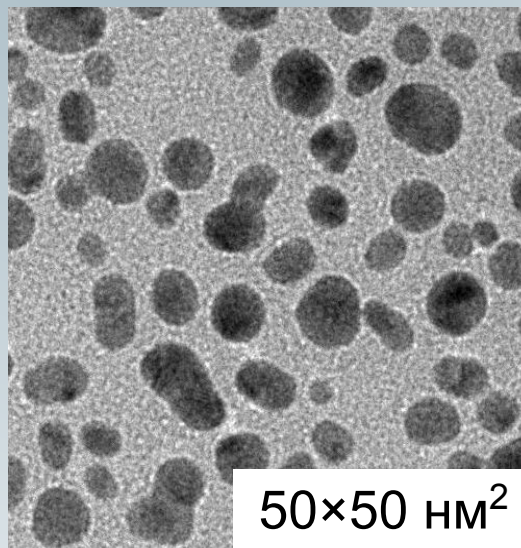
СТМ

Omicron LF1 (NNSU)

Au / аморфная
пленка SiO_2 / Si,

ТЭМВР

JEM 2000 EX (MEPhI)



Условия эксперимента

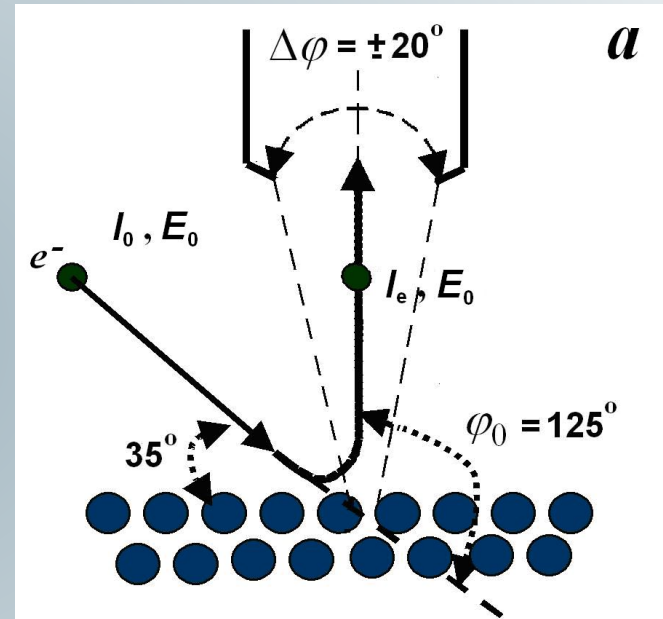
ИЛО золота в СВВ
XSAM-800 system



Лазер YAG:Nd 1.06 мкм laser,
режим модулируемой
добротности, длительность
импульса ~ 15 нс, 10^8 Вт/см²,
давление 10^{-9} Торр

in situ РФЭС, СРЭО,
ex situ СТМ, ПЭМ

Спектроскопия рассеянных
электронов на отражение



500 эВ, 30 μ А электронный пучок,
125° угол рассеяния, $\pm 20^\circ$
апертура сферического
анализатора

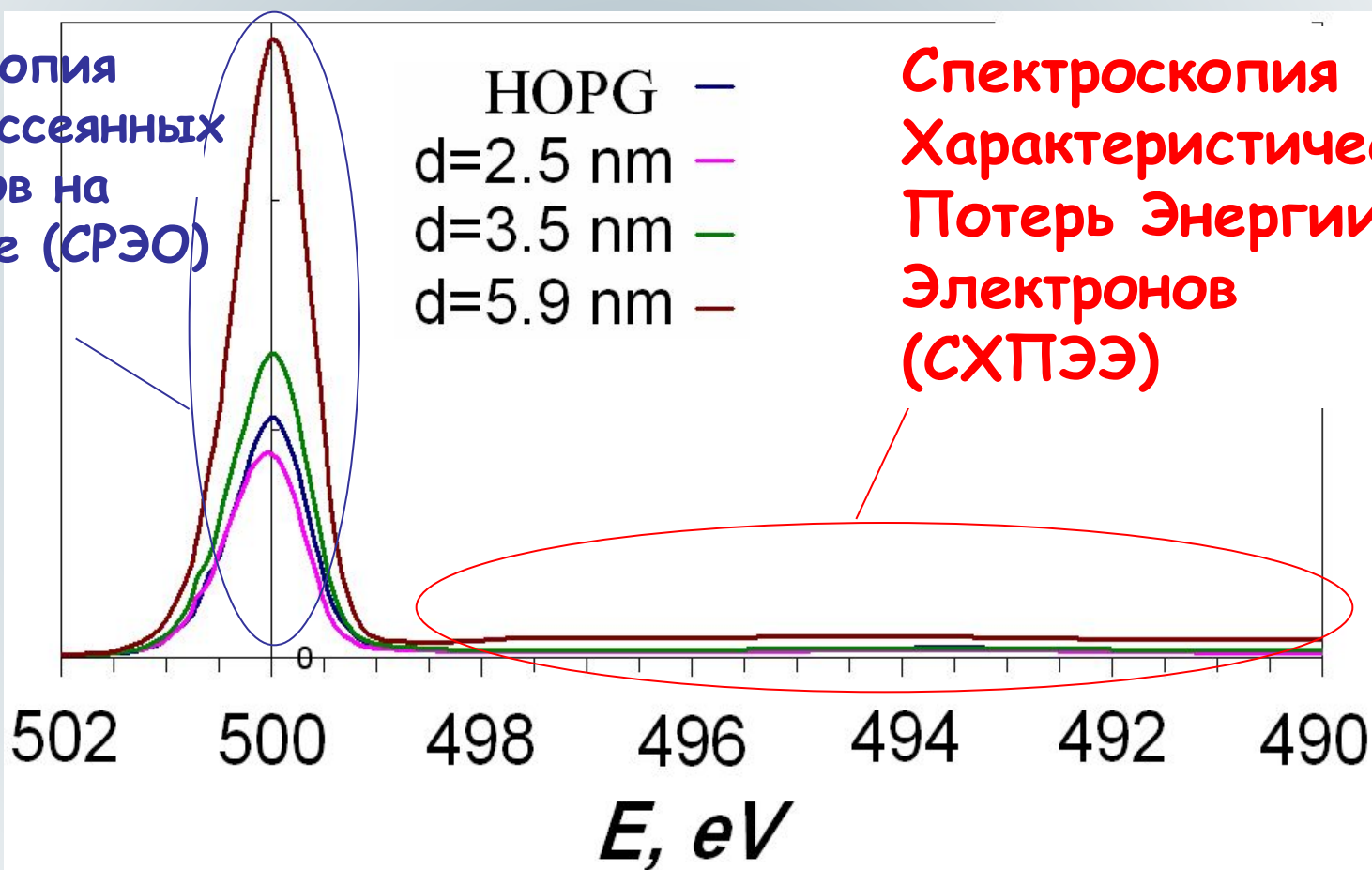
@ Комнатная
температура



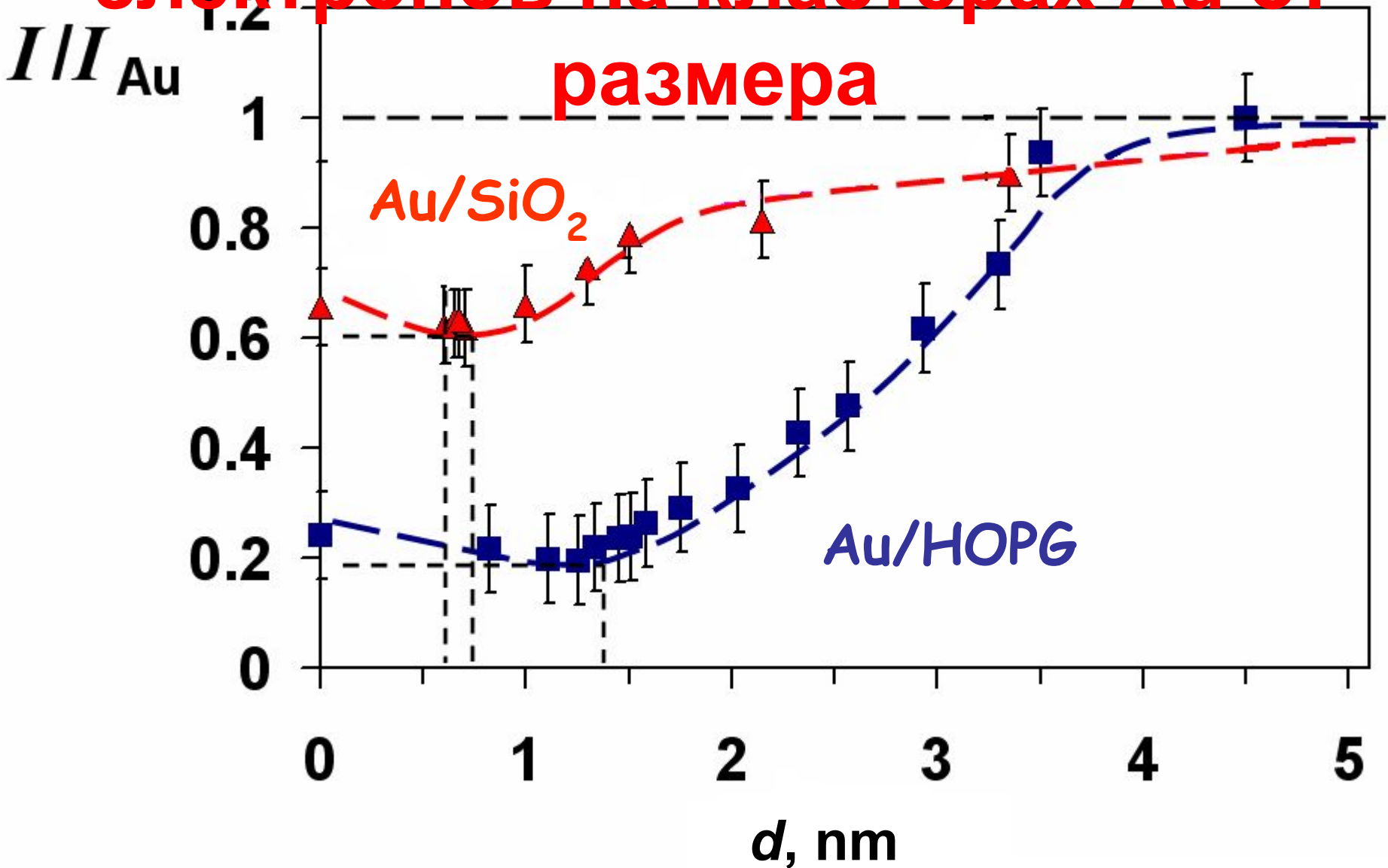
Экспериментальные СРЭО спектры нанокластеров Au на ВОПГ

Спектроскопия упруго Рассеянных Электронов на Отражение (СРЭО)

Спектроскопия Характеристических Потерь Энергии Электронов (СХПЭЭ)



Интенсивность упруго-рассеянных электронов на кластерах Au от размера



Зависимость интенсивности упруго рассеянных электронов от дифференциального сечения упругого рассеяния:

$$I \sim \frac{d\sigma}{d\Omega}(\varphi_0) = |f(\varphi_0)|^2 \cdot S \cdot \exp(-2W)$$

Амплитуда упругого рассеяния электрона на одном атоме

Фактор Дебая Валлера



$$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$$

$$W \sim \langle u^2 \rangle \sim 1 / \Theta_D^2 \sim 1 / T_m$$

Температура Дебая и Температура плавления

Структурный фактор среднеквадратичное отклонение локальной высоты от среднего значения

$$\sqrt{\langle \xi^2 \rangle}$$

Шероховатость поверхности



Зависимость интенсивности I от размера осажденных нанокластеров

$$\frac{I(d)}{I_{Au}} = \theta(d) \left[\exp \left(-2W_{Au} \left(\frac{T_{Au}}{T_m(d)} - 1 \right) - q_z^2 \langle \xi^2(d) \rangle \right) - \frac{I_s}{I_{Au}} \right] + \frac{I_s}{I_{Au}}$$

Степень покрытия поверхности $\theta(d)$

Температура плавления кластеров

Из профиля высот по СТМ

Интенсивность СРЭО кластеров Au

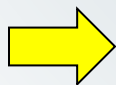
Фактор Дебая Валлера металлического Au при комнатной температуре

Интенсивность СРЭО от подложки

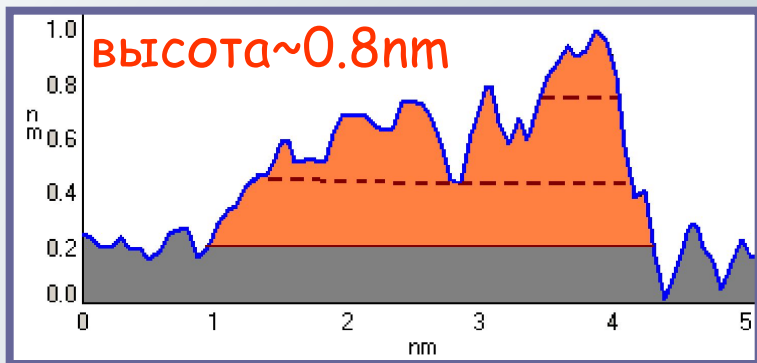
экспериментально из СТМ и ПЭМ изображений

экспериментально из спектров СРЭО

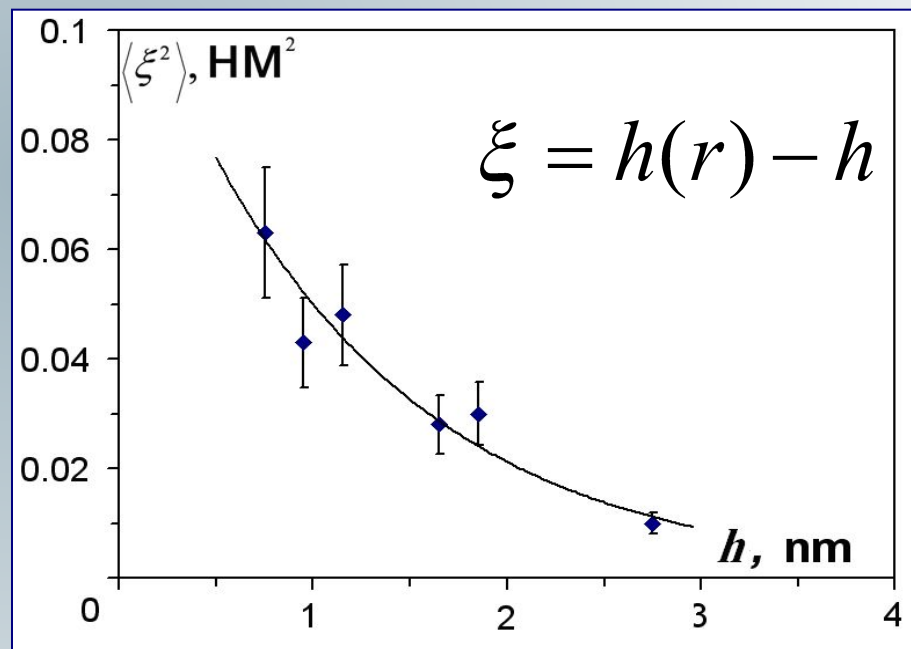
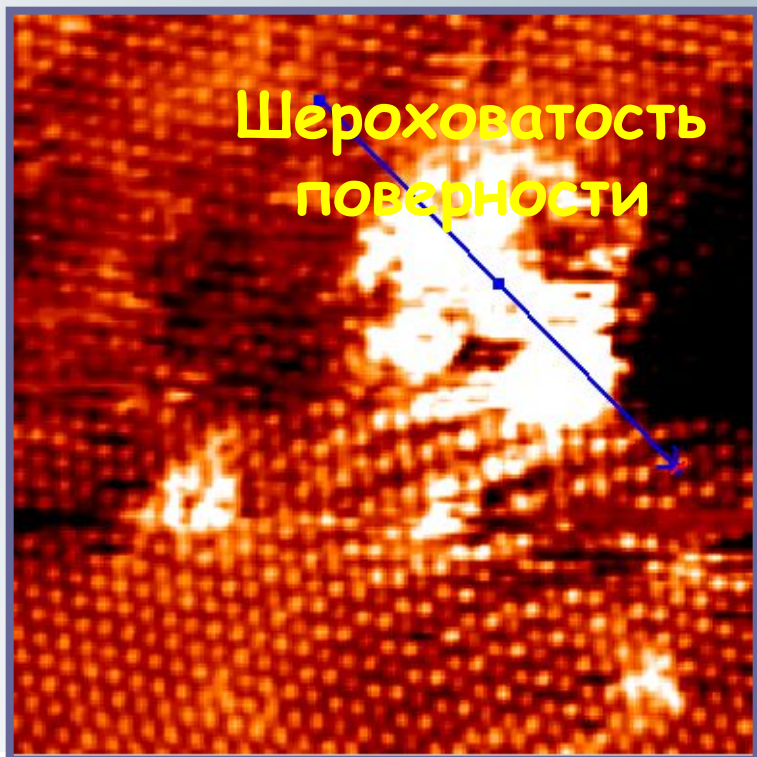
Определение температуры плавления нанокластеров $T_m(d)$



Шероховатость поверхности кластеров Au на ВОПГ



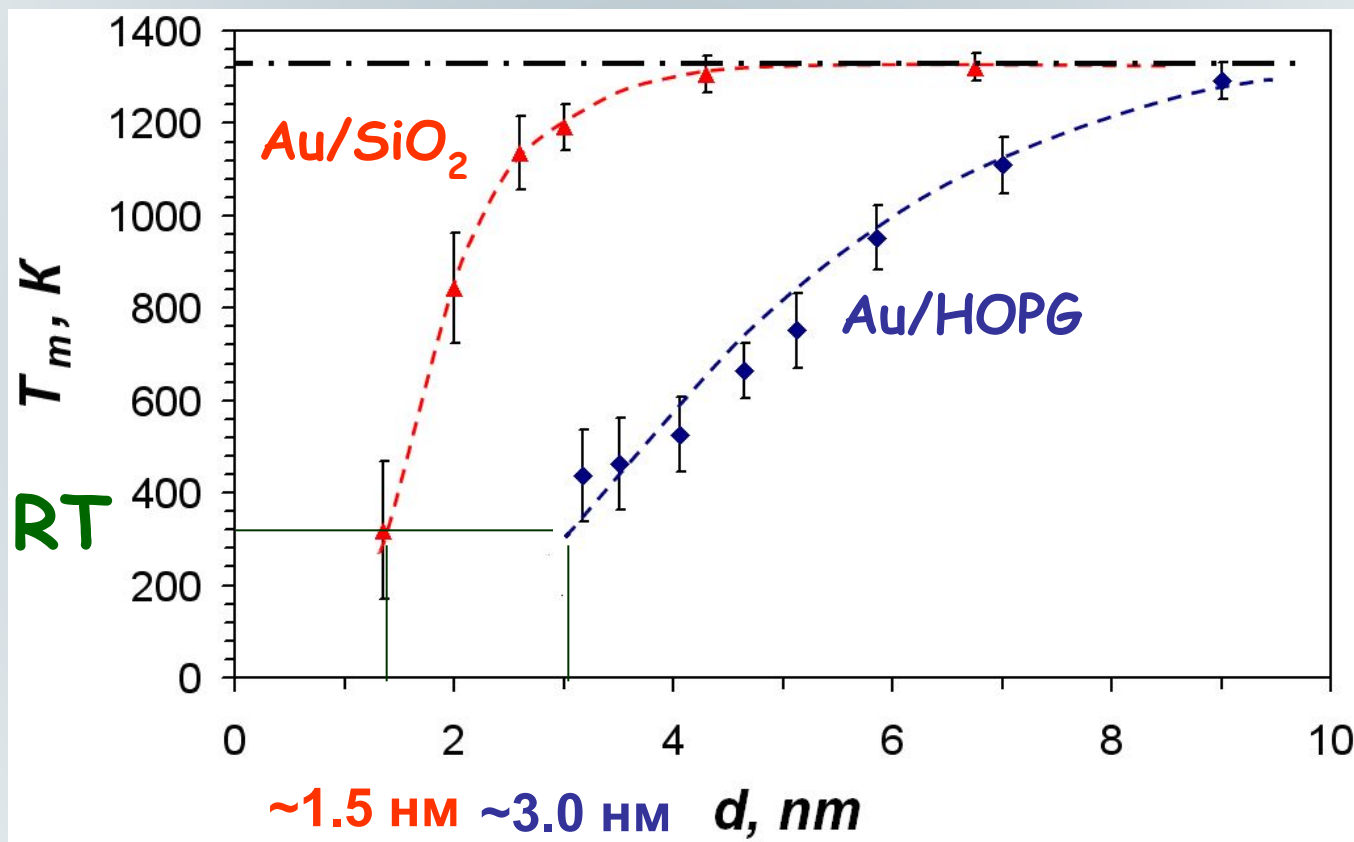
среднеквадратичное отклонение локальной высоты от среднего значения



Au/ВОПГ, $8 \times 8 \text{ nm}^2$ STM



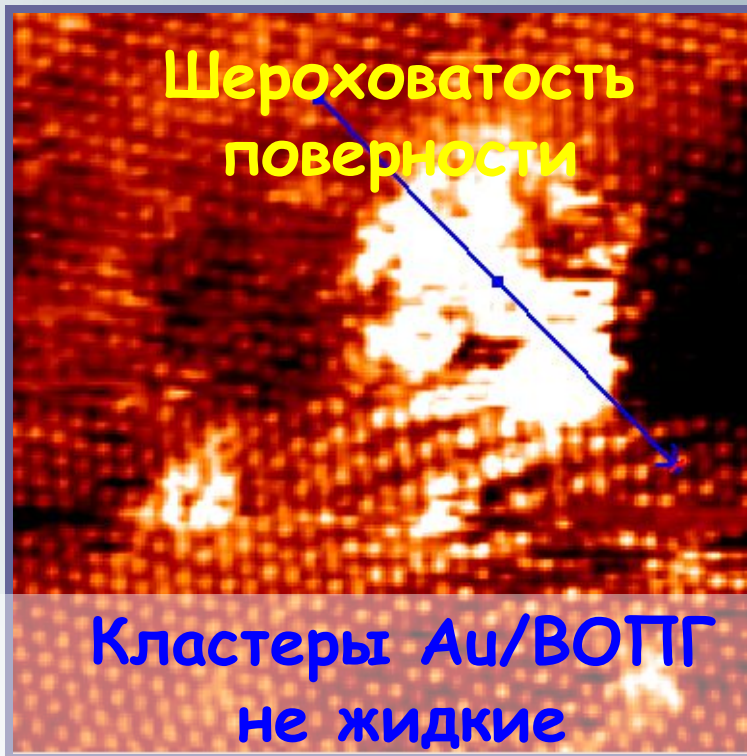
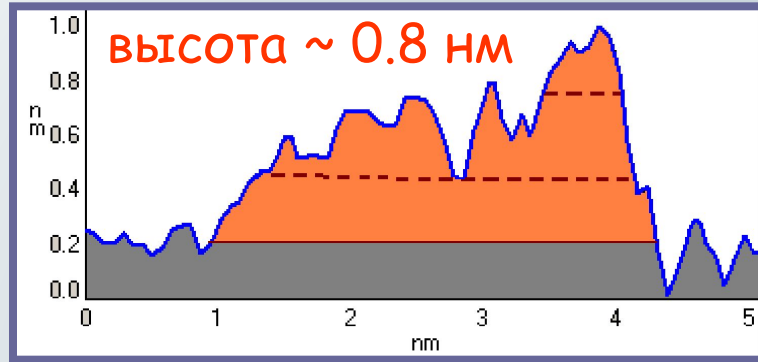
Размерная зависимость температуры плавления нанокластеров Au на разных подложках



Существенная зависимость $T_m(d)$
от типа подложки



Фазовое состояние нанокластеров Au

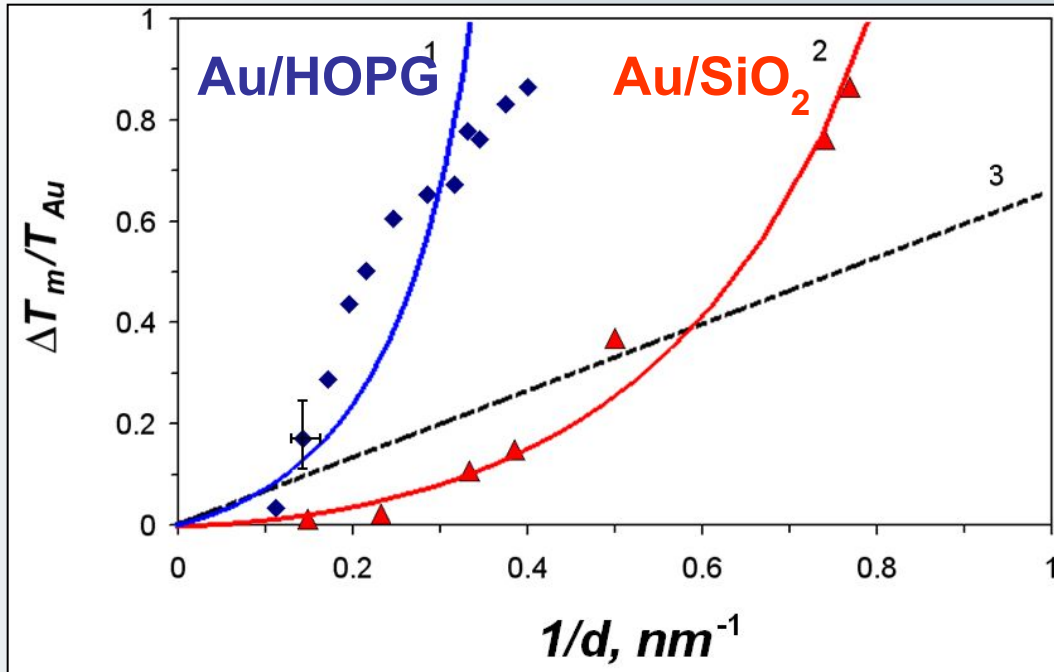


Au/ВОПГ, 8×8 нм² СТМ



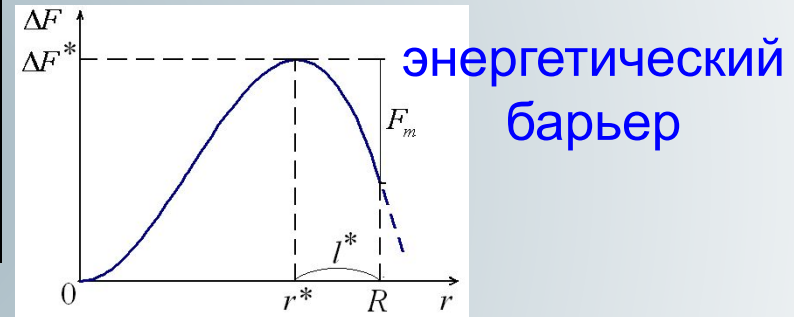
Au/SiO₂, 12×12 нм² ПЭМ

Термодинамический подход



Выражение Томсона-Гибса

$$\frac{\Delta T_m(d)}{T_{Au}} = \frac{4\sigma_{sl}}{\Delta H \rho_s} \frac{1}{d}$$



Давление Лапласа,

Поверхностное плавление нанокластеров

$$\frac{\Delta T_m(d)}{T_{Au}} = \frac{2}{\Delta H \rho_s} \left[\frac{2\sigma_{sl}}{d - 2l^*} + \frac{2\sigma_l^{eff}}{d} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right]$$

$l^* \sim 1-2$ ML – толщина жидкого слоя на пов-ти нанокластеров

σ_l^{eff} – эффективное поверхностное натяжение, зависящее от угла смачивания α (учет формы, влияние подложки)

Au

