

**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

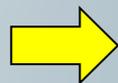


# Почему нанокластеры на подложке?

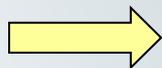
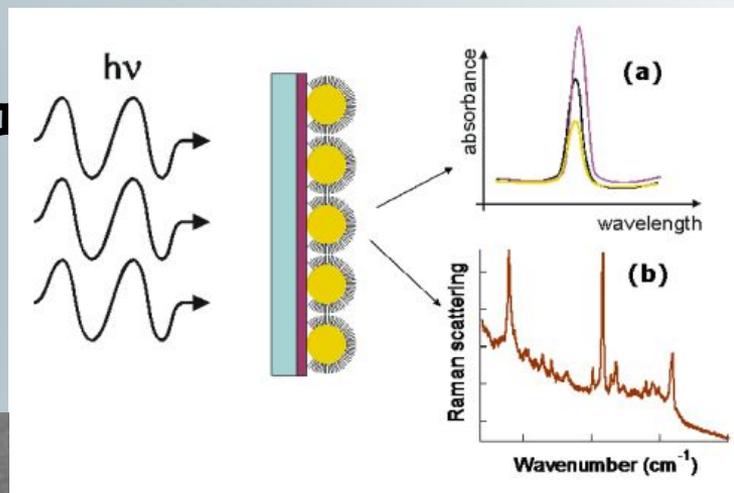
Свободные нанокластеры  
просты для симуляций



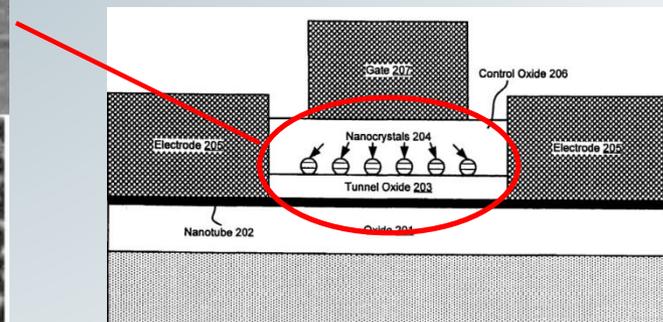
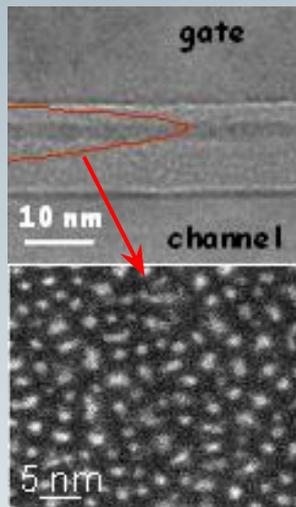
Осажденные  
нанокластеры  
или  
захороненные



Катализаторы  
Сенсоры



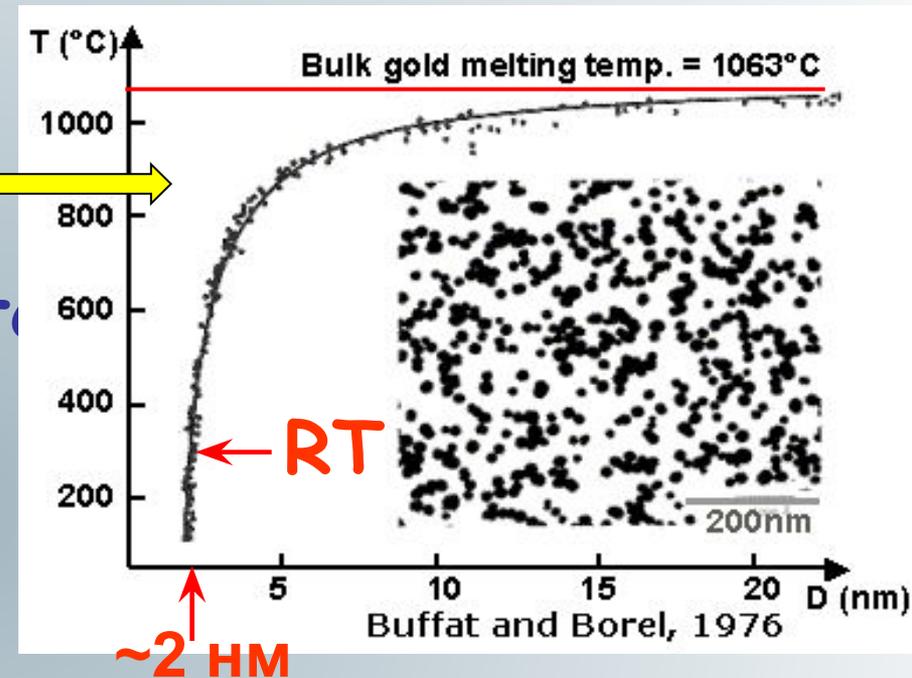
Энергонезависимая  
память



# 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

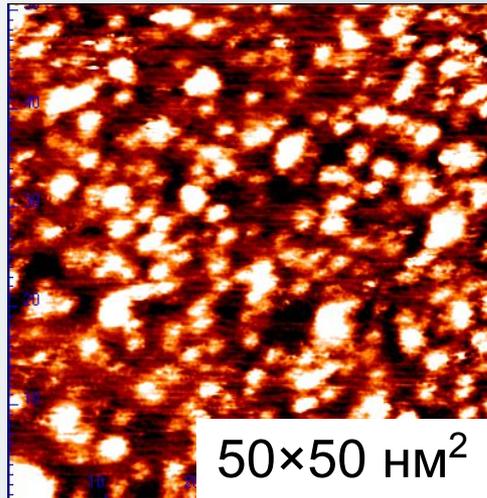
2) Новая методика измерения  $T_m(d)$ ?



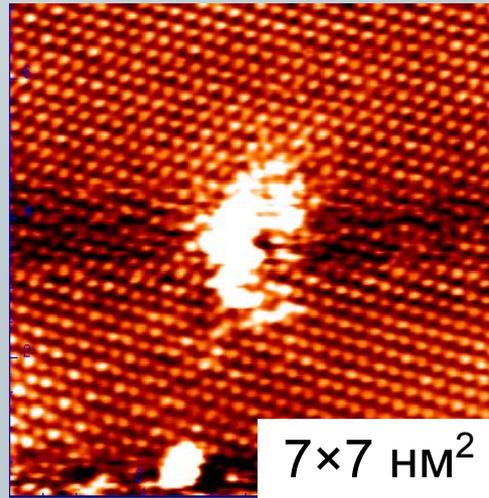
→ ИФФ

# Исследуемые системы

Осажденные нанокластеры Au,  $d = 2 - 8 \text{ nm}$



$50 \times 50 \text{ nm}^2$



$7 \times 7 \text{ nm}^2$

Au / HOPG  
(0001),

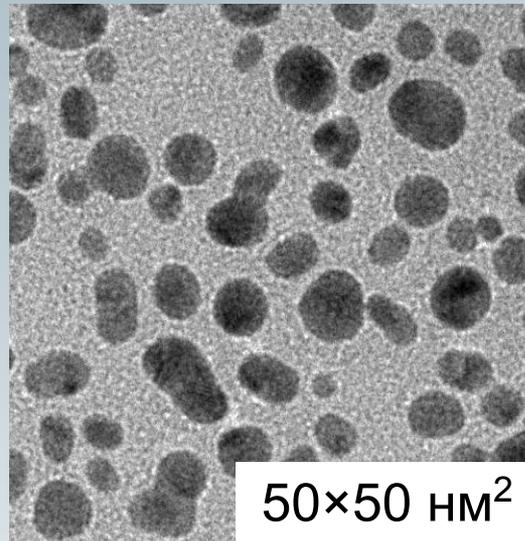
СТМ

Omicron LF1 (NNSU)

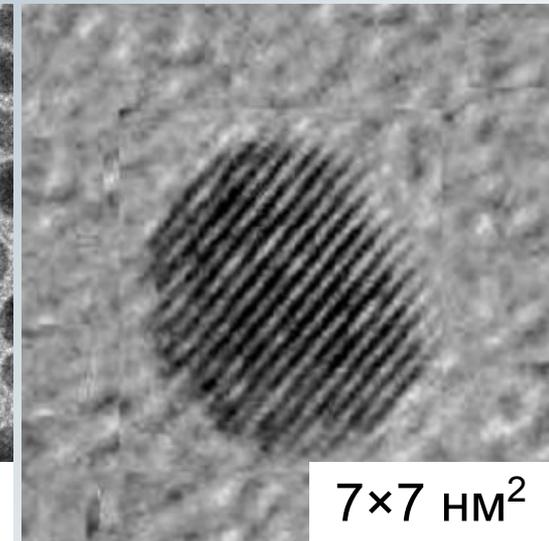
Au / аморфная  
пленка  $\text{SiO}_2$  / Si,

ТЭМВР

JEM 2000 EX (MEPhI)



$50 \times 50 \text{ nm}^2$



$7 \times 7 \text{ nm}^2$



# Условия эксперимента

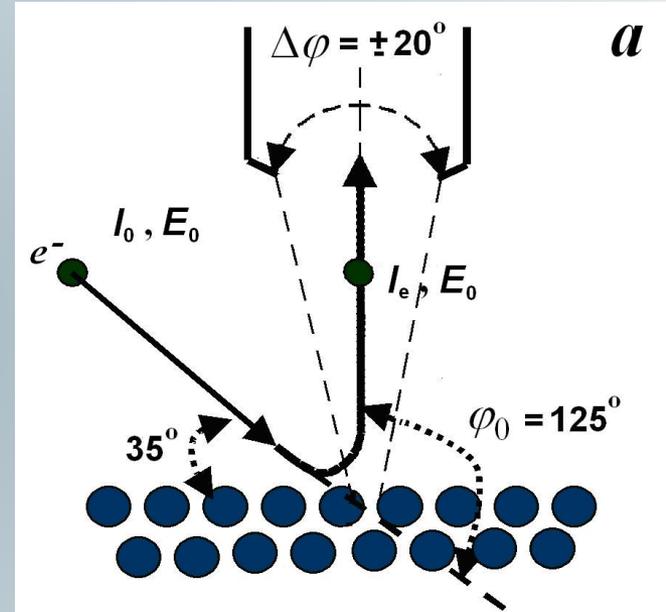
ИЛО золота в СВВ  
XSAM-800 system



Лазер YAG:Nd 1.06 мкм laser,  
режим модулируемой  
добротности, длительность  
импульса  $\sim 15$  нс,  $10^8$  Вт/см<sup>2</sup>,  
давление  $10^{-9}$  Торр

*in situ* РФЭС, СРЭО,  
*ex situ* СТМ, ПЭМ

Спектроскопия рассеянных  
электронов на отражение



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

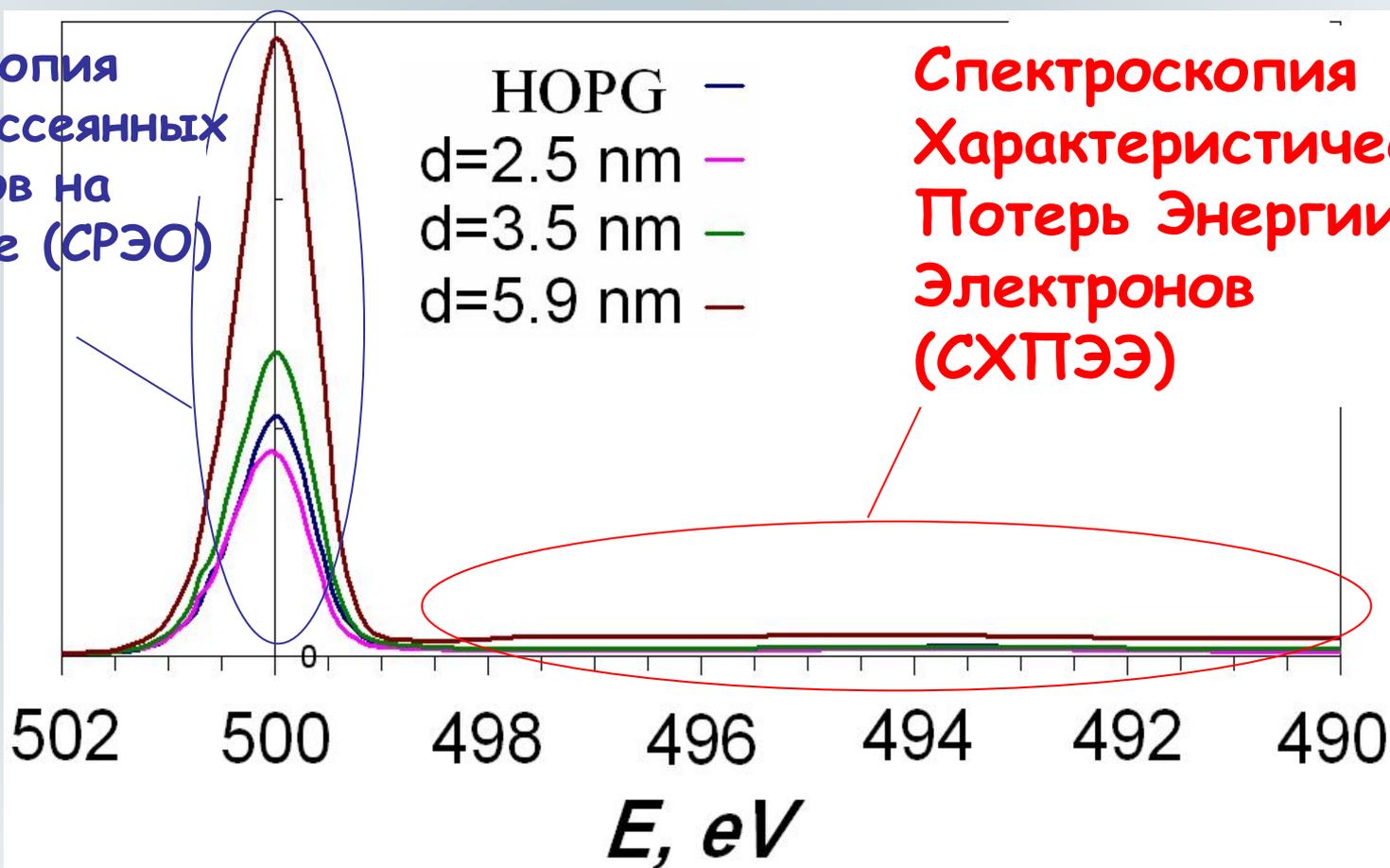
@ Комнатная  
температура



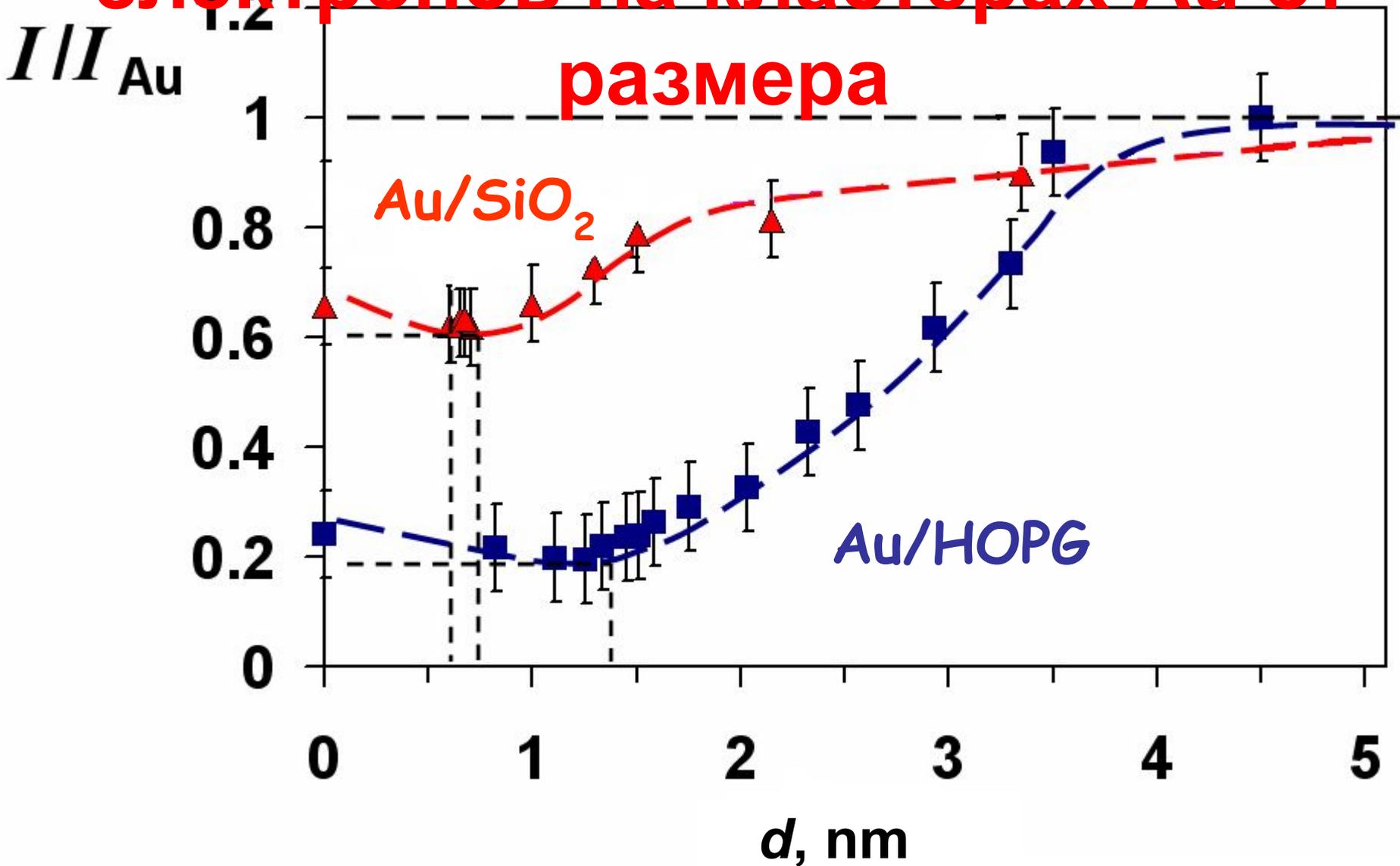
# Экспериментальные СРЭО спектры нанокластеров Au на ВОПГ

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 →

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

Температура  
Дебая  
и  
Температура  
плавления

↑  
Структурный фактор  
среднеквадратичное  
отклонение  
локальной высоты от  
среднего значения

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

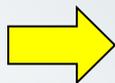
Фактор Дебая Валлера  
металлического Au при  
комнатной температуре

Интенсивность  
СРЭО от  
подложки

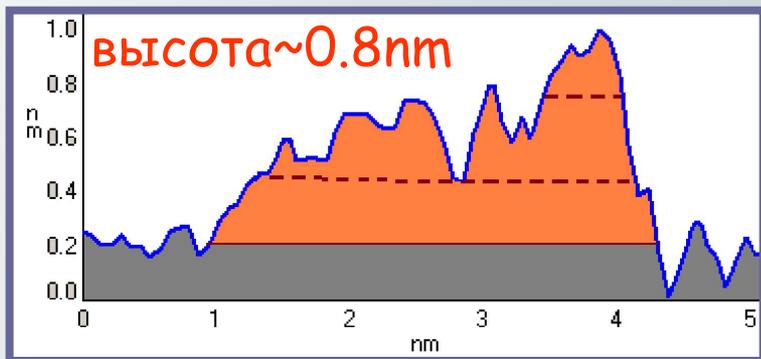
экспериментально из  
СТМ и ПЭМ изображений

экспериментально из спектров СРЭО

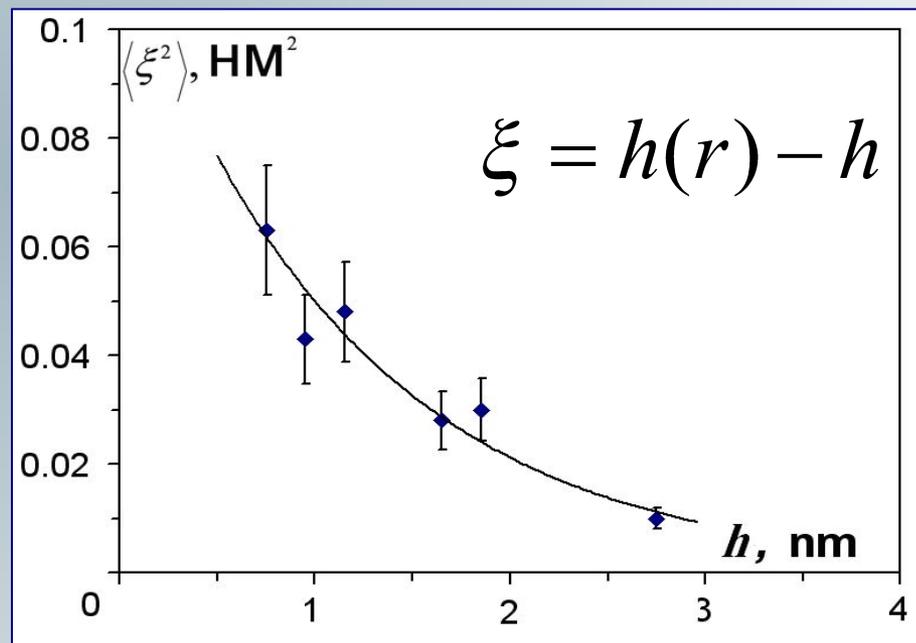
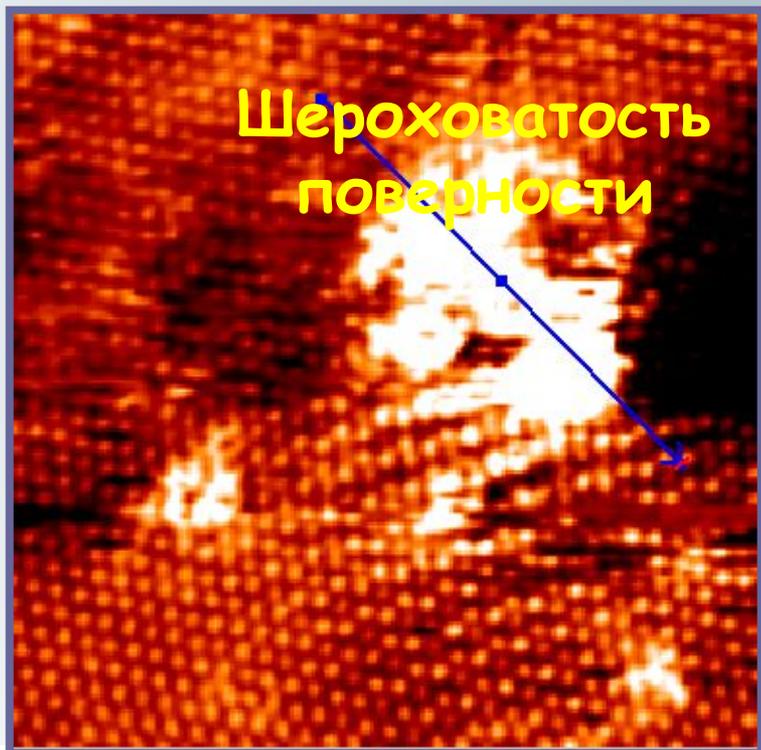
Определение температуры  
плавления нанокластеров  $T_m(d)$



# Шероховатость поверхности кластеров Au на ВОПГ



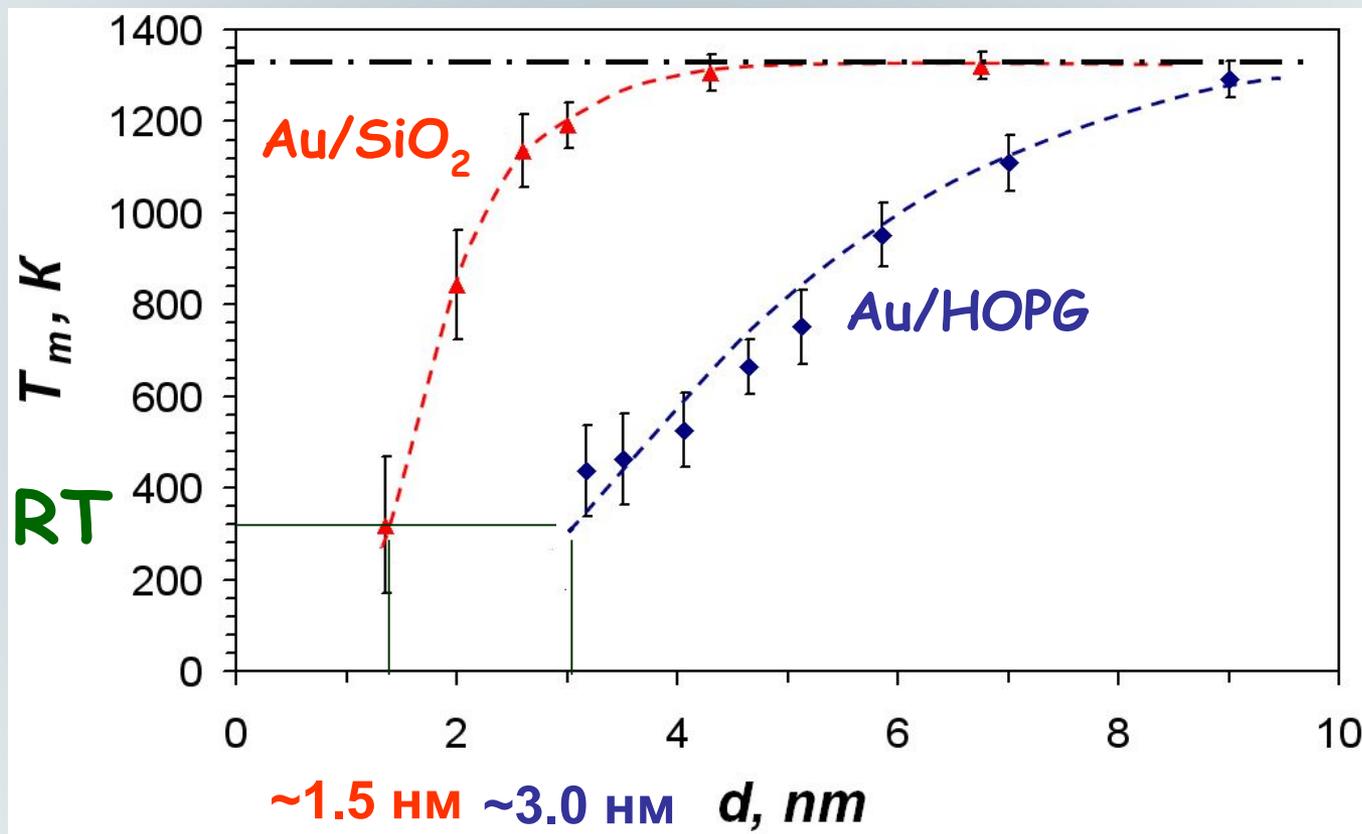
среднеквадратичное отклонение локальной высоты от среднего значения



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



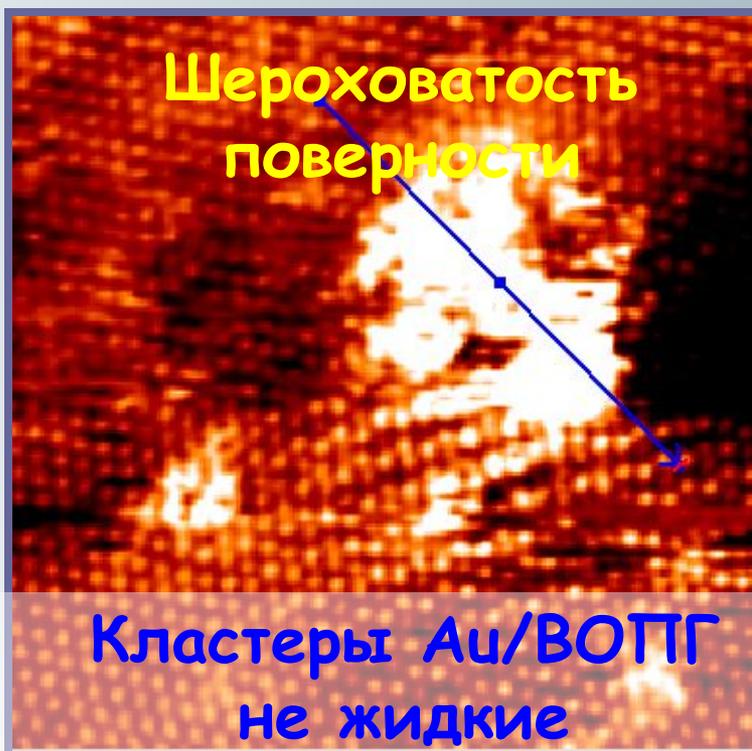
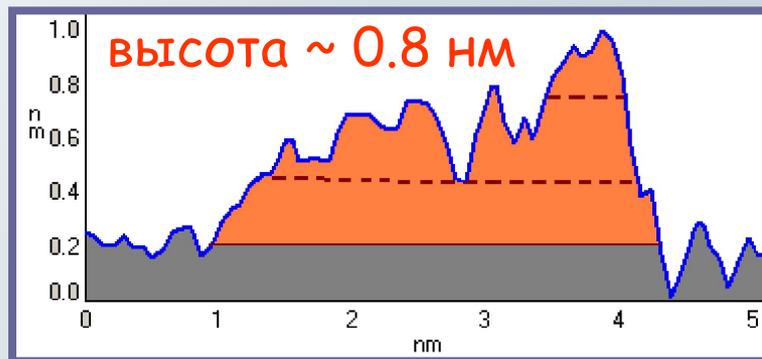
# Размерная зависимость температуры плавления нанокластеров Au на разных подложках



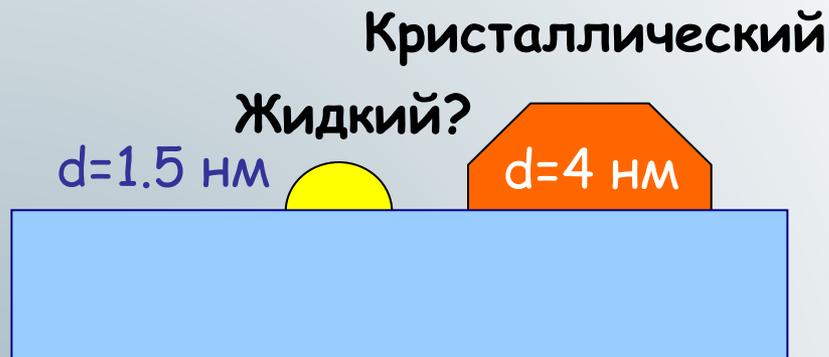
Существенная зависимость  $T_m(d)$   
от типа подложки



# Фазовое состояние нанокластеров Au

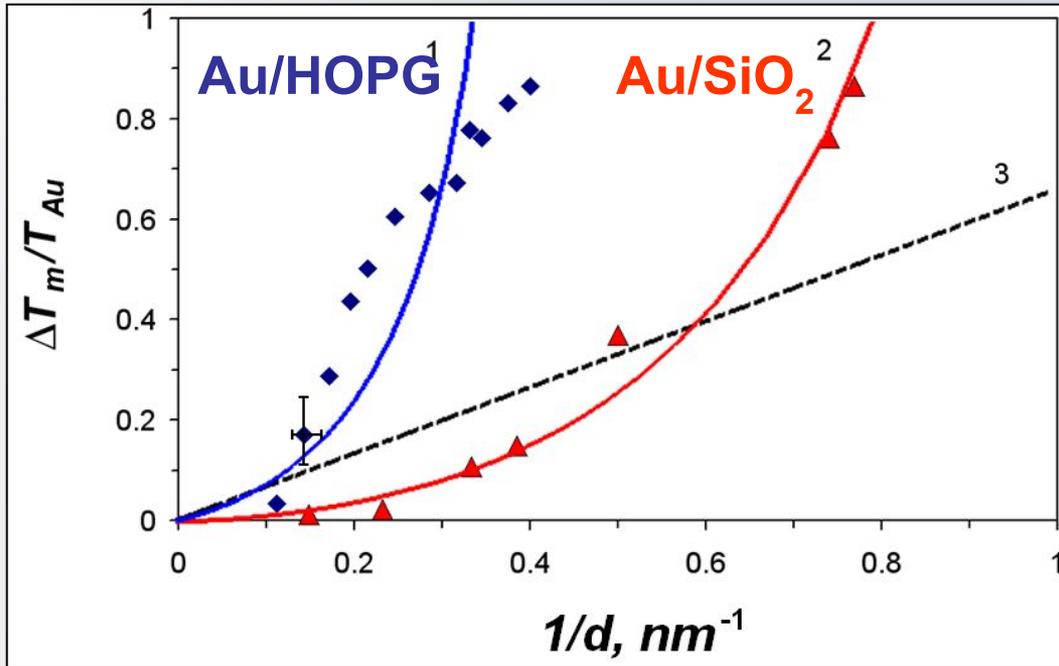


Au/ВОПГ,  $8 \times 8$  нм<sup>2</sup> СТМ



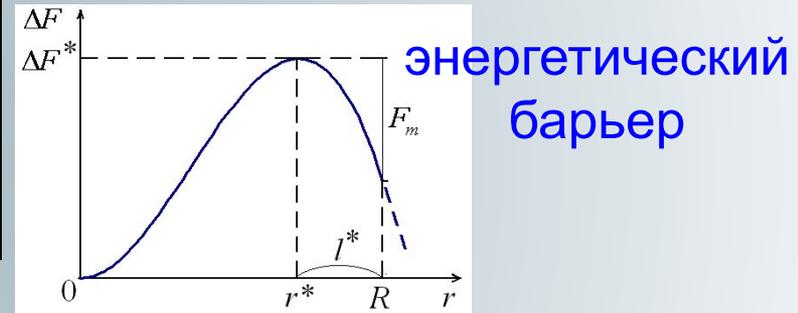
Au/SiO<sub>2</sub>,  $12 \times 12$  нм<sup>2</sup> ПЭМ

# 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

$\sigma_l^{eff}$  – эффективное поверхностное натяжение, зависящее от угла смачивания  $\alpha$  (учет формы, влияние подложки)

**Au**

