

На правах рукописи

Васильев Олег Станиславович

**ПЛАВЛЕНИЕ, ОГРУБЛЕНИЕ
ПОВЕРХНОСТИ И ЭЛЕКТРОННЫЕ
СВОЙСТВА НАНОКЛАСТЕРОВ
МЕТАЛЛОВ РАЗЛИЧНОЙ РАЗМЕРНОСТИ**

Специальность 01.04.07 — Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Автор:



Москва — 2014

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

- Научный руководитель: **Тронин Владимир Николаевич**
кандидат физико-математических наук,
доцент НИЯУ МИФИ
- Официальные оппоненты: **Крайнов Владимир Павлович**,
доктор физико-математических наук,
профессор МФТИ, г. Долгопрудный
Филатов Дмитрий Олегович,
кандидат физико-математических наук,
доцент, старший научный сотрудник
Нижегородского государственного университета
им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород
- Ведущая организация: ФГУП «Всероссийский
научно-исследовательский институт
физико-технических и радиотехнических
измерений», Московская область,
г.п. Менделеево

Защита состоится 26 марта 2014 г. в 16 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д212.130.04 при НИЯУ МИФИ по адресу: 115409, Москва, Каширское шоссе, 31, тел. 323-91-67.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИЯУ МИФИ.

Просим принять участие в работе совета или прислать отзыв в одном экземпляре, заверенном печатью организации, по адресу НИЯУ МИФИ.

Автореферат разослан «___» февраля 2014 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.ф.-м.н., профессор



Чернов И.И.

Общая характеристика работы

Актуальность темы

Исследование свойств нанокластеров металлов вызывает в настоящее время повышенный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и в силу многочисленных приложений. Это обусловлено необходимостью создания фундаментальных физических основ для дальнейшего развития нанотехнологии и широким использованием наночастиц и наноструктур в практических приложениях. Интерес связан, в частности, с наблюдаемыми изменениями фазового состояния, формы, структуры и других макроскопических характеристик наночастиц в зависимости от их размера.

Из литературных источников известно, что температура плавления и параметр решетки в нанокластерах металлов понижается по сравнению с температурой плавления и параметром решетки макроскопических объектов. Наиболее существенное изменение температуры плавления и параметра решетки как объемных нанокластеров, так и пленок наблюдается при размерах $d < 5$ нм. При $d \sim 2$ нм отклонение температуры плавления нанокластеров от объемной может достигать величины $\Delta T_m \sim 500$ К. Таким образом, нанокластеры металлов размером $d < 2$ нм теряют кристаллическую структуру при температурах, близких к комнатной, что необходимо учитывать при разработке материалов на основе нанокластеров металлов. В то же время, экспериментально обнаружено огрубление поверхности наночастиц металлов Au, Pt, что характеризуется появлением устойчивой нерегулярной, шероховатой структуры поверхности на атомарном масштабе. Нерегулярная поверхность нанокластеров, площадь которой значительно превышает площадь поверхности гладких кластеров такого же размера, может влиять на их общие физико-химические свойства. Кроме того, возрастание разупорядочения в приповерхностной области кластера может быть причиной локализации электронов на поверхности нанокластера, следовательно, и усиления каталитической активности, а также влиять на их фазовое состояние. С фундаментальной точки зрения большой интерес представляет явление электронной локализации, обусловленное рассеянием электронов на случайном потенциале шероховатой поверхности кластеров. Исследование данного явления может позволить установить связь между локализацией электронов в шероховатых нанокластерах и их возможным переходом в неметаллическое состояние, а так же понять причины высокой каталитической активности нанокластеров металлов.

На сегодняшний день не существует модели, позволяющей с единой точки зрения описать изменение температуры плавления, параметра решетки, а также экспериментально наблюдаемое огрубление поверхности нанокластеров металлов. Кроме того, большинство существующих моделей не учитывают экспериментально подтвержденного влияния твердого тела, на которое осажден нанокластер, а так же экспериментально наблюдаемого огрубления поверхности нанокластеров металлов на их свойства.

Цепочки металлов толщиной в один атом — одномерные нанокластеры — также представляют большой интерес в настоящее время, в связи с активным развитием наноэлектроники, в частности, создания одномерных проводников минимальной толщины в один атом. Одним из вопросов, возникающих при исследовании одномерных систем, является вопрос стабильности и механических свойств образующихся одномерных цепочек. Образование подобных цепочек сильно зависит от сорта атомов, из которых состоит цепочка. Известно, что стабильные цепочки атомов золота могут достигать 2,6 нм в длину, тогда как длина стабильных цепочек из атомов серебра не превышает нескольких ангстрем 0,3 нм. Цепочки металлов, наблюдаемые в экспериментах, представляют собой реализацию одномерных систем, которые могут обладать различными особенностями, например, проявлять как не-фермижидкостное поведение, так и испытывать переход Пайерлса, в связи с чем некоторыми авторами ставится вопрос о возможности использования различных подходов (одноэлектронный — переход Пайерлса, многоэлектронный — модель Томонага-Латтинжера) для описания свойств одномерных цепочек металлов конечной длины. Понимание механизмов образования цепочек металлов может помочь улучшить контроль за процессом их получения, что, в свою очередь, может привести к созданию цепочек различных материалов с заданными свойствами для создания одномерных проводников минимальной толщины в один атом.

Целью данной работы явилось нахождение закономерностей, описывающих свойства нанокластеров металлов различных размерностей. Для достижения поставленной цели решены следующие задачи.

- Разработана физическая модель, позволяющая в рамках единого механизма описать понижение температуры плавления, параметра решетки и огрубление поверхности как свободных, так и осажденных на поверхность твердого тела наночастиц металлов.

- Разработана модель, позволяющая описать влияние подложки на изменение температуры плавления.
- Построена физическая модель перехода поверхности нанокластеров в огрубленное состояние.
- Разработана модель, позволяющая описать влияние шероховатой поверхности нанокластеров на их электронные свойства.
- Разработана физическая модель, объясняющая стабильность и распределение по длинам одномерных нанокластеров (цепочек атомов металлов).

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Разработанная вакансионная модель описания изменения температуры плавления, параметра решетки и огрубления поверхности как свободных, так и находящихся на поверхности твердого тела нанокластеров металлов.
2. Физическая модель локализации электронов в приповерхностных атомных слоях шероховатых нанокластеров, описывающая наблюдаемые экспериментально вольт-амперные характеристики нанокластеров.
3. Разработанная модель описания электронных свойств и стабильности одномерных моноатомных цепочек металлов.

Научная новизна:

1. Разработана физическая модель, позволяющая в рамках единого вакансионного механизма описать изменение температуры плавления, параметра решетки и огрубление поверхности как свободных, так и осажденных на поверхность твердого тела нанокластеров.
2. Впервые установлено, что использование критерия плавления Борна для нанокластеров металлов позволяет определить зависимость температуры плавления нанокластеров от их размера. Полученная теоретическая зависимость температуры плавления нанокластеров от их размера описывает экспериментальные данные.

3. Показано, что наблюдаемое в экспериментах уменьшение параметра решетки нанокластеров с уменьшением их размеров в рамках разработанной модели может быть объяснено как следствие увеличения концентрации вакансий. Получена зависимость изменения параметра решетки нанокластеров от их размера, которая согласуется с существующими экспериментальными данными.
4. Выявлено, что определяющую роль при изменении температуры плавления, температуры огрубления поверхности и параметра решетки двумерных и трехмерных нанокластеров, осажденных на поверхность подложки, играет взаимодействие посредством сил Ван-дер-Ваальса между наночастицей и твердым телом, на которое она осаждена.
5. Впервые показано, что для нанокластеров металлов взаимодействие между вакансиями приводит к развитию неустойчивости вакансионной подсистемы и образованию вакансионных кластеров на поверхности наночастицы, что может рассматриваться как огрубление поверхности. Это можно представить как фазовый переход в вакансионной подсистеме, происходящий при обращении в ноль эффективного, учитывающего взаимодействие между вакансиями, коэффициента диффузии вакансий по поверхности нанокластера.
6. Показано, что для нанокластеров металлов огрубление поверхности приводит к увеличению флуктуации электронной плотности вблизи поверхности нанокластера и изменению плотности состояний электронов проводимости. Это позволяет описать экспериментально наблюдаемые вольт-амперные характеристики для нанокластеров золота, обладающих шероховатой поверхностью.
7. Впервые предложена физическая модель, позволяющая объяснить стабильность одномерных наноцепочек металлов вследствие делокализации электронных состояний атомов и возникновения эффективного дальнего действующего межатомного притяжения. Показано, что в зависимости от потенциала взаимодействия атомов одномерного кластера между собой, возможно образование одномерных кластеров различных длин. Полученное распределение одномерных кластеров по размерам соответствует экспериментальным данным.

8. В рамках разработанной модели вычислены характерные длины устойчивых одномерных цепочек металлов и силы, необходимые для их разрыва, что находится в согласии с экспериментальными данными.

Научная и практическая значимость работы.

Предложенная в работе физическая модель позволяет в рамках вакансионного механизма описать понижение температуры плавления, параметра решетки с уменьшением размера нанокластера, а также описать экспериментально наблюдаемое огрубление поверхности как свободных, так и осажденных на поверхность твердого тела нанокластеров различных металлов. Увеличение времени жизни электронов вблизи огрубленной поверхности может приводить к высокой каталитической активности таких кластеров, что представляет практический интерес при разработке новых типов катализаторов. Проведенное описание электронных свойств одномерных моноатомных цепочек металлов позволило объяснить аномальную стабильность и характерные длины цепочек атомов различных металлов, что позволяет использовать результаты данной работы для дальнейшего развития наноэлектроники, в частности, создания одномерных проводников минимальной толщины в один атом. Результаты диссертационной работы могут быть использованы на предприятиях и организациях (НИЦ «Курчатовский институт», РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина и др.) для прогнозирования изменения свойств наноматериалов различных размерностей с изменением размера наночастиц, что способствует созданию новых наноматериалов, квантовых точек и дальнейшему развитию нанотехнологии.

Достоверность научных положений, результатов и выводов.

Достоверность научных результатов обоснована применением современных методов статистической физики и согласием полученных результатов с известными экспериментальными данными и результатами численного моделирования других авторов.

Апробация работы.

Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях и семинарах: «Научная сессия МИФИ» (2007 и 2008 г.); «Научная сессия НИЯУ МИФИ» (2009, 2010, 2011, 2012 гг.); «Курчатовская молодежная научная школа» (Москва, 2009, 2010, 2011 гг.); «Международный форум

по нанотехнологиям» (Москва, 2010 г.).

Личный вклад.

Все результаты, представленные в работе, получены автором лично, либо в соавторстве при его непосредственном участии.

Публикации.

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 8 работах, 6 из которых — в журналах, рекомендованных ВАК.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка использованной литературы, включающего 214 источников. Общий объем работы составляет 120 страниц, содержащих 36 рисунков и 3 таблицы.

Содержание работы

Во введении (первая глава) обоснована актуальность теоретического исследования эффекта понижения температуры плавления, параметра решетки, а так же огрубления поверхности нанокластеров металлов как свободных, так и осажденных на поверхность твердых тел, а также, электронных свойств нанокластеров металлов различной размерности; сформулированы цель работы и решаемые задачи, указаны новизна и практическая значимость, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит обзор и анализ литературы, посвященной экспериментальному и теоретическому исследованию эффекта понижения температуры плавления, параметра решетки, а так же огрубления поверхности нанокластеров металлов как свободных, так и осажденных на поверхность твердых тел. Рассмотрены экспериментальные и теоретические исследования электронных свойств нанокластеров различной размерности.

Во второй главе предложена физическая модель, позволяющая в рамках вакансионного механизма описать как изменение температуры плавления нанокластеров металлов, осажденных на различные подложки, так и изменение параметра решетки с уменьшением размеров нанокластеров, а также описывающая огрубление поверхности нанокластеров в условиях термодинамического равновесия. В рамках данной модели изменение свойств нано-

кластеров происходит вследствие увеличения концентрации вакансий в нанокластерах с уменьшением их размеров. Выявлено, что наличие искривленной поверхности нанокластера приводит к уменьшению энергии образования вакансий за счет ухода атомов с поверхности в насыщенный пар, что, в свою очередь, приводит к увеличению количества вакансий с уменьшением радиуса нанокластера:

$$n_{v0} = n_0 \exp \left(-\frac{1}{T} \left(E_v - \frac{2\sigma_{sv}}{n_0 R} \right) \right),$$

здесь n_{v0} — концентрация вакансий, зависящая от радиуса частицы R и температуры T , σ_{sv} — поверхностное натяжение на границе кристалл-насыщенный пар, n_0 — концентрация атомов в объемном теле.

Показано, что экспериментально наблюдаемое взаимодействие вакансий между собой вызывает образование вакансионных кластеров на поверхности наночастицы. Это, в свою очередь, приводит к появлению нерегулярной поверхности нанокластера, что представляет собой появление поверхностной шероховатости наночастицы. Установлено, что критерием перехода в огрубленное состояние поверхности наночастицы является обращение в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий в приповерхностном слое наночастицы \tilde{D} , учитывающего взаимодействие между вакансиями:

$$\tilde{D} = D \left(1 - \frac{\beta}{T} n_{v0}(R, T) \right),$$

где D — коэффициент диффузии вакансий в приповерхностном слое наночастицы, β — эффективный коэффициент взаимодействия вакансий друг с другом, n_{v0} — концентрация вакансий, зависящая от радиуса частицы R и температуры T . Таким образом, установлено, что при низких температурах (или больших радиусах частицы), когда концентрация вакансий мала, эффективный коэффициент диффузии \tilde{D} положителен. При повышении температуры (или уменьшении размера частицы), количество вакансий растет, достигая критического значения, при котором эффективный коэффициент диффузии \tilde{D} обращается в ноль. В диссертации показано, что при дальнейшем увеличении концентрации вакансий эффективный коэффициент диффузии \tilde{D} становится отрицательным, что физически означает возникновение неустойчивости, приводящей к объединению вакансий в вакансионные кластеры на поверхности частицы. Образование вакансионных кластеров на поверхности наночастицы в свою очередь означает появление нерегулярной

структуры поверхности, и, следовательно, появление поверхностной шероховатости частицы за счет взаимодействия между вакансиями. По обращению в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий в приповерхностном слое наночастицы \tilde{D} была определена зависимость температуры огрубления $T_r(R)$ поверхности наночастицы от ее радиуса. Установлено, что температура перехода поверхности нанокластеров металлов в огрубленное состояние уменьшается с уменьшением их размеров. Полученные результаты согласуются с существующими экспериментальными данными.

Дальнейшее повышение концентрации вакансий сверх критической, необходимой для перехода в огрубленное состояние, в конечном итоге приводит к неустойчивости решетки и плавлению. В диссертации рассмотрено плавление как свободных нанокластеров, не взаимодействующих с подложкой, так и нанокластеров, осажденных на поверхность подложки. В случае свободных нанокластеров изменение концентрации вакансий с изменением размера происходит за счет наличия искривленной поверхности нанокластера, что служит причиной уменьшения энергии образования вакансий за счет ухода атомов с поверхности в насыщенный пар. В случае нанокластеров, осажденных на поверхность подложки, для описания экспериментально наблюдаемого влияния материала подложки, на которую осажден нанокластер, на изменение температуры плавления, взаимодействие нанокластера металла с подложкой учитывалось посредством сил Ван-дер-Ваальса. Наличие этих сил обуславливает изменение химического потенциала кластера, что, в свою очередь, представляет собой дополнительный термодинамический потенциал, приходящийся на один атом кластера, возникающий за счет взаимодействия с твердым телом. Это приводит к уменьшению эффективной энергии связи атомов в решетке и, следовательно, к уменьшению энергии образования вакансий в нанокластере. В диссертации найдена зависимость концентрации вакансий от высоты нанокластера с учетом взаимодействия между кластером и подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса. Из литературных источников известно, что изменение концентрации вакансий приводит к изменению упругих модулей вещества. Определяя температуру плавления нанокластера по равенству нулю модуля сдвига (критерий плавления Борна) в диссертации была получена зависимость температуры плавления $T_m(R)$ от радиуса R наночастицы.

На рис. 1 представлены зависимости температуры плавления T_m от радиуса R частицы, определенной из равенства нулю модуля сдвига, рассчи-

танные для случая сферических наночастиц, не находящихся на подложке (сплошная линия), наночастиц Au на подложке С (пунктирная линия), наночастиц Au на подложке W (штрихпунктирная линия).

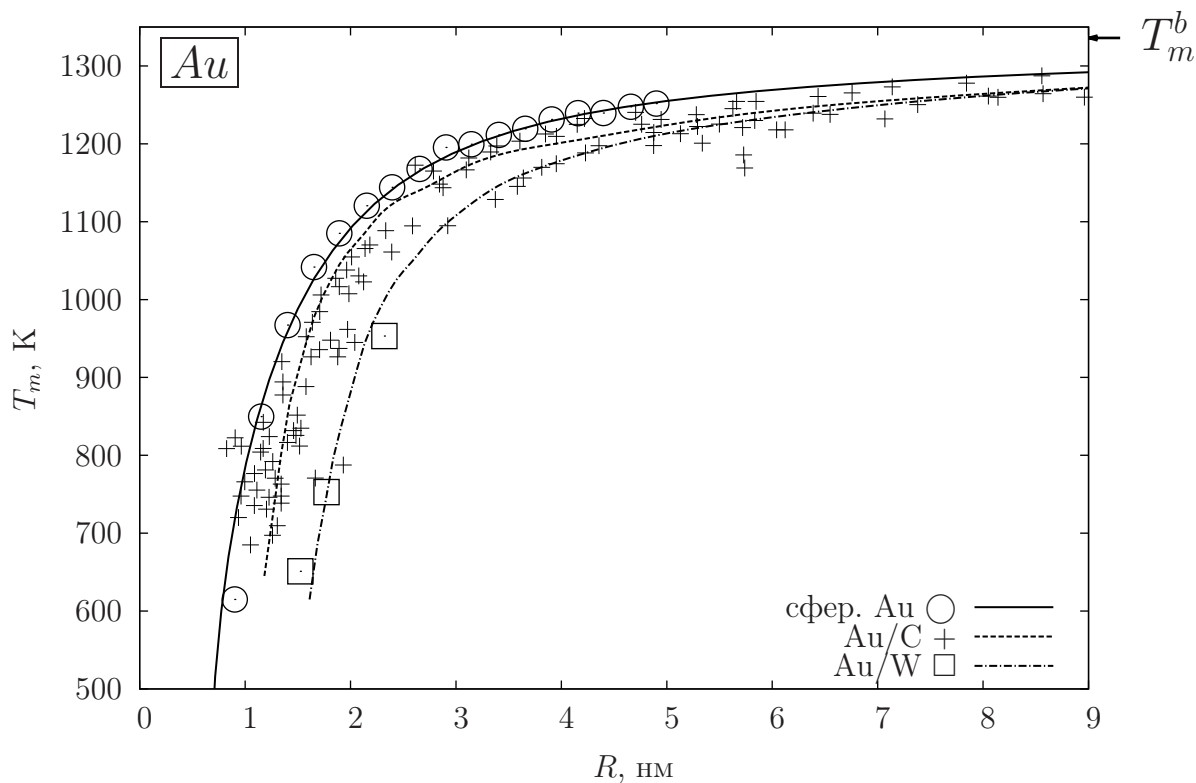


Рис. 1. Зависимости температуры плавления T_m от радиуса R наночастиц золота, рассчитанные для случая сферических наночастиц, не находящихся на подложке (сплошная линия), наночастиц Au на подложке С (пунктирная линия), наночастиц Au на подложке W (штрихпунктирная линия). Имеющиеся экспериментальные данные: «+» — Au/C, «□» — Au/W. «○» — данные расчетов по плавлению сферических наночастиц Au, T_m^b — температура плавления объемного золота

Из рис. 1 видно, что для сферических частиц Au, не взаимодействующих с подложкой, получено количественное согласие с экспериментальными данными.

Учет взаимодействия нанокластера с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса позволяет количественно описать изменение температуры плавления золотых нанокластеров на различных подложках (С, W). Из рис. 1 видно, что взаимодействие с подложкой посредством сил Ван-дер-Ваальса играет заметную роль в сдвиге температуры плавления кластера. Использование различных материалов поверхности, на которой находится кластер, приводит к значительному сдвигу температуры плавления кластера, что описывается предложенной моделью (см. рис. 1). В диссертации показано, что

представленная модель так же позволила качественно описать изменение температуры плавления частиц Pb на подложке C, In на подложках C и SiN_x, Al на подложке Si₃N₄.

Избыточное по сравнению с массивным образцом образование вакансий приводит также к изменению постоянной решетки кластера. Показано, что за счет дополнительного образования вакансий в кластере постоянная решетки кластера уменьшается с уменьшением его размеров. Была вычислена зависимость параметра решетки кластера от его высоты (для островковых пленок, латеральные размеры которых много больше высоты). На рис. 2 представлены зависимости параметра решетки кластеров Cu, Au, Ag, осажденных на C, от их высоты при комнатной температуре.

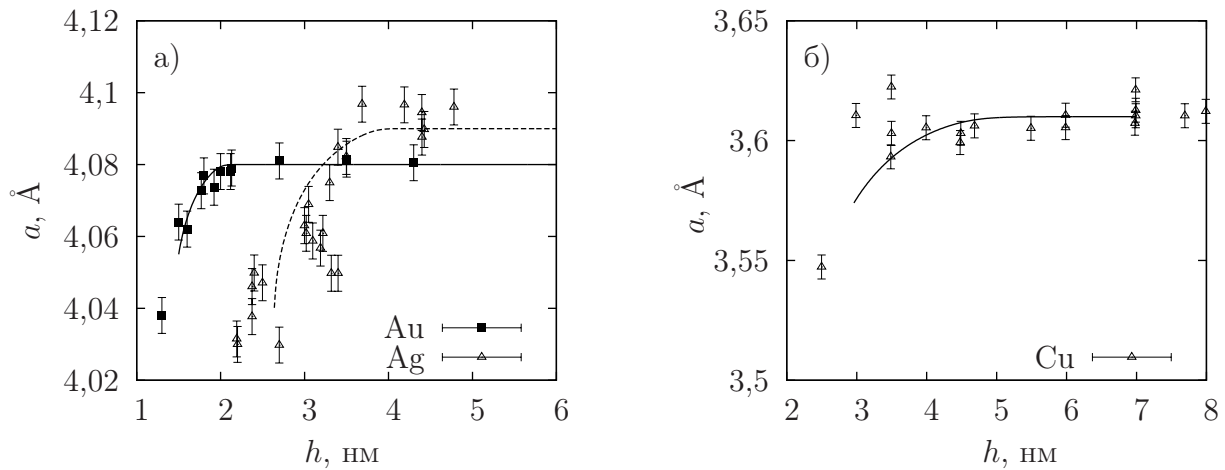


Рис. 2. Зависимость постоянной решетки a от высоты кластера h для Au, Ag (а) и Cu (б), осажденных на C. Сплошные кривые — теоретические зависимости, рассчитанные по формулам. Точки соответствуют имеющимся экспериментальным данным ($T = 300$ К)

Из рис. 2 видно, что учет в рамках предложенной модели дополнительного образования вакансий в кластере за счет взаимодействия с твердым телом, на котором находится кластер, приводит к уменьшению постоянной решетки, что согласуется с экспериментальными данными.

Таким образом, разработанная физическая модель, основанная на увеличении концентрации вакансий в нанокластерах с уменьшением их размеров позволила описать изменение температуры плавления и изменение параметра решетки как свободных, так и осажденных на поверхность твердого тела нанокластеров металлов, а также позволила предсказать огрубление поверхности нанокластеров металлов. Полученные результаты не противоречат существующим экспериментальным данным.

Третья глава посвящена теоретическому исследованию влияния огрубленной поверхности нанокластеров металлов на их электронные свойства. Анализ экспериментальных данных показал, что нанокластеры могут иметь как гладкую границу, так и огрубленную с характерной неоднородностью по высоте $\Delta h \sim 0,2$ нм. Методом сканирующей туннельной спектроскопии было экспериментально показано (В.Д. Борман, 2007), что наличие огрубленной поверхности приводит к немонотонному поведению дифференциальных вольт-амперных характеристик нанокластеров вблизи энергии Ферми и изменению туннельной проводимости. Из литературных источников известно, что это может свидетельствовать о возникновении эффекта локализации на случайном потенциале, вызванном наличием огрубленной поверхности, в связи с чем кластеры с огрубленной границей могут проявлять каталитические и окислительные свойства в большей степени нежели кластеры с гладкой границей.

В связи с тем, что в некоторых работах огрубленная граница нанокластера рассматривалась как обладающая фрактальной структурой, в диссертации была сделана попытка описать огрубленную поверхность с помощью фрактального подхода. Предполагалось, что в случае фрактальной поверхности коррелятор высот имеет вид: $\langle (h(x') - h(x''))^2 \rangle = L^{2D-2} |x' - x''|^{2(D-2)}$, где L — характерный масштаб длины границы поверхности кластера, D — фрактальная размерность поверхности, x' , x'' — координаты вдоль поверхности. Было рассмотрено рассеяние электрона на фрактальной границе кластера и показано, что описание огрубленной поверхности нанокластеров в рамках фрактального подхода приводят к нефизическим результатам в связи с наличием минимального характерного масштаба и отсутствием скейлинга на всех масштабах у реальных физических объектов (нанокластеров).

Установлено, что рассмотрение рассеяния электрона на огрубленной поверхности нанокластера со случайными отклонениями от гладкой (поверхностные флуктуации имеют случайный характер $\langle \Delta h \rangle = 0$, $h(x') = \langle h \rangle + \Delta h(x')$, $h(x'') = \langle h \rangle + \Delta h(x'')$, $\langle h(x')h(x'') \rangle = A \exp(-(x' - x'')^2/a^2)$, где a — параметр решетки) приводит к изменению спектра электронов, а следовательно и плотности состояний $g(E)$:

$$g(E) = \frac{Vm}{2\pi\hbar^2h} \sum_n \Theta \left(E - E_{rough}^z \left(\frac{\pi n}{h} \right) \right),$$

где E_{rough}^z — энергетический спектр электронов, движущихся перпендикулярно поверхности, h — высота нанокластера, Θ — функция Хевисайда. Показано, что изменение электронной структуры в нанокластере, обладающем нерегулярной поверхностью, происходит за счет флуктуаций электронной плотности вблизи поверхности, что, в свою очередь, приводит к изменению энергии ферми нанокластера. Принимая во внимание сдвиг энергии ферми нанокластеров за счет наличия нерегулярной поверхности были вычислены вольт-амперные характеристики $I(V)$ нанокластеров золота. Полученные зависимости $I(V)$ для нанокластеров золота, имеющих различные размеры и обладающих нерегулярной поверхностью, приведены на рис. 3.

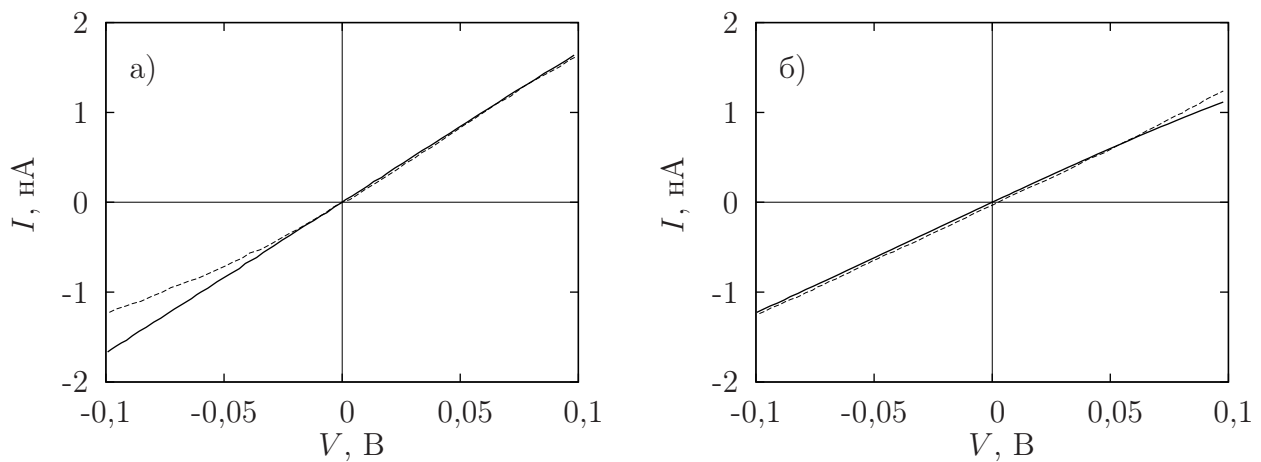


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики $I(V)$ для нанокластеров золота. Сплошная линия — теоретическая зависимость, прерывистая — существующие экспериментальные данные. Размеры нанокластеров: а) $l = 3$ нм, $h = 0,9$ нм, б) $l = 2 - 5$ нм, $h = 0,5 - 0,9$ нм. Для всех графиков $\Delta h = 0,2$ нм

Как видно из рис. 3, предложенная модель качественно описывает существующие экспериментальные данные. Расхождение связано с тем, что для вычисления $I(V)$ используется плотность состояний иглы скаинрующего туннельного микроскопа, экспериментальное определение которой затруднено.

Таким образом, в диссертации показано, что наличие огрубленной поверхности у наночастиц металлов приводит к увеличению флуктуации электронной плотности вблизи поверхности нанокластера, и изменению плотности состояний электронов проводимости. Разработанная модель позволяет описать вольт-амперные характеристики нанокластеров, имеющих огрубленную поверхность.

В четвертой главе исследована задача об образовании стабильных одномерных нанокластеров. Проведенный анализ экспериментальных дан-

ных показал, что при формировании одномерной цепочки путем вытягивания атомов с помощью иглы туннельного микроскопа из подложки, материал одномерной наночепочки оказывает определяющее влияние на ее длину. Из литературных источников известно, что в зависимости от сорта атомов, составляющих одномерную наночепочку, могут образовываться «димеры» или стабильные одномерные кластеры с количеством атомов $N > 2$. Согласно существующим в литературе экспериментальным данным, на стабильность и длину одномерных наночепочек также значительное влияние оказывает внешняя сила, приложенная к концам наночепочек при формировании их с помощью вытягивания атомов металла иглой сканирующего туннельного микроскопа. В четвертой главе представлена физическая модель, описывающая в рамках одноэлектронного приближения влияние электронной подсистемы на устойчивость и длину одномерных цепочек атомов металлов.

Наблюдаемые в опытах цепочки атомов различных металлов в диссертационной работе рассматривались как искусственно созданные флуктуации плотности в одномерной системе атомов (имеющую степень заполнения θ). Флуктуации плотности, образующиеся в одномерной системе, стабилизируются за счет коллективизации электронов в цепочке, приводя к образованию устойчивых одномерных кластеров — одномерных цепочек металлов. Был найден эффективный гамильтониан электрона в поле флуктуации плотности одномерной системы, содержащий слагаемые, отвечающие собственно флуктуации плотности в одномерной системе и взаимодействию электрона с флуктуацией плотности:

$$H_{eff}[\Psi] = \int \left(-\Psi^* \frac{\hbar^2}{2m} \Delta \Psi \right) dx - \frac{V_0^2 \lambda}{4\pi T} \int |\Psi|^4 dx - \frac{V_0^2 \alpha}{4\pi T} \left(\int |\Psi|^2 dx \right)^2,$$

здесь Ψ — волновая функция электрона, V_0 — параметр взаимодействия электрона с полем флуктуации плотности, T — температура, $\lambda = f(\theta)$, $\alpha = f'(\theta, p, T)$, θ — степень заполнения (одномерная плотность), p — давление в одномерной системе.

С использованием этого гамильтониана была решена задача о поведении электрона в поле флуктуации плотности. Показано, что волновая функция электрона в такой системе имеет солитоноподобный вид $\Psi(x) = A/\text{ch}(Bx)$, где A и B — константы, $B = 1/L$ имеет смысл обратного характерного размера солитона L . В связи с тем, что электрон стабилизирует флуктуацию плотности, в рамках данной модели длина солитона L физиче-

ски соответствует характерной длине кластера в одномерной системе. Найдена энергия электрона в зависимости от длины цепочки L . Потенциал взаимодействия между атомами в одномерной системе брался типа «прямоугольная яма» с глубиной ε и шириной R , в соответствии с работой (V.D.Vorman, 2008). Показано, что в зависимости от энергии межатомного взаимодействия ε , зависимость $E(L)$ может иметь различное количество минимумов, что соответствует различным стабильным состояниям с различными характерными длинами одномерной цепочки.

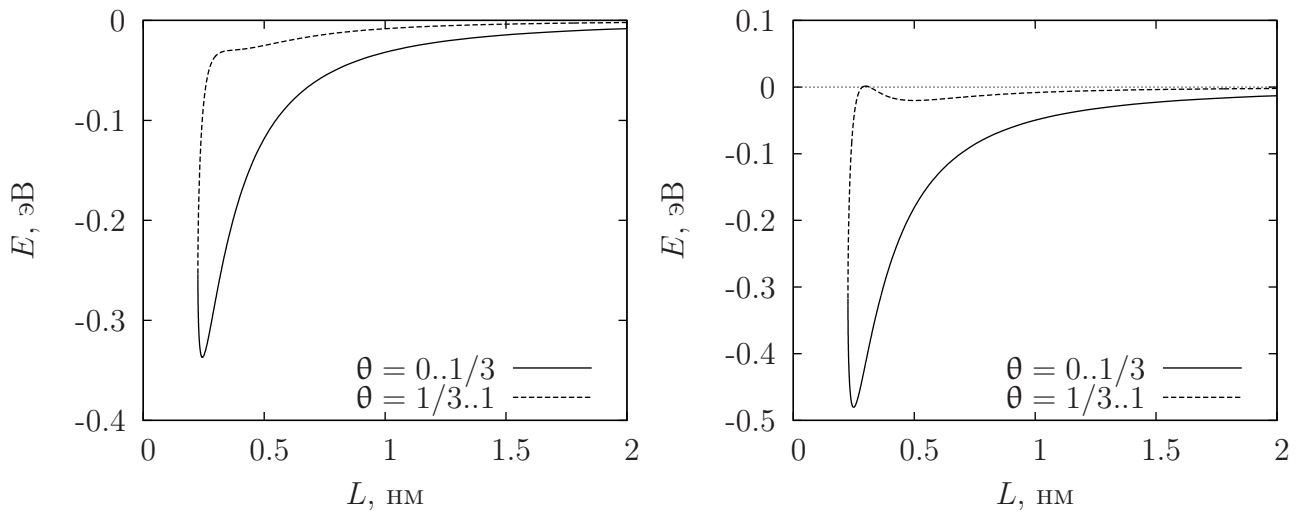


Рис. 4. Зависимость энергии электрона от характерной длины одномерной цепочки L при различных значениях глубины потенциальной ямы взаимодействия атомов, соответствующих серебру (а) и золоту (б) при комнатной температуре

Как можно видеть из рис. 4(а), при глубине потенциальной ямы взаимодействия атомов, соответствующей серебру, зависимость энергии электрона от характерной длины солитона (а значит, и длины одномерной цепочки L) имеет только один минимум, соответствующий минимальной длине цепочки — димеру. При глубине потенциальной ямы взаимодействия атомов, соответствующей золоту (см. рис. 4(б)) имеются два минимума энергии электрона при $L \simeq 0,25$ нм, $L \simeq 0,6$ нм, соответствующие различным диапазонам степени заполнения одномерной системы θ . Для сравнения с существующими в литературе экспериментальными данными в главе 4 на основании разработанной модели получено распределение одномерных цепочек по длинам L . Показано, что для золотых цепочек распределение одномерных цепочек по длинам имеет два максимума, что согласуется с существующими экспериментальными данными. В то же время, в рамках данной модели, образование димера (с числом атомов в цепочке $N = 2$) является энергетиче-

ски более выгодным процессом, чем образование кластера с числом частиц $N > 2$, что не соответствует экспериментальным данным. Показано, что данное расхождение связано с тем, что при рассмотрении поведения электрона в поле флуктуации плотности не учитывалось влияние электрона на вероятность образования данной флуктуации, что может привести к локальной перестройке плотности атомов в одномерной системе. Установлено, что учет влияния электронной подсистемы на вероятность образования флуктуации плотности эффективно увеличивает радиус взаимодействия между атомами в одномерной системе, что приводит к увеличению вероятности обнаружить атомы на больших расстояниях друг относительно друга. Показано, что зависимость функции распределения 1D-цепочек от их длины с учетом влияния электронной подсистемы на вероятность образования флуктуации плотности имеет два пика, с характерными масштабами максимумов распределения соответствующими имеющимся в литературе экспериментальным данным.

В диссертации также показано, что локальная перестройка плотности в одномерной системе взаимодействующих частиц за счет наличия электронов приводит к аналогу фазового перехода «газ-жидкость» в одномерной системе с образованием стабильных одномерных кластеров. Таким образом, флуктуации плотности, образующиеся в 1D-системе, стабилизируются электронной подсистемой, приводя к образованию новой «фазы» — устойчивых одномерных кластеров (1D-цепочек металлов). Существование фазового перехода в рассматриваемой одномерной системе согласуется с работой (М. Кас, 1963), где было точно показано существование фазового перехода в одномерных системах со слабыми дальнедействующими силами. Таким образом атомные цепочки конечной длины находятся под воздействием двух типов сил: сил, отвечающих эффективно отталкиванию атомов друг от друга вследствие их теплового движения и сил, отвечающих их взаимному притяжению, определяемому потенциалом взаимодействия атомов друг с другом с учетом электронной подсистемы. Величина силы притяжения зависит как от глубины потенциальной ямы ϵ так и от радиуса действия потенциала R между атомами в одномерной цепочке. Показано, что учет влияния электронов на вероятность образования флуктуации плотности в одномерной системе можно рассматривать как увеличение эффективного радиуса притяжения R между частицами одномерной системы. Наличие сжимающей силы, вызванной взаимным притяжением атомов одномерной цепочки друг к другу с учетом электронной подсистемы может приводить к потере устойчивости кластера (в

поперечном направлении) и его разрыву. Установлено, что для образования устойчивой цепочки к ее концам необходимо приложить внешнюю силу для компенсации сжатия, что соответствует существующим экспериментальным данным. В главе 4 представлены рассчитанные в рамках предложенной модели характерное число атомов в устойчивых цепочках атомов N_{min} и сила, необходимая для их разрыва F_{0th} (табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные характерное число атомов стабильной цепочки N_{min} и сила F_{th} , необходимая для разрыва кластера с характерным числом частиц в нем

	Ag	Au	Pt	Ni
N_{min}	2	3	5	4
F_{th} , нН	1,4	2,0	2,0	1,5
F_e , нН (F.Pauly, 2006)	1,2	1,7	3,1	1,7

Результаты расчетов показали, что устойчивые цепочки Ag, существующие без воздействия внешней силы, соответствуют димерам, в отличие от остальных металлов (Au, Pt, Ni), для которых устойчивые цепочки могут состоять из большего числа атомов. Это находится в соответствии с представленными в работе (F.Pauly, 2006) экспериментальными данными F_e (см. табл. 1). Полученные оценки силы, необходимой для разрыва цепочки также коррелируют с существующими экспериментальными значениями (см. табл. 1).

Основные выводы.

1. Разработана физическая модель, позволяющая в рамках вакансионного механизма описать явление плавления и огрубления поверхности трехмерных нанокластеров металлов как свободных, так и осажденных на поверхность твердого тела, а так же двумерных нанокластеров на поверхности твердого тела, заключающаяся в том, что с уменьшением размера нанокластера происходит рост концентрации вакансий вследствие избыточного испарения атомов с искривленной поверхности нанокластера и взаимодействия нанокластера с твердым телом, на которое он осажден.
2. Показано, что в условиях термодинамического равновесия взаимодействие между вакансиями приводит к развитию неустойчивости вакансионной подсистемы наночастицы при достижении критической концентрации вакансий, отвечающей за образование вакансионных кластеров на поверхности наночастицы, что может рассматриваться как огрубление поверхности. Критерием перехода в огрубленное состояние является обращение в ноль эффективного коэффициента диффузии вакансий по поверхности нанокластера, учитывающего взаимодействие между вакансиями, причем температура перехода в огрубленное состояние уменьшается с уменьшением размера нанокластера.
3. Установлено, что увеличение концентрации вакансий сверх критической, необходимой для перехода огрубления, приводит к плавлению наночастицы. Используя критерий плавления Борна найдена зависимость температуры плавления нанокластеров от их размера и показано, что температура плавления наночастиц уменьшается с уменьшением их размера.
4. Показано, что наблюдаемое в экспериментах уменьшение параметра решетки нанокластеров со снижением их размеров связано с увеличением концентрации вакансий. Получена зависимость изменения параметра решетки нанокластеров от их размеров.
5. Выявлено, что определяющую роль при изменении температуры плавления, температуры огрубления поверхности и параметра решетки двумерных и трехмерных нанокластеров, осажденных на поверхность подложки, играет взаимодействие посредством сил Ван-дер-Ваальса между наночастицей и твердым телом, на которое она осаждена.

6. Установлено, что наличие огрубленной поверхности у наночастиц металлов приводит к увеличению флуктуации электронной плотности вблизи поверхности нанокластера и изменению плотности состояний электронов проводимости. Разработанная теоретическая модель позволяет описать вольт-амперные характеристики нанокластеров, имеющих огрубленную поверхность.
7. Предложена модель, позволяющая в рамках одноэлектронного приближения объяснить стабильность одномерных нанокластеров, и показано, что учет электронной подсистемы позволяет объяснить большое время жизни одномерных нанокластеров. Показано, что в зависимости от потенциала взаимодействия атомов одномерного кластера между собой возможно образование одномерных кластеров различных длин и найдено распределение одномерных кластеров по размерам. Найдено характерное число атомов в одномерной цепочке различных металлов в отсутствие внешней растягивающей силы и силы, необходимые для разрыва одномерной цепочки.

Основные публикации по теме диссертации

1. Борман В.Д., Борисюк П.В., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И., Васильев О.С., О плавлении нанокластеров золота, сформированных импульсным лазерным осаждением на различных подложках. – Письма в ЖЭТФ, 2010, т.92, с. 189 – 193.
2. Борман В.Д., Борисюк П.В., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И., Скородумова Н.В., Йоханссон Б., Васильев О.С., Наблюдение локализации электронов в шероховатых нанокластерах золота на поверхности графита. – Письма в ЖЭТФ, 2007, т. 86, с. 450 – 455.
3. Borman V.D., Tronin I.V., Tronin V.N., Troyan V.I., Borisjuk P.V., Pushkin M.A., Vasiliev O.S., Melting Point and Lattice Parameter Shift in Supported Metal Nanoclusters. – Int. J. Mod. Phys. B, 2009, V. 23, P. 3903 – 3911.
4. Borman V.D., Tronin I.V., Tronin V.N., Troyan V.I., Vasiliev O.S., Correlation Effects in Kinetics of One-Dimensional Atomic Systems. – Journal of Nanomaterials, 2013, V. 2013, P. 682832.
5. Borisjuk P.V., Pushkin M.A., Tronin I.V., Troyan V.I., Vasiliev O.S., Vacancy mechanism of melting and surface roughening of metal nanoparticles. – Int. J. Mod. Phys. B, 2012, V. 26, P. 1250167.
6. Борисюк П.В., Васильев О.С., Тронин И.В., Троян В.И., Пушкин М.А., Вакансионный механизм плавления и огрубления наночастиц металлов. – Ядерная физика и инжиниринг, 2013, т. 4, с. 367 – 377.
7. Васильев О.С., Параметр решетки и электронная структура 1D цепочек и нанокластеров металлов на поверхностях твердых тел. – В сб.: Научные труды конференции «Научная сессия МИФИ – 2009», М.: МИФИ, 2009, т. 3, с. 29 – 32.
8. Borman V.D., Borisjuk P.V., Pushkin M.A., Tronin I.V., Tronin V.N., Troyan V.I., Vasiliev O.S., Influence of the electrons on the stability of one-dimensional chains of metals. – arXiv:1107.2811