Письма в ЖЭТФ, том 92, вып. 3, с. 189 – 193 © 2010 г. 10 августа

О плавлении нанокластеров золота, сформированных импульсным лазерным осаждением на различных подложках

В. Д. Борман, П. В. Борисюк, О. С. Васильев, М. А. Пушкин, В. Н. Тронин, И. В. Тронин, В. И. Троян[1)]

Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ" 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 23 июня 2010 г.

Представлены результаты экспериментального исследования обратного рассеяния электронов с энергией 500 эВ на нанокластерах Au, сформированных на поверхности высокоориентированного пиролитического графита ВОПГ(0001) и аморфного SiO_2. Обнаружено, что в зависимости от размера нанокластеров измеренная интенсивность упругорассеянных электронов на отражение проявляет немонотонный характер. Показано, что наблюдаемые особенности можно объяснить увеличением среднеквадратичного смещения атомов нанокластера Au с уменьшением его размера. Различие в поведении зависимостей среднеквадратичного смещения атомов от размера нанокластеров, сформированных на поверхности ВОПГ(0001) и аморфного SiO_2, качественно объясняется явлением огрубления поверхности нанокластеров, происходящим при их формировании в сильно неравновесных условиях импульсного лазерного осаждения.

Исследование нанокластеров металлов, обладающих уникальными свойствами, отличными как от свойств отдельных атомов, составляющих их, так и от свойств объемных веществ, представляет как фундаментальный, так и практический интерес. Одной из проблем физики нанокластеров является определение их фазового состояния [1]. Проявлением общих закономерностей при фазовых превращениях нанокластеров является уменьшение температуры плавления нанокластеров металлов при уменьшении их размеров. Так, в соответствии с работами [2, 3] можно ожидать, что нанокластеры Au на поверхности подложки с размерами $d \leq 2.5$ нм будут расплавленными уже при комнатной температуре. Как следует из [4], расплавленная частица должна иметь гладкую округлую форму, что связано с увеличением тепловых флуктуаций атомов, приводящих к исчезновению кристаллической огранки и поверхностной шероховатости. Однако в настоящей работе экспериментально показано, что нанокластеры Au размерами $1.5 \div 3.0$ нм, сформированные методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) на подложке имеют устойчивую шероховатую поверхность и обладают кристаллической структурой. Отметим, что роль шероховатости при плавлении нанокластеров в настоящее время не исследована. В связи с этим возникает вопрос о влиянии шероховатости поверхности нанокластеров металлов на их фазовое состояние.

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования фазового состояния нанокластеров Au, сформированных на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ(0001)) и аморфного SiO_2 при комнатной температуре. Одной из характеристик фазового состояния является среднеквадратичное смещения атомов $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$. Исследование зависимости $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ от размера кластеров проводилось путем определения интенсивности пика упруго-рассеянных электронов на отражение. Установлено, что величина $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ с уменьшением размера кластеров монотонно увеличивается, причем для системы Au/ВОПГ эта зависимость сдвинута в область больших размеров по отношению к аналогичной зависимости для системы Au/SiO_2. Показано, что при размерах нанокластеров Au $d \leq 2.0$ нм для системы Au/ВОПГ величина $x = \sqrt{\langle u^2 \rangle}/a$ ($a \approx 2.88$ Å – межатомное расстояние в объемном Au [5])) принимает значения, близкие к величине δ_m, соответствующей плавлению нанокластеров металлов [6], что может свидетельствовать о плавлении исследуемых нанокластеров Au в указанном диапазоне размеров. Однако из представленных в работе микроскопических изображений нанокластеров Au/ВОПГ видно, что исследуемые нанокластеры имеют шероховатую форму, то есть не являются жидкими. Показано, что наблюдаемое различие зависимостей $x(d)$ кластеров на поверхности ВОПГ и SiO_2 могут быть объяснены явлением огрубления поверхности нанокластеров Au на ВОПГ, происходящим при их формировании в сильно неравновесных условиях импульсного лазерного осаждения.

Ансамбль нанокластеров Au был сформирован на поверхности двух различных подложек: ВОПГ и аморфной пленки SiO_2 толщиной 0.6 мкм на поверхности Si(100). Очистка поверхности подложки SiO_2

[1)]e-mail: troyan@mephi.ru

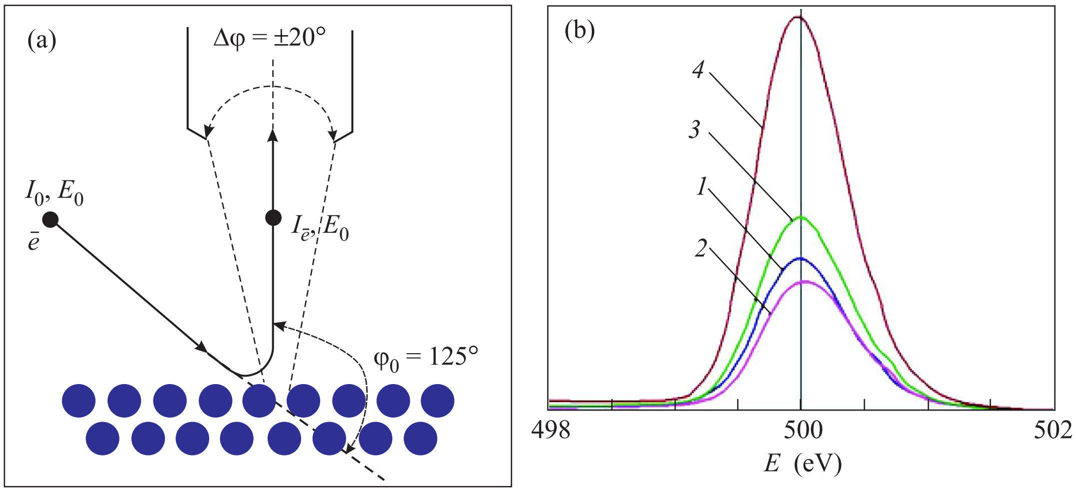

Рис.1. Схематичное изображение геометрии упругого рассеяния электронов для спектрометра XSAM-800 (a) и экспериментальные спектры рассеяния отраженных электронов на поверхности ВОПГ (*1*) и на системе нанокластеров Au различного латерального размера ($d = 2$ нм (*2*), $d = 7$ нм (*3*), $d = 9$ нм (*4*)) на поверхности ВОПГ (b)

осуществлялась травлением ионами Ar^+ и последующим отжигом при $T = 873$ К в течение 5 мин в условиях сверхвысокого вакуума ($\sim 10^{-9}$ торр). Чистота поверхности контролировалась *in situ* методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Формирование нанокластеров Au проводилось при комнатной температуре методом импульсного лазерного осаждения в камере электронного спектрометра XSAM-800 по методике, описанной в работе [7]. Средний латеральный размер нанокластеров d и степень покрытия кластерами поверхности подложки θ измерялась *ex situ* различными методами: для системы Au/ВОПГ методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), а для системы Au/SiO_2 методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Упругое рассеяние электронов на кластерах Au в зависимости от их размера и типа подложки исследовалось при комнатной температуре методом спектроскопии обратно рассеянных электронов, реализованном в камере электронного спектрометра XSAM-800. Геометрия рассеяния первичных электронов с энергией $E_0 \sim 500$ эВ, током в пучке $I_0 \approx 30$ мкА и углом рассеяния $\varphi = 125° \pm 20°$ ($\Delta\varphi = \pm 20°$ – угол сбора обратно рассеянных электронов) схематически изображена на рис.1a. На рис.1b приведены типичные спектры обратно рассеянных электронов на чистой поверхности ВОПГ (*1*) и на кластерах Au с различными латеральными размерами ($d = 2$ нм (*2*), $d = 7$ нм (*3*), $d = 9$ нм (*4*)) на поверхности ВОПГ. Аналогичные спектры были получены на нанокластерах Au с различными латеральными размерами на поверхности SiO_2.

Интенсивность пика упругорассеянных электронов I на поверхности образца определяется выражением [8, 9]

$$I \sim |f(\varphi)^2 S(q) \exp(-2W), \qquad (1)$$

где $|f(\varphi)|$ – амплитуда упругого рассеяния электронов на угол φ на одном атоме, расчетные значения которой представлены в [10]; $S(q)$ – структурный фактор, учитывающий рассеяние электронов на атомах и зависящий от волнового вектора рассеяния электронов $q = 2\frac{\sqrt{2m_e E_0}}{\hbar}\sin(\varphi/2)$, m_e – масса электрона; $W(q) = \frac{1}{2}q^2\langle u^2\rangle$ – фактор Дебая-Валлера [11]. Возможность использования метода спектроскопии обратно рассеянных электронов для измерения среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2\rangle}$ с помощью выражения (1) была проверена по измеренной зависимости интенсивности пика упруго рассеянных электронов на поверхности объемного образца Au от температуры. Полученные экспериментальные данные, построенные в логарифмической шкале по интенсивности, в пределах погрешности измерений описываются линейной зависимостью $\ln I \sim T$. Значение температуры Дебая, определенное из наклона кривой, составляет $T_D = 180 \pm 10$ К, что совпадает с известным значением T_D для объемного Au [5].

Входящий в выражение (1) структурный фактор $S(q)$ для рассеяния электронов на шероховатой поверхности, согласно [12, 13], можно представить в виде

$$S(q) \sim \exp(-q_z^2\langle\xi^2\rangle), \qquad (2)$$

где $\xi = h(r) - h$ – отклонение локальной высоты образца $h(r)$ от ее среднего значения h, q_z – перпендикулярная к поверхности составляющая волнового вектора рассеяния первичных электронов. Отметим, что выражение (2) справедливо для случая короткодействующих корреляций величины ξ, когда радиус корреляций $R \ll L$ (L – характерный размер системы).

Измеряемая в настоящих экспериментах интенсивность пика упругорассеянных электронов на ансамбле нанокластеров Au на подложках SiO_2 и ВОПГ в зависимости от их среднего латерального размера d может быть представлена в виде

$$I(d) = \theta(d) \times I_{cl}(d) + [1 - \theta(d)] \times I_s, \qquad (3)$$

где I_{cl}, I_s – интенсивности рассеянных электронов на нанокластерах Au и подложке, соответственно. Зависимость $\theta(d)$ для систем Au/SiO_2 и Au/ВОПГ была определена из анализа изображений нанокластеров Au, полученных с помощью методик ПЭМ и СТМ, соответственно. Для всех исследуемых систем величина θ монотонно возрастает с ростом d, выходя на насыщение $\lim\limits_{d\to\infty} \theta(d) = 1$.

Принимая во внимание (1) и (2), выражение (3) для относительной интенсивности упругорассеянных электронов можно представить в виде

$$\frac{I(d)}{I_{\mathrm{Au}}} = \theta(d)\times \qquad (4)$$

$$\times \left[\exp(-q^2\langle u^2(d)\rangle - q_z^2\langle \xi^2(d)\rangle + 2W_{\mathrm{Au}}) - \frac{I_s}{I_{\mathrm{Au}}}\right] + \frac{I_s}{I_{\mathrm{Au}}}.$$

Здесь I_{Au} и W_{Au} – интенсивность пика упругорассеянных электронов и фактор Дебая- Валлера объемного образца золота при комнатной температуре.

Экспериментально полученные зависимости интенсивности пика упругорассеянных электронов от латерального размера кластеров Au $I(d)$, нормированной на интенсивность спектральной линии объемного образца золота I_{Au}, для систем Au/ВОПГ и Au/SiO_2 представлены на рис.2. Видно, что для исследуемых систем зависимость интенсивности пика упругорассеянных электронов от размера нанокластеров d носит немонотонный характер. С увеличением d величина I уменьшается и достигает значения $I_{\min}$ при размерах $d_{\min} \approx 1.3$ нм – для системы Au/SiO_2 и $d_{\min} \approx 2.6$ нм для системы Au/ВОПГ. Эта величина $d_{\min}$ в ~ 2.5 раза больше, чем в случае системы Au/SiO_2. Интенсивность пика $I_{\min}$ для системы Au/ВОПГ оказалась на $\sim 20\%$ меньше интенсивности сигнала от чистой подложки. При $d \approx 10$ нм интенсивность пика достигает значения I_{Au}, которое оказывается больше интенсивности сигнала от чистой подложки. Наблюдаемая зависимость $I_{cl}(d)$ в со-

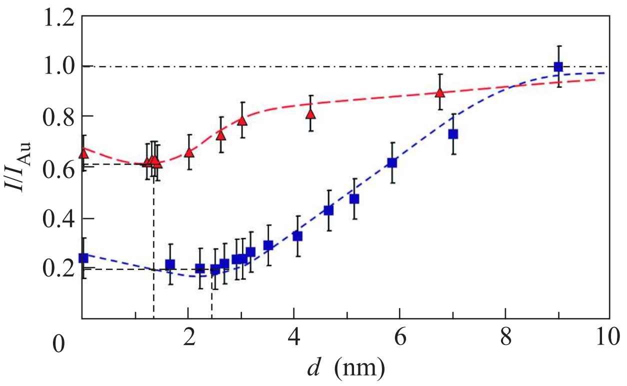

Рис.2. Экспериментальные зависимости нормированной интенсивности пика упругорассеянных электронов I/I_{Au} от латерального размера d нанокластеров Au на поверхности SiO_2 (▲) и ВОПГ (■)

ответствии с выражением (4) может свидетельствовать как об изменении среднеквадратичного смещения атомов $\sqrt{\langle u^2(d)\rangle}$ за счет тепловых колебаний, так и об изменении поверхностной шероховатости кластера, характеризуемой в нашем случае квадратом среднеквадратичного отклонения его локальной высоты от среднего значения $\langle \xi^2(d)\rangle$.

Для системы Au/ВОПГ зависимость $\langle \xi^2(d)\rangle$ была определена в результате обработки СТМ изображений, полученных с атомным разрешением (см. рис.3а). В ходе обработки изображения отдельного кластера с латеральным размером d были получены различные профили высот, соответствующие различным поперечным сечениям, проходящим через его центр с равным углом поворота. Величина ξ, определяемая как разность между профилем высоты шероховатого кластера и огибающей плавной линией профиля для гладкого кластера того же размера, в соответствии с методикой, используемой в работе [14], позволила определить величину $\langle \xi^2\rangle$, характеризующую степень разупорядочения поверхности данного кластера. Зависимость $\langle \xi^2\rangle$ от размера нанокластеров Au для системы Au/ВОПГ представлена на рис.4. Видно, что с увеличением размера нанокластеров величина $\langle \xi^2\rangle$ стремится к нулю, что свидетельствует об уменьшении шероховатостей на поверхности нанокластеров для системы Au/ВОПГ при увеличении размера кластеров, и находится в соответствии с наблюдаемым уменьшением шероховатости (фрактальной размерности) нанокластеров Au в работе [7].

Полученная зависимость $\langle \xi^2(d)\rangle$ позволила в соответствии с выражением (4) по экспериментально измеренным значениям $I(d)$ построить зависимость среднеквадратичного смещения атомов нанокластеров золота от их латерального размера d на

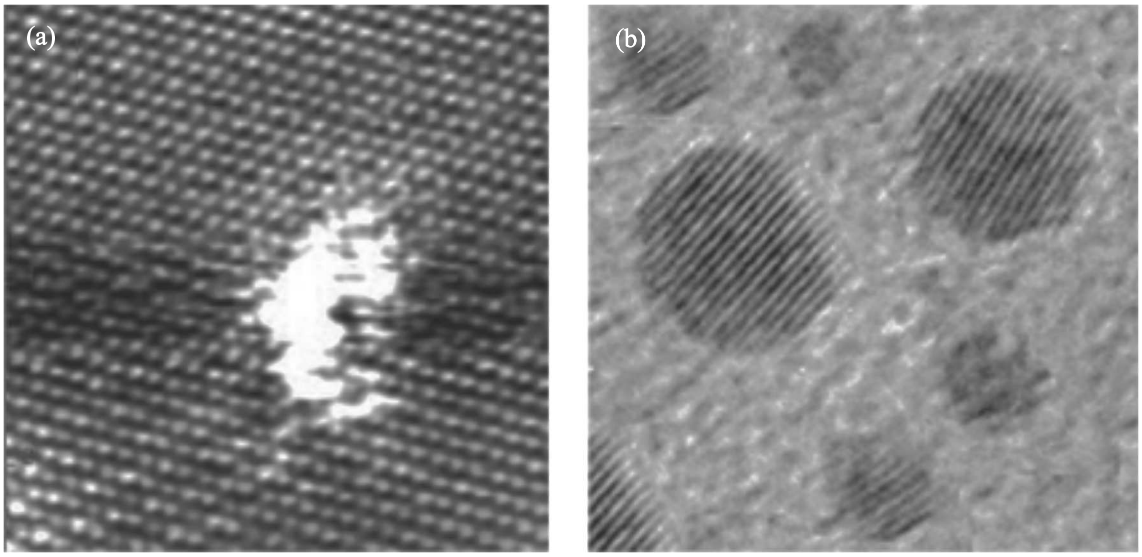

Рис.3. СТМ изображение размером 6×6 нм нанокластера Au на поверхности ВОПГ (a); ПЭМ изображение размером 12×12 нм нанокластера Au на поверхности SiO_2 (b)

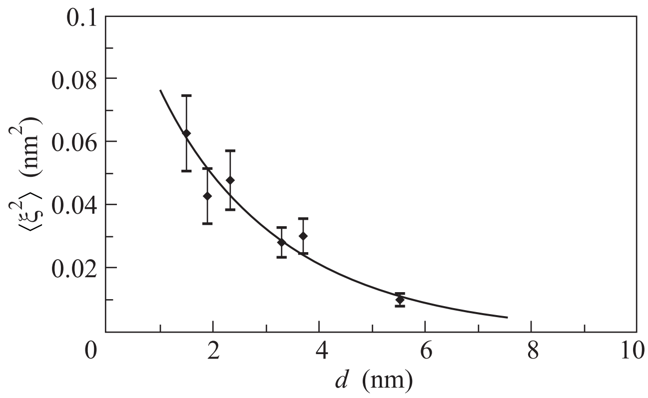

Рис.4. Экспериментально установленная в ходе обработки СТМ изображений зависимость квадрата среднеквадратичного отклонения величины $\xi = h(r) - h$, характеризующей степень шероховатости поверхности нанокластеров Au для системы Au/ВОПГ, от латерального размера d. Сплошная линия показывает ход экспериментальной зависимости

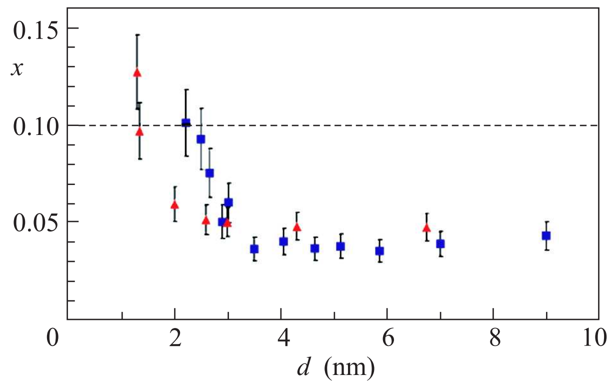

Рис.5. Зависимости среднеквадратичного смещения атомов нанокластеров Au, обезразмеренного на межатомное расстояние Au $x = \sqrt{\langle u^2 \rangle}/a$ ($a \approx 2.88$ Å) от их латерального размера d, полученные с использованием выражения (4) в приближении гладкой поверхности для систем Au/SiO_2 (■) и с учетом поверхностной шероховатости для системы Au/ВОПГ (■). Штриховая линия соответствует параметру $\delta_m \approx 0.10$, характеризующему плавление в системах конечного размера (аналог параметра Линдемана для объемного металла [6])

поверхности SiO_2 и ВОПГ (см. рис. 5). Для системы Au/SiO_2 вклад шероховатости в интенсивность упругорассеянных электронов не учитывался ввиду гладкой округлой формы нанокластеров (см. рис.3b). Из рис.5 видно, что для исследуемых систем с уменьшением размера нанокластеров Au до 2 нм наблюдается увеличение x от 0.04 (величина, рассчитанная в соответствии с выражением (4) для объемного Au при $T = 300$ K) до 0.10–0.13. Видно, что для системы Au/ВОПГ зависимость $x(d)$ сдвинута в область больших размеров. Так, при $d \approx 2$ нм для нанокластеров Au на поверхности ВОПГ $x = 0.10$, для кластеров Au на поверхности SiO_2 это значение составляет $x = 0.06$. При этом величина среднеквадратичного смещения атомов $x(d)$ нанокластеров Au на ВОПГ при размерах $d > 3$ нм в пределах погрешности совпадает со среднеквадратичным смещением атомов нанокластеров Au на SiO_2. Отметим, что при размерах нанокластеров Au $d \approx 2$ нм для системы Au/ВОПГ величина x принимает значения, близкие к величине $\delta_m \approx 0.10$. Параметр δ_m характеризует плавление в системах конечного размера и определяется флуктуациями расстояния между парой атомов кластера (парная корреляционная функция), которые вследствие различной мобильности жидкой и твердой фаз имеют различную зависимость вблизи температуры плавления $\delta(T \sim T_m) = \delta_m$ (аналог параметра Линдемана для объемного металла [6]).

В результате сравнения представленных на рис.5 значений $x(d)$ с величиной δ_m следует, что при температуре эксперимента $T = 300$ К исследуемые кластеры при размерах $d \leq 2.0$ нм для ВОПГ и $d \leq 1.5$ нм для SiO_2 могут находиться в расплавленном состоянии. Выполненные оценки температуры плавления нанокластеров Au в модели сосуществования твердой и жидкой фаз (флуктуационная модель) [15, 16] также указывают на возможность плавления нанокластеров Au в исследуемом диапазоне размеров при $T = 300$ К. В соответствии с расчетами, проведенными в работе [4], следует, что при плавлении малые кластеры Au теряют кристаллическую структуру и при этом приобретают округлую форму. Действительно, из ПЭМ изображений нанокластеров Au на поверхности аморфного SiO_2 представленных на рис.3b, видно, что нанокластеры с размерами $d < 1.5$ нм не обладают кристаллической структурой и имеют округлую форму. Потеря кристалличности и переход в аморфное состояние нанокластеров Au при размерах $d \approx 2$ нм на поверхности углеродной пленки также наблюдались в работе [17]. Для системы Au/ВОПГ также следует ожидать, что нанокластеры с размерами $d \leq 2.0$ нм должны обладать округлой формой. Однако из представленного на рис.3а типичного СТМ изображения нанокластера Au с размером $d \approx 1.5$ нм, сформированного при ИЛО на поверхности ВОПГ, видно, что нанокластер не обладает округлой формой. К сожалению, метод СТМ позволяет устанавливать структуру только поверхностного слоя, при этом не позволяет судить о кристаллической структуре в объеме нанокластера. Тем не менее, отсутствие круглой формы позволяет предположить, что кластеры Au на поверхности ВОПГ не являются расплавленными. Возможно, в данном случае имеет место огрубление поверхности кластера, происходящее при его формировании в сильно неравновесных условиях при ИЛО на кристаллическую подложку. Действительно, проведенные в соответствии с работой [7] оценки показывают, что в условиях импульсного лазерного осаждения атомов Au на поверхности ВОПГ вследствие симметрии поверхностной решетки формируются фрактальные (шероховатые) нанокластеры, время жизни которых может достигать $\sim 10^{10}$ с. Также в соответствии с результатами данной работы можно показать, что при ИЛО на поверхности аморфного SiO_2 должны формироваться кластеры с гладкой формой. Приведенные оценки находятся в соответствии с представленными на рис.3 изображениями нанокластеров Au для исследуемых подложек. Следовательно, наблюдаемое на рис.5 отличие среднеквадратичного смещения атомов $x(d)$ нанокластеров Au на ВОПГ от нанокластеров Au на SiO_2 в диапазоне размеров $d < 3$ нм связано с шероховатостью поверхности нанокластеров Au на ВОПГ.

Авторы признательны М.И. Рязанову и В.И. Ролдугину за плодотворное обсуждение полученных результатов и С.А. Стрелкину за помощь в обработке экспериментальных данных. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант # 10-08-01041а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (в рамках мероприятия ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" и НИР 1.50.09 Темплан-2009 в рамках АВЦП "Развитие научного потенциала высшей школы на 2009–2010 годы").

---

1. F. Baletto and R. Ferrando, Rev. Mod. Phys. **77**, 371 (2005).
2. Ph. Buffat and J-P. Borel, Phys. Rev. A **13**, 2287 (1976).
3. T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, and R. P. Andres, Phys. Rev. B **42**, 8548 (1990).
4. C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, and Uzi Landman, Phys. Rev. B **60**, 5065 (1999).
5. *Физические величины*, справочник, под ред. И. С. Григорьева и Е. З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991.
6. Р. С. Берри, Б. М. Смирнов, УФН **179**, 147 (2009).
7. В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, Ю. Ю Лебединский и др., ЖЭТФ **130**, 984 (2006).
8. М. И. Рязанов, И. С. Тилинин, *Исследование поверхности по обратному рассеянию частиц*, М.: Энергоатомиздат, 1985.
9. A. Jablonski, Progress in Surface Science **74**, 357 (2003).
10. NIST Standard Reference Database 64. NIST Electron Elastic-Scattering Cross-Section Database: Version 3.1. http://www.nist.gov/srd/nist64.htm.
11. Д. Займан, *Принципы теории твердого тела*, М: Мир, 1974.
12. S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, and H. B. Stanley, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
13. I. K. Robinson, E. H. Conrad, and D. S. Reed, J. Phys. France **51**, 103 (1990).
14. В. Д. Борман, Д. Г. Стародуб, Д. И. Талызин и др., Письма в ЖЭТФ **59**, 182 (1994).
15. C. R. M. Wronski, Brit. J. Appl. Phys. **18**, 1731 (1967).
16. В. П. Коверда, В. Н. Скоков, В. П. Скрипов, Кристаллография **25**, 1024 (1980).
17. Chang-Ning Huang, Shuei-Yuan Chen, Yuyuan Zheng et al., J. Phys. Chem. C **112**, 14965 (2008).