

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Національний університет “Запорізька політехніка”

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання курсового проекту

“КУЛОНІВСЬКА НЕСТІЙКІСТЬ МЕТАЛЕВИХ КЛАСТЕРІВ”

з дисципліни

ФІЗИКА НАНОКЛАСТЕРІВ І ТОНКИХ ПЛІВОК

для студентів спеціальності:

153 „Мікро- та наносистемна техніка“,

освітня програма: „Мікро- та нанoeлектронні прилади і пристрої“
денної і заочної форм навчання

Методичні вказівки до виконання курсового проекту “Кулонівська нестійкість металевих кластерів” з дисципліни “Фізика нанокластерів і тонких плівок” для студентів спеціальності 153 “Мікро- та наносистемна техніка”, освітня програма: “Мікро- та нанoeлектронні прилади і пристрої” денної і заочної форм навчання / Укл.: В.В. Погосов. – Запоріжжя: НУ “Запорізька політехніка”, 2021. – 29 с.

Укладач: В.В. Погосов, проф., д-р фіз.-матем. наук

Рецензент: В.П. Курбацький, доц., канд. фіз.-матем. наук

Відповідальний за випуск: В.В. Погосов, проф., д-р фіз.-матем. наук

Затверджено
на засіданні кафедри
мікро- та нанoeлектроніки

Протокол №1
від «17» серпня 2021 р.

Рекомендовано до видання
НМК ФРЕТ
Протокол №1
від «19» серпня 2021 р.

ЗМІСТ

1	Мета і завдання проекту	4
2	Організаційні вказівки	4
3	Методичні вказівки	5
3.1	Експериментальні методи отримання і дослідження кластерів	5
3.1.1	Методи отримання кластерних пучків	6
3.1.2	Методи дослідження кластерів	8
3.2	Визначення потенціалу іонізації	10
3.3	Задача Релея: Кулонівська нестійкість зарядженої краплі	12
3.4	Негативно і позитивно заряджені кластери. Квазікласичне наближення	18
4	Завдання на курсовий проект: Розрахунок критичного заряду металевих кластерів	22
5	Питання, які виносяться на захист проекту	25
6	Питання, які виносяться на самостійну роботу	26
	Перелік посилань	28

1 МЕТА І ЗАВДАННЯ ПРОЕКТУ

Мета курсового проекту - поглиблення і розширення теоретичних знань в галузі фізики низькорозмірних структур; формування у студентів навичок орієнтування в потоці науково-технічної інформації і використання фізичних законів у своїй галузі техніки з метою застосування сучасних найбільш ефективних методів розрахунку і засобів обчислювальної техніки; розвинення навичок користування спеціальною науковою і довідковою літературою, а також діючими стандартами. Розвиток нанoeлектроніки і нанотехнологій пов'язаний з успіхами багатьох наукових напрямків теоретичної й експериментальної фізики. Досвід, набутий під час роботи над курсовим проектом, може бути використаний студентом у подальшій роботі над дипломним проектом та у майбутній інженерній діяльності. В результаті виконання даного курсового проекту студент повинен знати:

- основні фізичні явища в системі малорозмірних об'єктів;
- фундаментальні закони природи;
- методи сучасної теоретичної фізики;
- методи фізичних досліджень;
- внутрішні зв'язки між окремими розділами науки;
- основні кількісні значення фізичних величин у природі й техніці;

та вміти:

- обчислювати критичний заряд металевих кластерів;
- використовувати фізичні моделі для вирішення практичних задач.

2 ОРГАНІЗАЦІЙНІ ВКАЗІВКИ

Тема курсового проекту задається викладачем. На початку семестра студенту видається завдання на курсовий проект за типовою формою, підписане викладачем. Студент може запропонувати свою тему з обґрунтуванням доцільності її розробки.

Робота над курсовим проектом має виконуватися за календарним планом. Приблизний календарний план виконання курсового проекту розробляють керівник проекту разом зі студентом після видачі завдання на проект. У процесі виконання проекту студент має доповідати керівнику про поетапне виконання робіт. Записка до курсового проекту оформлюється згідно діючих ДСТУ.

3 МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

3.1 Експериментальні методи отримання і дослідження кластерів

На сьогоднішній день фізика кластерів є одним з перспективних напрямків сучасної фізики. Під терміном “кластер” розуміють атомну агрегацію, яка містить від декількох одиниць до декількох десятків і сотень тисяч атомів. Кластери часто називають “ новою фазою речовини”, оскільки завдяки дискретній структурі енергетичних рівнів і великому значенню відношення поверхня/об’єм, вони виявляють нові властивості, відмінні як від властивостей окремих атомів, з яких вони складаються, так і від властивостей масивної речовини. Фізичні властивості кластерів залежать від типу і кількості складових атомів. Зменшення інтенсивності розмірних залежностей зі збільшенням кількості атомів у кластері свідчить про перехід матеріалу з кластерного стану в масивний. Розуміння закономірностей цих залежностей дозволяє не лише отримувати фундаментальні знання, але й використовувати ці знання в прикладних цілях.

Серед кластерів простих речовин особливе місце займають кластери металів, що пояснюється особливостями їх електронної структури і відносною простотою отримання. При цьому дослідження їх електронних і оптичних властивостей, процесів утворення, взаємодії і розпаду супроводжується застосуванням до них досить наочних теоретичних моделей і вже існуючих методів розрахунків. В металевих кластерах з декількох атомів може реалізовуватися як ковалентний, так і металевий зв’язок. Металеві кластери є важливим

прикладом кінцевої Фермі-системи і за своїми властивостями багато в чому аналогічні атомним ядрам.

Металеві кластери мають перспективи використання в якості ключового елемента в приладах нано- і оптоелектроніки, масиви розмірно-селективних кластерів представляють інтерес для біотехнологій, гетерогенного каталізу. З точки зору практичного використання цікавими також є кластерні пучки та їх застосування в процесах напилення тонких плівок, обробки поверхонь, отримання нових матеріалів, зокрема, композитів з упровадженою кластерною фазою.

3.1.1 Методи отримання кластерних пучків

За умов термодинамічної рівноваги газ або пара завжди містить певну кількість кластерів. В основному, це кластери малого розміру, переважно димери. Частка кластерів більшого розміру експоненційно зменшується зі зростанням розміру кластера, якщо енергія зв'язку в кластері є функцією його розміру. На сьогодні застосовують різні методи отримання кластерних пучків, класифікація яких має умовний характер, оскільки доволі часто використовують їх комбінацію.

Агрегація газу. Суть методу агрегації газу полягає в тому, що твердий або рідкий матеріал випаровується в середовище, яке представляє собою холодний газ. Речовина випаровується або в спеціальних печах, або в дуговому розряді, використовують також імпульсні розряди. Атоми або молекули випаровуваної речовини охолоджуються за рахунок зіткнень з частинками холодного газу, внаслідок чого випаровувані частинки конденсуються і утворюють кластери. Методом агрегації газу отримують кластери великого розміру ($N \leq 10000$, N – число атомів, з яких складається кластер).

Кластер металу позначають як Me_N (“Me” – від слова “Metal”).

Ерозія поверхні. У цьому методі застосовується видалення атомів або молекул з поверхні твердого тіла або рідини за рахунок зіткнення з поверхнею важких іонів, впливу інтенсивного лазерного випромінювання, імпульсного дугового розряду або електричного

поля високої напруги.

Іонне розпилення. В основі методу розпилення лежать процеси, які відбуваються при зіткненні важких високоенергетичних іонів з твердою мішенню. В якості мішені використовується твердий (заморожений) газ або рідина. Зіткнення високоенергетичного іона з поверхнею викликає розпилення мішені. Потік розпиленої речовини разом з атомами і молекулами містить деяку частину нейтральних або іонізованих кластерів. Методом розпилення переважно отримують кластери невеликого розміру, які мають досить широкий розкид за енергією (приблизно до 10 eV).

Імпульсні дугові розряди. У цьому методі для випаровування частинок з поверхні електроду використовують імпульсний дуговий розряд. Кластери, отримані цим методом, переважно іонізовані. В комбінації з методом агрегації газу отримують інтенсивні пучки кластерів.

Агрегація кластерів. Метод полягає в тому, що кластери інертних газів конвертуються в кластери металів внаслідок захоплення атомів металу великими кластерами інертних газів. Процес захоплення атомів або молекул великими кластерами інертних газів також успішно використовують для отримання змішаних кластерів.

Отримання кластерних пучків в соплових джерелах. На сьогодні однорідна конденсація газу при розширенні в процесі витоку з сопла є одним з найбільш поширених методів отримання кластерів. Він дає можливість отримати досить щільні пучки кластерів з невеликим розкидом за швидкостями. Газ спочатку знаходиться над соплом в рівноважному стані. Коли через отвір у соплі цей газ витікає у вакуумну камеру, він розширюється, прискорюється й адіабатично охолоджується. Коли за рахунок охолодження газ стає пересиченим, починається утворення кластерів. В результаті у потоці речовини утворюється суміш кластерів і газу.

Для отримання заряджених кластерів надзвуковий потік газу, який містить нейтральні кластери різного розміру, опромінюється потоком електронів або ультрафіолетовим випроміненням, яке ви-

кликає фотодисоціацію нейтральних кластерів. Кластери різного розміру і заряду, які утворюються при цьому, детектуються за допомогою мас-спектрометра.

Лазерний метод отримання металевих кластерів. Цей метод використовують для отримання кластерів металів, напівпровідникових матеріалів, фулеренів, а також кластерних і атомних пучків тугоплавких елементів.

Існує декілька варіантів імпульсних лазерних джерел, але всі вони базуються на лазерному випаровуванні матеріалу, з якого потім формуються атомні або кластерні пучки. На рис. 3.1 наведено поперечний переріз імпульсного джерела для отримання кластерних пучків.

3.1.2 Методи дослідження кластерів

Всі вище розглянуті методи дозволяють отримувати пучки кластерів різного розміру, що пов'язано з суто статистичним характером процесу формування кластерів. Найбільш поширеним методом діагностики кластерних пучків є мас-спектрометричний аналіз.

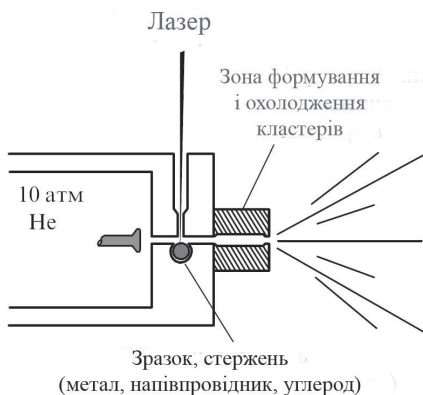


Рисунок 3.1 – Імпульсне джерело для отримання кластерних пучків металів

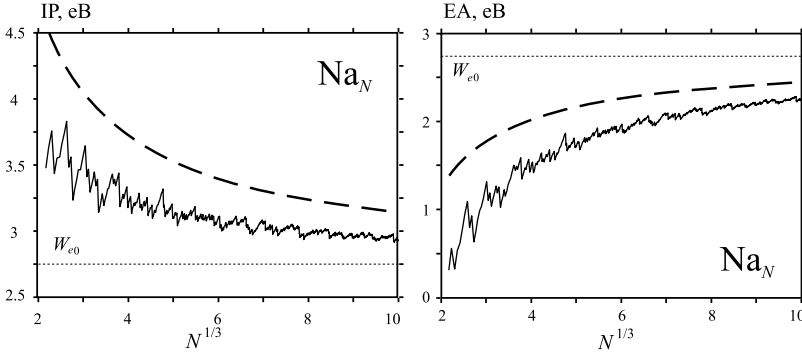


Рисунок 3.2 – Експериментальні (суцільні лінії) розмірні залежності потенціалу іонізації кластерів Na і енергії прилипання електронів до них. Пунктир – квазикласичні залежності $IP = W_{e0} + e^2/2R$, $EA = W_{e0} - e^2/2R$

У даному методі кластерний пучок пропускається через іонне джерело, де кластери іонізуються електронним ударом або фотонами. Мас-аналіз продуктів іонізації дозволяє визначити розмірний розподіл кластерів, іонізованих в іонному джерелі. Важливо врахувати, що внаслідок фрагментації, яка має місце в іонному джерелі, в мас-спектрі спостерігаються не лише піки, що відповідають первинному кластеру, але й піки, які відповідають його фрагментам. Типові розмірні залежності потенціалу іонізації наведено на рис. 3.2. Фрагментація кластерів є результатом двох причин: структурної релаксації і надлишку енергії, яка передається кластеру в процесі іонізації. Перехід в основний стан іонізованого кластера, який вимагає мінімальної енергії збудження, є адиабатичним (форма кластера не змінюється). Вертикальний потенціал іонізації реалізує принцип Франка–Кондона (тобто викид електрона здійснюється без супутньої зміни геометрії) і завжди перевищує адиабатичний, що пов'язано зі збудженням коливальних ступенів вільності. На рис. 3.3 наведено діаграму фотоіонізаційного процесу $Me_N \equiv Na_9 \rightarrow Na_9^+ + e^-$, тобто з 9-ти атомного кластера після іонізації вилетів віль-

ний електрон¹ (e^-). Залишився 9-ти атомний одноразово позитивно заряджений кластер (кластерний іон).

За визначенням потенціал іонізації (або адіабатичний потенціал іонізації (AIP)) кластера відповідає різниці енергій нейтрального й іонізованого кластерів в їх основних станах. Інформацію про AIP можна отримати при дослідженні фотоіонізації.

3.2 Визначення потенціалу іонізації

Розглянемо ізольований нейтральний металевий кластер, що складається з N атомів, які дисоціюють на електрони провідності й іони. Отже, кластер вміщує N_e електронів провідності та N_i іонів, $N_e/Z = N_i = N$, Z – валентність металу.

Повну енергію кластера позначимо як E_{N_e} . Будемо вважати, що кластер має сферично симетричну форму радіусом R . Радіус R визначається з рівняння

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = N_e \frac{4}{3}\pi r_s^3,$$

¹В літературі позитрон (антиелектрон) визначається як e^+

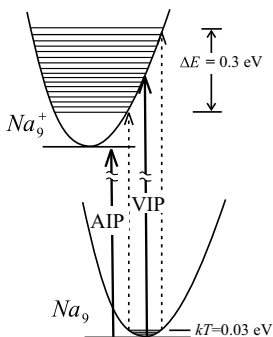


Рисунок 3.3 – Енергетична схема, яка демонструє відмінність адіабатичного (AIP) і вертикального (VIP) потенціалів іонізації молекули Na_9

де r_s – середня відстань між електронами (таблична величина). Тобто

$$R = N_e^{1/3} r_s.$$

Внаслідок додавання або видалення ΔN_e електронів, кластер заряджається, що призводить до зміни енергії кластера на величину

$$\Delta E(\Delta N_e) = E_{N_e + \Delta N_e} - E_{N_e}.$$

Зокрема, якщо $\Delta N_e = -1$, то $\Delta E(-1)$ визначає перший потенціал іонізації (ІР), якщо ж $\Delta N_e = +1$, то $\Delta E(+1)$ буде визначати енергію прилипання електронів до кластера (ЕА). Тому

$$\text{ІР} = \Delta E(-1) = E_{N_e - 1} - E_{N_e}, \quad \text{ЕА} = \Delta E(+1) = E_{N_e + 1} - E_{N_e}.$$

Для плоскої поверхні $\text{ІР} = \text{ЕА} = W_{e0} = -dE/dN_e$, де W_{e0} – робота виходу електронів з плоскої поверхні. Для обмеженої системи ІР, ЕА і W_{e0} є різними величинами².

При фотоіонізації фотон спричинює переміщення електрона. Це – безпосередньо електронний процес, який не змінює положення іонних ядер: при видаленні електрона відбувається лише корекція електронної системи. Якщо припустити, що на початку процесу фотоіонізації кластер перебуває в основному стані, і нульова точка коливального руху ігнорується, то мінімальна енергія фотона, здатного іонізувати кластер, відповідає вертикальному потенціалу іонізації (VIP).

Як правило, геометрія нейтрального кластера в основному стані й в іонізованому відрізняються, оскільки іонізований кластер відразу після іонізації отримує коливальне збудження. Отже, вимірювання фотоіонізації охолоджених кластерів дає VIP, а не AIP. Для великих кластерів відмінності форми нейтрального й іонізованого кластерів незначні, тому адиабатичний і вертикальний потенціали іонізації практично ідентичні. Для малих кластерів відмінність між VIP і AIP може бути суттєвою.

²ІР – від слова “Ionization Potential”, ЕА – від слова “Electron Affinity”

Зупинимося коротко на експерименті з вимірювання $IP(R)$ лужних металів. У піч, нагріту до 1075 K, поміщали лужний метал, наприклад, натрій, і нагнітали буферний газ (Ne, Ar, Xe), тиск якого підтримували постійним ($\sim 10^5$ Па). В північній стінці розташовували малий отвір (сопло), який з'єднував піч із камерою, тиск газу в якій був набагато нижчим. Так досягався надзвуковий витік пари натрію і буферного газу в камеру. У процесі фотоіонізації нейтральні комплекси Na_N втрачали електрони і, будучи позитивно зарядженими, потрапляли в квадрупольний мас-аналізатор, де одночасно вимірювалося відношення $M/(e\Delta N_e)$ і струм (M – маса кластера, $-e\Delta N_e$ – його заряд, $-e$ – заряд електрона). Розмірні залежності $IP(N)$ виміряні для: K_N ($N < 40$), Li_N ($N < 25$), Mg_N ($N < 25$), Zn_N ($N < 25$); Al_N ($N < 70$); Bi_N ($N < 60$).

3.3 Задача Релея: Кулонівська нестійкість зарядженої краплі

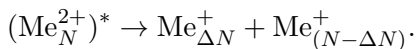
Сформований кластерний пучок, як правило, перетинається з пучком електронів або інших енергетичних частинок, внаслідок чого кластери місце розпадаються. Дисоціація на фрагменти протікає спонтанно, коли кластер є настільки збудженим, що зміна його вільної енергії перевищує енергію зв'язку фрагментів. Символьно цей процес можна записують так:



де Me_N^* – кластер Me_N у збудженому стані. Канал дисоціації з $\Delta N = 1$ має назву “випаровування” атому. Продукти розпаду, як і первинні кластери, є переважно збудженими, тому існує висока ймовірність реалізації ланцюга послідовного випаровування. Послідовні акти випаровування спричинюють появу сукупності гарячих кластерів, які зумовлюють комплексний мас-спектр.

Для багатозаряджених кластерів можливим є механізм розпаду через відділення заряджених фрагментів. Для двократно іонізованих

кластерів цей процес позначають так:



Фрагментація може відбуватися під впливом світла, в процесі зіткнень або спонтанно.

Існує так звана задача Релея, в якій показано, що при наданні краплі достатньо великого заряду, вона втрачає стабільність і розпадається (вибухає) на дрібні фрагменти. При відомих значеннях радіусу краплі та енергії поверхневого натягу потрібно визначити заряд, при якому крапля ще залишається стабільною.

Для вирішення цієї задачі Релей порівняв енергію сферичної краплі з енергією деформованої краплі, яка має форму витягнутого сфероїда [2] (див. рис. 3.4). Потенціальну енергію зарядженої краплі Релей записав так:

$$U = \frac{Q^2}{2C} + \tau S, \quad (3.1)$$

де C – ємність краплі-сфероїда, Q – заряд краплі, τ – поверхневий натяг, S – площа поверхні краплі.

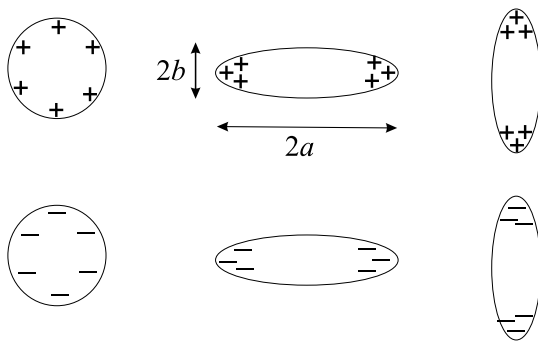


Рисунок 3.4 – Якісна схема деформації зарядженої сферичної краплі у витягнутий або сплюснений сфероїди. Схема деформації для ідеальної сфери не залежить від знаку (одноіменні заряди відштовхуються)

Ємність краплі залежить від її форми. Електрична ємність кластерів сферичної форми визначається тривіально: $C = \epsilon R$ (в

атомних одиницях), де ϵ – діелектрична проникність середовища, в якому перебуває сфера.

Ємність і площу поверхні сплюсненого еліпсоїда обертання – сфероїда ($a = b > c$) визначають за формулами [2]:

$$C = \frac{\epsilon \sqrt{a^2 - c^2}}{\arccos(c/a)}, \quad S = 2\pi a \left(a + \frac{b^2}{2ap} \ln \frac{1+p}{1-p} \right). \quad (3.2)$$

Для витягнутого сфероїда ($a > b = c$):

$$C = \frac{\epsilon \sqrt{a^2 - b^2}}{\ln \left(\frac{a + \sqrt{a^2 - b^2}}{b} \right)}, \quad S = 2\pi b \left(b + \frac{a}{p} \arcsin p \right), \quad (3.3)$$

де $a^2 - p^2 a^2 = a^2 - c^2 = b^2$, p – ексцентриситет [2, 3].

Виконуючи в цих виразах перехід $b = a = R$, отримуємо формулу для ємності сфери $C = \epsilon R$ і площі поверхні сфери $S = 4\pi R^2$.

Застосовуючи описану модель, розглянемо змінення ємності кластера-диска при змінненні його форми від сильно сплюсненої до сильно витягнутої. Отже, на початку маємо диск одноатомної товщини, а в кінці – одноатомну нитку. Об'єм кластера протягом такої еволюції залишається незмінним. З рисунку 3.5 видно, що розмірна залежність ємності C від висоти H (півосі a еквівалентного сфероїда) має мінімум у точці, що відповідає еквівалентній сфері; в граничних випадках диска і нитки ємності приблизно в 2 і 5 разів відповідно більші.

Підставляючи (3.2) і (3.3) у (3.1), маємо для сфероїда:

$$U(p) = \frac{Q^2 \sqrt[3]{1-p^2}}{4R\epsilon p} \ln \left(\frac{1+p}{1-p} \right) + 2\pi R^2 \tau \left(\sqrt[3]{1-p^2} + \frac{\arcsin(p)}{p\sqrt[6]{1-p^2}} \right). \quad (3.4)$$

Через параметр p позначено ексцентриситет, який виражає ступінь відхилення сфероїда від сфери:

$$p = \sqrt{1 - \frac{b^2}{a^2}},$$

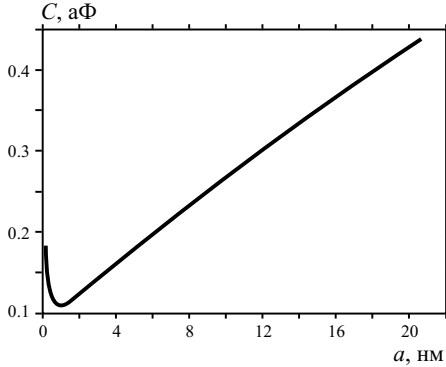


Рисунок 3.5 – Залежність ємності кластера-циліндра Au_{248} у вакуумі при зміні його форми від диска до нитки при фіксованому об'ємі 1 nm^3

де a , b – півосі сфероїда ($a > b = c$ – витягнутий, $a = b > c$ – сплющений). Якщо об'єм сфери дорівнює об'єму сфероїда, то

$$\frac{4}{3}\pi R^3 = \frac{4}{3}\pi a^2 b \Rightarrow a^2 b = R^3,$$

де R – радіус сфери.

Для відповіді на питання про стабільність зарядженої краплі з'ясуємо характер залежності (3.4) при малих значеннях ексцентриситету. Вираз (3.4) розкладемо в ряд за малим значенням параметру $p \ll 1$. Розкладання залежності $U(p)$ (3.4) до 4-го порядку за p має вигляд:

$$U(p) = \frac{Q^2}{2\epsilon R} + 4\pi R^2 \tau + \frac{p^4}{45} \left(8\pi R^2 \tau - \frac{Q^2}{2\epsilon R} \right). \quad (3.5)$$

Поняття критичного заряду краплі Q_R , при якому крапля втрачає стабільність, вперше було введено Релеєм (Rayleigh).

Змінюючи Q до критичного заряду Q_R , при якому вираз у скобці рівняння (3.5) дорівнює нулю, маємо:

$$Q_R = \pm \sqrt{16\pi\epsilon R^3 \tau}. \quad (3.6)$$

Для $Q < Q_R$ при малих деформаціях крапля прагне повернутися до сферичного стану

$$dU(p)/dp \geq 0$$

і залежність $U(p)$ є мінімальною при $p = 0$, тобто крапля є стійкою сферою.

При $Q > Q_R$ крапля є нестабільною:

$$dU(p)/dp \leq 0,$$

і залежність $U(p)$ мінімальна при $p \rightarrow \infty$, тобто розпадається на декілька дрібних стійких сферичних крапель.

Нестабільність багаторазово заряджених кластерів. Мас - спектрометричні дослідження процесів зарядження в кластерних пучках яскраво демонструють розмірний ефект кулонівської нестійкості заряджених металевих кластерів з певною кількістю атомів [4–6].

Коротко зупинимось на експерименті, в якому досліджували явище кулонівського вибуху заряджених кластерів Pb_N . У цьому експерименті при вильоті із сопла з надзвуковою швидкістю насичена пара Pb розширювалась і охолоджувалась, внаслідок чого атоми конденсувались в кластери. Під час взаємодії кластерного пучка з пучком високоенергетичних електронів кластери іонізувались і втрачали електрони. Потім струмінь іонізованої пари потрапляв у мас-аналізатор. Далі вимірювали залежність інтенсивності сигналу від часу (рис. 3.6). По суті, вимірювали залежність кількості заряджених кластерів від їх розмірів (маси). З рис. 3.6 витікає, що існує критичний розмір кластера (критична кількість атомів, яку він може містити), починаючи з якого двозарядні кластери стають стійкими і проявляють себе в мас-аналізаторі. Це є прямим свідченням існування критичного надлишкового заряду, який може містити частинка.

Внаслідок фотоіонізації кластерного пучка утворюються також як одноразово, так і дворазово заряджені кластери. В усіх експериментах через деякий час після іонізації проводили вторинний мас-аналіз кластерів. Отже, вимірювали кількість іонізованих фракцій

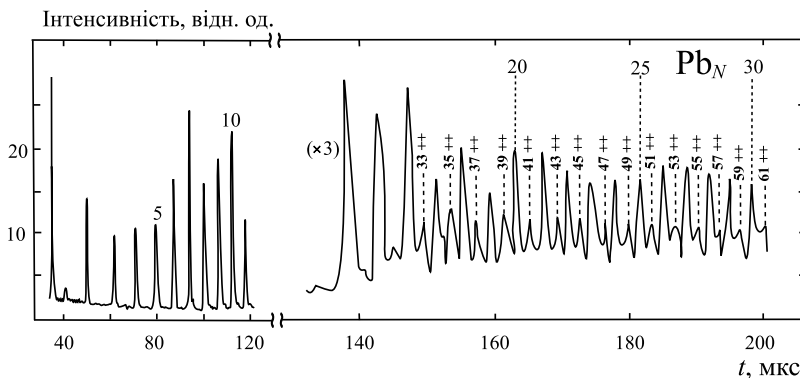


Рисунок 3.6 – Типовий мас-спектр кластерів Pb_N^{z+} . Над піками проставлена кількість атомів в одно- ($z = 1$) і двозарядних ($z = 2$) кластерах Pb_N^{z+}

кластерів, які за цей час встигли дисоціювати або розпастися. За їх інтенсивністю визначали ймовірність розпаду і коефіцієнт дроблення.

Для дворазово заряджених кластерів натрію виявлено два ефекти. Суть першого полягає в тому, що найменшим дворазово зарядженим кластером виявляється Na_{27}^{2+} . Також виявлено, що Na_{27}^{2+} може розпадатися на $\text{Na}_{13}^+ + \text{Na}_{14}^+$, або дисоціювати на $\text{Na}_{26}^+ + \text{Na}$. Ці процеси відбуваються з приблизно однаковою ймовірністю. Для кластерів з більшою кількістю атомів більш імовірним стає другий процес. За допомогою простих аргументів було показано, що для Na_{27}^{2+} бар'єр розпаду приблизно дорівнює енергії видалення одного атома (тобто теплоті випаровування).

В одній з робіт досліджували нестабільність більш ніж дворазово заряджених кластерів натрію. Кластери формували в газоагрегаційному джерелі, після чого багаторазово іонізували ексімерним лазером ArF (6,4 еВ). Йонізовані кластери нагрівали для зменшення впливу процесів випаровування. Кінцевий мас-спектр показав наявність стабільних кластерів Na_N^{z+} , заряд яких z відповідав критичному “розміру” N_c . Критичні розміри для $z = 2, 3, 4, 5, 6$ і 7 приблизно

дорівнюють 27, 64, 123, 208, 321 і 448, відповідно.

Розглянемо нейтральний кластер, який містить $N_e/Z = N_i = N$ – атомів.

3.4 Негативно і позитивно заряджені кластери. Квазікласичне наближення

Енергію кластера $E_{N_e+\Delta N_e}$, зарядженого $|\Delta N_e|$ електронами, можна зв'язати з енергією нейтрального кластера E_{N_e} :

$$E_{N_e+\Delta N_e} = E_{N_e} + \mu_e \Delta N_e + \frac{(-e\Delta N_e)^2}{2C}, \quad (3.7)$$

де μ_e – хімічний потенціал електронів. Кластер утримуватиме ΔN_e “зайвих” електронів у тому випадку, коли його стану з кількістю електронів $N_e + \Delta N_e$ буде відповідати менш повна, ніж стану з $N_e + \Delta N_e - 1$ електронами. Позначимо як *критичну* кількість електронів ΔN_e^* , для яких реакція



стає зворотною:

$$\Delta E(\Delta N_e^*) = E_{N_e+\Delta N_e^*-1} - E_{N_e+\Delta N_e^*} \equiv \text{IP}^* \rightarrow 0, \quad (3.8)$$

тобто потенціал іонізації $\text{IP}^* > 0$ такого кластера близький до нуля. Слід зазначити, що наявність ще одного надлишкового електрона стає можливою лише в метастабільному стані, оскільки енергія прилипання електрона виявляється менше нуля

$$\text{EA}^* = E_{N_e+\Delta N_e^*} - E_{N_e+\Delta N_e^*+1} < 0. \quad (3.9)$$

З виразів (3.8) і (3.9) отримуємо потенціал іонізації

$$\text{IP}(\Delta N_e) = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e - 1) \quad (3.10)$$

і енергію прилипання

$$EA(\Delta N_e) = -\mu_e - \frac{e^2}{2C}(2\Delta N_e + 1) \quad (3.11)$$

кластера, зарядженого ΔN_e електронами. У випадку $\Delta N_e = 1$ і 2 ці вирази представляють перший і другий потенціал іонізації та енергію прилипання, відповідно [4–6, 8].

Якщо $\Delta N_e > \Delta N_e^*$, частинка перезаряджена. Від вільних станів надлишкові електрони відокремлені бар'єром і можуть перебувати у зв'язаному стані деякий час. Час життя кожного з них визначатиметься конкретними умовами в нерівноважній системі.

Слід ще раз підкреслити, що ми розглядаємо не дуже великі надлишкові заряди $|\Delta N_e| \ll N_e$. Перебудова енергетичного спектру, зумовлена зарядом $-e\Delta N_e$, зводиться, в першу чергу, до його електростатичної самодії.

Використовуючи (3.8) і (3.7), для критичного надлишкового електронного заряду отримаємо:

$$\Delta N_e^* = \frac{W_{e0}C - \mu_{e1}}{e^2} + \frac{1}{2}, \quad (3.12)$$

де $W_{e0} = -\mu_{e0}$ – робота виходу електрона з плоскої поверхні, $\mu_e = \mu_{e0} + \mu_{e1}/R$, μ_{e1}/R – перша поправка на кривизну поверхні хімічного потенціалу виродженої електронної рідини у випадку сфери радіусу

$$R = N^{1/3}r_0, \quad (3.13)$$

r_0 – середня відстань між іонами, $r_0 = z^{1/3}r_s$.

Змінення знаку енергії прилипання електронів можна інтерпретувати як *кулонівську “блокаду”* для наступних надлишкових електронів [7, 8]. Фотоелектрон–спектрометричні дослідження відокремлених кластерів чітко продемонстрували *кулонівські “східці”* при послідовній іонізації Al_{2000}^- до Al_{2000}^{2+} , а також Al_{32000}^- до Al_{32000}^{5+} .

Слід зазначити, що критичний заряд навіть для частинок, які утримують більше тисячі атомів, не перевищує декількох одиниць.

Це пов'язано з тим, що надлишковий електронний заряд ефективно розподіляється по поверхні кластера, внаслідок чого виникає сильне кулонівське відштовхування між окремими частинами заряду (“са-модія” надлишкового заряду). Це не спостерігається при утворенні негативних іонів окремими атомами і молекулами, в яких надлишко-вий електрон не колективізується.

Розглянемо позитивно заряджений кластер атомів металу, який містить $N_e = ZN_i$ електронів і $N_i + \Delta N_i$ іонів. Це аналогічно ви-падку, коли крапля з N_i іонами містить $\Delta N_e < 0$ (недостатніх) електронів. При цьому $|\Delta N_e|$ повинно бути кратним Z .

Енергію зарядженого кластера $E_{N_i+\Delta N_i}$ можна пов'язати з пов-ною енергією нейтрального кластера:

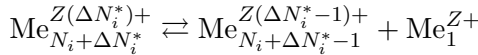
$$E_{N_i+\Delta N_i} = E_{N_i} + \mu_i \Delta N_i + \frac{(+eZ\Delta N_i)^2}{2C}. \quad (3.14)$$

Як і в (3.7), основна залежність від R дається членом, який опи-сує розштовхування надлишкового заряду $+eZ\Delta N_i$. Насправді іони малорухливі, а розштовхування позитивного заряду імітується пе-рерозподілом рухомої електронної підсистеми.

Змінення енергії, пов'язано з відривом одного з іонів, складає

$$\Delta E(\Delta N_i) = E_{N_i+\Delta N_i-1} - E_{N_i+\Delta N_i} = -\mu_i - \frac{e^2 Z^2}{2C}(2\Delta N_i - 1). \quad (3.15)$$

Кластер із зарядом $+eZ\Delta N_i$ буде стабільним, якщо $\Delta E(\Delta N_i) > 0$. Назвемо *критичною* кількість іонів ΔN_i^* , для яких реакція



стає зворотною. У цьому разі для критичного позитивного заряду маємо:

$$\Delta N_i^* = \frac{W_{i0}C - \mu_{i1}}{(Ze)^2} + \frac{1}{2}, \quad (3.16)$$

де $W_{i0} = -\mu_{i0}$ – робота виходу іона з плоскої поверхні. Для сфе-ри радіусу $R = (N_i + \Delta N_i)^{1/3} r_0$, використовуючи правило сум [5],

запишемо:

$$\mu_{i1} = \frac{2\tau}{\bar{n}} - \mu_{e1}, \quad \bar{n} = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_s^3}, \quad (3.17)$$

де τ – поверхневий натяг, $\bar{n}$ – концентрація електронів. Для досліджуваних металів $\mu_{e1} \simeq 1,9 \text{ eV} \times a_0$ [5], a_0 – борівський радіус.

Роботу виходу іона за допомогою циклу Борна (див. рис. 3.7) можна виразити через потенціал іонізації окремого атома $IP(1)$, енергію когезії ε_{coh0} (або теплоту випаровування атома) і роботу виходу електрона W_{e0} :

$$W_{i0} = \varepsilon_{coh0} + IP(1) - W_{e0}. \quad (3.18)$$

Якщо $\Delta N_i > \Delta N_i^*$, кластер позбавляється зайвого іона, переходячи в стан з меншою енергією. При такому підході краплю можна розглядати як двокомпонентну електрон-іонну систему з відповідними хімічними потенціалами. У випадку свинцю: $\varepsilon_{coh0} = 1,5$, $W_{e0} =$

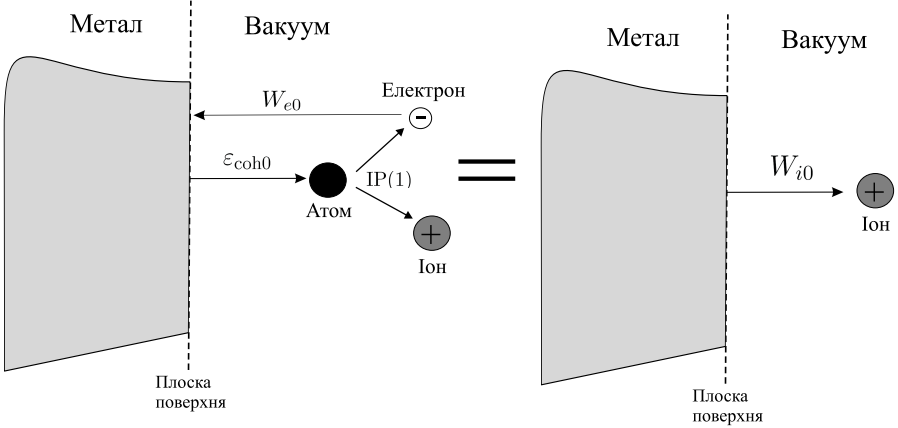


Рисунок 3.7 – Енергетична схема циклу Борна. Щоб визначити роботу виходу іона W_{i0} , треба видалити у вакуум нейтральний атом з металу (витрачається енергія роботи виходу атома ε_{coh0}), потім атом іонізується (витрачається енергія іонізації $IP(1)$). Тепер маємо у вакуумі електрон та іон. Потім електрон переносимо у метал (виділяється енергія, яка дорівнює роботі виходу електрона $-W_{e0}$). У вакуумі залишається лише іон

4,0, $IP(1) = 7,4$ еВ, звідки маємо $W_{i0} = 4,9$ еВ. Для $R = 12 a_0$ критичний заряд виявляється рівним $+2,7e$, що непогано узгоджується як з результатами експериментальних вимірювань, так і з складними самоузгодженими розрахунками.

При застосуванні даного підходу вважають, що форма кластера під час його зарядження залишається незмінною. Вирази (3.12) для ΔN_e^* і (3.16) для ΔN_i^* враховують і розрізняють емісію (прилипання) електрона або іона. Це зумовлено необхідністю витрат енергії на внесення частинки даного типу в кластер і “перерозподілу” її заряду по поверхні. Даний механізм вибуху зарядженого атомного кластера можна розглядати як альтернативу релеевському. Оцінки показують, що $\Delta N_R > \Delta N_i^* > \Delta N_e^*$, тобто при зарядженні кластерів має переважно реалізовуватися не релеевська нестійкість, а одночастинкова емісія [4–6, 8].

4 ЗАВАННЯ НА КУРСОВИЙ ПРОЕКТ: РОЗРАХУНОК КРИТИЧНОГО ЗАРЯДУ МЕТАЛЕВИХ КЛАСТЕРІВ

Варіант завдання співпадає з номером у списку групи.

Реферат. Використовуючи ресурси Internet, підготувати реферат обсягом до 20 сторінок. Вибрати одне чи два явища, описаних у рефераті, докладно описати їх і розповісти.

Варіант. Тема реферату:

1. Дифракційні методи та методи електронної мікроскопії для дослідження наноматеріалів і композитів.
2. Одноелектронні прилади на кластерах: технології виробництва та особливості їх вольт-амперних характеристик.
3. Розмірний ефект температури плавлення плівок та кластерів.
4. Квантові точки: технології вирощування, структура, фізичні властивості, практичне застосування.
5. Кластери атомів: технології виробництва, структура, фізичні властивості, практичне застосування.
6. Застосування наноматеріалів у польових транзисторах.

7. Принцип роботи скануючої тунельної та силової мікроскопії. Приклади практичного застосування.

8. Вплив розмірних ефектів на параметри матеріалів і приладів наноелектроніки. Фізичні і технологічні межі мініатюризації об'єктів наноелектроніки.

9. Технології створення запам'ятовуючих пристроїв з елементами пам'яті нанометрових розмірів.

10. Принципи скануючої тунельної, атомно-силової і магнітно-силової мікроскопії.

11. Фізичні основи зондової нанотехнології і електросилової мікроскопії.

12. Традиційні методи аналізу поверхні: електронна оже-спектроскопія та дифракція повільних електронів.

13. Ультрафіолетова фотолітографія.

14. Проблеми субмікронної кремнієвої технології.

Основна частина.

1. Розрахунки проводити в атомній системі одиниць. Необхідні дані наведені у табл. 4.1.

2. Провести порівняльний аналіз значень потенціальної енергії $U(p)$ за формулами (3.4) і (3.5) для 11 точок в інтервалі значень

$$p = 0, \frac{10}{1000}, \frac{20}{1000}, \dots, \frac{100}{1000}.$$

3. На одному графіку для кластера радіусом $R = 20a_0$ побудувати залежності $F(p) = U(p) - U(0)$ (3.5) для тих же значень p і $Q > Q_R$ (4). Наприклад $Q = 1,1Q_R; 1,2Q_R; 1,3Q_R$. Зробити те саме для $Q < Q_R$. Наприклад $Q = 0,9Q_R; 0,8Q_R; 0,7Q_R$. Порівняти розрахунки при $Q > Q_R$ і $Q < Q_R$.

4. Зробити те саме для $R = 40, 60a_0$. Як зміниться характер залежностей при різних R ?

5. Аналітично вирішити задачу для металевого кластера-кулі радіуса R і зарядом $Q \leq Q_R$, яка розділяється на $j = 2, 3, 4$ однакових куль. Вивести формули для порівняння (у вигляді відношення) через індекс j :

Таблиця 4.1 – Експериментальні значення фізичних величин для металів з плоскою поверхнею: $r_s [a_0]$ – середня відстань між електронами у металі, τ [ерг/см²] – поверхневий натяг, W_{e0} [еВ] – робота виходу електрона з металу, ε_{coh0} [еВ] – енергія когезії (випаровування атома), $IP(1)$ [еВ] – потенціал іонізації атома металу

Варіант	Метал	r_s	τ	W_{e0}	ε_{coh0}	$IP(1)$
1,8,15,22	Cs	5,63	79	2,142	0,78	3,89
2,9,16,23	Na	3,99	191	2,75	1,1	5,14
3,10,17,24	Al	2,07	1160	4,28	3,32	5,98
4,11,18,24	Cu	2,11	1351	4,40	3,40	7,73
5,12,19,25	Ni	1,81	1810	4,50	4,20	7,63
6,13,20,26	Au	3,01	1134	4,30	3,77	9,23
7,14,21,27	Ti	1,92	1081	4,2	4,3	6,83

- а) енергії вихідної кулі і енергії однієї із новоутворених крапель,
 б) критичного заряду нової краплі з критичним зарядом вихідної краплі.

Для якого значення j потенціальна енергія вихідної краплі в $2^{2/3}$ рази більше ніж енергія однієї з утворених крапель?

6. На одному графіку для кластерів радіусами $R = 10 - 50a_0$ побудувати залежності критичного заряду за Релеєм $Q_R(R)$, а також за формулами (3.12) або (3.16). Студенти, в яких варіанти № 1 – 10, розраховують **негативно** зарядженні кластери. Студенти, в яких варіанти № 11 – 25 розраховують **позитивно** зарядженні кластери. Зробіть висновок: який канал кулонівського вибуху (розпаду) кластера при заданому R є найбільш ймовірним?

7. Зробіть загальні висновки даного дослідження.

Атомні одиниці Хартрі

1 а.о. заряду = заряду e протона = 1 (заряд електрона = $-e$).

1 а.о. маси = масі m_e електрона = 1.

Стала Дірака (перекреслена стала Планка): $\hbar = 1$.

1 а.о. довжини = боровський радіус $a_0 \equiv \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = 0,529 \times 10^{-8}$ см.

1 а.о. енергії = $\frac{m_e e^4}{\hbar^2} = 4,36 \times 10^{-11}$ ерг = 27,21 еВ = 2 Ry (рідберга); 1 еВ = $1,6 \times 10^{-12}$ ерг = 11605 К.

1 а.о. поверхневого натягу = $1,558 \times 10^3$ Дж/м².

1 а.о. концентрації = $a_0^{-3} = \frac{\hbar^6}{m_e^3 e^6} = 6,76 \times 10^{24}$ см⁻³.

5 ПИТАННЯ, ЯКІ ВІНОСЯТЬСЯ НА ЗАХИСТ ПРОЕКТУ

1. Опишіть експериментальні методи досліджень кластерних пучків.
2. Дайте принциповий опис мас-спектрометра, мас-аналізатора, явища фотоіонізації.
3. Наведіть реакцію електронної іонізації, випаровування атома і поясніть їх.
4. Дайте визначення потенціалу іонізації та поверхневого натягу.
5. Накресліть енергетичну діаграму для електронів у кластері.
6. Наведіть експериментальну залежність потенціалу іонізації кластерів різного розміру і прокоментуйте її.
7. Прокоментуйте експерименти з дослідження кулонівського вибуху багаторазово заряджених металевих кластерів.
8. У чому суть релеевської моделі нестійкості зарядженої краплі?
9. Як формулюється критерій нестійкості за Релеєм?
10. У чому полягають розмірні залежності хімічного потенціалу електронів і енергії когезії (роботи виходу атомів)?
11. Виведіть вираз для критичного заряду металевого кластера у квазікласичному наближенні.
12. Покажіть відмінність результатів двох моделей нестійкості.

6 ПИТАННЯ, ЯКІ ВІНОСЯТЬСЯ НА САМОСТІЙНУ РОБОТУ

Описати експериментальні методи досліджень кластерних пучків. Надати приклади фізичних явищ в зразках обмежених розмірів. Дати принциповий опис: мас-спектрометра, мас-аналізатора, явища фотоіонізації.

Записати реакцію електронної іонізації і рекомбінації кластерів і пояснити їх. Дати визначення потенціалу іонізації та поверхневого натягу.

Накреслити енергетичну діаграму для електронів в кластері. Дати детальне пояснення діаграми. Як ви розумієте енергію Фермі виродженого електронного газу і причини її розмірної залежності?

Привести експериментальну залежність потенціалу іонізації кластерів різного розміру і прокоментувати її. Прокоментувати експерименти по дослідженню кулонівського вибуху багаторазово заряджених металевих кластерів.

У чому суть моделі нестійкості Релея для зарядженої провідної краплі? Як формулюється критерій нестійкості по Релею? В чому полягають розмірні залежності хімічного потенціалу електронів, енергії когезії (роботи виходу атомів)? Вивести вираз для критичного заряду металевого кластера у квазікласичному наближенні. Показати відмінність результатів двох моделей нестійкості.

Дати визначення нормальній електрострикції заряджених тіл. Аномальна електрострикція у композиті, яка приводить до стиску заряджених металевих частинок. Експериментальне спостереження Бела квантування закону Гука.

Викласти принципіальні результати експериментів по дослідженню стану плівок за допомогою скануючого тунельного мікроскопу. У чому полягає зміст магічних висот острівців (аналог магічних кластерів).

Розмірна залежність поверхневого натягу кластерів. Протиріччя експериментальних і теоретичних досліджень. Визначення енергії утворення вакансії та теплоти випаровування атомів, як енер-

гії поверхонь негативної і позитивної кривизни. Правило Френкеля-Ленгмюра. Спосіб Фогельсбергера для перевизначення еквімолекулярної поверхні.

Самоорганізація в низькорозмірних системах. Розрахунок іонізаційної рівноваги в кластерній плазмі насиченої пари металу. Електропровідність кластерної суміші - аналога композиту.

Проблема кульової блискавки. Колекції спостережень. Визначення. Характер руху. Поява і розпад. Функція розподілу по енергіям. Властивості кульової блискавки. Аналіз спостережень: взаємодія з навколишнім повітрям, характер збереження енергії. Моделювання кульової блискавки. Експерименти Тесли, Капіци, Корум. Фрактальні явища та першопричина кульової блискавки. Теорія Смірнова: фрактальний клубок - новий стан речовини.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- [1] Pogosov, V.V. Energetics of charged metal clusters containing vacancies [Текст] / V.V. Pogosov, V.I. Reva // Journal of Chemical Physics. - 2018 -V. 148. - 044105.
- [2] Батыгин В.В., Топтыгин И.Н. Сборник задач по электродинамике. – М.: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2010. – 640 с.
- [3] Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т.2 – Москва: Физматлит, 1959 с. 220.
- [4] Pogosov, V.V. Energetics of metal slabs and clusters: the rectangle-box model / V.V. Pogosov, V.P. Kurbatsky, E.V. Vasyutin // Phys. Rev. - 2005 - V. B71. - 195410.
- [5] Погосов В.В. Введение в физику зарядовых и размерных эффектов. Поверхность, кластеры, низкоразмерные системы – М.: Физматлит, 2006. 328 с.
- [6] Шпак А.П., Погосов В.В., Куницкий Ю.А. Введение в физику ультрадисперсных систем – К.: Академперіодика, 2006. – 423 с.
- [7] В.В.Погосов, Є.В.Васютін, Мартинюк Р.В., Коротун А.В. Методичні вказівки до курсового проекту “Одноелектронний транзистор” з дисципліни “Фізика твердого тіла” – ЗНТУ, 2006. – 30 с.
- [8] В.В.Погосов, В.Г. Корніч, Є.В.Васютін, К.В.Пугіна, В.І.Кіпріч. Основи нанофізики і нанотехнологій (електронний підручник). – Запоріжжя: ЗНТУ, 2008. – 650 с.

- [9] В.В.Погосов, А.В.Бабіч, А.В.Коротун. Метод. вказ. до курсового проекту з дисц. “Фізика наноплівки і кластерів”. – Запоріжжя: ЗНТУ, 2010, – 26 с.