

## НАБЛЮДЕНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ В АНСАМБЛЕ НАНОМЕТРОВЫХ КЛАСТЕРОВ Au НА ПОВЕРХНОСТИ NaCl(100) ПРИ БОЛЬШИХ СКОРОСТЯХ ОСАЖДЕНИЯ

В.Д.Борман, А.В.Зенкевич, С.Ч.Лай, В.Н.Неволин, М.А.Пушкин, В.Н.Тронин,  
В.И.Троян<sup>1)</sup>, Дж.Шевалье<sup>+2)</sup>

Московский государственный инженерно-физический институт  
115409 Москва, Россия

<sup>+</sup> *Institute of Physics and Astronomy, University of Århus  
DK-8000 Århus C, Denmark*

Поступила в редакцию 4 июля 2000 г.

После переработки 10 июля 2000 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по импульсному лазерному осаждению атомов Au на поверхности NaCl(100). Обнаружено пространственное упорядочение на начальной стадии осаждения в ансамбле кластеров золота в условиях, далеких от термодинамического равновесия. Предложен механизм, основанный на идее распада образующихся фрактальных структур в результате развития неустойчивых мод концентрации конденсированного вещества.

PACS: 68.35.Fx

Интерес к возникновению упорядоченных структур в ансамбле металлических кластеров нанометрового размера на поверхности связан как с проблемой формирования системы квантовых точек на поверхности полупроводников [1], так и с фундаментальными проблемами кинетики фазовых переходов в сильно неравновесных условиях [2]. Эффект упорядочения в ансамбле кластеров Au может возникать в условиях сильной неравновесности на начальной стадии зарождения фазы вследствие развития неустойчивых мод концентрации осажденного вещества на определенных волновых векторах. Явления упорядочения кластеров наблюдались недавно лишь в слабо-неравновесных условиях в режиме коалесценции Лифшица – Слезова [3] в ансамбле кластеров микронного масштаба [4–6].

В настоящей работе было обнаружено упорядочение в системе кластеров золота нанометрового масштаба на поверхности NaCl(100) на начальной стадии зарождения фазы в условиях, далеких от термодинамического равновесия, при импульсном лазерном осаждении (ИЛО) [7, 8].

Образование зародышей новой фазы обычно описывается либо теорией Зельдовича – Фолмера – Вебера (З-Ф-В) [9], либо атомистической теорией [10], которые заведомо не применимы для систем, находящихся в условиях, далеких от термодинамического равновесия. В этих условиях, по-видимому, более обоснованным было бы использование модели кинетики фазовых переходов с участием неустойчивых состояний (спинодальный распад) [11, 12], в рамках которой появляются модулированные релаксационные структуры. Однако нами обнаружено, что при импульсном осаждении ( $\tau_u \approx 10^{-6}$  с), вызванном одним лазерным импульсом, упорядочение в ансамбле образующихся 3D кластеров (капель) золота не возникает. В то же время при

<sup>1)</sup> e-mail: mal@park.mephi.ru

<sup>2)</sup> J.Chevallier.

осаждении этого же количества вещества за 50 импульсов упорядоченная структура в ансамбле кластеров образуется.

Предложен механизм образования наблюдаемого ансамбля 3D кластеров как результат распада фрактальных 2D структур, возникающих при степенях покрытия, достигающих перколяционного порога  $\theta \approx \theta_c$  за время одного импульса. Образовавшиеся 2D фрактальные структуры неустойчивы в силу большой термодинамической неравновесности условий их образования. Вследствие развития неустойчивых мод флуктуации концентрации осажденного вещества происходит распад 2D фрактальных структур и их превращение в 3D кластеры.

Экспериментальное исследование процесса образования и роста кластеров золота на поверхности NaCl(100) проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на образцах, полученных лазерным осаждением Au на свежесколотые кристаллы NaCl(100) при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума ( $P_{\text{ост}} \approx 5 \cdot 10^{-10}$  Торр). Контроль состава осаждаемого металла осуществлялся *in situ* с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Излучение YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda = 1.06$  мкм) с энергией  $E = 80 \div 200$  мДж в режиме модулированной добротности ( $\tau = 15$  нс) и частотой повторения импульсов 25 Гц фокусировалось на мишень Au. Изменением геометрии взаимного расположения мишени и подложки и энергии лазерного излучения количество осаждаемых за один импульс атомов Au менялось в диапазоне  $10^{13} \div 10^{15}$  ат/см<sup>2</sup> при длительности импульса осаждения  $\tau_u \sim 10^{-7} \div 10^{-6}$  с. Согласно [8, 13], при плотностях мощности лазерного излучения  $10^8 \div 10^9$  Вт/см<sup>2</sup> энергия конденсирующихся атомов составляла  $10 \div 100$  эВ при наличии в атомарном пучке до 5% ионизированной компоненты. Дополнительные сравнительные эксперименты по осаждению Au на радиационно облученную и необлученную поверхности NaCl показали, что в пределах ошибки различия в распределениях кластеров Au отсутствуют. Полное количество осажденных атомов Au на единицу поверхности измерялось *ex situ* методом обратного резерфордского рассеяния (ОРР) ионов He<sup>+</sup>. Согласно результатам ОРР, за  $\tau_u \approx 10^{-6}$  ( $N = 1$  имп.) на поверхности конденсируется  $n \approx 5 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>. При этом степень заполнения поверхности  $\theta \simeq n/n_0 \simeq 0.77$  ( $n_0 \approx 6.7 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup> – поверхностная концентрация активных центров на NaCl(100) [14]).

ПЭМ изображения позволяют восстановить функцию распределения кластеров по расстояниям до ближайших соседей  $f(\bar{d}_{nn})$ , где  $\bar{d}_{nn} = d_{nn}/\langle d \rangle$ , а также провести фурье-анализ этих изображений.

На рис.1а представлен типичный фрагмент ПЭМ-изображения кластеров Au, сформировавшихся на поверхности NaCl(100) после осаждения Au в результате одного лазерного импульса. Согласно оценкам, количество атомов в видимых кластерах составляет  $\sim 20\%$  от полного количества, определенного методом ОРР. Распределение  $f(\bar{d}_{nn})$  приведено на рис.1б. Здесь  $\langle d \rangle = 415$  Å. На этом же рисунке приведено смоделированное распределение  $f(\bar{d}_{nn})$  для точек, случайно расположенных на поверхности с той же средней плотностью, что и у кластеров. Видно, что функция распределения  $f(\bar{d}_{nn})$  для кластеров Au, при  $N = 1$  имп в пределах ошибки совпадает со случайным распределением.

ПЭМ-изображение кластеров Au, полученных после 50 импульсов при том же полном количестве осажденных на поверхность NaCl атомов  $n \approx 5 \cdot 10^{14}$  ат/см<sup>2</sup>, представлено на рис.2а. Распределение по расстояниям до ближайших соседей  $f(\bar{d}_{nn})$

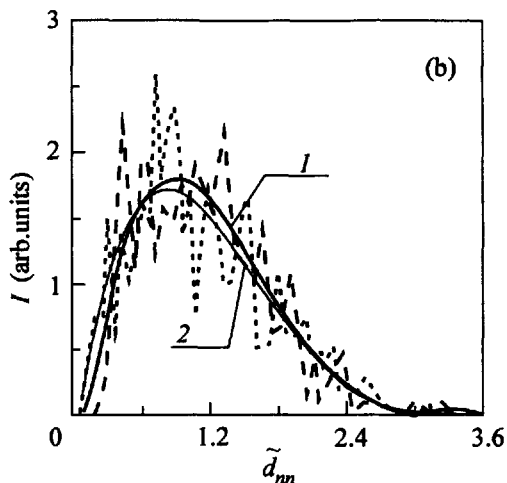
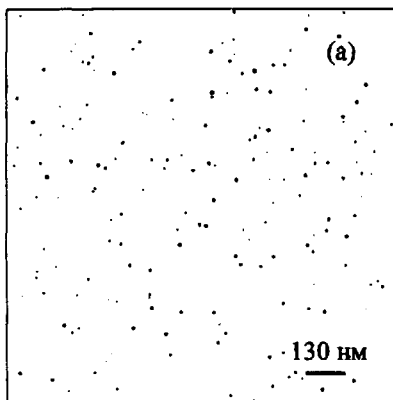


Рис.1. а) ПЭМ-изображение кластеров Au на поверхности NaCl(100) при 1 лазерном импульсе. б) Функция распределения по расстояниям до ближайших соседей  $\tilde{d}_{nn} = d_{nn}/\langle d \rangle$ : 1 – при 1 лазерном импульсе ( $\langle d \rangle = 415 \text{ \AA}$ ), 2 – случайное распределение

приведено на рис.2б ( $\langle d \rangle = 35 \text{ \AA}$ ). В отличие от случая  $N = 1$  имп наблюдается сужение пика распределения кластеров по расстояниям  $f(\tilde{d}_{nn})$ . Результаты фурье-обработки ПЭМ-изображений кластеров Au на NaCl представлены на рис.3. Наличие

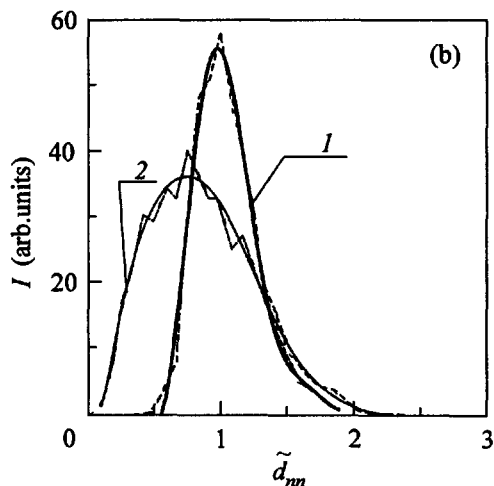
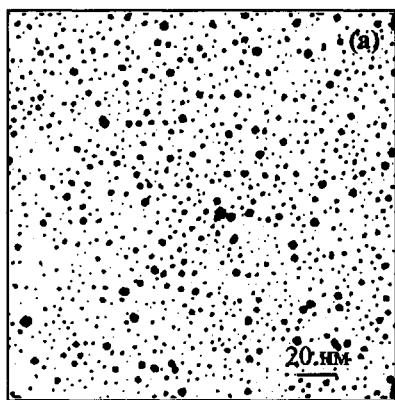


Рис.2. а) ПЭМ-изображение кластеров Au на поверхности NaCl(100) при 50 лазерных импульсах. б) Функция распределения по расстояниям до ближайших соседей  $\tilde{d}_{nn} = d_{nn}/\langle d \rangle$ : 1 – при 50 лазерных импульсах ( $\langle d \rangle = 35 \text{ \AA}$ ), 2 – случайное распределение

характерных размытых колец свидетельствует об упорядочении в системе кластеров. Эти результаты коррелируют с данными по расчету распределений по расстояниям  $\tilde{d}_{nn}$ . Наблюдаемая дифракционная картина свидетельствует о существовании характерного масштаба  $L_k = 2\pi/k$ ,  $k \approx (1.9 \pm 0.2) \cdot 10^7 \text{ см}^{-1}$ , на котором проявляется упорядочение системы кластеров. Сужение относительно случайного распределения  $f(\tilde{d}_{nn})$  и положение максимума в этой зависимости (см. рис.2б) также свидетельст-

вуют о возможном упорядочении в ансамбле кластеров. Отсутствие дифракционных колец в проведенной фурье-обработке ПЭМ-изображений кластеров при  $N = 1$  имп. и системы случайно распределенных точек подтверждает неупорядоченное (случайное) распределение  $f(\vec{d}_{nn})$  при  $N = 1$  имп.

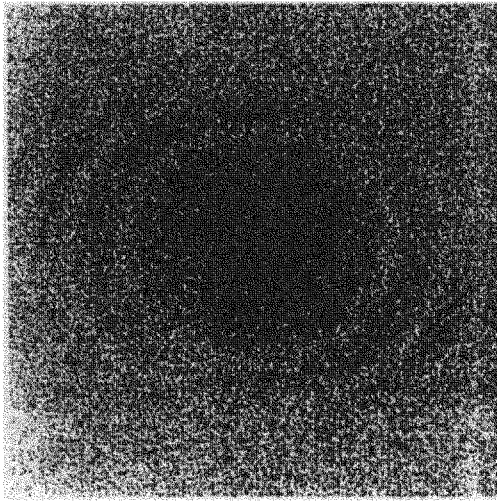


Рис.3. Фурье-обработка ПЭМ-изображения кластеров Au на поверхности NaCl(100) при 50 лазерных импульсах

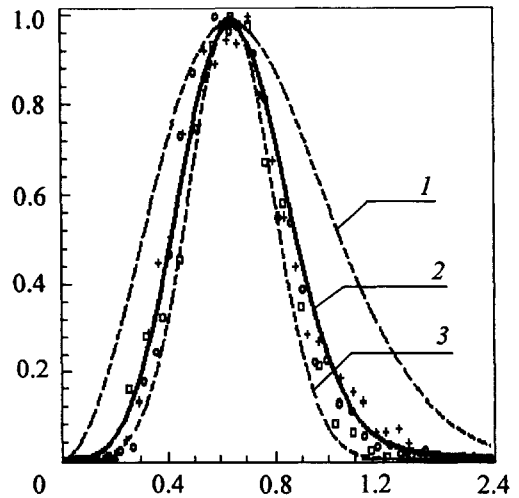


Рис.4. Нормированные распределения кластеров Au по расстояниям до ближайших соседей: 1 - случайное распределение, 2 - распределение, рассчитанное по формуле (4): крест - 30 имп, квадрат - 50 имп, ромб - 100 имп, 3 - распределение Гаусса

Таким образом, в результате проведенных экспериментов было обнаружено, что за время длительности импульса ( $\tau_u \approx 10^{-6}$  с) распределение кластеров носит случайный характер. При том же количестве осажденного вещества за время  $t \approx 2$  с ( $N = 50$  имп,  $f = 25$  Гц) распределение кластеров по расстояниям отличается от случайного, а именно: сужается и носит упорядоченный характер.

Особенностью ИЛО является большая скорость осаждения вещества по сравнению с термическим испарением ( $j_{\text{ИЛО}}/j_{\text{терм}} \approx 10^7$ ) на временах доставки частиц  $\tau_u \approx 10^{-6}$  с, то есть образование кластеров происходит в существенно неравновесных условиях. Поскольку за время  $\tau_u$  достигается степень заполнения  $\theta \approx 1$  и, следовательно, расстояние между адатомами  $l_0 \sim n^{-1/2} \approx 5 \text{ \AA} \geq a$  ( $n \approx 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  и  $a \approx 4 \text{ \AA}$  - параметр решетки NaCl), то атомы Au можно считать неподвижными. По мере увеличения степени заполнения часть атомов оказывается рядом, образуя "геометрические" 2D фрактальные кластеры, содержащие различное число атомов. Действительно, перераспределение атомов по периметру  $l_p$  кластера происходит за время  $\tau \approx (l_p)^2/D$ . Оценки показывают, что кластеры с размером  $r > 10 \text{ \AA}$  будут фрактальными ( $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [10]), поскольку для них  $\tau > \tau_u$ . Когда концентрация атомов достигает некоторого критического значения  $\theta_c$  (перколяционный порог), размер кластера становится бесконечно большим. Для 2D систем, к которым, по-видимому, можно отнести кластеры на поверхности, величина  $\theta_c$  составляет  $\theta_c \approx 0.5$  [15]. Время достижения порога перколяции может быть оценено как  $\tau_x \approx \theta_c \tau_u / \theta \approx 6 \cdot 10^{-7} \text{ с}$  ( $\theta \approx 0.77$ ). При таких  $\theta$  в системе присутству-

ют 2D фрактальные кластеры с числом атомов  $n_a \geq 2$ . Одиночные атомы в этих условиях практически отсутствуют [15]. Перераспределения осажденного вещества между кластерами не происходит, поскольку кластеры с  $n_a \geq 2$  малоподвижны [14] ( $D_n/D_1 \sim \exp(-(n-1) \cdot E_d/T) \ll 1$ , где  $D_n$  – коэффициент диффузии кластера, содержащего  $n$  атомов,  $E_d \sim 0.22$  эВ – энергия активации диффузии [10],  $T = 300$  К). Распад фрактальных кластеров может происходить путем развития неустойчивых мод плотности осажденного вещества с волновыми векторами  $k$  [16]. Ввиду неоднородности исходной системы (распределение фрактальных кластеров по размерам) спектр возможных значений  $k$  неустойчивых мод может быть ограничен максимальным ( $L_{max}$ ) и минимальным ( $L_{min}$ ) размерами фрактальных кластеров. В этих условиях определяемая в [16] степень пересыщения  $\eta = \theta/\theta_c$  составляет величину  $\eta \geq 1$ . Неустойчивые моды с  $k_{min} = 2\pi/L_{max}$  будут наблюдаться лишь для тех  $k$ , для которых время  $\tau_{k_{min}} \leq \tau_u$ , и составлять  $k_{min} \approx (\tau_u \cdot D)^{-1/2} \approx 6 \cdot 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Таким значениям  $k_{min}$  соответствует характерный размер  $L_{max} \approx 1800 \text{ \AA}$ . Именно эта величина является, согласно ПЭМ-измерениям, максимальным расстоянием между видимыми 3D кластерами и, следовательно, максимальным размером фрактального 2D кластера. Времена развития неустойчивых мод с  $k_{max} = 2\pi/L_{min}$  можно оценить, исходя из предположения, что характерный размер минимального кластера (димера) составляет  $L_{min} \approx 10 \text{ \AA}$ :

$$\tau_{k_{max}} \approx (D \cdot k_{min}^2)^{-1} \approx 10^{-10} \text{ с} \ll \tau_u.$$

Следовательно, в наших условиях развиваются неустойчивые моды в широком диапазоне значений волновых векторов  $k_{min} < k < k_{max}$ , что и определяет случайный характер распределения видимых 3D кластеров (см. рис.1b).

Отношение количества вещества в невидимых и видимых 3D кластерах можно оценить из:

$$W(y) = \left( \int_y^{n_a} F(n) dn \right) / \int_{n_a}^{\infty} F(y) dn. \quad (1)$$

Здесь

$$F(n) = n^{-\beta} \exp(-\epsilon(N)n^z), \quad (2)$$

$\epsilon(N) = N[\theta(N) - \theta_c]$ ,  $\beta$ ,  $z$ , – показатели, функция распределения фрактальных кластеров по числу атомов в них [17]. Здесь значение  $y$  – число атомов в кластере минимального размера, а  $n_a$  – число атомов в кластере минимально наблюдаемого размера. Согласно экспериментальным данным видимые кластеры  $R \approx 15 \text{ \AA}$  ( $n_a \approx (R/a)^3$ ) содержат  $n_a \approx 150$  атомов, а их часть, в соответствии составляет  $\sim 20\%$  от полного количества осажденного вещества. Следовательно, отношение  $W = 4$ , и минимальное число атомов в кластере составляет  $y \approx 3$  атомов, что не противоречит экспериментальным результатам.

Предложенный механизм конденсации металлических кластеров позволяет объяснить образования кластеров Au на поверхности NaCl при  $N = 50$  имп и возможное упорядочение в системе кластеров. При  $N = 50$  имп составляет  $\tau_f = 4 \cdot 10^{-2}$  с. Степень заполнения за один импульс равна  $\theta_{a/50} \approx 0.016 \ll \theta_c$ , и следовательно перколяционный порог не достигается, т.е. не все вещество кластеризовано, и на поверхности присутствуют подвижные отдельные атомы золота. Их наличие приводит к перераспределению вещества между кластерами и, следовательно, их рос-

ту за времена между двумя последовательными импульсами  $\tau_f = 4 \cdot 10^{-2} \text{ с} \gg \tau_a$  ( $f = 25 \text{ Гц}$ ). Действительно, диффузионная длина атомов Au на этих временах  $l_f \approx \sqrt{D\tau_f} \approx 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$  и сопоставима со средним расстоянием между кластерами  $\langle d \rangle \approx N^{-1/2} \approx 10^{-5} \text{ см}$  ( $N \approx 10^{10} \text{ см}^{-2}$  – плотность кластеров). При дальнейшем осаждении величина  $\langle d \rangle$  уменьшается и, следовательно,  $\langle d \rangle \ll l_f$ . Такая картина будет наблюдаться вплоть до момента, когда области диффузионного захвата атомов островками у двух ближайших островков перекрываются (диффузионное взаимодействие кластеров). Это явление можно сопоставить с перколяционным переходом по диффузионным зонам (бесконечный кластер по белым шарам). Этот переход происходит, если степень заполнения поверхности островками  $\theta(N)$  с учетом размера их диффузионных зон ( $L_{diff}$ ) достигает перколяционного порога для двумерной решетки  $\theta_c \approx 0.5$  [15]:

$$\theta(l_{diff}/\langle R \rangle)^2 \approx \theta_c. \quad (3)$$

При  $N = 50$  имп величина  $\theta(N) \approx 0.11$ ,  $\langle R \rangle \approx 15 \text{ \AA}$ , и согласно (3)  $L_{diff} \approx 33 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется со средним расстоянием  $\langle d \rangle \approx 35 \text{ \AA}$ , полученным исходя из обработки ПЭМ-изображений. Таким образом, перекрытие диффузионных зон приводит к наблюдаемому экспериментально упорядочению кластеров по расстояниям между ними (см. рис.2b).

Используя соотношение  $n \cdot R^\alpha = \text{const}$  (сохранение вещества,  $n \sim d^{-2}$  и  $R$  – плотность и размер кластеров,  $\alpha > 1$ ) и неизменность плотности конденсированной фазы в кластере  $\rho = n \cdot R^{-\gamma} = \text{const}$  ( $\gamma > 1$ ), нетрудно получить функцию распределения кластеров по расстояниям после  $N \gg 1$  импульсов:

$$f_N(d) = A(N) \tilde{d}_{nn}^\mu \exp[-\epsilon(N) \tilde{d}_{nn}^\nu], \quad (4)$$

где  $A(N)$  – нормировочный множитель,  $\mu > 1$  и  $\nu > 1$  – показатели. Для сравнения с экспериментальными распределениями кластеров по расстояниям, полученным при  $N = 30, 50$  и  $100$  имп, удобно перейти в (4) к новой переменной  $y = \epsilon(N)^{1/\nu} \tilde{d}_{nn}$ , что позволяет представить функцию распределения в виде

$$F(y) = y^\mu \cdot \exp(-y^\nu). \quad (5)$$

Нормированная таким образом функция распределения  $F(y)$  не зависит от числа импульсов  $N$  и, в этом смысле, является универсальной функцией переменной  $y$ .

На рис.4 представлены зависимости  $F(y)$  для  $N = 30, 50$  и  $100$  имп при  $\mu = 3.8$  и  $\nu = 2.6$ . Видно, что экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на кривую, описываемую распределением (5), во всей области значений  $y$  что подтверждает сделанный вывод об универсальности зависимости распределения кластеров по расстояниям между ними. На этом же рисунке для сравнения нанесены зависимости случайного (кривая 1) и гауссова (кривая 3) распределений. Независимость функции  $F(y)$  от числа импульсов позволяет сделать вывод о самоподобии пространственного упорядочения кластеров золота на поверхности NaCl(100).

Авторы благодарны С.Э.Гуляеву и Н.А.Филатовой за помощь в обработке экспериментальных результатов и А.А.Тимофееву за помощь в проведении ПЭМ-измерений.

2. А.И.Олемской, Н.В.Коплык, УФН **165**, 10 (1995).
3. И.М.Лифшиц, В.В.Слезов, ЖЭТФ **35**, 331 (1959).
4. G.R.Carlow and M.Zinke-Allemang, Phys. Rev. Lett. **78**, 24 (1997).
5. G.R.Carlow, R.J.Barel, and M.Zinke-Allemang, Phys. Rev. **B56**, 19 (1997).
6. M.Zinke-Allemang, Thin Solid Films **346**, 1 (1999).
7. J.C.S.Kools, *Pulsed Laser Deposition of Metals*, Eds. Chirsley, Hubler, Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Wiley, New York, 1994.
8. A.Zenkevitch, J.Chevallier, and I.Khabelashvili, Thin Solid Films **311**, 119 (1997).
9. Е.М.Лифшиц, Л.П.Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва, 1979.
10. J.A.Venables and G.D.T.Spiller, in: *Surface Mobilities on Solid Materials. Fundamental Concepts and applications*, Ed. Vu T.Binh, NATO ASI Series **86** (1981).
11. В.П.Скрипов, А.В.Скрипов, УФН **128**, 193 (1979).
12. K.Binder, *Spinodal Decomposition*, Eds. R.W.Cahn, P.Haasen, and E.J.Kramer, *Materials Science and Engineering*, **5**, Ed. P.Haasen, *Phase Transformation in Materials*, VCH, Weinheim, **405**, 71 (1991).
13. Ю.А.Быковский, С.М.Сильнов, Е.А.Сотниченко, В.А.Шестаков, ЖЭТФ **66**, 285 (1987).
14. В.Lewis and M.R.Jordan, Thin Solid Films **6**, 1 (1970).
15. М.В.Исиченко, Rev. of Modern Physics **64**, 4 (1992).
16. В.Д.Борман, Ю.Ю.Лебединский, В.И.Троян, ЖЭТФ **114(7)**, 1 (1998).
17. А.А.Абрикосов, Письма в ЖЭТФ **29**, 1 (1979).