

Наблюдение фрактальных нанокластеров при импульсном лазерном осаждении золота

В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, М. А. Пушкин, В. Н. Тронин, В. И. Троян

Московский государственный инженерно-физический институт (технический университет) 115409 Москва, Россия

Поступила в редакцию 25 апреля 2001 г.

Представлены результаты исследования фрактальной структуры кластеров Au, возникающих при импульсном лазерном осаждении в условиях сильного отклонения от термодинамического равновесия. Предложен механизм формирования фрактальных нанокластеров как результат распада сильно скоррелированного начального состояния в неравновесной системе адатомов. В рамках данного механизма удается качественно описать геометрическую форму наблюдаемых фрактальных структур и оценить их размерность.

PACS: 64.10.-i, 64.60.Ak, 81.15.Fg

В настоящее время происходит активное проникновение идей фрактальной геометрии в различные области современной физики [1, 2]. Фрактальная природа исследуемых объектов проявляется в неравновесных процессах, таких как образование зародышей новой фазы. В частности, оказалось, что кластеры осажденного на подложку металла даже в условиях небольшой неравновесности могут иметь фрактальную структуру [2].

Рост фрактальных кластеров микронных размеров описывается моделями лимитируемой диффузией агрегации [3], кластер-кластерной агрегации, баллистической моделью Идена [2]. Общим в этих моделях является предположение о наличии сферического зародыша роста, с последующим развитием наблюдаемых [2] дендритных структур микронных размеров лишь на более поздней стадии. Существование такой сферической “затравки” естественно ожидать при небольшой неравновесности в рамках модели Зельдовича–Фолмера–Вебера [4]. Идея существования фрактальных кластеров нанометрового размера при импульсном лазерном осаждении (ИЛО) была высказана в [5] при объяснении явления упорядочения кластеров Au на поверхности NaCl(100).

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования геометрической структуры нанокластеров Au, формирующихся на поверхности NaCl(100) в условиях сильного отклонения от термодинамического равновесия, которые имеют место при ИЛО. Оказалось, что в этих условиях кластеры нанометрового размера ($\sim 20 \text{ \AA}$) имеют фрактальную структуру. При этом важным отличием от наблюдаемых [2] кластеров микронных размеров является то, что фрактальность получен-

ных нами нанокластеров исчезает при увеличении их размера.

Как показал проведенный анализ характерных времен, процесс образования фрактальных нанокластеров является следствием эволюции неравновесного начального состояния системы осажденных атомов на временах, при которых информация о начальных состояниях системы не полностью потеряна. На таких временах принципиальным становится дискретный характер движения броуновских взаимодействующих частиц на поверхности [6]. Координаты этих частиц при определенных значениях параметров системы (скорость доставки атомов к поверхности, температура и симметрия подложки) образуют множества, которые обладают свойствами известных [7] множеств Жюлиа. Границы этих множеств, являющихся периметрами кластеров, имеют фрактальную структуру [8], что и позволяет объяснить фрактальную форму образующихся кластеров и оценить их размерность.

Формирование кластеров металла нанометрового масштаба осуществлялось методом ИЛО Au на кристаллы NaCl(100) и высоко ориентированного пиролизованного графита (ВОПГ) при комнатной температуре в условиях сверхвысокого вакуума ($p \approx 5 \cdot 10^{-10}$ торр) в камере препарирования электронного спектрометра XSAM-800. Контроль поверхности осуществлялся *in situ* с помощью электронной оже-спектроскопии. Излучение YAG:Nd³⁺-лазера ($\lambda = 1.06 \text{ мкм}$) с энергией $E = 80 \div 200 \text{ мДж}$ в режиме модулированной добротности ($\tau = 15 \text{ нс}$) и частотой повторения импульсов 25 Гц фокусировалось на мишень Au. Количество осаждаемых за один импульс атомов Au менялось в диапазоне $10^{13} \div 10^{15} \text{ ат/см}^2$ при длительности им-

пульса осаждения $\tau_p \sim 10^{-6}$ с. Полное количество осажденного вещества измерялось *ex situ* методом обратного резерфордского рассеяния ионов He^+ . Для сравнения были проведены эксперименты по термическому осаждению (ТО) эквивалентного количества Au на кристаллы $\text{NaCl}(100)$ и ВОПГ. Скорость термического осаждения составляла $\sim 10^{14}$ ат/см²·с.

Анализ структуры кластеров Au проводился методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Для лазерного осаждения степень заполнения Θ поверхности NaCl видимыми кластерами Au ($\Theta = S/S_0$, где S_0 – общая площадь поверхности подложки, S – площадь, занимаемая кластерами золота) составляет $\Theta_{\text{PLD}} \approx 0.1$ при полном количестве осажденного вещества, $n_{\text{PLD}} \approx 1.1 \cdot 10^{15}$ ат/см². Распределение кластеров по размерам $f(r)$ приведено на

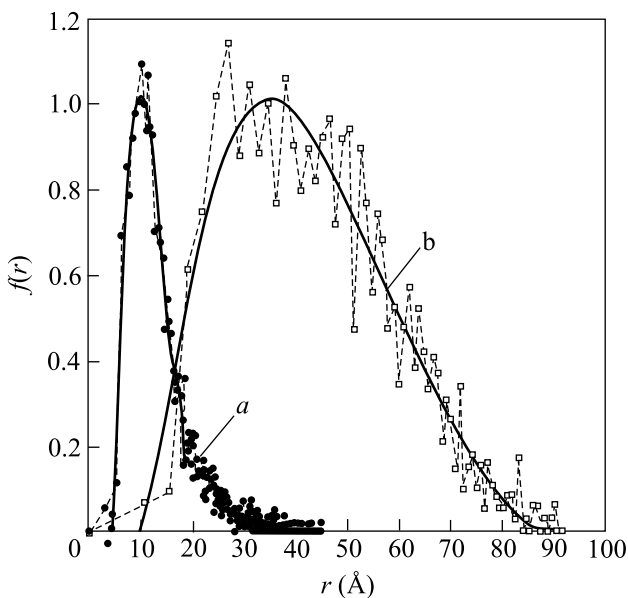


Рис.1. Распределения кластеров Au по размерам, полученные из анализа ПЭМ изображений: *a* – лазерное осаждение ($\langle r \rangle \approx 15$ Å); *b* – термическое осаждение ($\langle r \rangle \approx 46$ Å)

рис.1,*a*. Здесь средний размер кластера $\langle r \rangle = 15$ Å. Для ТО осаждения полное количество осажденных атомов составило $n_{\text{TE}} \approx 1.25 \cdot 10^{15}$ ат/см². Степень заполнения в этом случае составляет $\Theta_{\text{TE}} \approx 0.06$, а $\langle r \rangle \approx 46$ Å (см. рис.1,*b*). Поскольку метод ПЭМ нечувствителен к двумерным объектам, величину r необходимо понимать как размер трехмерной части островков.

На основе ПЭМ изображений был проведен анализ формы кластеров Au. Использовалась стандартная методика определения соотношения между площадью и периметром исследуемого объекта [9]. ПЭМ из-

ображения разбивались на квадратные ячейки (пиксели), и для каждого кластера из диапазона значений $r = 6 \div 60$ Å для ИЛО и $r = 20 \div 120$ Å для ТО определялись в пикселях значения площади S и периметра p . Размер одного пикселя b для ИЛО составлял $b = 3$ Å, для ТО $b = 10$ Å.

В общем случае соотношение между площадью и периметром двумерного объекта представляется в виде [9]

$$S = \mu(\nu)p^\nu, \quad (1)$$

где ν – размерность объекта, $\mu(\nu)$ – величина, не зависящая от p . Построение зависимости $\lg(S)$ от $\lg(p)$ позволяет получить значение размерности исследуемых кластеров. В случае гладкой границы исследуемых объектов $\nu = 2$ ($S \sim p^2$). Нецелое значение параметра ν (дробная размерность) может свидетельствовать о существовании фрактальной структуры. При использовании данного метода определения размерности особое внимание нами уделялось учету ложных эффектов обработки, связанных с конечным размером пикселя.

Зависимости $\lg(S)$ от $\lg(p)$ для значений периметра кластера $p = 30 \div 75$ Å для ИЛО и $p = 100 \div 250$ Å для ТО представлены на рис.2. Здесь $\nu_{\text{PLD}} = 1.7 \pm 0.1$ для ИЛО и $\nu_{\text{TE}} = 2.0 \pm 0.1$ для ТО. Отметим, что в слу-

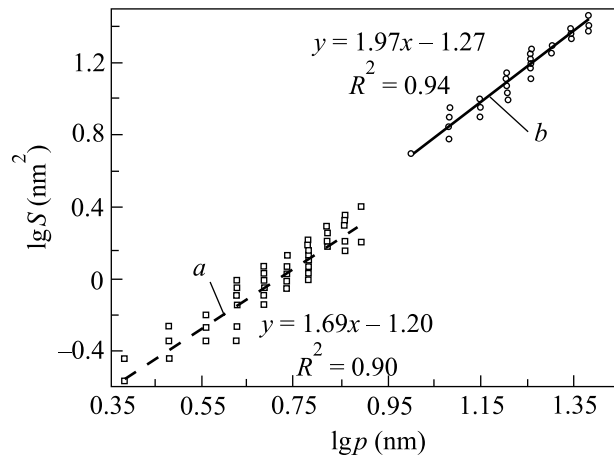


Рис.2. Соотношение периметра p и площади S кластеров Au на NaCl при ИЛО (*a*) и ТО (*b*), полученное из обработки ПЭМ изображений

чае ТО кластеры с периметром $p < 100$ Å ($r < 25$ Å) не наблюдались. Для кластеров больших размеров наблюдалось увеличение показателя ν , достигающего значения $\nu = 2.0$ при $r \approx 35$ Å для ИЛО и $r \approx 70$ Å при ТО.

Таким образом, при ИЛО наблюдаемая ПЭМ структура кластеров Au с размерами $r \approx \langle r \rangle$ имеет фрактальную размерность [9] $D_{\text{PLD}} = 2/\nu_{\text{PLD}} \approx$

$\approx 1.21 \pm 0.07$, а при ТО структура кластеров в том же диапазоне значений r имеет размерность $D_{TE} = 2/\nu_{TO} \approx 1.05 \pm 0.05$. Следовательно, можно предположить, что структура кластеров, образующихся при лазерном осаждении металла, близка к фрактальной, в отличие от ТО, при котором кластеры нефрактальны. Наблюдаемое различие в форме образующихся кластеров Au может свидетельствовать о существенно разных механизмах роста конденсата при лазерном и термическом осаждении. Фрактальная структура кластеров, образующихся при ИЛО металла, проявляется только на начальных стадиях роста ($r = 10 \div 20 \text{ \AA}$). Кластеры больших размеров ($r \geq 35 \text{ \AA}$) имеют гладкую форму, то есть нефрактальны.

Простейшей моделью двумерного фрактального кластера может служить снежинка Кох. На рис.3 представлено сравнение ПЭМ изображения реальных

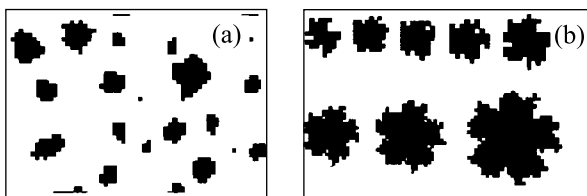


Рис.3. Сравнение ПЭМ изображения реальных кластеров Au на NaCl (a) и модельных фракталов Кох с размерностью $D_K \approx 1.21$ (b)

кластеров Au, образованных при ИЛО ($r \approx \langle r \rangle$), с модифицированной снежинкой Кох [10] ($D_K \approx 1.21$). Наблюдаемое сходство реальных и модельных кластеров может служить аргументом в пользу того, что мы имеем дело с физическими фракталами.

При ИЛО часть осажденного вещества может быть сосредоточена в двумерных структурах [11]. Для исследования таких структур был использован метод сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Изображение кластеров Au на поверхности ВОПГ, полученных ИЛО при одном лазерном импульсе (полное количество осажденного вещества $n_{PLD} \approx 1.3 \cdot 10^{14} \text{ ат./см}^2$), представлено на рис.4. Степень заполнения поверхности кластерами Au составляла $\Theta_{PLD} \approx 0.1$. Для анализа формы кластеров был сделан срез данного СТМ изображения на уровне одного монослоя по отношению к поверхности графита. Результат фрактальной обработки представлен на рис.5. Экспериментальные точки аппроксимируются линейной зависимостью с наклоном $\nu = 1.5 \pm 0.1$, что соответствует фрактальной размерности исследуемых кластеров $D = 1.33 \pm 0.5$. Отличие этой величины от

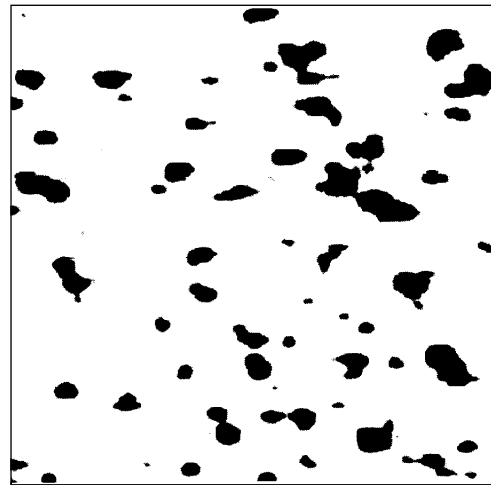


Рис.4. СТМ изображение кластеров Au на ВОПГ при лазерном осаждении ($N = 1$ имп, $n_{PLD} \approx 1.3 \times 10^{14} \text{ ат./см}^2$). Размер изображения $100 \times 100 \text{ нм}$

значения $D = 1.21$, полученного из анализа ПЭМ изображения кластеров Au при ИЛО, может объясняться различным характером образования кластеров: 2D на ВОПГ [11] и 3D на NaCl [12].

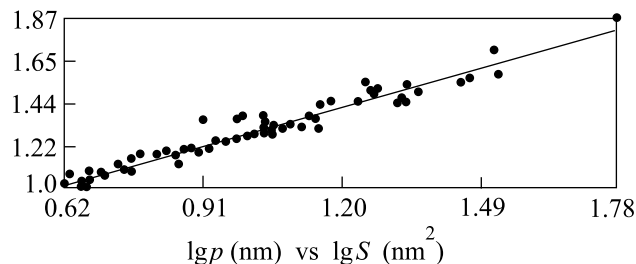


Рис.5. Соотношение периметра p и площади S кластеров Au на ВОПГ при ИЛО, полученное из обработки СТМ изображения. Наклон прямой $\nu \approx 1.50$

Рассмотрим процессы, происходящие на поверхности при осаждении атомов. В условиях, соответствующих ТО, при скорости осаждения $j \approx 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ за время жизни адатома на поверхности $\tau_T \approx 10^{-4} \text{ с}$ ($\tau_T = \tau_0 \exp(\varepsilon/T)$, $\tau_0 \approx 10^{-13} \text{ с}$, $\varepsilon \approx 0.6 \text{ эВ}$, $T = 300 \text{ К}$) он успевает совершить $m = \tau_T/\tau_1 \approx 10^4$ элементарных скачков ($\tau_1 \approx a^2/D \approx 10^{-8} \text{ с}$ – время элементарного скачка, $a = 4 \text{ \AA}$ – параметр решетки, $D \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – коэффициент поверхностной диффузии атомов Au [12]). Когда концентрация адатомов $n_a = j\tau_a$ достигает значения $n_a \geq n_{\text{sat}}$ (n_{sat} – поверхностная плотность адатомов в насыщенном двумерном газе), образуется конденсат. Описанная ситуация соответствует образованию новой фазы по механизму Зельдовича–Фолмера–Вебера [4].

Особенностью ИЛО является большая скорость осаждения ($j_{\text{PLD}}/j_{\text{TE}} \approx 10^7$). В этом случае степень заполнения поверхности атомами $\theta_c \approx 0.2$, соответствующая началу образования фрактального кластера (см. ниже), достигается за время $\tau_f = n_c/j_{\text{PLD}} \approx 10^{-7}$ с $\approx 0.1\tau_p$ ($n_c \approx \theta_c n_0$, $n_0 \approx 7 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$ [12]). Видно, что за времена τ_f атом совершает $m = \tau_f/\tau_1 \approx 10$ элементарных скачков. За это время на поверхности вследствие большой скорости заполнения ее адатомами формируется существенно неравновесная система взаимодействующих как между собой, так и с подложкой адатомов. Релаксация такой системы определяется начальными условиями и происходит путем движения каждой частицы в состояние, определяемое минимумом ее энергии (движение к аттрактору). Зона влияния аттрактора при $\theta > \theta_c$ “макроскопическая”. Действительно, как показывают оценки, размер фрактального образования при $\theta \approx \theta_c$ составляет $d_f \approx 10a \approx 4 \cdot 10^{-7}$ см, и на временах $\tau \approx d_f^2/D \approx 3 \cdot 10^{-8}$ с образуется кластер, состоящий из $N_a \approx d_f^2 \cdot n_c \approx 20$ атомов.

За время длительности импульса $\tau_p \approx 10^{-6}$ с при степени заполнения $\theta \approx 0.5$ образуются кластеры с числом частиц $N_a \approx 60$ атомов. При дальнейшем возрастании θ происходит увеличение числа частиц в кластере при сохранении размера и симметрии кластеров (сферизация, см. ниже рис.7).

Для описания механизма образования кластеров рассмотрим уравнение движения отдельной частицы на поверхности в приближении самосогласованного поля:

$$\dot{\mathbf{r}} = -\Gamma(\partial U/\partial \mathbf{r}), \quad (2)$$

где \mathbf{r} – радиус-вектор частицы, $\Gamma \sim D/T$ – подвижность, $U = U_1 + U_2$ – потенциальная энергия частицы, которая складывается из энергии самосогласованного поля всех осажденных частиц $U_1(n, |\mathbf{r}|)$, определяемого числом ближайших соседей, и поля кристаллической решетки подложки U_2 , отражающего симметрию ее поверхности.

На временах $\tau \geq \tau_1$ движение частицы на поверхности существенно дискретно, поэтому в уравнении (2) необходимо перейти к дискретному представлению. Тогда выражение (2) принимает вид

$$\mathbf{r}_{k+1} = \mathbf{r}_k - \tau_1 \Gamma \frac{\partial U(\mathbf{r}_k)}{\partial \mathbf{r}_k}. \quad (3)$$

Самосогласованное поле осажденных частиц U_1 , действующее на данную частицу, представим как $U_1 \approx Z f(\mathbf{r}_k - \bar{\mathbf{r}})$, где Z – число ближайших соседей для данной частицы, f – энергия парного взаимодействия адатомов, $\bar{\mathbf{r}}$ – среднее расстояние между адатомами.

Уравнение (3) в комплексном представлении с учетом симметрии поверхности относительно поворота на угол $2\pi/q$ [13] имеет вид:

$$z_{k+1} = Az_k + B(z_k^*)^{q-1}, \quad (4)$$

где $A = 1 - \tau_1 \Gamma (\theta n_0)^{1/2} \frac{\partial U_1}{\partial |z|} \Big|_{[\theta n_0]^{-1/2}}$, B – константа, имеющая смысл энергии связи частицы с подложкой. Из (3) и (4) видно, что коэффициент A можно представить в виде

$$A = 1 - \left(\frac{a}{d_f}\right)^2 \xi, \quad \xi = \frac{\partial U_1/\partial z}{T/d_f}. \quad (5)$$

Здесь $\partial U_1/\partial z$ – сила, отвечающая притяжению частиц к аттрактору, T/d_f – амплитуда температурных флуктуаций на размере фрактального кластера.

Выражение (4) представляет собой одномерное отображение комплексной плоскости на себя. Известно [7], что образы отображений такого рода в наиболее общем случае являются фракталами. Граница таких областей представляет собой множество Жюлиа [7, 8]. При определенных условиях на поверхности ($\theta(j)$, T , q) атомы, оказавшиеся в области, ограниченной множеством Жюлиа, будут двигаться к аттрактору, формируя кластер. Атомы, находящиеся вне этой области, будут удаляться от аттрактора. Таким образом, на поверхности возникают энергетические области, описываемые множествами Жюлиа, и поведение каждого адатома зависит от его начальных условий, что соответствует начальным стадиям эволюции сильно скоррелированных состояний неравновесной системы. Если параметр A в уравнении (4) лежит в определенном интервале значений, то в исследуемой системе образуются связанные множества Жюлиа. Из (5) видно, что образование таких множеств возможно в случае значительной неравновесности системы $\frac{\partial U_1}{\partial z} > \frac{T}{d_f} \left(\frac{d_f}{a}\right)^2$. Учет случайной силы в уравнении (2) не приводит к качественному изменению картины формирования фрактальных кластеров [14].

Важно отметить, что такие энергетические области представляют собой истинные (математические) фракталы, сохраняющие самоподобие на любом масштабе. Структура реального кластера должна в определенной степени повторять фрактальную структуру множества Жюлиа. Однако в силу конечного размера атома такой объект не может являться истинным математическим фракталом.

Предположим, что размерность физического нанокластера совпадает с размерностью “породившего” его множества Жюлиа D_J . Вычисление фрактальной

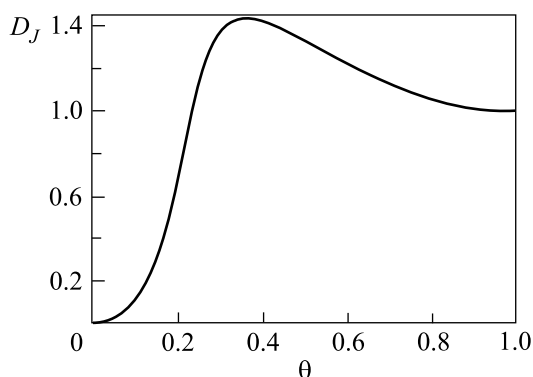


Рис.6. Зависимость размерности множеств Жюлиа D_J от степени заполнения θ за один импульс

размерности множества Жюлиа для отображения вида (4) проводилось численно с использованием ренормализационного уравнения Шредера [7, 8]. Зависимость D_J от степени заполнения поверхности атомами θ при энергиях взаимодействия атомов друг с другом $\varepsilon_{\text{Au-Au}} \approx 0.5$ эВ и с подложкой $\varepsilon_{\text{Au-C}} \approx 0.4$ эВ, $T = 300$ К и $q = 3$, что отвечает системе кластеров Au на ВОПГ, представлена на рис.6.

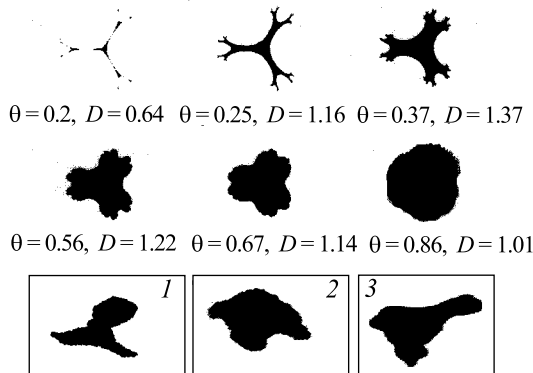


Рис.7. Последовательность множеств Жюлиа для отображения (4) и ряда значений θ и СТМ изображения отдельных физических кластеров Au на ВОПГ (1, 2, 3)

При малых значениях степени заполнения $D_J < 1$, то есть множество Жюлиа несвязно. Это значит, что при таких θ в условиях быстрого осаждения процесса кластеризации атомов на поверхности не происходит. При увеличении степени заполнения размерность D_J возрастает, достигая значения $D = 1.3$ при $\theta \approx 0.5$, и структура образующихся кластеров определяется структурой возникающих энергетических областей соответствующей размерности. На рис.7 приведена последовательность множеств Жюлиа для ряда значений θ и СТМ изображения отдельных физических кластеров Au на ВОПГ.

Таким образом, в условиях высоких скоростей осаждения при ИЛО золота на поверхность NaCl и ВОПГ были экспериментально обнаружены нанокластеры, имеющие фрактальную структуру, которая исчезает при увеличении их размера. Предложен механизм образования фрактальных нанокластеров как результат эволюции начальных состояний сильно неравновесной системы взаимодействующих атомов. Оказалось, что геометрическая структура возникающих нанокластеров существенным образом зависит от скорости доставки атомов к поверхности и определяется симметрией кристаллической решетки поверхности подложки. Полученные экспериментальные результаты позволяют говорить о существовании нового механизма формирования конденсированной фазы в условиях сильной термодинамической неравновесности, который не сводится к известному механизму спиnodального распада.

Авторы благодарны Д. О. Филатову и Э. Лэсгоору [E.Lægsgaard] за помощь в проведении СТМ измерений.

1. O. Malcali, D. A. Lidar, and O. Biham, Phys. Rev. **E56**, 2817 (1997).
2. *Фракталы в физике*, под ред. Л. Пьетноnero, Э. Тозатти, М.: Мир, 1988.
3. T. A. Witten and L. M. Sander, Phys. Rev. **B27**, 5863 (1983).
4. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, М.: Наука, 1979.
5. В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, С. Ч. Лай и др. Письма в ЖЭТФ, **72**, 216 (2000).
6. А. А. Мигдал, УФН **149**, 1 (1986).
7. Дж. Милнор, *Голоморфная динамика*, Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2000.
8. Х.-О. Пайтген, П. Х. Рихтер, *Красота фракталов. Образы комплексных динамических систем*, М.: Мир, 1993.
9. Е. Федер, *Фракталы*, М.: Мир, 1991.
10. Р. М. Кроновер, *Фракталы и хаос в динамических системах. Основы теории*, М.: Постмаркет, 2000.
11. T. Endo, T. Sumomogi, H. Maeta et. al., Material Transact., JIM **40**, 903 (1999).
12. J. A. Venables, G. D. T. Spiller, in: *Surface Mobilities on Solid Materials. Fundamental Concepts and applications*, Eds Vu T. Binh, NATO ASI Series, **86**, 1981.
13. В. И. Арнольд, *Геометрические методы в теории обыкновенных дифференциальных уравнений*, Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2000.
14. J.-P. Eckmann, Rev. Mod. Phys. **53**, 643 (1983).