

СТМ исследование фрактальных нанокластеров золота на поверхности ВОПГ, полученных импульсным лазерным осаждением

Г.А.Максимов, Д.О.Филатов, Ю.Ю.Гушина, Д.А.Антонов

¹Научно-Образовательный Центр Сканирующей Зондовой Микроскопии Нижегородского Государственного Университета им Н.И.Лобачевского проспект Гагарина 23, Нижний Новгород 603950, Россия

М.А.Пушкин, А.В.Зенкевич, В.Н.Тронин, В.И.Троян, В.Н.Неволин

²Московский Инженерно Физический Институт Каширское шоссе 31, Москва 115409, Россия

Исследовались морфология и электронная структура нанокластеров Au на поверхности высокоориентированного пиролизованного графита (ВОПГ) методом сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС). Нанокластеры Au получены методом импульсного лазерного осаждения (ИЛО) при больших скоростях осаждения (до 10^{21} см⁻²с⁻¹). Для сравнения исследованы нанокластеры Au/ВОПГ, выращенные в условиях термического равновесия методом термического осаждения (ТО). Установлено, что кластеры, сформированные ИЛО, имеют фрактальную структуру с размерностью границ $D \approx 1,4 \div 1,6$, зависящей от поверхностной концентрации Au, в то время как при ТО фрактальности границ не наблюдается. Образование фрактальных нанокластеров при высоких скоростях осаждения объяснено на основе кинетической модели, учитывающей эволюцию начальных состояний взаимодействующих адатомов в системе, далекой от термодинамического равновесия. Обнаружены осцилляции на ВАХ туннельных контактов к отдельным ИЛО кластерам, объясненные туннелированием через дискретные электронные уровни в островках нанометровых размеров с сильно развитой поверхностью.

Введение

Идеи фрактальной геометрии в последнее время находят широкое применение в различных областях современной физики [1]. Наиболее ярко фрактальная природа исследуемых объектов проявляется в процессах образования зародышей новой фазы [2]. Фрактальная структура границ нанокластеров Au на NaCl (100), полученных импульсным лазерным осаждением (ИЛО), впервые обнаружена в [3] и объяснена высокой неравновесностью условий роста, которая имеет место при ИЛО. В настоящей работе представлены результаты исследования нанокластеров Au, формирующихся на поверхности высокоориентированного пиролизованного графита (ВОПГ) методом ИЛО, методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). Изучена зависимость фрактальной размерности нанокластеров Au от поверхностной концентрации осажденного вещества. ВОПГ очень удобен для таких исследований вследствие легкости приготовления атомно-гладкой и чистой поверхности скалыванием.

¹ Тел.: +7-8312-658709, Fax: +7-8312-659035, E-mail: spm@phys.unn.ru

² Тел.: +7-095-3239065, Fax: +7-095-3239065, E-mail: mal@park.mephi.ru

Кроме того, методом СТМ очень просто получить атомное разрешение на ВОПГ, что делает возможным использование подложки в качестве тест-объекта для зонда и калибровки СТМ. Наконец, и подложка, и конденсат обладают высокой проводимостью, что тоже предпочтительно для СТМ.

Особый фундаментальный интерес вызывает вопрос эволюции электронной структуры кластера при переходе от одиночного атома с отдельными энергетическими уровнями к большому количеству связанных атомов твердого тела. Электронные свойства металлических кластеров, состоящих из нескольких атомов, осажденных на различные подложки, являются предметом активных исследований на протяжении трех последних десятилетий методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и, в последнее время все более интенсивно, сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [4]. В частности, выяснено, что для систем Au/ВОПГ кластер становится “металлическим” при количестве атомов в нем, большем 150 [5]. СТС исследования показали, что кроме известных явлений кулоновской блокады [6] и размерного квантования [7], уширение запрещенных зон с уменьшением размеров островка тоже может влиять на туннельный спектр отдельного кластера [8]. СТС исследование кластеров Au также являлись одной из задач настоящей работы.

Эксперимент

Кластеры осаждались методом ИЛО на чистую подложку ВОПГ в камере препарирования электронного спектрометра XSAM-800, в условиях сверхвысокого вакуума при комнатной температуре. Излучение YAG:Nd³⁺ лазера ($\lambda=1,06$ мкм) с энергией $E=80-200$ мДж в режиме модулированной добротности ($\tau_r=15$ нс) фокусировалось на мишень Au. Количество осаждаемых за один импульс атомов Au менялось в диапазоне $3 \times 10^{13} - 1,6 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ при длительности цикла осаждения $\tau \sim 10^{-6}$ с и скорости осаждения $J_{\text{ИЛО}} \sim 10^{21} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Для сравнения также изучались кластеры, полученные термическим осаждением (ТО), $J_{\text{ТО}} \sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$. Контроль поверхности осуществлялся *in situ*, методами РФЭС и Оже-спектроскопии с рентгеновским возбуждением, а также *ex situ*, методом обратного резерфордского рассеяния (ОРР).

Поверхностная концентрация Au N_s , по данным ОРР, менялась в пределах $4 \times 10^{12} - 1,3 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для ИЛО и $5,7 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$ для ТО. Полученные образцы исследовались методом СТМ на сверхвысоковакуумном зондовом микроскопе UHV AFM/STM LF1 в составе комплекса Omicron Multiprobe S.

Поскольку золото и графит не окисляются на воздухе, изучение системы кластеров Au/HOPG можно проводить и в атмосфере. Необходимость применения сверхвысоковакуумного СТМ вызвана повышенными требованиями к стабильности прибора. Уникальная стабильность UHV AFM/STM LF1 позволяет получать атомное разрешение в режиме постоянной высоты, что дает возможность исследования атомной структуры не только плоской поверхности, но и кластеров на ней.

Результаты и обсуждение

Типичные СТМ изображения кластеров Au/ВОПГ показаны на рис.1. Кластеры Au, осажденные ИЛО, имели сложную структуру; их поверхностная плотность $N_{\text{кл}} \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$. Высота большинства из них составляла 1–2 монослоя (МС). Для ТО плотность островков была значительно меньше ($N_{\text{кл}} \sim 10^{11} \text{ см}^{-2}$), кластеры трехмерные. Детальные изображения 1 и 2-х слойного кластеров с атомным разрешением представлены на рисунках 2а и 2б, соответственно. Атомы Au в однослойном кластере надстраиваются на атомы С со связями, направленными вверх. Таким образом, атомная структура монослоя золота воспроизводит решетку графита. Структура второго слоя в двухслойном кластере разрешается хуже. Атомную структуру кластеров с высотой ≥ 3 МС получить не удалось. Известно, что с помощью СТМ довольно трудно разрешить атомную структуру не реконструированной поверхности золота (однако для реконструкции с увеличенным параметром решетки изображение легко получить) [9]. Таким образом можно предположить, что Au в кластерах высотой в три и более МС имеет характерную кубическую решетку, а двухслойные кластеры – некоторую переходную структуру между “эпитаксиальным золотом” в двумерном островке и 3D решеткой.

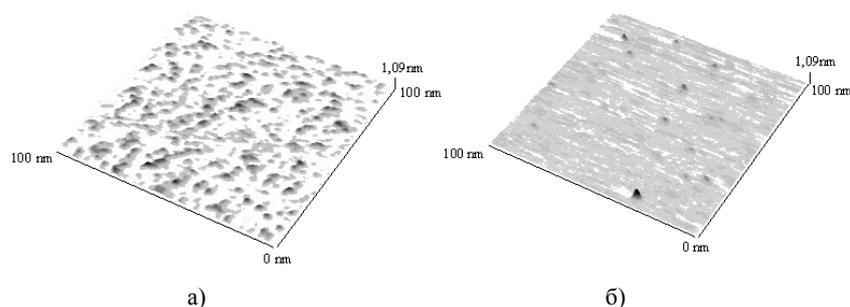


Рис.1

СТМ изображения нанокластеров Au/ВОПГ, выращенных методами ИЛО (а) и ТО (б)

Выделение и статистический анализ кластеров проводили при помощи программы обработки СЗМ данных ThermoMicroscopes® SPMLab™ 5,0 Analysis Only. Островки выделялись по порогу высоты. Задавался порог среза z_{cp} на уровне $\sim 0,1 \text{ нм}$ по отношению к поверхности графита. Находились односвязные области, для которых $z > z_{\text{cp}}$. Подсчитывалось количество кластеров, их площадь, периметр и объем.

Фрактальный анализ проводили по алгоритму Гомеса–Родригеса [10], основанному на определении соотношения между площадью S и периметром P исследуемого объекта. Полагая $S \sim P^V$, для каждого кластера строилась зависимость $\ln P$ от $\ln S$,

через полученные точки проводили прямую методом наименьших квадратов. Наклон прямой ν связан с фрактальной размерностью кластеров $D=2/\nu$.

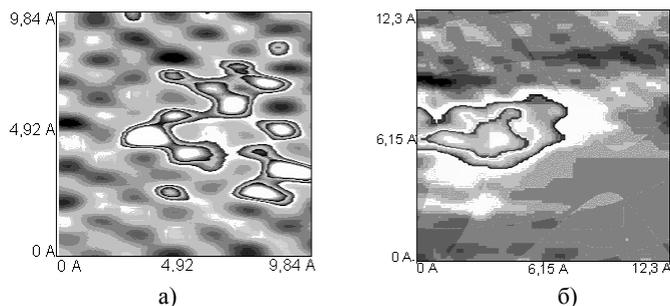


Рис.2

Атомная структура однослойного (а) и двухслойного (б) кластеров Au на поверхности ВОПГ

Фрактальная размерность границ кластеров менялась в диапазоне $1,4 \div 1,6$ в зависимости от степени покрытия Θ (рис.3). Для ТО кластеров $D \approx 1$. Характерный масштаб, в котором наблюдалось самоподобие, составлял от 10 нм (типичный размер наибольших кластеров) до 0,5 нм. При меньших размерах (в атомарном масштабе) концепция самоподобия, очевидно, теряет свою применимость.

Ранее, при объяснении формирования фрактальных кластеров, мы предложили кинетическую модель роста фрактальных металлических структур нанометровых размеров в сильно неравновесных условиях [11]. В рамках этого механизма образование фрактальных нанокластеров – результат 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 частиц по поверхности. В этих условиях для описания поведения многочастичной системы может использоваться теория дискретных отображений комплексной плоскости на себя. Модель предсказывает, что как только первые атомы достигают подложки, она становится неоднородной для следующих частиц и делится на энергетические области с точками притяжения (аттракторами), которые и являются центрами зародышеобразования для будущих кластеров. Осажденные адсорбированные атомы, попадая в такую область, будут

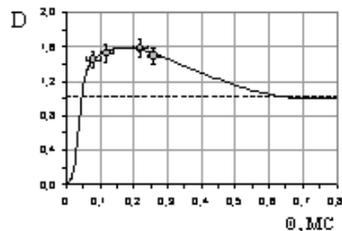


Рис.3

Зависимость фрактальной размерности D кластеров Au/ВОПГ, выращенных ИЛО, от степени покрытия Θ поверхности конденсатом.

двигаться к соответствующему аттрактору, формируя кластер. Атомы, находящиеся вне этой области, будут удаляться от аттрактора. Форма границ таких энергетических областей описывается связными множествами Жюлиа, которые имеют фрактальные границы [12]. Конечная форма кластеров в определенной мере наследует фрактальную структуру множеств Жюлиа. В рамках этой модели удастся качественно описать наблюдаемую фрактальную структуру формирующихся кластеров и оценить ее размерность. Форма и размерность островков доопределяется скоростью осаждения и симметрией подложки. Согласно этой модели, построена теоретическая кривая $D(\Theta)$ на рис.3; экспериментальные данные находятся в хорошем соответствии с предсказаниями модели.

Осцилляции, обнаруженные на ВАХ туннельного контакта к ИЛО кластерам (рис.4, кривая 1), связаны с туннелированием через дискретные электронные уровни в нанометровых кластерах. Физическая природа этих уровней еще не ясна. Они не могут быть обусловлены квантово-размерным эффектом, так как период осцилляций не зависит ни от высоты, ни от латеральных размеров кластеров. Возможно, эти осцилляции связаны с поверхностными состояниями на сильно развитой поверхности ИЛО кластеров, но это предположение требует проверки в будущих исследованиях.

ВАХ для ТО кластеров (кривая 2) имели ступенчатую форму, характерную для кулоновской блокады. Оценка размеров полусферической капли золота с емкостью, посчитанной из периода ступенек на ВАХ, дала 1–2 нм. Это можно считать удовлетворительным соответствием. ВАХ, измеренная между кластерами, (кривая 3) типична для ВОПГ.

Работа выполнена по заданию Министерства Образования России, при частичной поддержке совместной Российско-Американской программы “Фундаментальные исследования и высшее образование”, проект REC-001, и гранта Отделения НАТО “Наука для Мира” SfP-973799 Semiconductors.

Литература

- [1] Fractals in Physics. /ed. by Pietronero L. and Tosatti E. –North Holland, Amsterdam, 1986.
- [2] Stanley H.E., Barabasi A.-L. Fractal Concepts in Surface Growth. –Cambridge: Cambridge University Press, 1995.

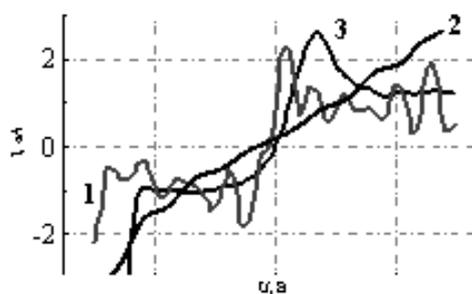


Рис. 4

ВАХ характеристики для ИЛО кластеров (1), ТО кластеров (2) и между островками (3).

- [3] Борман В.Д., Зенкевич А.В., Лай С.Ч., Неволин В.Н., Пушкин М.А., Тронин В.Н., Троян В.И., Chevallier J. //Письма в ЖЭТФ. 2000. Т.72 С.216.
- [4] Binns C. //Surf. Sci. Reports. 2001. V.44 P.1.
- [5] DiCenzo S.B., Berry S.D., Hartford E.H. //Phys.Rev.B. 1988. V.38. P.8465.
- [6] Amman M., Field S.B, Jaklevic R.C. //Phys. Rev. B. 1993. V.48 P.12104.
- [7] Hoewel H., Grimm B., Boedecker M., Fieger K., Reihl B. //Surf. Sci. Lett. 463 (2000) L603.
- [8] Xu C., Lai X., Zajac G., Goodman D. //Phys. Rev. B. 56 (1997) 13464.
- [9] Kubby J.A., Boland J.J. //Surf. Sci. Reports. 26 (1996) 61.
- [10] Gomez-Rodriguez M., Baro A., Salvarezza R. //Vac. Sci. Technol. B. 9 (1991) 495.
- [11] Zenkevich A.V., Pushkin M.A., Tronin V.N., Troyan V.I., Nevolin V.N., Maximov G.A., Filatov D.O., Laegsgaard E. //Phys.Rev.B, 65 (2002) 073406.
- [12] Peitgen H.-O., Richter H.-O. The Beauty of Fractals: Images of Complex Dynamics Systems Springer-Verlag. Berlin, 1986.

STM investigation of fractal Au nanoclusters on HOPG surface grown by pulsed laser deposition^{†)}

G.A.Maximov, D.O.Filatov, Yu.Yu.Gushina, D.A.Antonov

¹⁾*Research and Educational Center for Scanning Probe Microscopy University of Nizhni Novgorod, 23 Gagarin Avenue, Nizhni Novgorod 603950, Russia*

M.A.Pushkin, A.V.Zenkevich, V.N.Tronin, V.I.Troyan, V.N.Nevolin

²⁾*Moscow Engineering Physics Institute, 31 Kashirckoe Sh., Moscow 115409, Russia*

The morphology and electronic structure of the Au nanoclusters on the Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) has been studied by Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy (STM/STS). The Au nanoclusters were formed by Pulsed Laser Deposition (PLD) at extremely high deposition rates (up to 10^{21} cm⁻²·s⁻¹). For comparison, the Au/HOPG nanoclusters formed in thermal equilibrium conditions by Thermal Evaporation (TE) were studied also. The clusters formed by PLD exhibit fractal structure with the fractal dimensionality of the boundaries $D \approx 1.4 \div 1.6$, dependent on the Au surface density, while the TE condensate doesn't. The formation of the fractal nanoclusters at high deposition rates was explained on the basis of a non-equilibrium model considering the evolution of the initial states of the interacting adatoms in the system far from the thermodynamic equilibrium. The I-V curves of single PLD clusters exhibit oscillations attributed to tunneling through the discrete energy levels in the nanometer-sized clusters with highly developed surface.

^{†)} Proc. NATO Project SfP-973799 Semiconductors 2nd Workshop. Nizhni Novgorod, 2002

¹⁾ Phone: +7-8312-658709, Fax: +7-8312-659035, E-mail: spm@phys.unn.ru

²⁾ Phone: +7-095-3239065, Fax: +7-095-3239065, E-mail: mal@park.mephi.ru