

ФОРМИРОВАНИЕ АНСАМБЛЯ НАНОКЛАСТЕРОВ ПРИ БЫСТРОМ ОСАЖДЕНИИ АТОМОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ

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

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

Поступила в редакцию 27 июня 2006 г.

Представлены результаты экспериментального исследования формирования кластеров Au нанометрового размера на поверхностях NaCl(100) и ВОПГ(0001) при импульсном лазерном осаждении. Обнаружено, что в распределении кластеров по размерам кластеры малых размеров ($d \leq 1$ нм) отсутствуют. Само распределение в области $d < 5$ нм имеет вид перколяционного распределения. Установлено, что периметр кластеров с размерами $d < 5$ нм имеет фрактальную структуру. Фрактальная размерность кластеров различна для поверхностей NaCl(100) и ВОПГ(0001), обладающих различной симметрией, уменьшается с увеличением размеров кластеров от $D_f \approx 1.2\text{--}1.4$ при $d \approx 1.5$ нм до значения $D_f \approx 1$ при $d \approx 5$ нм. Предложен физический механизм образования нанокластеров. При импульсном лазерном осаждении достигаемые плотности адатомов близки к перколяционному порогу в области термодинамически неустойчивых состояний, а в пространственно-неоднородном адсорбате формируются области многочастичных корреляций. Кластеры на поверхности образуются из областей многочастичных корреляций за несколько диффузионных скачков. Предложенный механизм позволяет вычислить фрактальную размерность кластеров, формирующихся на поверхностях с различной симметрией, ее зависимость от размера кластеров, а также функции распределения кластеров по размерам.

PACS: 68.35.Fx, 64.60.Ak, 64.60.-i

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время процесс образования новой фазы описывается моделью зародышеобразования (модель Фолмера–Вебера–Зельдовича) в случае распада метастабильного состояния [1–4] и моделью спинодального распада — при образовании новой фазы из начального термодинамически неустойчивого состояния [5–10]. Такое неустойчивое состояние готовится путем быстрого изменения температуры (закалкой). В другом способе изменяют число частиц (удельный объем) в системе. Такой процесс имеет место, в частности, при импульсном лазерном осаждении. Его применяют для получения ансамблей нанокластеров и тонких пленок на поверхности [11–13]. В этом способе для осаждения на поверхность подложки используется поток атомов,

образующийся при распылении (абляции) мишени импульсным лазерным излучением.

В соответствии с современными представлениями кластеры при спинодальном распаде образуются в результате взаимодействия неустойчивых, растущих волн плотности, возникающих в термодинамически неустойчивом состоянии. В обоих случаях приготовления такого состояния для наблюдения спинодального распада характерное время изменения температуры и увеличения числа частиц в системе должно быть меньше, чем минимальное время зародышеобразования и минимальное время развития наиболее быстро растущей моды плотности.

Спинодальный распад и формирование кластеров новой фазы исследовались в рамках линейной и нелинейной моделей Кана–Хилларда [6], Лангера [7], Биндера [8, 9], методом ренормгруппы [14], а также численными методами в модели Изинга для 2D- и 3D-систем [15, 16] и методом молекуллярной ди-

*E-mail: troyan@mephi.ru

намики [17]. Эти исследования позволили описать временную эволюцию структурного фактора и понять условия появления периодической структуры при спинодальном распаде [18]. Предложено также описание распада на основе уравнения движения для параметра порядка — фурье-образа флюктуаций плотности, полученного методом функционала плотности, который позволяет вычислить коэффициенты разложения флюктуационной части функционала, если известен потенциал взаимодействия частиц [19–21]. Эта модель позволяет также оценить характерные времена и характерные масштабы структуры при распаде. Она была использована для описания nanoструктуроирования кремния при адсорбции кислорода.

Несмотря на сравнительно длинную историю исследований, многие вопросы образования новой фазы из исходного термодинамически неустойчивого состояния остаются неясными. Так, в соответствии с работами [15, 16], кластеры, образующиеся в результате распада, должны быть неустойчивыми, а в ансамбле кластеров должен возникать процесс, аналогичный коалесценции Лифшица–Слезова. Однако в работах по исследованию импульсного лазерного осаждения наблюдались нанокластеры с повышенной стабильностью [22]. Устойчивые нанокластеры наблюдались также в опытах при низких температурах [23]. Отметим, что формирование стабильных нанокластеров определяет возможность получать послойным ростом качественные эпитаксиальные пленки методом импульсного лазерного осаждения [11, 24].

На границе термодинамически неустойчивых состояний (спинодали) критический размер кластера и корреляционная длина, определяющая размер области изменения плотности (от значения плотности в кластере до плотности в исходной фазе), расходятся [8]. В соответствии с работой [14], кластеры, образующиеся при распаде из состояния вблизи спинодали, аналогичны возникающим в окрестности переколяционного перехода [25] и поэтому должны быть фрактальными. Из этого следует, что размерность D_f таких кластеров должна совпадать с размерностью кластеров в теории переколяции [25]. Однако численные эксперименты [16] для двухкомпонентного 3D-раствора в модели Изинга дают $D_f < D_{perc}$, и в наших опытах по формированию кластеров золота получено $D_f = 1.2\text{--}1.3 < D_{perc}$ [26]. Характерное время τ образования кластеров при удалении от кривой спинодали в область термодинамически неустойчивых состояний должно уменьшаться вместе с уменьшением критического размера и корре-

ляционной длины [21]. Поэтому возможно нарушение известного ограничения теории спинодального распада, когда величина τ может оказаться близкой к времени релаксации многочастичных корреляций [5]. Возможный физический механизм возникновения фрактальных нанокластеров в таких условиях предложен в работе [26].

Ансамбль кластеров можно описывать функцией распределения кластеров по размерам и парной функцией распределения — распределением по расстояниям до ближайшего соседа. Однако наблюдаемые особенности этих распределений [27] и установленные в настоящей работе распределения не описываются в рамках известных моделей спинодального распада. Неясно также, какие процессы определяют эти распределения и как они зависят от способа приготовления начального термодинамически неустойчивого состояния.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования образования нанокластеров золота на поверхностях NaCl(100) и высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ)(0001) при импульсном лазерном осаждении и предложен физический механизм, позволяющий описать полученные результаты.

В опытах использовались методики сканирующей тунNELьной микроскопии (СТМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) для определения геометрии кластеров, функций распределения кластеров по размерам и парной функции распределения (см. разд. 2). Для контроля за состоянием поверхности применялись методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и оже-электронной спектроскопии (ОС). Система Au/NaCl является модельной системой для изучения зародышеобразования [10]. Для этой системы известна зависимость равновесной концентрации атомов Au от температуры (кривая бинодали) и вычислена зависимость для спинодали. При использовании в опытах значений потока атомов золота $j \sim 10^{19}\text{--}21 \text{ ат} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и длительности импульса осаждения порядка 10^{-6} с выполнялись необходимые условия для наблюдения распада термодинамически неустойчивого состояния.

Результаты экспериментов приведены в разд. 3. Новым здесь является распределение кластеров по размерам. Оказалось, что в условиях опытов для обеих поверхностей не наблюдаются кластеры малых размеров ($d < 1 \text{ нм}$). Установлено также, что фрактальными являются лишь кластеры с размерами, меньшими приблизительно 3.5 нм, причем фрактальная размерность D_f различна для поверхностей

NaCl и ВОПГ, симметрия которых различна. При увеличении размера кластеров величина D_f уменьшается до значения, характерного для гладких кластеров при $d \geq 5$ нм. Для обеих поверхностей парная функция распределения кластеров золота при одиночном импульсе осаждения совпадает со случайной функцией, т. е. не наблюдается характерное при спинодальном распаде развитие наиболее быстрой монды плотности.

Полученные в работе экспериментальные данные оказалось возможным описать в рамках предлагаемого физического механизма образования кластеров (см. разд. 4). В соответствии с этим механизмом формирование кластеров при распаде термодинамически неустойчивого состояния представляет собой результат возникновения атTRACTора динамической системы, описывающей движение адатомов на поверхности. Такое неоднородное по плотности n исходное состояние перед распадом возникает в условиях опыта при достижении значений $n > n_s$ (n_s — плотность адатомов на спинодали), поскольку с учетом радиуса взаимодействия адатомов плотность n_s оказывается близкой к порогу переколяционного перехода. При этом на поверхности образуются геометрические области многочастичных корреляций, в которых частицы не находятся в минимуме энергии взаимодействия. Плотность n_s достигается за время порядка 10^{-8} с, которое оказывается сравнимым с масштабом нескольких диффузионных скачков адатомов. Поэтому для описания распада неоднородного по плотности адсорбата нельзя использовать уравнение диффузии с непрерывной производной по времени, понятия плотности и функционала «свободной энергии» и, следовательно, известные модели спинодального распада. Оказалось, что можно объяснить фрактальность кластеров в определенном интервале их размеров и вычислить фрактальную размерность для поверхностей с различной симметрией в зависимости от размера кластера, если использовать дискретные уравнения движения атомов в самосогласованном поле многочастичной корреляции, которое приводит к минимуму энергии взаимодействия атомов. Это позволяет также вычислить распределение кластеров по размерам, которое в пределах погрешности измерений описывает экспериментальные данные.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. Формирование кластеров металла на нанометровом масштабе осуществлялось методом им-

пульсного лазерного осаждения (ИЛО) [12, 28]. Модуль ИЛО, встроенный в сверхвысоковакуумную камеру препарирования электронного спектрометра XSAM-800 «Kratos» (давление остаточных газов $p \sim 10^{-9}$ Торр), включает YAG:Nd³⁺-лазер ($\lambda = 1.06$ мкм), работающий в режиме модулированной добротности (длительность импульса лазерного излучения $\tau = 15$ нс, частота повторения импульсов $f = 25$ Гц, энергия в импульсе 80–250 мДж, плотность мощности 10^8 – 10^9 Вт · см⁻²), систему сканирования, фокусирующую линзу и набор мишней, жестко закрепленных внутри камеры препарирования. Изменение параметров работы лазера, а также использование различной геометрии дают возможность варьировать скорость осаждения в пределах $j = 10^{18}$ – 10^{21} см⁻² · с⁻¹ и количество частиц, осаждаемых на поверхность подложки за один импульс, в пределах $n_1 = 10^{12}$ – 10^{15} см⁻² при длительности импульса осаждения $\tau_p \sim 10^{-6}$ с. Кинетическая энергия частиц, эмитированных из мишени, составляет 10–100 эВ. Доля ионной компоненты в потоке осаждаемых частиц составляет около 5% [22]. Полное количество осажденного металла при заданных геометрии и энергии лазерного излучения определялось числом лазерных импульсов и измерялось *ex situ* методом обратного резерфордовского рассеяния (ОРР) ионов He^+ с энергией 1.5–2 МэВ.

Для сравнения были проведены эксперименты по термическому осаждению (ТО). Скорость термического осаждения составляла $j_{\text{TE}} \sim 10^4$ см⁻² · с⁻¹, что на семь порядков меньше скорости осаждения при ИЛО.

Были исследованы нанокластеры Au, сформированные на поверхности $\text{NaCl}(100)$ и высокоориентированного пиролитического графита ВОПГ(0001) как методом ИЛО, так и с помощью ТО. Выбор в качестве подложек кристаллов ВОПГ и NaCl обусловлен тем, что ВОПГ является подходящим материалом для исследований методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) вследствие его хорошей проводимости и наличия атомно-гладкой поверхности, а NaCl позволяет проводить исследования структуры кластеров с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) методом углеродной реплики. Согласно результатам ПЭМ- и СТМ-исследований, размер террас, образующихся на поверхности $\text{NaCl}(100)$ и ВОПГ(0001) при склоне кристалла, превышает соответственно 1 мкм и 500 нм.

При использовании ИЛО для получения нанокластеров на поверхности необходимо учитывать следующие особенности: возможность образования

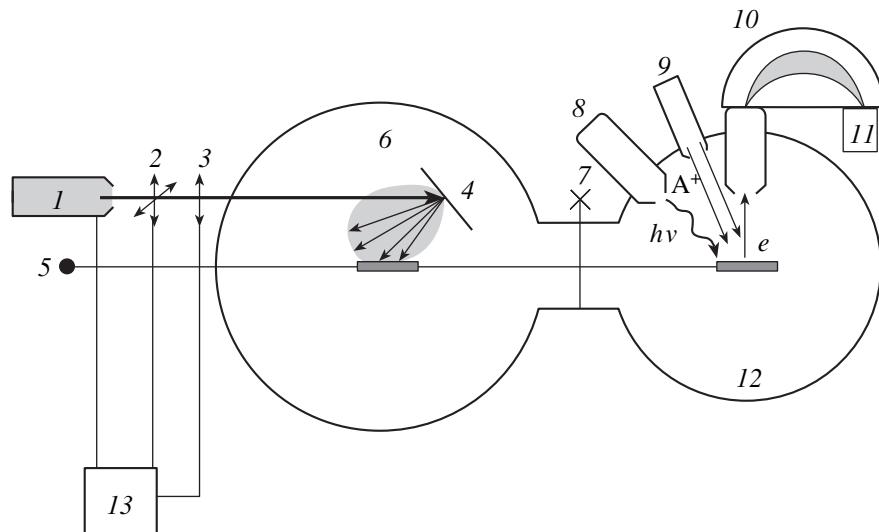


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — YAG:Nd⁺-лазер, 2 — система сканирования, 3 — система фокусировки, 4 — мишень, 5 — шток для ввода образцов, 6 — СВВ-камера препарирования, 7 — затвор, 8 — рентгеновская пушка, 9 — ионная пушка, 10 — полусферический энергоанализатор, 11 — детектор, 12 — камера анализатора РФЭС, 13 — управляющий компьютер

капель при аблации металлической мишени, радиационные повреждения поверхности подложки присутствующими в осаждаемом потоке частиц высокогенеретичными ионами и возможный эффект самораспыления кластеров осаждаемыми частицами.

Результаты ПЭМ-исследований кластеров Au на поверхности NaCl, сформированных при ИЛО в условиях, близких к нашим [22], свидетельствуют об отсутствии на поверхности кластеров микронных размеров, характерных для капельного режима лазерной аблации [29], даже при большом (порядка нескольких тысяч) числе импульсов осаждения.

Известно, что бомбардировка поверхности ионами с энергиями $E \approx 1$ кэВ может приводить к ионно-стимулированному зародышеобразованию. Согласно работе [30], воздействие на поверхность ВОПГ(0001) ионов Ar⁺ с энергией $E = 100$ эВ и дозой $5 \cdot 10^{13}$ см⁻² приводит к образованию поверхностных дефектов с концентрацией 10^{11} см⁻², что на порядок меньше плотности образующихся в наших условиях ИЛО кластеров Au/ВОПГ ($\sim 10^{12}$ см⁻²). Проведенные расчеты с использованием программного пакета SRIM 2003 взаимодействия ионов Au⁺ со средней энергией $E = 50$ эВ, характерной для ИЛО, с поверхностью ВОПГ свидетельствуют об отсутствии образования поверхностных дефектов. Проведенные эксперименты по ИЛО Au на поверхность дефектного кристалла NaCl, предварительно облученного электронным пучком с энергией

$E = 1$ кэВ, и необлученного NaCl, показали, что в пределах ошибки различия в распределениях кластеров Au по расстояниям до ближайших соседей отсутствуют. Согласно полученным результатам, распределения по размерам и форма кластеров, сформированных ИЛО на дефектной поверхности NaCl и поверхности ВОПГ, на которой дефекты отсутствуют, оказываются близкими. Вместе с тем в системе кластеров Au, сформированных ИЛО на поверхности NaCl за $N = 50$ импульсов осаждения, наблюдается пространственное упорядочение кластеров по расстояниям, в то время как кластеры, полученные осаждением такого же количества атомов Au за $N = 1$ импульс, распределены по поверхности случайным образом. Из этого следует, что в условиях проведенных опытов можно пренебречь гетерогенным зародышеобразованием на дефектах поверхности образцов.

Эффект самораспыления осажденных кластеров Au при ИЛО проявляется в уменьшении почти на порядок скорости роста пленки золота при большом количестве импульсов осаждения ($N > 1000$) [22]. В принципе, самораспыление может повлиять на распределение кластеров по размерам: кластеры больших размеров в большей степени подвержены распылению. В представленных в настоящей работе экспериментах кластеры Au были сформированы при числе импульсов осаждения $N \leq 100$, когда измеренная экспериментально скорость роста оставалась

постоянной и, следовательно, эффект самораспыления отсутствовал.

Приготовление атомарно чистой поверхности осуществлялось путем скола монокристаллов NaCl(100) и ВОПГ(0001) на воздухе непосредственно перед осаждением. Контроль их поверхностей проводился с помощью рентгеновской фотоэлектронной и оже-спектроскопии с рентгеновским источником излучения MgK_α-линии с энергией $h\nu = 1253.6$ эВ. Согласно результатам проведенного анализа исходных подложек, содержание на их поверхности примесей кислорода и углерода (кроме ВОПГ) составляло менее 1 ат. %.

Исследование геометрической структуры ансамбля нанокластеров Au/ВОПГ(0001) проводилось методом СТМ в сверхвысоком вакууме ($p \approx 5 \cdot 10^{-10}$ Торр) с использованием микроскопа Omicron UHV AFM/STM LF1 с Pt_{0.8}Ir_{0.2}-зондом при туннельном токе около 0.8 нА и напряжении около 2–4 мВ. Структура кластеров Au/NaCl(100) исследовалась методом ПЭМ с использованием электронных микроскопов Philips200EM и JEOL-2000 с ускоряющим напряжением до 200 кВ.

СТМ-исследования проводились на образцах Au/ВОПГ, полученных при ИЛО в результате одного импульса осаждения с количеством осажденного металла $n = (0.4\text{--}1.6) \cdot 10^{14}$ см⁻², а также при ТО с $n = (2.5\text{--}7.0) \cdot 10^{14}$ см⁻².

ПЭМ-исследование проводилось на образцах Au/NaCl, полученных при ИЛО с различным количеством осаждаемых за импульс атомов при числе импульсов осаждения $N = 1\text{--}100$ с общим количеством осажденного золота $n = (0.3\text{--}12.5) \cdot 10^{15}$ см⁻² и при ТО с $n = 1.25 \cdot 10^{15}$ см⁻². Образцы с одинаковым количеством осажденного Au $n \approx 1.1 \cdot 10^{14}$ см⁻² были получены лазерным осаждением за один «мощный» импульс (энергия лазерного излучения $E \approx 250$ мДж, количество осаждаемых за импульс частиц $n_1 \approx 1 \cdot 10^{15}$ см⁻²), лазерным осаждением за $N = 50$ «слабых» импульсов ($E \approx 80$ мДж, $n_1 \approx 2 \cdot 10^{13}$ см⁻²) и термическим осаждением.

С помощью анализа ПЭМ- и СТМ-изображений были определены функция распределения кластеров по размерам $f(d)$ и парная функция распределения g_2 — функция распределения кластеров по расстояниям d_{nn} до ближайших соседей. Функция распределения кластеров по размерам $f(d)$ определялась из распределения $f(S)$ кластеров по их площадям S . Размер кластера d вычислялся из его площади $S = \pi d^2/4$ в предположении, что кластеры имеют одинаковую форму. Это не противоречит утверждению о фрактальности ИЛО-кластеров (см. ни-

же), поскольку в данном случае фрактальной является граница кластера (периметр). При этом фрактальная размерность кластера D определяет только его периметр, $p \propto d^D$, площадь же остается пропорциональной квадрату размера кластера, $S \propto d^2$. Получаемое значение d — это «эффективный» размер кластера, представляющий собой диаметр круга, равного по площади кластеру.

При определении функции распределения $g_2(d_{nn})$ кластеров по расстояниям до ближайших соседей d_{nn} для каждого кластера вычислялось минимальное расстояние между данным кластером и всеми его ближайшими соседями (первая координатная сфера). При случайном распределении кластеров вид функции распределения $g_2(d_{nn})$ является универсальным. Сужение функции распределения кластеров по расстояниям относительно случайного может служить индикатором пространственного упорядочения кластеров.

Для исследования пространственных корреляций в ансамбле кластеров использовался фурье-анализ (двумерное дискретное фурье-преобразование) изображений кластеров. Наличие в фурье-образе дифракционных колец (выделенных волновых векторов) свидетельствует о существовании в исходном изображении кластеров характерного масштаба (расстояния между кластерами), на котором проявляется упорядочение.

На основе СТМ- и ПЭМ-изображений был проведен анализ формы кластеров, основанный на определении фрактальной размерности границы кластера, которая может служить характеристикой негладкости структуры объекта [31, 32].

Фрактальная размерность границы кластеров определялась с помощью стандартной методики, основанной на измерении соотношения между периметром p и площадью S исследуемого объекта (алгоритм «озер») [33]. В общем случае соотношение между площадью и периметром двумерного объекта представляется в виде [33]

$$S = \mu p^{2/D_f},$$

где μ — величина, определяющаяся формой объекта, D_f — фрактальная размерность границы объекта. Построение зависимости $\lg S$ от $\lg p$ позволяет получить значение фрактальной размерности границы исследуемых кластеров. В данном случае обязательно иметь ансамбль кластеров разного размера, чтобы зависимость была построена на выбранном интервале размеров кластеров (значений S и p), достаточноном для ее достоверной линейной аппрокси-

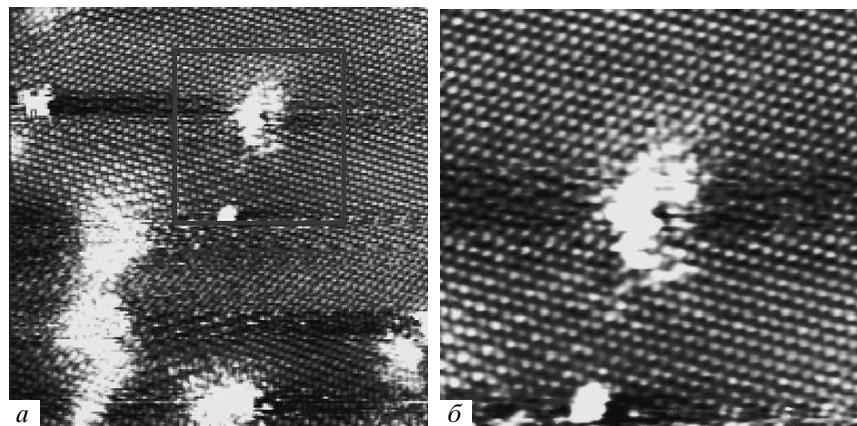


Рис. 2. СТМ-изображения нанокластеров Au/ВОПГ, сформированных ИЛО за $N = 1$ импульс осаждения. Размер изображений $15 \times 15 \text{ нм}^2$ (а) и $7 \times 7 \text{ нм}^2$ (б). Изображение б — увеличенный фрагмент изображения а с одиночным кластером Au на поверхности ВОПГ с атомным разрешением

мации. В случае гладкой границы объектов $D_f = 1$, т. е. $S \propto p^2$.

При определении фрактальной размерности кластеров с помощью математической обработки его изображения необходимо учитывать систематические ошибки, связанные с дискретностью представленного в цифровом виде изображения. В силу дискретности изображения любой непрямолинейный гладкий участок границы объекта будет представляться ломаной линией. Влияние эффекта дискретности увеличивается с уменьшением разрешения изображения (числа пикселей на объект). Влияние дискретности изображения в зависимости от разрешения определялось с помощью модельных нефрактальных объектов с известной размерностью границы $D_f = 1$ и разным размером. В качестве погрешности определения фрактальной размерности, вызванной влиянием эффекта дискретности, была принята величина

$$\delta D_f = D_f^0 - 1,$$

где D_f^0 — фрактальная размерность, полученная в результате обработки изображения. Было установлено, что для гладких объектов эффект дискретности приводит к увеличению определяемого значения размерности не более чем на 20 %. При анализе изображений реальных кластеров Au фрактальная размерность их границы D_f с учетом эффекта дискретности определялась как

$$D_f = D_f^0 - \delta D_f,$$

где δD_f — вклад эффекта дискретности.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 2а представлено СТМ-изображение кластеров Au/ВОПГ, полученных методом ИЛО (за $N = 1$ импульс, $n \approx 0.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$). На рис. 2б приведено увеличенное изображение фрагмента рис. 2а размером $7 \times 7 \text{ нм}^2$, где хорошо видна атомная структура поверхности чистого ВОПГ(0001). Расстояние между «видимыми» атомами углерода составляет $a_c \approx 0.25 \text{ нм}$, что совпадает с известными из литературы данными [34]. Особенностью изображений кластеров Au является то, что они обладают негладкой формой, что качественно отличается от компактных гладких кластеров, полученных при ТО и представленных на рис. 3. Размер изображения $50 \times 50 \text{ нм}^2$, а плотность осажденных атомов составляет $n \approx 5.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Наблюдаемые в СТМ-изображениях на рис. 3 «тени» справа от каждого кластера являются следствием процедуры сканирования поверхности зондом СТМ.

На основании полученных СТМ-изображений были определены распределения по размерам $f(d)$ кластеров Au на ВОПГ, сформированных за $N = 1$ импульс осаждения при плотности атомов $n \approx 1.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (см. рис. 4). Наблюдается асимметричный характер распределения: «отсечка» на малых размерах ($d \leq 0.6 \text{ нм}$) и сильно затянутый «хвост» на больших размерах. Средний размер кластеров составляет $\langle d \rangle \approx 2.3 \text{ нм}$. Сплошная кривая построена в соответствии с теоретической зависимостью (21), которая будет обсуждаться в следующем разделе.

Проведенный анализ СТМ-изображений

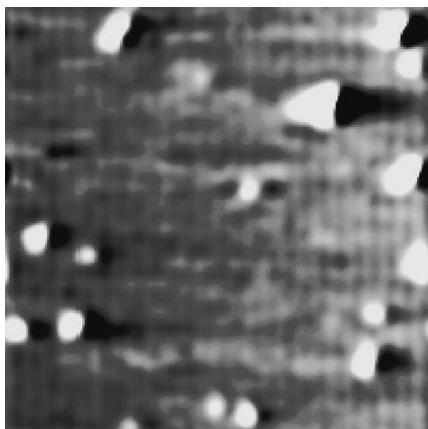


Рис. 3. СТМ-изображение кластеров Au/ВОПГ, сформированных ТО ($n \approx 5.7 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), размер изображения $50 \times 50 \text{ нм}$

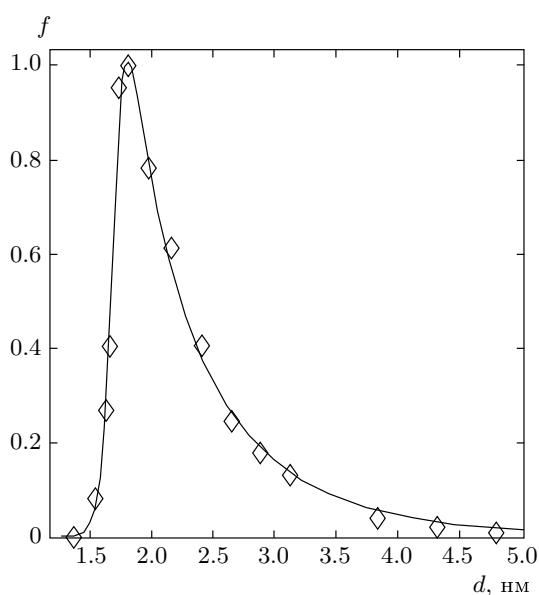


Рис. 4. Распределение по размерам кластеров Au/ВОПГ, сформированных ИЛО за $N = 1$ импульс осаждения ($n \approx 1.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$), полученное из анализа СТМ-изображений ($\langle d \rangle \approx 2.3 \text{ нм}$)

ИЛО-нанокластеры Au/ВОПГ показал, что кластеры с латеральными размерами $d = 1.0\text{--}2.5 \text{ нм}$ являются двумерными. Кластеры больших размеров $d = 2.5\text{--}4.5 \text{ нм}$ в случае большого количества импульсов ($N \gg 1$) имеют высоту до трех монослоев [35]. Это соответствует оценкам образования трехмерных нанокластеров за счет прямого попадания и прилипания осаждающихся атомов на поверхность двумерных кластеров.

По результатам анализа ПЭМ-изображений определены функции распределения кластеров Au/NaCl по расстояниям (рис. 5), полученных при ИЛО за $N = 1$ «мощный» импульс осаждения (1), за $N = 50$ «слабых» импульсов осаждения (2) и при ТО (3) с равным количеством осажденного золота ($n \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$). Соответствующие функции распределения кластеров по размерам $f(d)$ представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, распределение кластеров по размерам при ИЛО значительно уже (в 4.7 раза), чем при ТО, и его максимум сдвинут в сторону меньших значений d . Среднее значение размера кластеров при ИЛО составляет $\langle d \rangle_{PLD} \approx 1.5 \text{ нм}$, а при ТО — $\langle d \rangle_{TE} \approx 4.6 \text{ нм}$. Следовательно, при равном количестве осажденного вещества при ИЛО образуются нанокластеры с размерами примерно в три раза меньше, чем при ТО. Поверхностная плотность ИЛО-кластеров составляет $n_{cl}^{PLD} = 4 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, а ТО-кластеров — $n_{cl}^{TE} = 0.3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$, т. е. почти на порядок меньше. Таким образом, при сохранении количества вещества лазерное осаждение по сравнению с термическим приводит к формированию большего количества нанокластеров ($n_{cl}^{PLD}/n_{cl}^{TE} \approx 13$) меньшего размера ($\langle d \rangle_{PLD}/\langle d \rangle_{TE} \approx 0.3$).

На рис. 5а (1) представлены распределения $g_2(d_{nn})$ для системы ИЛО-кластеров, образовавшихся в результате одного «мощного» импульса осаждения. Здесь среднее расстояние между кластерами $\langle d_{nn} \rangle_1 = 41.5 \text{ нм}$. На этом же рисунке приведено смоделированное распределение $g_2(d_{nn})$ для точек, случайно расположенных на поверхности с той же средней плотностью, что и у кластеров. Видно, что функция распределения для кластеров Au, сформированных после одного импульса осаждения, в пределах ошибки совпадает со случайным распределением.

Распределение $g_2(d_{nn})$ по расстояниям до ближайших соседей для системы ИЛО-кластеров, образовавшихся в результате $N = 50$ «слабых» импульсов осаждения, представлено на рис. 5а (2) ($\langle d_{nn} \rangle_{50} = 3.5 \text{ нм}$). Наблюдается сужение пика распределения кластеров по расстояниям относительно случайного распределения, что свидетельствует о существовании различий в распределениях для $N = 1$ и $N = 50$ импульсов при одинаковом количестве атомов Au на поверхности. Узкое распределение по расстояниям также получается и для системы термически осажденных кластеров (см. рис. 5а (3)). В этом случае среднее расстояние между кластерами составляет $\langle d_{nn} \rangle = 7.0 \text{ нм}$.

Для подтверждения наблюдаемого упорядоче-

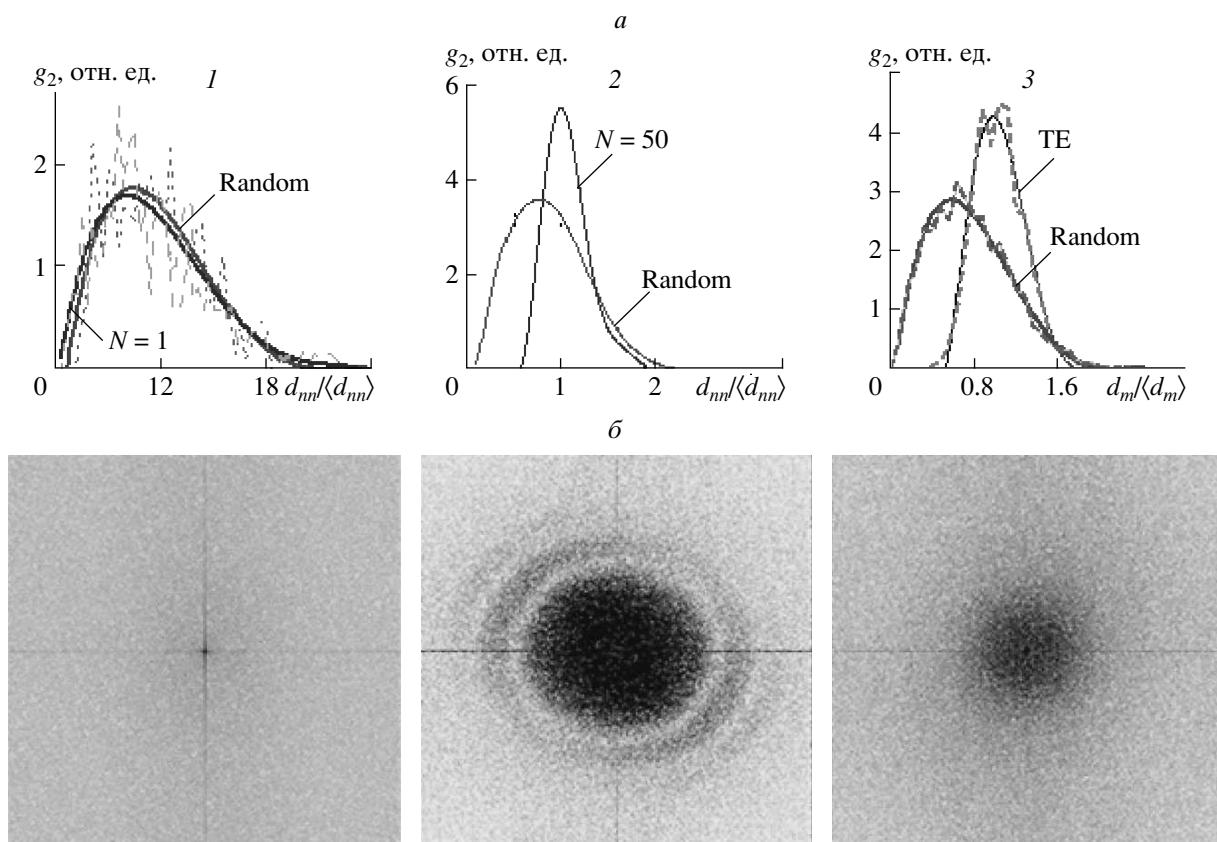


Рис. 5. *a* — Распределения кластеров по расстояниям до ближайших соседей $g_2(d_{nn})$, построенные из анализа ПЭМ-изображений кластеров Au/NaCl, сформированных ИЛО за $N = 1$ импульс осаждения с энергией лазерного излучения $E = 250$ мДж, концентрация атомов Au $n \approx 1.00 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ (1), при $N = 50$ имп., $E = 80$ мДж, $n \approx 1.11 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ (2), ТО, $n \approx 1.25 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$ (3), и распределения для случайно расположенных точек; *б* — фурье-образы ПЭМ-изображений нанокластеров

ния кластеров Au на NaCl был проведен фурье-анализ ПЭМ-изображений кластеров (см. рис. 5б). В фурье-образе ПЭМ-изображения кластеров, полученных при ИЛО за $N = 50$ «слабых» импульсов осаждения, наблюдается система концентрических дифракционных колец с тремя максимумами интенсивности. Появление дифракционных колец свидетельствует о наличии в системе кластеров характерного размера d_{nn} , определяющегося значением волнового вектора k , соответствующего максимумам интенсивности фурье-образа: $d_{nn} = 2\pi/k$. Распределению максимумов в фурье-образах отвечают значения характерных расстояний $d_{nn} = 3.6$ нм, что согласуется с данными распределений кластеров по расстояниям до ближайших соседей ($\langle d_{nn} \rangle = 3.5$ нм, см. рис. 5б (2)).

В случае термического осаждения Au характерные дифракционные кольца в фурье-образе, сви-

тельствующие о наличии ближнего порядка, отсутствуют, несмотря на то, что распределение $g_2(d_{nn})$ в этом случае уже, чем случайное (см. рис. 5б (3)).

Таким образом, в результате проведенного анализа экспериментальных данных обнаружено, что нанокластеры Au, сформированные на поверхности NaCl(100) при одинаковом количестве осажденных атомов золота в результате $N = 1$ «мощного» импульса лазерного осаждения, распределены по поверхности подложки случайно, а в результате $N = 50$ «слабых» импульсов они упорядочены с характерным расстоянием до ближайших соседей $\langle d_{nn} \rangle = 3.6$ нм.

Для анализа негладкой формы ИЛО-нанокластеров Au и исследования ее зависимости от количества осажденного вещества была проведена фрактальная обработка СТМ-изображений кластеров по алгоритму «озер», основанному на соотноше-

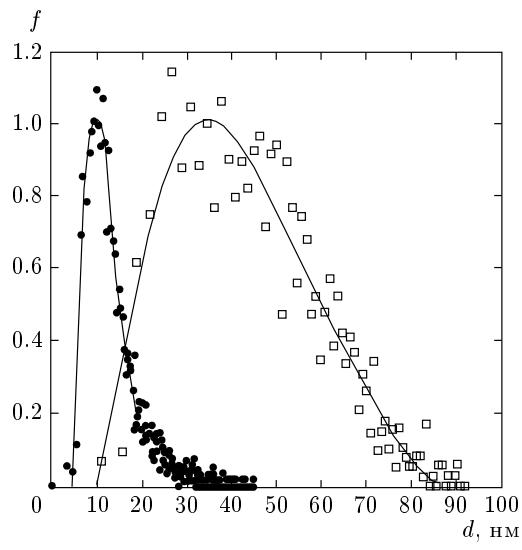


Рис. 6. Распределения кластеров Au/NaCl по размерам, полученные из анализа ПЭМ-изображений: а — ИЛО ($\langle d \rangle \approx 1.5$ нм), б — ТО ($\langle d \rangle \approx 4.6$ нм)

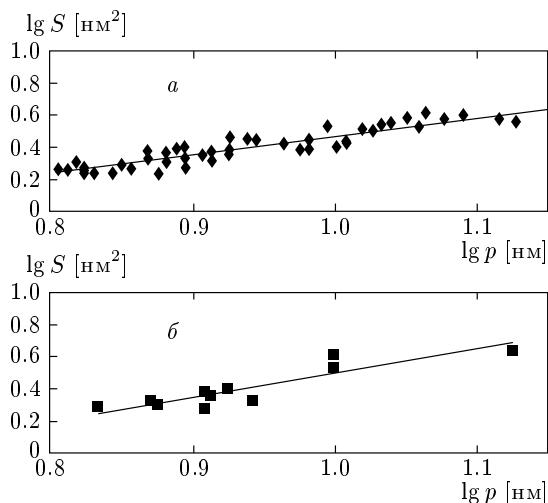


Рис. 7. Зависимости площади S для ИЛО (а) и ТО (б) кластеров Au/ВОПГ в диапазоне размеров $d = 1.5\text{--}2.3$ нм ($\langle d \rangle = 1.9$ нм) от их периметра p в двойном логарифмическом масштабе. Наклон кривых дает значение фрактальной размерности границы кластеров: $D_{TE} \approx 1.03 \pm 0.08$ и $D_{PLD} \approx 1.26 \pm 0.08$

ния между периметром и площадью исследуемых объектов [33]. Поскольку данный алгоритм требует наличия ансамбля кластеров различных размеров, анализировались СТМ-изображения площадью 100×100 нм², 50×50 нм² и 25×25 нм².

На рис. 7а представлена зависимость $S \propto p^{2/D_f^0}$

площади S нанокластеров Au/ВОПГ в диапазоне размеров $d = 1.5\text{--}2.3$ нм от их периметра p в двойном логарифмическом масштабе, полученная из анализа СТМ-изображения размером 100×100 нм². Значение фрактальной размерности D_f^0 , получаемое из наклона линейной аппроксимации экспериментальных данных на выбранном диапазоне размеров кластеров $d = 1.5\text{--}2.3$ нм, составляет $D_f^0 = 1.54 \pm 0.08$ при среднем размере кластеров $\langle d \rangle = 1.9$ нм. Вклад пиксельного эффекта, определенный с помощью гладких модельных объектов того же размера, составляет в данном случае $\delta D_f = 0.28$, т. е. порядка 20 % от значения D_f . С его учетом значение фрактальной размерности границы анализируемых кластеров составляет

$$D_f = D_f^0 - \delta D_f = 1.26 \pm 0.08.$$

Согласно результатам анализа всех СТМ-изображений нанокластеров Au/ВОПГ для девяти образцов, каждый из которых получен в результате одного импульса лазерного осаждения, с количеством осажденного золота в диапазоне $n \approx (0.4\text{--}1.6) \cdot 10^{14}$ см⁻², фрактальная размерность нанокластеров составляет $D_f = 1.26 \pm 0.09$. Это свидетельствует о том, что граница нанокластеров (периметр их основания), формирующихся при ИЛО, может обладать фрактальной структурой.

Отметим, что понятие фрактала применительно к реальным физическим объектам следует понимать не в математическом смысле структуры, обладающей самоподобием на любом масштабе размеров, а в смысле так называемого «физического» фрактала, т. е. объекта, сохраняющего самоподобие на ограниченном диапазоне масштабов, что приводит к зависимости фрактальной размерности кластера от его размера (рис. 8).

Чтобы убедиться в корректности учета пиксельного эффекта и сделанного вывода о фрактальности ИЛО-кластеров, мы аналогичным образом провели обработку СТМ-изображений кластеров Au/ВОПГ для трех образцов, полученных термическим осаждением с количеством осажденного золота $n \approx (2.5\text{--}7.0) \cdot 10^{14}$ см⁻². В этом случае формирующиеся кластеры имеют гладкую полусферическую форму, т. е. не являются фрактальными. Результат фрактальной обработки СТМ-изображения 100×100 нм² ТО-нанокластеров с размерами $d = 1.5\text{--}2.3$ нм ($\langle d \rangle = 1.9$ нм) и общим количеством осажденного золота $n = 5.7 \cdot 10^{14}$ см⁻² представлен на рис. 7б. Фрактальная размерность границы ТО-кластеров с учетом пиксельного эффекта $\delta D_f = 0.26$ составила $D_f = 1.03 \pm 0.08$.

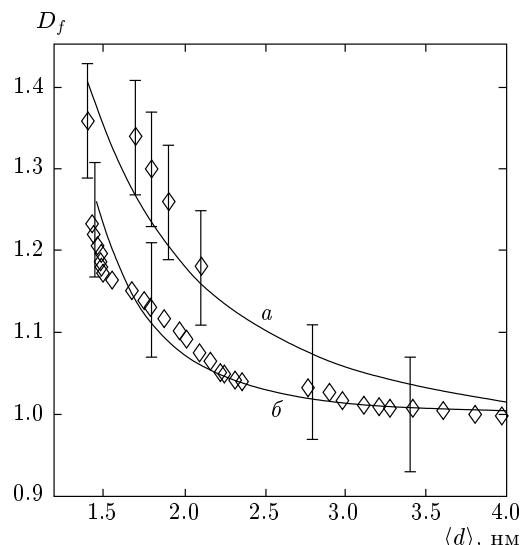


Рис. 8. Экспериментальные зависимости фрактальной размерности ИЛО кластеров Au/BOPГ (а) и Au/NaCl (б) от среднего размера кластеров, полученные из обработки СТМ- и ПЭМ-изображений, а также теоретическая зависимость (см. текст)

Для подтверждения того, что образование фрактальных нанокластеров при ИЛО является общим свойством процесса лазерного осаждения, а не характеристикой отдельно взятой системы Au/BOPГ, а также исследования влияния подложки на фрактальность образующихся кластеров, была проведена обработка ПЭМ-изображений кластеров Au/NaCl, полученных при ИЛО и ТО с примерно одинаковым количеством осажденного золота, $n \approx 10^{15} \text{ см}^{-2}$. Фрактальная размерность границы кластеров составляет $D_f = 1.21 \pm 0.07$ и 1.05 ± 0.05 для ИЛО- и ТО-кластеров, соответственно.

Отметим, что аналогичным образом был проведен анализ СТМ-изображений нанокластеров Ni и Cr, сформированных при ИЛО на поверхности BOPГ. Полученные значения фрактальной размерности кластеров Ni и Cr со средним размером $\langle d \rangle = 2.1$ нм и 1.6 нм составляют $D_f = 1.19$ и 1.22 ± 0.07 , соответственно.

Таким образом, термически осажденные кластеры Au на поверхности NaCl и BOPГ, как и следовало ожидать, не являются фрактальными, в то время как кластеры, полученные методом импульсного лазерного осаждения, обладают фрактальной структурой. Аппроксимируя линейной функцией экспериментальные зависимости логарифма площади от логарифма периметра кластера в различных диапазонах значений размеров от $d - \delta d$ до $\delta + \delta d$, можно

получить фрактальную размерность кластеров как функцию их среднего размера. Такая зависимость приведена на рис. 8 для ИЛО-кластеров Au/BOPГ и Au/NaCl для $d = 1.4\text{--}4.0$ нм и $\delta d = 0.4$ нм. Как видно из рисунка, фрактальная размерность кластеров уменьшается с увеличением их размера. Так, фрактальная размерность кластеров Au/BOPГ размером $d \approx 1.4$ нм составляет $D_f = 1.37$ и уменьшается до величины $D_f = 1.17$ при достижении размера $d \approx 2.2$ нм. Размерность кластеров Au/NaCl размером $d \approx 1.5$ нм составляет $D_f = 1.23$ и становится равной единице при размере кластеров $d \approx 3.2$ нм. Сплошная кривая на рис. 8 построена в соответствии с зависимостью, полученной в рамках механизма роста фрактальных кластеров, который обсуждается в следующем разделе.

Наблюдаемые особенности структуры нанокластеров металлов, сформированных при ИЛО, сохраняются в течение длительного времени, что подтверждается повторными СТМ- и ПЭМ-изображениями кластеров, полученными спустя сотни часов после осаждения.

По результатам проведенного анализа экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

1) Нанокластеры металлов, образующиеся на поверхности BOPГ и NaCl в условиях ИЛО, в отличие от компактных полусферических ТО-кластеров, имеют негладкую «изрытую» структуру, которая может быть описана в терминах фрактальной геометрии.

2) Фрактальная размерность границы (периметра основания) ИЛО-кластеров Au с размером $d = 1.2$ нм составляет $D_f = 1.23\text{--}1.37$ и зависит от симметрии поверхности подложки ($D_f = 1.23 \pm 0.06$ для NaCl(100) и $D_f = 1.37 \pm 0.07$ для BOPГ(0001)). С увеличением размера кластеров фрактальная размерность их границы уменьшается, достигая значения $D_f = 1.0$ при $d \geq 3.5$ нм.

3) Распределения по размерам кластеров Au, сформированных на поверхностях BOPГ(0001) и NaCl(100), имеют вид, характерный для распределения кластеров в теории переколяции. В распределении отсутствуют кластеры малых размеров.

4) Кластеры, сформированные при ИЛО в результате одного импульса осаждения, имеют случайное распределение по расстояниям до ближайших соседей. С увеличением числа импульсов осаждения ($N \gg 1$) наблюдается пространственное упорядочение кластеров по расстояниям.

5) Нанокластеры металлов Au, Cr и Ni, сформированные методом ИЛО на поверхности BOPГ, яв-

ляются стабильными, т. е. не изменяют свои размер и форму в течение нескольких суток.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследованная система Au/NaCl представляет собой модельную систему, характеристики зародышеобразования в равновесных условиях для которой хорошо изучены [10]. Так, концентрации адатомов на границах метастабильной области — кривых спинодали и бинодали — соответственно n_s и n_e , для этой системы при $T = 300^\circ\text{C}$, согласно работе [10], равны $n_s \approx 2 \cdot 10^{-2} n_0$ и $n_e \approx 2 \cdot 10^{-9} n_0$, $n_0 \approx 0.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$. В проделанных опытах отношение концентрации атомов на поверхности после одного лазерного импульса, $n = j\tau_p$, к концентрации атомов, соответствующей бинодали при $j \sim 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, составляет $n/n_e \sim 10^8$. Отношение концентрации n к концентрации, отвечающей границе спинодального распада n_s для системы Au/NaCl, составляет $n/n_s \sim 1-10$.

Таким образом, в течение импульса осаждения система адатомов может попасть в область абсолютно неустойчивых состояний. Чтобы понять, так ли это, необходимо оценить минимальное время образования зародышей новой фазы в метастабильной области.

Для описания зародышеобразования в области метастабильных состояний обычно используются две теории, переходящие одна в другую при определенных условиях.

Хорошо известная модель Фолмера–Вебера–Зельдовича [1, 2, 10] удовлетворительно описывает образование и рост островков конденсированной фазы в условиях постоянного пересыщения в двумерном газе адатомов в слабометастабильной области (вблизи кривой бинодали) при малых пересыщениях, когда [10]

$$\xi \ll \xi_{max} = \frac{n_s}{n_e} - 1.$$

Второй подход к описанию кинетики фазовых переходов основан на разложении Ландау свободной энергии системы в ряд по параметру порядка вблизи точки фазового перехода [3, 36]. Такой подход позволяет без дополнительных предположений исследовать кинетику фазовых переходов, решая уравнение для поля параметра порядка (УПП) типа уравнения Гинзбурга–Ландау, описывающее релаксацию метастабильного состояния системы. В этой теории характерное время образования зародыша новой фазы можно определить как время релаксации мета-

стабильного состояния системы при фазовых переходах первого рода [3].

При небольших пересыщениях в метастабильной области образование зародыша новой фазы происходит путем преодоления энергетического барьера зародышеобразования, возникающего из-за конкуренции энергетически выгодного процесса образования объема зародыша и энергетически невыгодного процесса образования поверхности раздела между зародышем и окружающей его фазой. С увеличением пересыщения величина барьера зародышеобразования уменьшается до значений порядка T при пересыщении вблизи кривой спинодали.

Минимальное время безбарьерного образования зародыша τ_{nuc} вблизи спинодали в этом случае можно оценить, зная характерное расстояние между образовавшимися кластерами $l_{cl} \sim n_{cl}^{-1/2}$ ($n_{cl} \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ — плотность кластеров, образовавшихся на поверхности) и коэффициент диффузии адатомов D . Это время отвечает диффузионному сбору адатомов из области размером порядка среднего расстояния между кластерами и при $D = 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ составляет $\tau_{nuc} \sim l_{cl}^2/D \sim 10^{-7} \text{ с}$. При потоках $j \sim 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ граница спинодали для системы Au/NaCl достигается за времена $\tau \sim n_e/j \sim 10^{-8} \text{ с}$. Поэтому в условиях ИЛО система «проскаивает» область метастабильных состояний, оказываясь в области термодинамически неустойчивых состояний.

Исходное термодинамически неустойчивое состояние распадается, образуя кластеры, в результате взаимодействия неустойчивых, растущих волн плотности. Для оценки минимального времени образования кластеров в области термодинамически неустойчивых состояний и минимального времени развития наиболее быстрой моды плотности мы воспользуемся моделью, предложенной в работе [21]. В отличие от общезвестных теорий распада неустойчивых состояний (спинодального распада) [5], в которых предполагается, что достижение спинодальной области происходит в результате закалки исходно плотной системы, в этой модели исходное состояние системы отвечает газовой ситуации, а достижение области неустойчивых состояний происходит путем увеличения числа частиц в системе. Эта модель дает результаты, качественно совпадающие с общеизвестными теориями спинодального распада. Фазовый переход конденсации адатомов в рамках этой модели описывается с помощью параметра порядка. Параметром порядка является фурье-компоненты отклонения плотности адатомов при образовании кластеров на поверхности от значения средней плотности

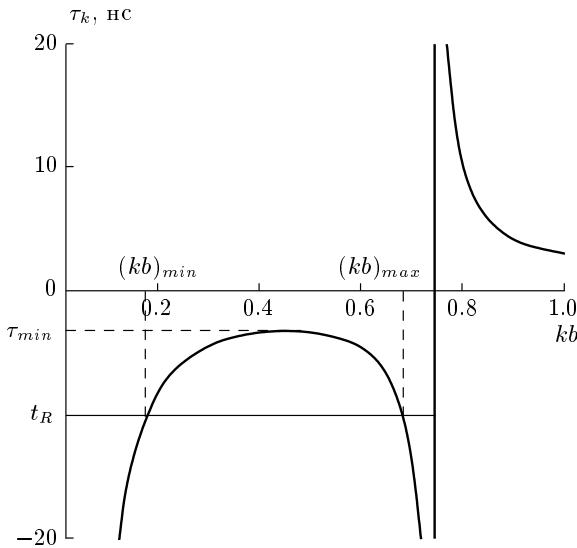


Рис. 9. Зависимость характерного времени τ_k при $\eta \approx 1.2$ от безразмерного волнового вектора kb для системы Au/ВОПГ

одиночных адатомов в момент времени t .

Использованный в работе [21] метод функционала плотности, развитый в работе [19] для системы взаимодействующих между собой классических частиц в среде, учитывает в локальном приближении все многочастичные корреляции, возникающие в системе адатомов, и позволяет получить уравнение для параметра порядка, а также вычислить входящие в него коэффициенты, если известен потенциал парного взаимодействия адатомов. Это в свою очередь позволяет полностью проанализировать кинетику фазового перехода, отвечающего конденсации адатомов в случае непрерывного осаждения адатомов на поверхность.

Анализ показывает, что в случае ИЛО в течение одного импульса на временах $t < |\tau_{min}|$ (см. рис. 9) система адатомов на поверхности не испытывает фазового превращения. Величина τ_{min} имеет смысл минимального времени развития наиболее быстрой неустойчивой моды плотности адатомов.

На временах $t > |\tau_{min}|$ фазовое превращение в системе адатомов происходит вследствие развития неустойчивых мод плотности, происходящих параллельно с продолжающимся накоплением адатомов на поверхности. Для оценки можно полагать, что фазовый переход конденсации адатомов начинается в момент времени t_R , когда характерное время $|\tau_k|$ развития неустойчивой моды плотности адатомов совпадает с характерным временем накопления

адатомов на поверхности:

$$t_R = |\tau_k(n(t_R))|. \quad (1)$$

Здесь $n(t)$ — плотность осажденных на поверхность адатомов в момент времени t . Величина τ_k зависит от коэффициента диффузии адатомов D и их взаимодействия друг с другом [21]:

$$\tau_k = \lambda_k^{-1} (D k^2)^{-1}. \quad (2)$$

Здесь величина λ_k зависит от плотности адатомов, осажденных на поверхность в момент времени t_R , и определяется взаимодействием адатомов друг с другом. Так, в том случае, когда парное взаимодействие адатомов имеет вид прямоугольной ямы с кором при $r = a$, глубиной ε и радиусом b , величина λ_k определяется выражением

$$\lambda_k = 1 - \frac{n(t)}{n^c} f(kb). \quad (3)$$

Здесь

$$n^c = \frac{2}{\pi b^2} (e^{\varepsilon/T} - 1)^{-1}, \quad (4)$$

$$f(kb) = 2 \frac{J_1(kb) - \frac{a}{b} J_1\left(\frac{a}{b} kb\right)}{kb}, \quad (5)$$

$J_1(x)$ — функция Бесселя. Согласно работе [21], величина n^c имеет смысл концентрации адатомов на границе спинодали:

$$n^c = n_s. \quad (6)$$

Из соотношения (1) следует, что моды с волновым вектором \mathbf{k} , удовлетворяющим неравенству

$$(kb)_{min} < kb < (kb)_{max}, \quad (7)$$

становятся неустойчивыми. При этом величины k_{min} и k_{max} в соответствии с выражением (1) определяются пересыщением относительно спинодали $\eta = n/n_s$, достигаемым к моменту времени t_R . Одновременно с развитием неустойчивых мод ($\tau_k < 0$) с волновым вектором, попадающим в интервал (7), должны иметь место более мелкомасштабные флуктуации плотности адатомов $\tau_k > 0$ (см. рис. 9) с волновыми векторами k , удовлетворяющими неравенству:

$$(kb)^2 > 9(1 - 1/\eta). \quad (8)$$

Таким образом, образующаяся на поверхности структура системы адатомов определяется развитием неустойчивых мод в интервале $k_{min} < k < k_{max}$ и мелкомасштабных флуктуаций с волновыми векторами, удовлетворяющими неравенству (8).

Используя соотношения (2)–(5), можно вычислить минимальное время развития неустойчивой моды плотности адатомов τ_{min} :

$$|\tau_{min}| = \frac{12}{5} \frac{b^2}{D} (5(1 - 1/\eta))^{-2} \eta^{-1}. \quad (9)$$

Соотношение (9) при $\eta = n(\tau_{min})/n_s$ представляет собой уравнение для определения τ_{min} . Уравнения (1), (9) позволяют оценить минимальное время образования кластеров в области термодинамически неустойчивых состояний ($|\tau_k| \sim t_R$) и минимальное время развития наиболее быстрой моды плотности τ_{min} . Для этого необходимо сделать оценки величины радиусов взаимодействия адатомов. Отметим, что взаимодействие адатомов на поверхности носит дальнодействующий характер [37]. Величину радиуса взаимодействия b для системы Au/NaCl можно оценить, воспользовавшись приведенными в обзоре [10] данными для концентрации атомов на границе спинодали при комнатной температуре $n_c = 2 \cdot 10^{-2} n_0$, $n_0 = 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Полагая, что энергия взаимодействия адатомов $\varepsilon \sim T_m/Z = 0.02 \text{ эВ}$ ($T_m = 1336 \text{ К}$ — температура плавления золота, $Z = 6$ — число ближайших соседей), из (6) находим $b = 1.5 \text{ нм} \approx 3a$, где $a = 0.56 \text{ нм}$ — постоянная решетки NaCl [38].

Решая уравнение (1) при $j \sim 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, для системы Au/NaCl найдем, что минимальное время развития неустойчивой моды плотности адатомов $\tau_{min} \approx 0.7 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. При этом достигаемое к этому моменту времени пересыщение составляет $\eta \approx 1.05$. Поэтому в условиях проведенных экспериментов система «проскаивает» спинодаль, оказываясь в области термодинамически неустойчивых состояний. В условиях непрерывного накопления адатомов на поверхности дальнейшее развитие системы определяется тем, насколько далеко она окажется в области термодинамически неустойчивых состояний при потоках частиц на поверхность, соответствующих ИЛО. Оценку глубины проникновения системы адатомов в область термодинамически неустойчивых состояний в условиях проведенных экспериментов можно получить, сопоставляя величины $\langle d \rangle = 2\pi/k_{max}$ и $d_{nn} = 2\pi/k_{min}$ наблюдаемым экспериментально значениям характерного размера кластера и характерного расстояния между кластерами, соответственно. Подставляя значения $\langle d \rangle \approx 1.5 \text{ нм}$ и $d_{nn} \approx 5 \text{ нм}$ для системы Au/NaCl при $j \sim 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в уравнение (1) и решая получившееся уравнение относительно t_R , получим, что минимальное время образования кластеров в области термодинамически неустойчивых состояний составляет $\tau_k \approx 1.2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$.

Поскольку взаимодействие различных мод в процессе образования кластеров приводит к замедлению развития неустойчивых мод, оценка по формулам (1)–(5) дает возможность оценить снизу достигаемое в опытах пересыщение. Это пересыщение при $j \sim 10^{20} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ для системы Au/NaCl составляет $\eta \approx 1.2$. Таким образом, в условиях проведенных экспериментов система оказывается в области термодинамически неустойчивых состояний, отвечающих пересыщению $\eta \approx 1.2$.

Проведенный в рамках представленной теории анализ развития неустойчивых мод позволяет качественно описать экспериментально наблюдаемые факты. Действительно, интервал значений волнового вектора (7), при котором формируются неустойчивые моды волновых векторов, соответствует распределению зародышей по размерам. При этом очевидно, что это распределение характеризуется отсутствием кластеров с характерным размером $\langle d \rangle \sim 2\pi/k_{max}$ нм, что соответствует экспериментальным данным. Интервал значений волнового вектора, при котором формируются неустойчивые моды со стороны малых волновых векторов, соответствует как возникновению зародышей большого размера ($\langle d \rangle \sim 2\pi/k_{min}$), так и характерному масштабу расстояния между кластерами. Форма образующихся кластеров регулируется мелкомасштабными флуктуациями их границы и определяется спектром частот релаксации в области волновых векторов (8). Эти флуктуации приводят к возникновению негладкой структуры границы кластера. Отметим, что характерное время начала фазового перехода $t_R \sim \tau_{min} \sim 10^{-8} \text{ с}$ оказывается лишь в несколько раз превышающим время элементарного скачка адатома в рассматриваемой системе $\tau_{diff} \sim a^2/D \approx 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ с}$. Таким образом, теория качественно описывает негладкую форму образующихся кластеров и их распределение по размерам и расстояниям. Следует отметить, однако, что развитая теория основана на использовании метода функционала плотности и, тем самым, справедлива на таких временах, когда плотность частиц уже сформирована. Между тем проведенные оценки показали, что начало фазового перехода конденсации адатомов происходит на временах, всего лишь в несколько раз превышающих время элементарного скачка адатома. На этих временах вопрос о формировании макроскопической плотности адатомов и тем более функционала плотности, определяющего эволюцию системы адатомов, остается открытым.

Таким образом, несмотря на возможность качественного описания экспериментальных фактов,

описание кинетики фазового перехода в рамках предложенной в работе [21] теории требует ее использования на гранище ее применимости. Более того, в рамках рассмотренной теории начальное состояние системы адатомов на поверхности предполагается однородным. Вместе с тем, при достижении плотности адатомов, соответствующей пересыщению ($\eta \approx 1.2$) относительно спинодали, условие однородности начального состояния не выполняется. Действительно, такие пересыщения соответствуют плотности частиц $n \approx 0.7 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. При радиусе их взаимодействия $b = 3a$ на поверхности формируется плотная система взаимодействующих друг с другом адатомов $nb^2 \approx \theta_{int} \approx 0.25$, находящихся вблизи порога перколяции $\theta_c = 0.5$ [25]. В соответствии с результатами теории перколяции, эти атомы на поверхности образуют кластеры, состоящие из взаимодействующих друг с другом атомов. Функция распределения сформированных при данном $\theta = nb^2$ кластеров по числу частиц K в них описывается соотношением [25]

$$f(K) \propto K^{-\tau} \exp(-K(\theta_c - \theta)). \quad (10)$$

Здесь τ — критический показатель, для двумерной системы $\tau \approx 2.19$ [25].

Таким образом, при ИЛО за времена $\tau_r \sim 10^{-8}$ с на поверхности образуются кластеры, состоящие из различного числа K взаимодействующих друг с другом частиц (области K -частичных корреляций). В каждой такой корреляции вследствие случайного процесса образования частицы не находятся в минимуме энергии. Релаксация системы адатомов в K -частичной корреляции определяется начальными условиями и происходит путем движения каждой частицы в состояние, определяемое минимумом ее энергии. Такая эволюция системы может быть представлена как движение к аттрактору. Образование аттрактора приводит к движению адатомов в K -частичной корреляции, находящихся в пределах «зоны влияния» аттрактора. Размер такой зоны, близкий к d , определяется взаимодействием между адатомами. Для описания эволюции области K -частичной корреляции рассмотрим систему частиц в этой области. Гамильтониан этой системы частиц имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^K \frac{p_i^2}{2m} + U(q_1, q_2, \dots, q_K). \quad (11)$$

Поскольку частицы находятся на поверхности, потенциал U состоит из двух слагаемых:

$$\begin{aligned} U &= U_1 + U_2, \quad U_1 = \sum_i u(q_i), \\ U_2 &= U_0 + U_{int}. \end{aligned} \quad (12)$$

Здесь U_1 — потенциал, отвечающий взаимодействию каждой из частиц с поверхностью, моделируемой набором потенциальных ям, U_0 описывает отличие поля поверхности для каждой частицы от набора независимых друг от друга потенциальных ям, а U_{int} — взаимодействие частиц на поверхности друг с другом.

Потенциальному U_1 отвечают фононные времена τ_{ph} , соответствующие движению частицы внутри потенциальной ямы $u(q)$, а потенциальному U_0 — диффузионные времена τ_{diff} , отвечающие перескокам частицы из одной ямы в другую (элементарный скачок). При этом $\tau_{ph} \ll \tau_{diff}$. Таким образом, координаты частиц системы, динамика которой описывается гамильтонианом (11), быстро меняются на временах порядка τ_{ph} внутри отдельной ямы и медленно меняются на временах одного элементарного скачка τ_{diff} . В этом случае на временах $t > \tau_{diff}$ для описания процессов релаксации частицы в области K -частичной корреляции справедливо уравнение Ланжевена, которое имеет вид

$$\frac{\partial r_i}{\partial t} = -\Gamma \frac{\partial U_{int}}{\partial r_i} + f_i(t). \quad (13)$$

Здесь r_i — радиус-вектор частицы, $f_i(t)$ — случайная сила с характерным временем корреляции $\tau_{ph} \ll \tau_{diff}$, Γ — кинетический коэффициент. Его величину можно определить, если воспользоваться тем обстоятельством, что уравнение (13) в отсутствие взаимодействия между частицами, $U_{int} = 0$, должно приводить к уравнению диффузии для плотности частиц на поверхности, а при $U_{int} \neq 0$ в случае $t \rightarrow \infty$ из формулы (13) должно получаться распределение Больцмана для взаимодействующих друг с другом адатомов:

$$N \propto \exp(-U_{int}/T).$$

Вычисления дают следующее значение кинетического коэффициента Γ :

$$\Gamma = D/T, \quad (14)$$

где D — коэффициент диффузии адатомов, T — температура поверхности.

Уравнение (13) с кинетическим коэффициентом (14) позволяет описать динамику движения каждой частицы в K -частичной корреляции. Рассмотрим

динамику движения частицы в K -частичной корреляции в приближении самосогласованного поля в отсутствие случайных сил $f_i(t)$. В этом приближении поле U_{int} , действующее на данную частицу с радиусом-вектором \mathbf{r}_k , представим как сумму полей, создаваемых остальными частицами в данной точке:

$$U_{int} \approx \sum_{i \neq k} U(|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_i|) = U(r_k).$$

Согласно приведенным выше оценкам, время движения частицы в состояние, определяемое минимумом ее энергии, сравнимо со временем нескольких элементарных скачков. На таких временах движение частицы на поверхности уже нельзя рассматривать как непрерывное по времени, поэтому в уравнении (13) необходимо перейти к дискретному временному представлению, выразив производную по времени в виде конечных разностей:

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{r_{k+1} - r_k}{\tau_{diff}}.$$

Такое построение соответствует стандартному переходу к описанию динамической системы с дискретным временем [39]. Тогда при $f_i(t) = 0$ уравнение (13) принимает вид

$$r_{k+1} = r_k - \tau_{diff} \Gamma \frac{\partial U(r_k)}{\partial r_k}. \quad (15)$$

Введем комплексную переменную

$$z = x/a + iy/a,$$

где x, y — координаты частицы, a — постоянная решетки поверхности. Тогда

$$\frac{\partial U}{\partial r_k} \approx \frac{\partial U}{\partial |z|} \frac{2z_k}{d}, \quad (16)$$

где d — диаметр области K -частичной корреляции. Если кристаллическая решетка подложки обладает симметрией при повороте на угол $2\pi/q$, то поле U_2 , создаваемое решеткой, можно представить в виде

$$U_2 \propto (z^*)^{q-1}$$

(звездочкой обозначено комплексное сопряжение). С учетом сказанного выше уравнение (15) в комплексной плоскости будет иметь вид

$$z_{k+1} = Az_k + G(z_k^{*})^{q-1}, \quad (17)$$

где

$$A = 1 - \tau_{diff} \frac{\partial U}{\partial |z|} \frac{2\Gamma}{d},$$

G — константа, имеющая смысл масштаба энергии связи частицы с подложкой. Коэффициент A можно представить в виде

$$A = 1 - \frac{a^2}{D} \frac{2D}{Td} \frac{\partial U}{\partial z} \approx 1 - \frac{(2a)^2}{d^2} \frac{U}{T}. \quad (18)$$

Выражение (17) представляет собой одномерное отображение комплексной плоскости на себя. Известно, что образы отображений такого рода в наиболее общем случае являются фракталами [40]. Граница таких областей представляет собой множество Жюлия [40]. В зависимости от значения параметра A в уравнении (17) в системе образуются либо связные, либо несвязные множества Жюлия. В случае связных множеств Жюлия траектория движения частицы, начальная координата которой лежит внутри этого множества, стремится к аттрактору отображения (17). При этом атомы, оказавшиеся в области, ограниченной связным множеством Жюлия, также будут двигаться к аттрактору, формируя кластер. Атомы, находящиеся вне этой области, будут удаляться от аттрактора. В случае образования несвязных множеств (пили Фату) формирования кластеров по описанному механизму не происходит. Таким образом, на поверхности из областей K -частичных корреляций возникают энергетические области, описываемые множествами Жюлия, поведение каждого адатома в которых зависит от его начальных условий, что соответствует начальным стадиям эволюции сильно скоррелированных состояний неравновесной системы. Преобразование (17) заменой переменных

$$y_k = G^{2-q} z_k$$

может быть приведено к виду

$$y_{k+1} = Ay_k + (y^*)^{q-1},$$

откуда следует, что топологические свойства множеств Жюлия не зависят от параметра G . Известно [40], что связные множества Жюлия образуются в том случае, когда значения параметров $\text{Im } A$ и $\text{Re } A$ в отображении (17) попадают внутрь множества Мандельброта для данного отображения. Множество Мандельброта, построенное в координатах $\text{Im } A$ и $\text{Re } A$ для отображения (17) при $q = 3$, что соответствует системе Au/ВОПГ, приведено на рис. 10. Для системы адатомов на поверхности $\text{Im } A = 0$.

Из рис. 10 следует, что множество Жюлия при $q = 3$ будет связным при выполнении неравенства

$$-2 = A_{c2}(q = 3) < A < A_{c1}(q = 3) = 0.75.$$

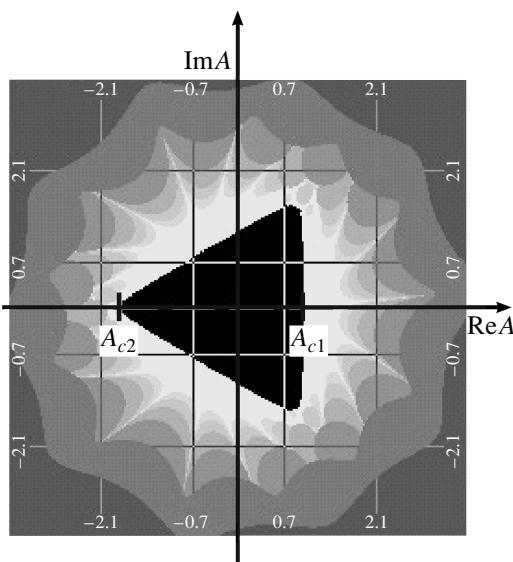


Рис. 10. Множество Мандельброта для отображения (17) (см. текст)

Анализ отображения (17) показывает, что для системы Au/NaCl ($q = 4$) множества Жюлиа будут связанными при выполнении неравенства

$$-2.9 = A_{c2}(q = 4) < A < A_{c1}(q = 4) = 0.5.$$

На рис. 11 приведена последовательность множеств Жюлиа ($q = 3$) для ряда значений параметра A . По мере уменьшения по абсолютной величине параметра A границы энергетических зон (множеств Жюлиа) становятся более гладкими (рис. 11, 2–5). При $A < -2$ и $A > 0.75$ происходит распад аттрактора и образование несвязных множеств Жюлиа (рис. 11, 1 и 6). Для сравнения на рисунке также показаны несколько СТМ-изображений отдельных физических кластеров Au на ВОПГ (рис. 11, 7–9).

Отметим, что представленные на рис. 11 множества Жюлиа являются математическими фракталами. В реальных условиях вследствие конечностии атомного размера могут реализовываться лишь те множества Жюлиа, размеры которых позволяют атомам находиться в пределах областей, соответствующим эти множествам.

Таким образом, в соответствии с (18) и ограничениями на параметр A , в рассматриваемой модели имеются кластеры с размерами

$$d_{c2} < d < d_{c1},$$

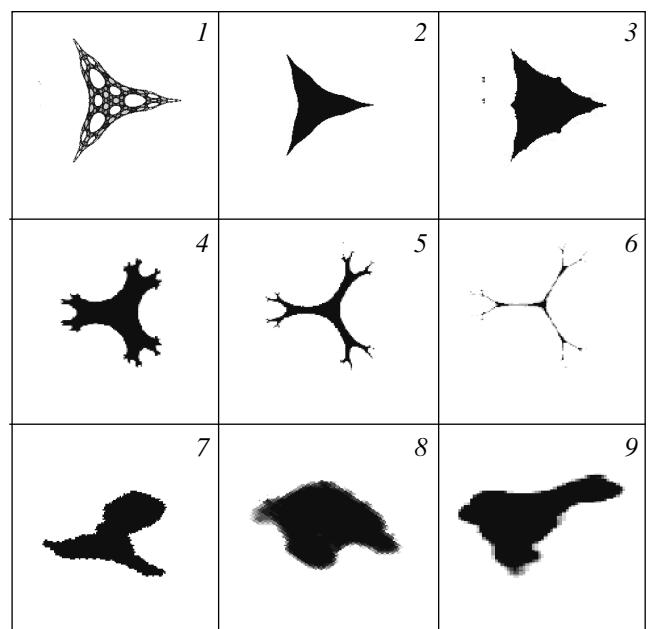


Рис. 11. Последовательность множеств Жюлиа для отображения (17) ($q = 3$) при различных значениях параметра $A = -2.2$, $D_f = 0.68$ (1), $A = -1.7$, $D_f = 1.18$ (2), $A = -1$, $D_f = 1.25$ (3), $A = 0.5$, $D_f = 1.18$ (4), $A = 0.73$, $D_f = 1.05$ (5), $A = 0.8$, $D_f = 0.64$ (6), а также СТМ-изображения отдельных физических кластеров Au на ВОПГ, отвечающих $D_f \approx 1.26 \pm 0.09$ (7–9)

где

$$d_{c1} = \left[\frac{4a^2 U}{T(1 - |A_{c1}(q)|)} \right]^{1/2},$$

$$d_{c2} = \left[\frac{4a^2 U}{T(1 + |A_{c2}(q)|)} \right]^{1/2}.$$
(19)

Здесь

$$A_{c1}(q) = \begin{cases} 0.75, & q = 3, \\ 0.5, & q = 4, \end{cases}$$

$$A_{c2}(q) = \begin{cases} -2.0 & q = 3, \\ -2.9, & q = 4. \end{cases}$$

Оценки минимального и максимального размеров кластеров для системы Au/ВОПГ при значениях параметров $a = 0.43$ нм [41], $U \sim Z\varepsilon \sim T_m = 1336$ К, $j \sim 10^{20}$ см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$ дают $d_{c1} \approx 4$ нм, $d_{c2} \approx 2$ нм. При этом кластеры с размерами 1 нм $< d < 4$ нм должны быть фрактальными. Это согласуется с результатами проведенного экспериментального исследования

структурой кластеров. Используя стандартную методику разбиения на клетки [42] и соотношение

$$D_f = - \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\lg N(\varepsilon)}{\lg \varepsilon},$$

где $N(\varepsilon)$ — минимальное число клеток размера ε , необходимое для покрытия границы множества Жюлиа, можно численно рассчитать фрактальную размерность границы образующихся кластеров. Результаты расчетов зависят от размера фрактальной размерности границы кластеров для систем Au/NaCl ($a = 0.56$ нм, $U \sim T_m = 1336$ К, $q = 4$) и Au/ВОПГ ($a = 0.43$ нм, $U \sim T_m = 1336$ К, $q = 3$) представлены на рис. 8. Видно удовлетворительное совпадение расчетных и экспериментально полученных значений.

Для качественного понимания зависимости фрактальной размерности кластеров от параметров системы можно воспользоваться аналитической оценкой фрактальной размерности множеств Жюлиа для малых значений параметра A ($|A| \ll 1$) [40]:

$$D_f \approx 1 + \frac{|A|^2}{4 \ln q}. \quad (20)$$

Из соотношений (18), (20) следует, что фрактальная размерность уменьшается с увеличением размера кластера в области значений

$$d_{c2} < d < d_{c0} = (4a^2 U / T)^{1/2}.$$

Различие в размерностях кластеров для систем Au/NaCl и Au/ВОПГ связано с различием величин постоянной решетки ($a = 0.56$ нм для NaCl и $a = 0.43$ нм для ВОПГ), а также с различием симметрий кристаллических решеток ($q = 4$ для NaCl и $q = 3$ для ВОПГ). Из выражения (20) следует, что увеличение (по сравнению с ВОПГ) постоянной решетки для NaCl одновременно с увеличением параметра q приводит к экспериментально наблюдаемому уменьшению (рис. 8) фрактальной размерности границы кластеров золота, образованных на NaCl.

Функция распределения по размерам кластеров, сформированных полем аттрактора из областей многочастичных корреляций, может быть получена из выражения (10) с учетом ограничений (19) размера возникающих фрактальных нанокластеров:

$$f(d) = C \left(\frac{d}{a} \right)^{-2\tau} \exp \left[-\frac{d^2}{a^2} (\theta_c - \theta) \right] \times \Theta(d - d_{c2}) \Theta(d_{c1} - d). \quad (21)$$

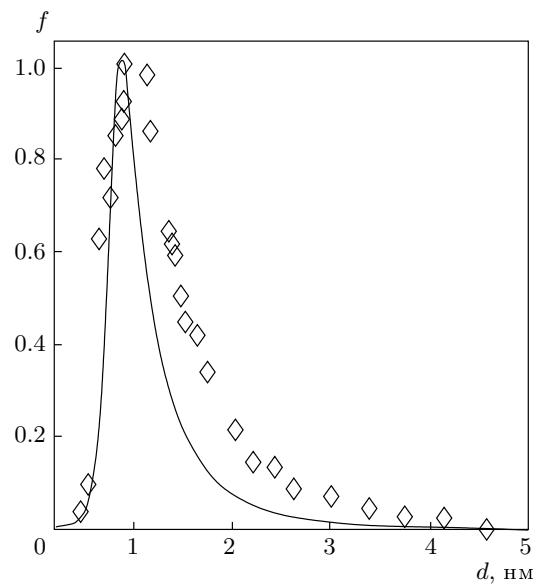


Рис. 12. Распределение по размерам кластеров Au/NaCl, сформированных ИЛО за $N = 50$ импульсов осаждения ($n \approx 1.1 \cdot 10^{15}$ см $^{-2}$), полученное из анализа ПЭМ-изображения

Здесь C — постоянная нормировки, a — постоянная решетки подложки, $\Theta(x)$ — функция Хевисайда.

При построении зависимости функции распределения кластеров по размерам необходимо учесть, что в окрестности границ множества Мандельброта различие между связанными и несвязанными множествами Жюлиа физически теряет смысл на расстояниях масштаба размера атома (a_{at}). Чтобы учесть это, в распределении (21) функции Хевисайда можно заменить на гладкие функции, не имеющие особенностей производной при $d = d_{c1}, d_{c2}$. На рис. 4 представлено вычисленное согласно формуле (21) с использованием замены

$$\Theta(x) = 0.5 (1 + \text{th}(x/a_{at}))$$

нормированное на максимальное значение распределение кластеров по размерам для одного импульса в системе Au/ВОПГ ($q = 3, a_{at} = 0.3$ нм для Au) и его сравнение с экспериментальными данными. Видно, что построенное таким образом распределение (21) в пределах погрешности совпадает с экспериментальными данными. Аналогичные зависимости распределения кластеров по размерам возникают в случае одного импульса и для системы Au/NaCl ($q = 4$).

На рис. 12 представлено нормированное на максимальное значение распределение кластеров по размерам для системы Au/NaCl, полученной в результате $N = 50$ импульсов осаждения. Из рисунка

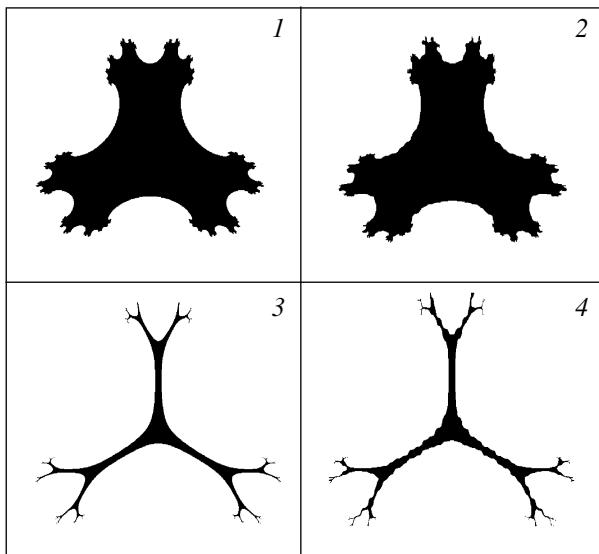


Рис. 13. Множества Жюлиа для отображения вида $z_{n+1} = Az_n + (z_n^*)^{q-1} + F_{rand}$ при $q = 3$ (симметрия решетки ВОПГ), $A = 0.5$ (1, 2) и $A = 0.73$ (3, 4), построенные с учетом случайной силы F_{rand} (2, 4) и без ее учета ($F_{rand} = 0$) (1, 3)

следует, что средний размер кластеров в этом случае ниже, чем в случае одного импульса кластеров Au на ВОПГ, что связано с различием в минимальных размерах кластеров для систем Au/NaCl и Au/ВОПГ (19). Как показано выше, образование фрактальных кластеров в соответствии с описанным механизмом происходит за времена $\tau \sim 10^{-8}$ с. За это время при потоках на поверхности образуется $n \approx 0.7 \cdot 10^{13}$ см $^{-2}$ адатомов. В предположении, что все адатомы собираются в кластеры среднего размера $d \approx 1.3$ нм за время $\tau \sim 10^{-8}$ с, на поверхности образуется порядка $4n/\pi d^2 n_0 \sim 10^{10}$ кластеров. Таким образом, за время импульса $\tau \sim 10^{-6}$ с поверхности образуется $n_{cl} \sim 10^{12}$ см $^{-2}$ кластеров, распределение которых по размерам близко к представленному на рис. 4. Во время каждого последующего импульса за время $\tau \sim 10^{-8}$ с на поверхности по описанному механизму образуются новые кластеры с размерами $d > d_{c2}$ (см. (19)), в то время как кластеры, образованные за время действия предыдущих импульсов, увеличиваются в размере, являясь стоками для осажденных адатомов. Такая картина приводит к формированию кластеров, размеры которых систематически выше, чем у кластеров, сформированных при одном импульсе (рис. 12).

Описанная модель формирования фрактальных нанокластеров была получена из рассмотрения урав-

нения движения адатома в предположении равенства нулю случайной силы $F_{rand} = 0$. Однако учет случайной силы в уравнении (17) не приводит к качественному изменению картины формирования фрактальных кластеров [44]. Для иллюстрации данного утверждения на рис. 13 представлены множества Жюлиа для отображения (17) со значением параметра $A = 0.5$ (рис. 13а) и $A = 0.73$ (рис. 13б), построенные без учета и с учетом случайной силы F_{rand} . Из этого рисунка видно, что качественного изменения структуры фрактального множества не происходит.

Обсудим теперь устойчивость возникающих нанокластеров. Для этого необходимо провести анализ релаксации системы частиц в области K -частичной корреляции, релаксирующей с образованием связанных множеств Жюлиа, на временах, сравнимых с временем элементарного скачка

$$\tau_{diff} \approx a^2/D \approx 0.3 \cdot 10^{-9} \text{ с.}$$

Такой анализ может быть проведен с использованием основного кинетического уравнения (master equation) для K -частичной функции распределения частиц. При этом вероятность перехода системы частиц $W(\{q\}, \{q'\})$ из состояния, определяемого начальными координатами $\{q'\} = q'_1, q'_2, \dots, q'_k$, в конечное состояние $\{q\} = q_1, q_2, \dots, q_k$ может быть вычислена исходя из уравнения Ланжевена (13) с использованием стандартной техники функционального интегрирования для задач стохастической динамики [45–47]. Анализ вероятности перехода $W(\{q\}, \{q'\})$ показал, что на временах

$$t \leq \frac{d^2}{D} \frac{T}{U} \sim 10^{-9} \text{ с}$$

($d \approx 1.5$ нм, $U \approx 1336$ К, $D \approx 10^{-5}$ см $^2 \cdot \text{с}^{-1}$) релаксация K -частичной корреляции происходит по механическому этапу эволюции многочастичной системы. Таким образом, величина

$$\tau_a = \frac{d^2}{D} \frac{T}{U} \quad (22)$$

может быть интерпретирована как характерное время движения к аттрактору частицы в K -частичной корреляции. Отметим, что характерное время движения к аттрактору возникает в выражении (18) для параметра A , если его представить в виде

$$A = 1 - 4\tau_{diff} \frac{DU}{d^2 T}.$$

Оказалось, что на временах, сравнимых с τ_a , вероятность перехода $W(\{q\}, \{q'\})$ может быть представлена в виде

$$W(\{q'\} \rightarrow \{q\}) \sim \exp\left(-\frac{U_{int}(\{q\}) - U_{int}(\{q'\})}{2T}\right) \times \exp(-\Delta(\{q\}, \{q'\})), \quad (23)$$

$$\Delta(\{q'\}, \{q\}) = \frac{\Gamma \tau_{diff}}{2T} \times \times \int_0^\infty d\tau \left(\tau - [\tau] - \frac{1}{2} \right) \frac{d}{d\tau} \left(\sum_i^K \left(\frac{\partial U}{\partial q_i} \right)^2 \Big|_{q_i=q_i(\tau)} \right).$$

Здесь $[\tau]$ — целая часть числа τ , U_{int} — взаимодействие адатомов на поверхности друг с другом, Γ — кинетический коэффициент, определяемый соотношением (14), $q_i(t)$ — траектория движения частицы в области K -частичной корреляции из начального состояния $q_i(t=0) = q'_i$ в конечное $q_i(t=\tau_a) = q_i$.

Первый сомножитель в выражении для вероятности перехода (23) соответствует обычному Больцмановскому фактору, определяющему вероятность перехода в равновесном газе адатомов. Второй сомножитель зависит от времени элементарного скачка адатома на поверхности и обращается в нуль при $\tau_{diff} \rightarrow 0$, определяясь, тем самым, взаимодействием адатома с фононами термостата, в роли которого выступает поверхность твердого тела. Из выражения (23) следует, что величина Δ играет роль потенциального барьера адатома, возникающего вследствие взаимодействия его с термостатом и зависящего от начального положения адатома. Величину возникающего дополнительного барьера можно оценить, если принять во внимание, что

$$\frac{\Gamma \tau_{diff}}{2T} \sim \frac{a^2}{T^2}.$$

В этом случае из выражения (23) для величины $\Delta(\{q'\}, \{q\})$ можно получить оценку

$$\Delta(\{q'\}, \{q\}) \approx Z \left(\frac{U}{T} \right)^2 = \frac{E}{T}, \quad E = Z \frac{U^2}{T}. \quad (24)$$

Здесь Z — число ближайших соседей. Из выражений (23) и (24) следует, что при высоких температурах (когда $U/T \lesssim 1$) величина $\Delta(\{q'\}, \{q\})$ мала и все конечные конфигурации адатомов в K -частичной корреляции, задаваемые набором координат $\{q_i\}$, достижимы из любой их начальной конфигурации $\{q'_i\}$. При понижении температуры (или увеличении характерного времени скачка) величина $\Delta(\{q'\}, \{q\})$ возрастает и из данного состояния оказываются достичими только те точки конфигурационного пространства адатомов в K -частичной корреляции, для которых величина $\Delta(\{q'\}, \{q\})$ мала. Остальные области лежат за барьерами, величина которых

совпадает с $\Delta(\{q'\}, \{q\})$. Поэтому параметр E играет роль дополнительного барьера, не позволяющего K -частичной корреляции распадаться и способствующего ее превращению во фрактальный кластер. При $T = 300$ К и $U = 1336$ К величина дополнительного барьера составляет $E \approx 0.6$ эВ, что приводит к увеличению времени жизни фрактального кластера в 10^{10} раз.

Таким образом, фазовый переход с образованием фрактальных нанокластеров в условиях ИЛО можно описать как результат эволюции начальных неоднородных состояний неравновесной системы взаимодействующих адатомов (областей K -частичных корреляций), формирующейся за один импульс осаждения. Релаксация системы адатомов в K -частичной корреляции, приводящая к образованию из K -частичной корреляции фрактального кластера, определяется начальными условиями и происходит путем движения каждой частицы в состояние, определяемое минимумом ее энергии. Характерное время τ_a релаксации K -частичной корреляции представляет собой результат возникновения аттрактора в динамической системе (13) и составляет несколько элементарных скачков. Устойчивость образующихся кластеров связана с возникновением дополнительного потенциального барьера, появляющегося вследствие взаимодействия адатома в K -частичной корреляции с термостатом и зависящего от начального положения адатома. На рис. 14 схематически представлены процессы релаксации системы адатомов на поверхности при высоких скоростях осаждения.

Из рис. 14 следует, что при ИЛО в иерархии времен, отвечающей происходящим процессам, возникает дополнительное время τ_a (19), соответствующее релаксации K -частичной корреляции по механическому этапу эволюции многочастичной системы и характеризующее время движения частицы в K -частичной корреляции к аттрактору динамической системы (13) с дискретным временем.

Предложенный механизм позволяет объяснить негладкую форму образовавшихся кластеров, вычислить их фрактальную размерность для поверхностей с различной симметрией и возникающее в проведенных опытах распределение кластеров по размерам, а также наблюдаемое уменьшение среднего размера кластеров при увеличении потока частиц на поверхность (рис. 6).

В рамках предлагаемого подхода случайное распределение возникающих кластеров по расстояниям после одного импульса ($N = 1$) представляет собой результат статистически независимого формирова-

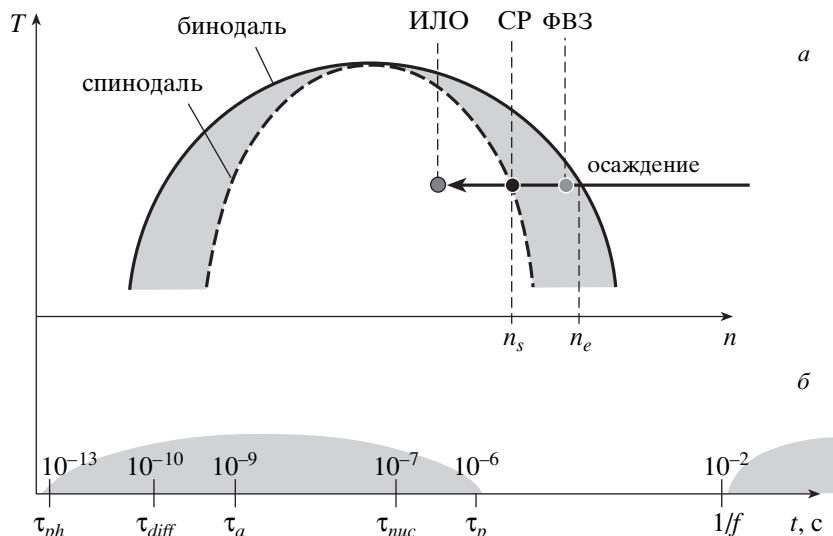


Рис. 14. Схематическое представление процессов релаксации системы атомов на поверхности при высоких скоростях осаждения: *а* — кривая равновесия фаз (бинодаль) и спинодаль в координатах температуры T и концентрации n осажденных на поверхности атомов (n_s и n_e — концентрации атомов на границах метастабильной области — критических спинодали и бинодали, соответственно); режимы зародышеобразования при различных скоростях осаждения: ИЛО — импульсное лазерное осаждение, СР — спинодальный распад, ФВЗ — зародышеобразование Фолмера – Фебера – Зельдовича; *б* — иерархия характерных времен: τ_{ph} — фононное время, τ_{diff} — время элементарного диффузионного скачка атома, τ_{nuc} — время безбарьерного образования критического зародыша, τ_p — длительность импульса лазерного осаждения, $1/f$ — период повторения импульсов осаждения

ния на поверхности областей K -частичных корреляций. Увеличение числа импульсов приводит к образованию на поверхности новых кластеров по описанному выше механизму и к увеличению размера кластеров, образованных за предыдущие импульсы (рис. 12). Таким образом, с увеличением числа импульсов число кластеров, образованных на поверхности, и их размер растут, достигая насыщения, когда возникает перекрытие их диффузионных зон [27]. Образующиеся при этом кластеры находятся на одинаковом расстоянии друг от друга, что и проявляется в их распределении по расстояниям (рис. 5).

Предложенный механизм реализуется при распаде неустойчивых состояний в том случае, когда характерное время доставки атомов на поверхность становится сравнимым с характерным временем диффузионного скачка. Это может быть реализовано как при потоках $j \sim 10^{19}–10^{21} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ при комнатных температурах, так и при $j \sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в случае низких температур. Именно случай низких температур при потоках $j \sim 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ был экспериментально исследован авторами работы [23]. Таким образом, следует ожидать, что предложенный в настоящей работе сценарий образования фрактальных нанокластеров справедлив и при описании ре-

зультатов работы [23].

Отметим, что в рамках стандартной теории спинодального распада [14] образовавшиеся кластеры должны иметь фрактальную размерность переколяционного кластера ($D \approx 91/48$ для 2D-систем). Более того, результаты математического моделирования [16] в рамках модели Изинга показали, что распределение кластеров по размерам при спинодальном распаде различно на разных временах. Так, для трехмерного бинарного сплава АВ с характерным временем обмена между соседними атомами (время элементарного скачка) $\alpha \sim 10^{-10} \text{ с}$ распределением кластеров по размерам на малых временах ($t < 100\alpha$) соответствует существованию в системе значительного числа небольших кластеров, число частиц в которых меньше 500, и существованию одного большого кластера, число частиц в котором $N > 10000$. Увеличение времени наблюдения до $t \approx 10000\alpha$ приводит к увеличению количества больших кластеров ($N > 10000$), уменьшению числа малых кластеров ($N < 500$) и к практически полному исчезновению кластеров промежуточного размера ($500 < N < 1000$). Близкая картина наблюдается при спинодальном распаде двумерной системы [15]. При этом существенной особенностью об-

разования новой фазы по механизму СР является наличие бимодального распределения возникающих кластеров по размерам. Однако проведенные эксперименты показали, что в наших условиях распределение возникающих кластеров по размерам не имеет бимодального характера (см. рис. 4 и 6), полученные кластеры стабильны, а их фрактальная размерность $D_f = 1.05\text{--}1.37$ существенно отличается от предсказываемого теорией спинодального распада $D = 91/48$.

Предложенная в работе [21] теория качественно правильно описывает негладкую форму образующихся кластеров и их распределения по размерам и расстояниям, что связано с тем, что в ней учитывается в локальном приближении все многочастичные корреляции, возникающие в системе адатомов. Однако она не учитывает взаимодействия адатомов с поверхностью и предполагает, что начальное состояние системы адатомов на поверхности однородно, что заведомо не выполняется в условиях ИЛО в проведенных экспериментах. Более того, описание кинетики распада неустойчивых состояний в рамках предложенной в работе [21] теории требует ее использования на границе ее применимости.

Авторы признательны В. С. Куликаускасу за проведение измерений методом OPP, А. А. Тимофееву и Э. Лесгору (E. Lægsgaard) за ПЭМ-исследования, Д. О. Филатову и Д. А. Антонову за проведение СТМ- и СТС-измерений, В. В. Лебидько за помочь в обработке результатов СТМ и И. В. Тронину за помочь в визуализации фрактальных множеств. Авторы благодарны Л. А. Максимову за полезное обсуждение результатов настоящей работы.

Работа выполнена при поддержке совместной российско-американской программы «Фундаментальные исследования и высшее образование» (Basic Research and Higher Education Program 2003 Postdoctoral Fellowship) Американского фонда гражданских исследований (CRDF) и Министерства образования РФ (грант № Y1-P-01-12).

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. М. Лифшиц, Л. П. Питаевский, *Физическая кинетика*, Наука, Москва (1979).
2. М. Фольмер, *Кинетика образования новой фазы*, Наука, Москва (1986).
3. А. З. Паташинский, Б. И. Шумило, ЖЭТФ **77**, 1418 (1979).
4. С. А. Кукушкин, В. В. Слезов, *Дисперсионные системы на поверхности твердых тел*, Наука, Санкт-Петербург (1996).
5. В. П. Скрипов, А. В. Скрипов, УФН **128**, 193 (1979).
6. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
7. J. S. Langer, Ann. Phys. **41**, 108 (1967).
8. K. Binder, in *Stochastic Nonlinear Systems in Physics, Chemistry, and Biology*, Proc. of the Workshop, Bielefeld, Fed. Rep. of Germany, October 5-11, 1980, ed. by L. Arnold and R. Lefever, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1981), p. 62.
9. K. Binder, in *Materials Science and Engineering, Vol. 5: Phase Transformations in Materials*, ed. by R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, and P. Haasen, VCH, Weinheim (1991), p. 405.
10. С. А. Кукушкин, А. В. Осипов, УФН **168**, 1083 (1998).
11. J. Shen, Zheng Gai, and J. Kirschnev, Surf. Sci. Rep. **52**, 163 (2004).
12. J. C. S. Kools, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, ed. by D. B. Chirsley and G.K. Hubler, Whiley, New York (1994).
13. R. Dolbec, E. Irissoou, M. Chaker et al., Phys. Rev. B **70**, 201406 (2004).
14. Chris Unger and W. Klein, Phys. Rev. B **29**, 2698 (1984).
15. M. Rao, M. H. Kalos, J. L. Lebowitz et al., Phys. Rev. B **13**, 4328 (1976).
16. A. Sur, J.L. Lebowitz, J. Marro et al., Phys. Rev. B **15**, 3014 (1977).
17. J.-X. Yang, H. Gould, W. Klein et al., J. Chem. Phys. **93**, 711 (1990).
18. Н. Ф. Бункин, А. В. Лобеев, Г. А. Ляхов, УФН **167**, 1069 (1997).
19. Ю. Н. Девятко, В. Н. Тронин, ЖЭТФ **98**, 1570 (1990).
20. В. Д. Борман, О. В. Тапинская, В. Н. Тронин, и др., Письма в ЖЭТФ **60**, 699 (1994).
21. В. Д. Борман, Ю. Ю. Лебединский, В. И. Троян, ЖЭТФ **114**, 239 (1998).
22. A. Zenkevitch, J. Chevallier, and I. Khabelashvili, Thin Solid Films **311**, 119 (1997).

- 23.** B. Müller, L. Nedelmann, B. Fischer et al., Phys. Rev. B **54**, 17858 (1996).
- 24.** A. G. Bagmut, Funct. Mat. **4**, 213 (1997).
- 25.** M. V. Isichenko, Rev. Mod. Phys. **64**, 961 (1992).
- 26.** В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, М. А. Пушкин и др., Письма в ЖЭТФ **73**, 684 (2001).
- 27.** В. Д. Борман, А. В. Зенкевич, С. Ч. Лай и др., Письма в ЖЭТФ **72**, 216 (2000).
- 28.** P. R. Willmott and J. R. Huber, Rev. Mod. Phys. **72**, 315 (2000).
- 29.** L.-Ch. Chen, in *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, ed. by D. B. Chrisley and G. K. Hubler, Wiley, New York (1994).
- 30.** Z. Rakočević, S. Štrbac, N. Bibić et al., Thin Solid Films **257**, 83 (1995).
- 31.** P. Podsiadlo and G. W. Stachowiak, Wear **217**, 24 (1998).
- 32.** O. Malcai, D. A. Lidar, and O. Biham, Phys. Rev. E **56**, 3 (1997).
- 33.** J. M. Gomez-Rodriguez, J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 495 (1991).
- 34.** В. С. Эдельман, ПТЭ **5**, 24 (1989).
- 35.** В. Д. Борман, П. В. Борисюк, В. В. Лебидько и др., ЖЭТФ **129**, 1 (2006).
- 36.** Ю. Н. Девятко, С. В. Рогожкин, Р. Н. Мусин, Б. А. Федотов, ЖЭТФ **103**, 285 (1993).
- 37.** А. Марадудин, Э. Монтролл, Дж Вейс, *Динамическая теория кристаллической решетки*, Мир, Москва (1965).
- 38.** B. Lewis and M. R. Jordan, Thin Solid Films **6**, 1 (1970).
- 39.** Д. Бобровски, *Введение в теорию динамических систем с дискретным временем*, R&C, Москва (2006).
- 40.** Х.-О. Пайтген, П. Х. Рихтер, *Красота фракталов. Образы комплексных динамических систем*, Мир, Москва (1993).
- 41.** T. Endo, T. Sumomogi, H. Maeta et al., Materials Transactions JIM **40**, 903 (1999).
- 42.** Р. Кроновер, *Фракталы и хаос в динамических системах*, Мир, Москва (2003).
- 43.** Дж. Милнор, *Голоморфная динамика*, Изд-во Регулярная и хаотическая динамика, Ижевск (2000).
- 44.** J.-P. Eckmann, Rev. Mod. Phys. **53**, 643 (1983).
- 45.** А. А. Мигдал, УФН **149**, 3 (1986).
- 46.** М. В. Фейгельман, А. Н. Цвелик, ЖЭТФ **83**, 1430 (1982).
- 47.** И. В. Коплык, А. И. Олемской, УФН **165**, 1105 (1995).