

УДК 538

Зотов Андрей Вадимович

Владивостокский государственный университет экономики и сервиса
Владивосток, Россия

Матецкий Андрей Владимирович

Бондаренко Леонид Владимирович

Грузнев Димитрий Вясечлавович

Саранин Александр Александрович

Институт автоматизации и процессов управления, Владивосток, Россия

Особенности диффузии фуллеренов на поверхности с двумерным газом адатомов

Поверхность $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-(\text{Au},\text{In})$ представляет собой гомогенную структуру $\text{Au}/\text{Si}(111)$ с газом адатомов In на ней. В данной работе особенности диффузии фуллеренов C_{60} на этой поверхности исследовались в рамках кинетической теории зародышеобразования. Из зависимостей концентрации молекулярных островков C_{60} от температуры и потока молекул было найдено, что размер критического зародыша равен 1 во всем исследованном диапазоне от 110 до 240 К, а активационный барьер диффузии меняется от 99 мэВ при 110-140 К до 370 мэВ при 160-240 К. Смена активационного барьера диффузии связана с тем, что при низких температурах диффузия ограничена стенками лабиринта, образованными замороженным газом адатомов In , а при высоких температурах тепловая энергия молекул становится достаточной для преодоления стенок.

Ключевые слова и словосочетания: низко-размерные наноструктуры, фуллерены, молекулярные пленки, адсорбция, поверхностная диффузия.

Определение основных закономерностей формирования атомных и молекулярных островков на протяжении многих лет является важной проблемой физики поверхности. Прогресс в этой области во многом связан с успешным развитием теоретических подходов, в частности кинетической теории зародышеобразования, которая устанавливает связь между концентрацией островков N при определенном потоке R и температуре T и характерными константами атомных процессов, вовлеченных в формирование островков (барьером диффузии E_{diff} , размером критического зародыша I и энергией связи E_i) [1]:

$$N \propto \left(\frac{R}{v_0}\right)^{1/(i+2)} \exp\left(\frac{iE_{\text{diff}} + E_i}{(i+2)k_B T}\right) \quad (1)$$

где v_0 – частота колебаний молекул,

k_B – постоянная Больцмана.

Эффективность этого подхода была показана для многих систем адсорбат/подложка [2-7]. Самоорганизация молекулярных структур интересна в связи с развитием молекулярной электроники, а фуллерены являются перспективным материалом, благодаря своим физическим и химическим свойствам, в частности, способности принимать электроны от других молекул, подложек, атомов [8].

Особенности роста островков фуллеренов изучались как на чистых подложках без адсорбатов [9-12], так и на подложках, модифицированных адсорбцией различных атомов и молекул [13-18]. Для исследования диффузии C60 эффективно используются как наблюдение за отдельной молекулой [19, 20], так и анализ концентрации островков в рамках кинетической теории зародышеобразования [11].

В данной работе мы использовали такой же подход для изучения диффузии фуллеренов C60 на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au с двумерным газом адатомов In на ней. Присутствие газа адатомов позволяет исследовать интересный случай диффузии, когда в диффузионном процессе одновременно участвуют два типа адсорбата: адатомы и молекулы.

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумной камере ($\sim 7 \times 10^{-11}$ Тор), оборудованной сканирующим туннельным микроскопом (СТМ) Omicron STM XA. Атомарно чистые поверхности кремния Si(111)7 \times 7 были приготовлены путем дегазации образцов при 600°C в течение нескольких часов с последующей серией кратковременных отжигов при 1280°C. Золото осаждалось с вольфрамовой проволоки с каплей золота на ней, индий из танталового тигля, фуллерены C60 из молибденового тигля. Перед напылением фуллеренов поверхность была модифицирована адсорбцией $\sim 0,14$ монослоя (МС) In, что приводит к исчезновению сети доменных стенок [21], характерных для исходной поверхности Au/Si(111) [22].

При правильном приготовлении поверхность Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) содержит чрезвычайно мало дефектов. Для исследований методом СТМ использовались вольфрамовые иглы, полученные методом электрохимического травления. Для анализа результатов эксперимента были проведены расчеты из первых принципов в приближении функционала плотности.

Влияние температуры роста на формирование массива островков C60 проиллюстрировано на изображениях СТМ, приведенных на рис. 1.

Для каждого эксперимента на поверхность при данной температуре осаждался 0,1 МС С60, после чего проводились СТМ наблюдения без изменения температуры. Здесь и далее покрытие фуллеренов дано в единицах монослоя фуллерита (111), т.е. $1 \text{ МС} = 1,15 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$.

На изображениях видно, что концентрация островков уменьшается с ростом температуры, а их средний размер растет. Зависимость концентрации островков представлена на графике Аррениуса на рис. 16. Хорошо заметны две области с разным наклоном, что указывает на различные режимы зародышеобразования для «холодной» (110-140 К) и «горячей» (160-240 К) поверхностей. Эти режимы характеризуются величинами эффективной активационной энергии 33 и 123 мэВ соответственно.

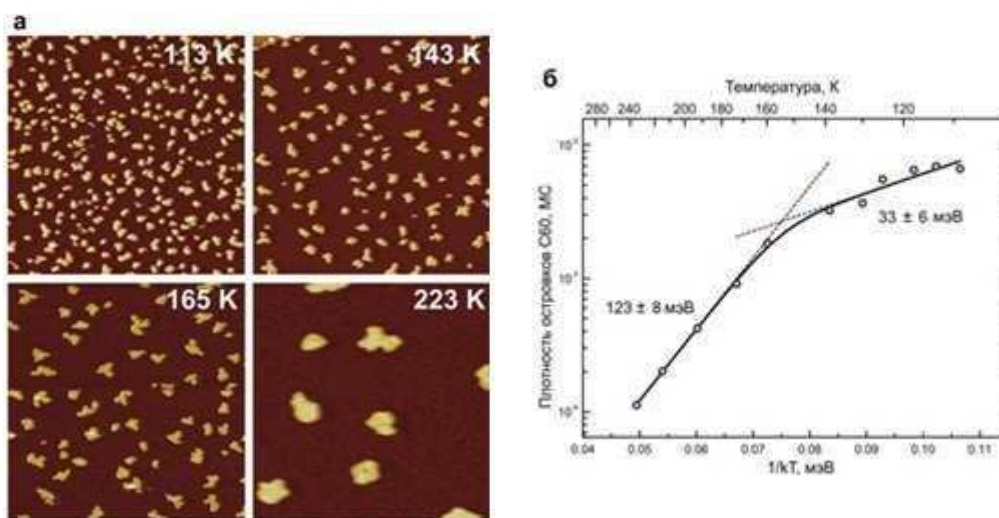


Рис. 1. (а) – изображения СТМ ($200 \times 200 \text{ нм}^2$) массивов молекулярных островков, сформированных напылением 0,1 МС С60 на $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}-(\text{Au}, \text{In})$ при различных температурах. (б) – график Аррениуса плотности островков С60. Прерывистые синяя и красная линии обозначают графики для низкотемпературного (110-140 К) и высокотемпературного (160-240 К) диапазонов соответственно; сумма двух экспонент изображена черной линией.

Для дальнейшего определения диффузионных параметров необходимо выяснить размер критического зародыша i . Как видно из уравнения (1), это можно сделать путем измерения зависимости плотности островков от скорости осаждения при фиксированной температуре.

Рисунок 2 суммирует результаты таких измерений для двух температур 109 и 180 К, соответствующих различным режимам зародышеобразования. В частности, на рис. 2е представлен график в логарифмических шкалах зависимости плотности островков от скорости осаждения для

двух температур. Наклон зависимостей дает значение для экспоненты $\chi=i/(i+2)$, равное $(0,28\pm 0,02)$ для 109 К и $(0,31\pm 0,07)$ для 180 К.

Оба значения лучше всего согласуются со значением $i=1$, для которого $\chi=1/3$. Следует отметить, что данный случай не является типичным, так как обычно с температурой меняется размер критического зародыша, а диффузионный барьер остается неизменным (Cu на Ni(100) [4] или Fe на Fe(100) [5]).

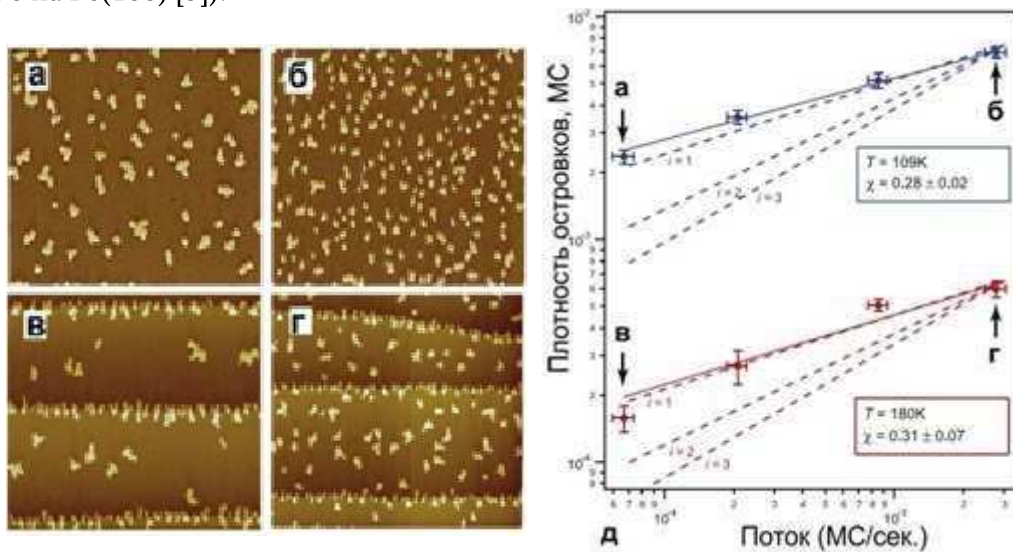


Рис. 2. Зависимость концентрации островков от скорости напыления. (а) и (б) – изображения СТМ ($170\times 142\text{ нм}^2$) массивов островков C60, сформированных при 109 К при потоках 7×10^{-5} и 3×10^{-3} МС/с соответственно. (в) и (г) – изображения СТМ ($440\times 365\text{ нм}^2$) массивов островков C60, сформированных при 180 К при потоках 7×10^{-5} и 3×10^{-3} МС/с соответственно. (д) – график в двойном логарифмическом масштабе зависимости концентрации островков C60 от потока фуллеренов для температур 109 и 180 К. Штрихованными линиями обозначены теоретические зависимости для $i = 1, 2, 3$. Экспериментальные точки, обозначенные буквами, соответствуют массивам, приведенным на изображениях СТМ.

Разумно предположить, что причиной смены механизма диффузии при критической температуре ~ 150 К является характерная черта поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -(Au,In) – двумерный газ адатомов In. Представляется, что подвижность атомов In ниже, чем фуллеренов C60, т.к. при 110 К адатомы In практически неподвижны, а молекулы C60 все еще достаточно мобильны, чтобы образовывать островки. Таким образом, диффузия молекул C60 происходит в лабиринте, образованном адатомами In, подобном показанному на рис. 3.

Разумно предположить, что барьер для диффузии вдоль ряда In значительно меньше, чем барьер для пересечения ряда. В таком случае

при низкой температуре движение C60 будет ограничено каналами лабиринта, в то время как при высокой температуре C60 будут обладать достаточной тепловой энергией для преодоления стенок лабиринта. Следовательно, квазиодномерная диффузия при низких температурах сменяется на изотропную двумерную при высоких. Как результат, можно ожидать, что температурная зависимость коэффициента диффузии будет иметь два диапазона с различными активационными барьерами и предэкспоненциальными факторами, как это и наблюдается в эксперименте.

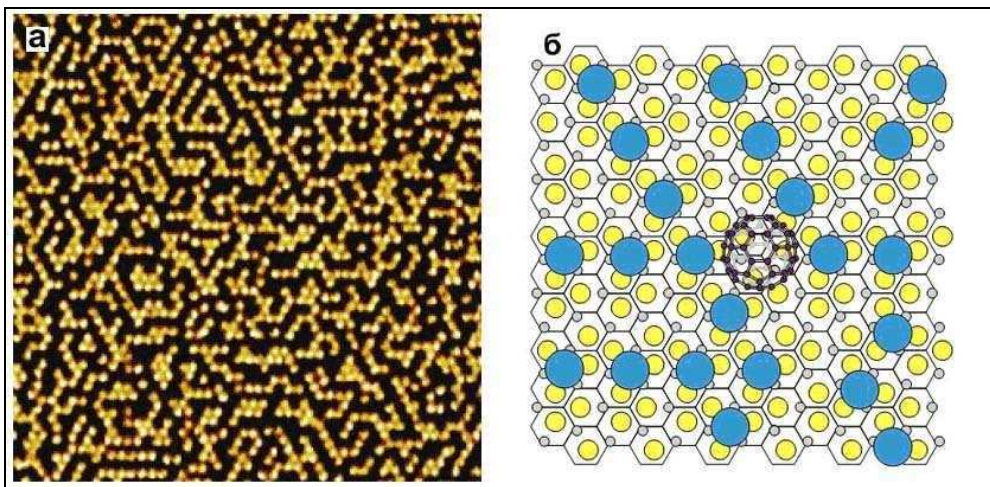


Рис. 3. Изображение СТМ ($27 \times 27 \text{ нм}^2$) поверхности (Au,In)/Si(111) при 110 К, иллюстрирующее структуру, образуемую замороженными адатомами In. (б) – схематическая модель фуллерена C60 в лабиринте, образованном адатомами In (голубые кружки) на поверхности $\text{Si}(111)\sqrt{3 \times \sqrt{3}}\text{-Au}$ (атомы Au обозначены желтыми кружками, атомы Si – серыми).

Чтобы проверить указанные предположения были проведены расчеты в приближении функционала плотности для определения энергетических барьеров для миграции фуллерена на поверхности с и в отсутствие атомов индия [23]. Схематическое изображение на рис. 4 показывает основные пути диффузии C60 на поверхности в отсутствие In: вокруг тримера Au (путь A-B-C) и поперек него (путь A-D); на поверхности с покрытием $1/12 \text{ MC In}$ (A'-B'-C'); на поверхности с покрытием $1/6 \text{ MC In}$: внутри канала (A''-B''-C'') и поперек него (A'''-E). При расчетах молекуле C60 было разрешено вращение во время движения, и было найдено, что такое движение выгоднее, чем простая трансляция молекулы в фиксированной ориентации.

На рисунках 4б, в и г показаны барьеры, соответствующие оптимальному движению молекулы. В частности, на рис. 4б приведены резуль-

таты расчетов для диффузионного пути вокруг тримера Au на поверхности без In и с покрытием 1/12 и 1/6 МС In. На поверхности без In путь А-В-С содержит два энергетических барьера высотой 0,031 и 0,059 эВ. Данные барьеры значительно меньше, чем барьер на пути А-Д через тример Au – 0,235 эВ (рис. 4в). При добавлении атомов In барьер для перекачивания фуллерена вокруг тримера Au увеличивается до 0,193 и 0,243 эВ для 1/12 и 1/6 МС In соответственно (рис. 4б). Вероятно, это связано с тем, что точки пути В' и В'' находятся близко к атому In.

Тем не менее, самый высокий барьер высотой 0,773 эВ фуллерен преодолевает при диффузии через ряд атомов индия (путь А''-Е, рис. 4г), когда он проходит еще ближе к атомам In. Расчеты показывают, что в этом случае фуллерен С60 смещает атомы In из исходных позиций.

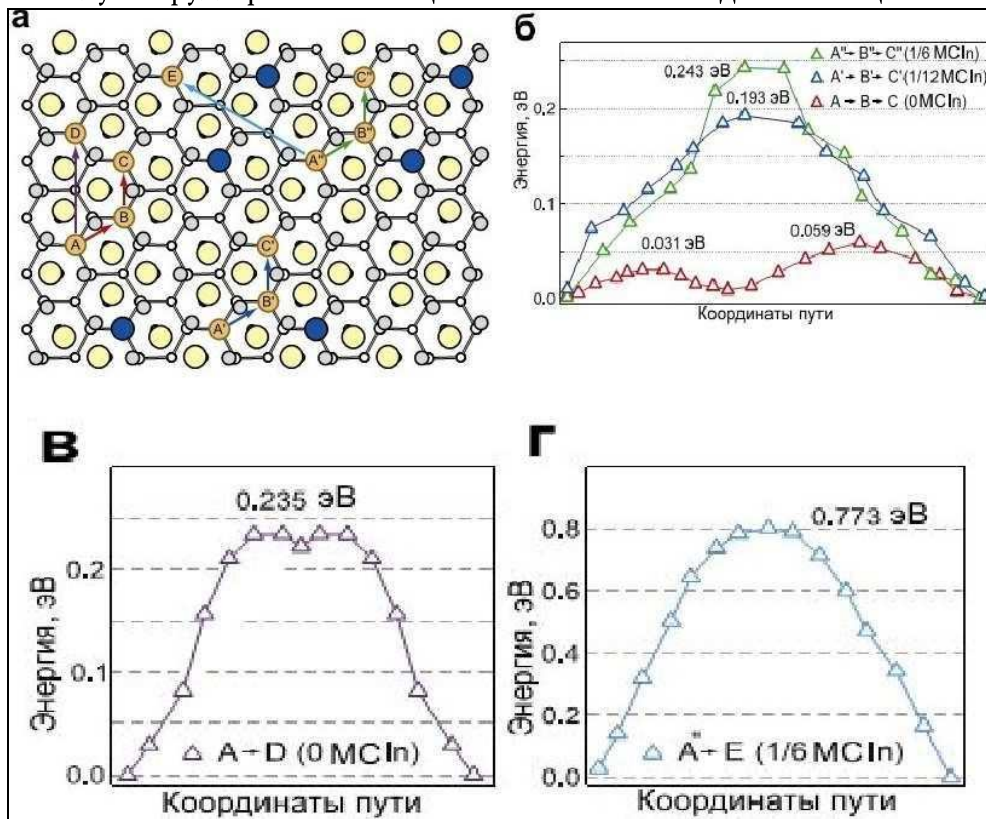


Рис. 4. (а) – модель, иллюстрирующая рассчитанные пути миграции С60 на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au с покрытием 0, 1/12 и 1/6 МС In. Атомы Au обозначены желтыми кружками, Si – серыми и белыми, In – синими; (б) – диффузионные барьеры для миграции С60 вокруг тримера Au на поверхности без индия (путь А-В-С) и с 1/12 (путь А'-В'-С') и 1/6 (путь А''-В''-С'') МС индия; (в) – диффузионный барьер для миграции С60 через тример Au на поверхности без адатомов In

(путь A-D); (г) – диффузионный барьер для миграции C60 через ряд атомов In на поверхности с покрытием 1/6 МС In (путь A”-E).

Таким образом, ключевым результатом расчетов является то, что In сдерживает миграцию C60 на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au, что следует из увеличения диффузионных барьеров. При этом диффузионный барьер для миграции вдоль рядов атомов In в 3-4 раза ниже, чем через ряды.

В настоящей работе была изучена диффузия молекул C60 на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au с двумерным газом адатомов In на ней. Для определения диффузионных параметров в рамках кинетической теории зародышеобразования анализировали концентрацию островков C60 как функцию температуры и потока. Было определено, что во всем исследованном диапазоне температур (110-240 К) размер критического зародыша $i=1$, а диффузионный барьер меняется с (99 ± 18) мэВ при 110-140 К на (370 ± 24) мэВ при 160-240 К.

Данное поведение связано с особенностью миграции фуллеренов в лабиринте, образованном адатомами In, а именно при низких температурах движение фуллеренов ограничено каналами лабиринта, а при высоких фуллерены обладают достаточной тепловой энергией, чтобы преодолеть стенки лабиринта. Данное предположение подтверждается результатом расчетов в приближении функционала плотности энергетических барьеров для миграции C60 на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au с адатомами In и без них.

1. Venables J.A., Spiller G.D.T., Hanbucken M. Nucleation and growth of thin films // Reports on Progress in Physics. – 1984. – V. 47. – N. 002. – P. 399-459.
2. Bott M., Hohage M., Morgenstern M., Michely T., Comsa G. New approach for determination of diffusion parameters of adatom // Physical Review Letters. – 1996. – V. 76. – P. 1304-1307.
3. Mo, Y.-W., Kleiner, J., Webb, M.B., Lagally, M.G. Surface self-diffusion of Si on Si(001) // Surface Science. – 1992. – V. 268. – P. 275-295.
4. Müller, B., Nedelmann, L., Fischer, B., Brune, H., Kern, K. Initial stages of Cu epitaxy on Ni(100): Postnucleation and a well-defined transition in critical island size // Physical Review B. – 1996. – V. 54.
5. Stroscio, J.A., Pierce, D.T., Dragoset, R.A. Homoepitaxial growth of iron and a real space view of reflection-high-energy-electron diffraction // Physical Review Letters. – 1993. – V. 70.

6. Brune, H., Bales, G.S., Jacobsen, J., Boragno, C., Kern, K. Measuring surface diffusion from nucleation island densities // *Physical Review B* – 1999. – V. 60.
7. Belianinov, A., Unal, B., Ho, K.-M., Wang, C.-Z., Evans, J.W., Tringides, M.C., Thiel, P.A. Nucleation and growth of Ag islands on the ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$) phase of Ag on Si(111) // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2011. – V. 23.
8. Sánchez, L., Otero, R., Gallego, J.M., Miranda, R., Martín, N. Ordering fullerenes at the nanometer scale on solid surfaces// *Chemical Reviews.* – 2009. – V. 109.
9. Tang, L., Zhang, X., Guo, Q., Wu, Y.-N., Wang, L.-L., Cheng, H.-P. Two bonding configurations for individually adsorbed C60 molecules on Au(111)// *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 125 – 414.
10. Zhang, X., Tang, L., Guo, Q. Low-temperature growth of C60 Monolayers on Au(111): Island orientation control with site-selective nucleation// *Journal of Physical Chemistry C.* – 2010. – V. 114.
11. Loske, F., Lübke, J., Schütte, J., Reichling, M., Kühnle, A. Quantitative description of C60 diffusion on an insulating surface// *Phys. Rev. B.* – 2010. – V. 82. – P. 155 – 428.
12. Körner, M., Loske, F., Einax, M., Kühnle, A., Reichling, M., Maass, Ph. Second-Layer Induced Island Morphologies in Thin-Film Growth of Fullerenes // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – V. 107.
13. Aït-Mansour, K., Ruffieux, P., Gröning, P., Fasel, R., Gröning, O. Positional and orientational templating of C60 molecules on the Ag/Pt(111) strain-relief pattern // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2009. – V. 113.
14. Matetskiy, A.V., Gruznev, D.V., Zotov, A.V., Saranin, A.A. Modulated C60 monolayers on Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au reconstructions// *Phys. Rev. B.* – 2011. – V. 83.
15. Korte, S., Romanyuk, K., Schiltzler, B., Cherepanov, V., Voigtländer, B. Selective Adsorption of C60 on Ge/Si Nanostructures// *Phys. Rev. Lett.* – 2012. – V. 108.
16. Loske, F., Reichling, M., Kühnle, A. Kühnle. Deposition sequence determines morphology of C60 and PTCDI islands on CaF2 (111)// *Jpn. J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 50.
17. Franke, K.J., Schulze, G., Henningsen, N., Fernández-Torrente, I., Pascual, J.I., Zarwell, S., Rück-Braun, K., Cobian, M., Lorente, N. Reducing the Molecule-Substrate Coupling in C60-Based Nanostructures by Molecular Interactions// *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – V. 100.
18. Xu, B., Zhu, E., Lu, C., Liu, Y., Liu, Z., Yu, D., He, J., Tian, Y. Distinct C60 growth modes on anthracene carboxylic acid templates// *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – V. 96.

19. Weckesser, J., Barth, J.V., Kern, K. Mobility and bonding transition of C60 on Pd(110) // Physical Review B. – 2001. – V.64.
20. Chang, S.H., Hwang, I.S., Fang, C.K., Tsong, T.T. Adsorption and motion of C60 molecules on the Pb-covered Si(111) surface// Phys. Rev. B. – 2008. – V. 77.
21. Gruznev, D.V., Filippov, I.N., Olyanich, D.A., Chubenko, D.N., Kuyanov, I.A., Saranin, A.A., Zotov, A.V., Lifshits, V.G. Si(111)- α - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au phase modified by In adsorption: Stabilization of a homogeneous surface by stress relief // Phys. Rev. B. – 2006. – V. 73.
22. Nagao, T., Hasegawa, S., Tsuchie, K., Ino, S., Voges, C., Klos, G., Pfnür, H., Henzler, M. Structural phase transitions of Si(111)-($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)R30°-Au: Phase transitions in domain-wall configurations// Physical Review B. – 1998. – V. 57.
23. Matetskiy, A.V., Bondarenko, L.V., Gruznev, D.V., Zotov, A.V., Saranin, A.A., Chou, J.P., Hsing, C.R., Wei, C.M., Wang, Y.L. Peculiar diffusion of C60 on In-adsorbed Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface// Surface Science. – 2013. – V. 616. – P. 44.