

Дефектно-деформационная теория образования ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при непрерывном лазерном облучении твердых тел

В.И.Емельянов

Развита дефектно-деформационная (ДД) теория образования ансамбля наночастиц при непрерывном лазерном облучении. Получена формула для бимодальной функции распределения по размерам наночастиц, выраженной через бимодальный инкремент нарастания лазерно-индуцированных поверхностных ДД решеток.

Ключевые слова: непрерывное лазерное облучение, твердое тело, дефектно-деформационная теория, бимодальный ансамбль наночастиц.

В настоящем сообщении представлена разработанная нами дефектно-деформационная (ДД) теория образования бимодального ансамбля наночастиц под действием непрерывного лазерного излучения. В работе [1] проведено сравнение результатов этой теории с экспериментальными данными по изучению обнаруженного в [1] эффекта образования бимодального ансамбля наночастиц при непрерывном лазерном облучении пленки РbТе.

Пусть плоскость $z = 0$ совпадает со свободной (облучаемой лазером) поверхностью образца и ось z направлена в глубь среды. Лазерное облучение приводит к образованию в поверхностном слое толщиной h мобильных точечных дефектов с концентрацией $n_d(x, y, z, t) \equiv N_d(x, y, t)f(z)$, где $N_d(x, y, t)$ – концентрация дефектов при $z = 0$, а функция $f(z)$ будет определена ниже (см. (3)); $d = v$ и $d = i$ для вакансий и междоузлий соответственно. Поток дефектов на поверхности

$$j_d(\mathbf{r}) = -D_d \nabla N_d + N_d \frac{D_d}{k_B T} \theta_d \nabla \xi_f \Big|_{z=0}.$$

Здесь $\mathbf{r} = (x, y)$; D_d – коэффициент поверхностной диффузии; $\nabla \equiv \mathbf{e}_x \partial / \partial x + \mathbf{e}_y \partial / \partial y$; \mathbf{e}_x и \mathbf{e}_y – единичные векторы вдоль осей x и y соответственно; $\theta_d = \Omega_d K$ – деформационный потенциал дефекта; Ω_d – изменение объема кристалла при образовании одного дефекта; K – модуль упругости; $\xi_f = \xi_f(x, y, z, t) = \text{div} \mathbf{u}_f$ – деформация в слое; $\mathbf{u}_f = \mathbf{u}_f(x, y, z, t)$ – вектор смещения в слое; k_B – постоянная Больцмана; T – температура. Рассматривая слой как поверхностную пленку, выразим деформацию ξ_f в слое через изгибную координату $\zeta = \zeta(x, y, t)$ – смещение вдоль оси z точек срединной плоскости пленки:

$$\xi_f = -v(z - h/2)\Delta(1 + l^2\Delta + L^4\Delta^2)\zeta, \quad (1)$$

где $v = (1 - 2\sigma_p)/(1 - \sigma_p)$; σ_p – коэффициент Пуассона; $\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2$; масштабные параметры

В.И.Емельянов. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: emelyanov.vladimir@gmail.com

Поступила в редакцию 29 апреля 2011 г.

$$l^2 = \frac{f_1^2}{24} \frac{\sigma_p}{1 - \sigma_p} h^2, \quad L^4 = \frac{f_2^4}{1920} \left(\frac{\sigma_p}{1 - \sigma_p} \right)^2 h^4.$$

Линейная знакопеременная зависимость деформации в пленке от z (1) характерна для волны Лэмба в пластинах [2].

Члены с $l \sim h$ и $L \sim h$ в (1) получены нами путем обобщения стандартной теории изгиба тонких пластин, использующей приближение Кирхгофа [2], которая дает только первый член в правой части формулы (1) ($l = L = 0$). Корректирующие факторы $f_1 > 1$ и $f_2 > 1$ рассматриваются как подгоночные параметры. Используя формулы для $j_d(\mathbf{r})$ и ξ_f в уравнении непрерывности, получаем уравнение поверхностной диффузии и дрейфа:

$$\frac{\partial N_d}{\partial t} = D_d \Delta N_d - \gamma_d N_d - \frac{v h D_d \theta_d}{2 k_B T} \times \text{div} [N_d \nabla (\Delta \zeta + l^2 \Delta^2 \zeta + L^4 \Delta^3 \zeta)],$$

где γ_d^{-1} – время жизни дефекта. Учитывая зависимость коэффициента поверхностной диффузии дефекта в дрейфовом члене от поверхностной деформации

$$D_d = D_d^0 \exp[-(E_d - \theta_{ad} \xi_f) / k_B T] \approx D_{d0} [1 + (\theta_{ad} \xi_f / k_B T)] \approx D_{d0} [1 + (v h \theta_{ad} / 2 k_B T) \Delta \zeta],$$

где D_{d0} – коэффициент диффузии с исходной активационной энергией E_d , а $\theta_{ad} > 0$ – активационный деформационный потенциал, имеем нелинейное уравнение

$$\frac{\partial N_d}{\partial t} = D_{d0} \Delta N_d - \gamma_d N_d - \frac{v h D_{d0} \theta_{ad}}{2 k_B T} \times \text{div} [N_d \nabla (\Delta \zeta + l^2 \Delta^2 \zeta + L^4 \Delta^3 \zeta)] - \frac{v^2 h^2 D_{d0} \theta_{ad}}{4 (k_B T)^2} \Delta \zeta \text{div} [N_d \nabla (\Delta \zeta + l^2 \Delta^2 \zeta + L^4 \Delta^3 \zeta)]. \quad (2)$$

Уравнение для ζ получается обобщением уравнения изгиба тонких пластин из [2]:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + l_0^2 c^2 \Delta^2 \zeta - \frac{\sigma_{\parallel}}{\rho_f} \Delta \zeta = \frac{\sigma_{\perp}}{\rho_f h} - \sum_{\mathbf{d}} \left[\frac{\theta_{\mathbf{d}}}{\rho_f h} \int_0^h \frac{\partial n_{\mathbf{d}}}{\partial z} dz + \frac{v \theta_{\mathbf{d}}}{\rho_f h} \int_0^h \left(z - \frac{h}{2} \right) \Delta n_{\mathbf{d}} dz \right]. \quad (3)$$

Здесь $c^2 = E_f / \rho_f (1 - \sigma_p^2)$; $l_0^2 = h^2 / 12$; ρ_f и E_f – соответственно плотность и модуль Юнга пленки; σ_{\parallel} – тангенциальное напряжение в обогащенной дефектами пленке; σ_{\perp} – нормальное напряжение, действующее на пленку со стороны подложки. Поскольку $h < \Lambda$, где Λ – характерный латеральный масштаб образующейся поверхностной ДД структуры, концентрация дефектов $n_{\mathbf{d}}$ быстро подстраивается под распределение деформации вдоль оси z :

$$n_{\mathbf{d}}(x, y, z, t) = \frac{2}{h} \left(\frac{h}{2} - z \right) N_{\mathbf{d}}(x, y, t).$$

Изгиб поверхностной пленки вызывает появление вектора смещения среды $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x, y, z, t)$ в подложке, который подчиняется уравнению $\partial^2 \mathbf{u} / \partial t^2 = c_t^2 \Delta \mathbf{u} + (c_l^2 - c_t^2) \times \text{grad div } \mathbf{u}$, где c_l и c_t – продольная и поперечная скорости звука в подложке соответственно. Установим три граничных условия на границе раздела пленка – подложка. Смещение вдоль оси z непрерывно, т. е. $u_z(z = h) = \zeta$. Нормальное напряжение в подложке на границе раздела определяет нормальное напряжение в пленке $\sigma_{\perp}(x, y)$:

$$\left[\frac{\partial u_z}{\partial z} + (1 - 2\beta_s) \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) \right]_{z=h} = \frac{\sigma_{\perp}(x, y)}{\rho_s c_l^2},$$

где ρ_s – плотность среды в подложке и $\beta_s = c_t^2 / c_l^2$. Тангенциальное напряжение отсутствует:

$$\left[\frac{\partial u_{x_z}}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial u_{x_z}} \right]_{z=h} = 0; \quad x_z = \{x, y\}.$$

Используя фурье-разложения

$$N_{\mathbf{d}}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{d}}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_{\mathbf{q}} t),$$

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \zeta_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_{\mathbf{q}} t), \quad (4)$$

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \sigma_{\perp}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_{\mathbf{q}} t),$$

запишем вектор смещения в подложке в виде суперпозиции квазирэлеевских волн, представляющих собой квазистатический (с нулевой частотой $\omega_{\mathbf{q}} = 0$) аналог поверхностной динамической волны Рэлея [2]:

$$u_{1x_z} = -i \sum_{\mathbf{q}} q_{x_z} R(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - k_1 z + \lambda_{\mathbf{q}} t),$$

$$u_{1z} = \sum_{\mathbf{q}} k_1 R(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - k_1 z + \lambda_{\mathbf{q}} t), \quad (5)$$

$$u_{1z_x} = -i \sum_{\mathbf{q}} \frac{q_{x_z}}{q} k_1 Q(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - k_1 z + \lambda_{\mathbf{q}} t),$$

$$u_{1z} = \sum_{\mathbf{q}} q Q(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - k_1 z + \lambda_{\mathbf{q}} t).$$

Здесь $k_{1,t}^2 = q^2 + \lambda_{\mathbf{q}}^2 / c_{1,t}^2$, $R(\mathbf{q})$ и $Q(\mathbf{q})$ – фурье-амплитуды.

Формулы (4) определяют суперпозиционную ДД структуру, состоящую из спаренных двумерных поверх-

ностных ДД решеток концентрации дефектов и поверхностного рельефа. Каждую ДД решетку с волновым вектором \mathbf{q} можно рассматривать как квазистатическую волну Лэмба с длиной волны $\Lambda = 2\pi/q$, которая поддерживается самосогласованным распределением точечных дефектов. Каждая квазилэмбовская волна \mathbf{q} связана с квазирэлеевской волной с тем же самым волновым вектором \mathbf{q} из суперпозиции (5).

Решение граничной задачи в фурье-представлении при условии $\lambda_{\mathbf{q}}^2 / c_{1,t}^2 q^2 \ll 1$, дает $\sigma_{\perp}(\mathbf{q}) = \zeta_{\mathbf{q}} 2q(\beta_s - 1)\rho_s c_l^2$. Используя это соотношение в уравнении для ζ и учитывая, что в адиабатическом приближении $\partial^2 \zeta / \partial t^2 = 0$, находим после вычисления интегралов линейную связь изгибной координаты с концентрацией дефектов на поверхности: $\zeta_{\mathbf{q}}(t) = \sum_{\mathbf{d}} \eta_{\mathbf{d}}(\mathbf{q}) N_{\mathbf{q}}(t)$, где коэффициент ДД связи

$$\eta_{\mathbf{d}}(\mathbf{q}) = - \frac{2\theta_{\mathbf{d}}(1 + v l_0^2 q^2)}{\sigma_{\parallel} h q^2 [1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s / \sigma_{\parallel} h q]}.$$

При записи этого выражения использовано, что модуль сдвига $\mu_s = \rho_s c_t^2$. Характеристический масштабный параметр $l_{\parallel} = h(\rho_f c^2 / 12\sigma_{\parallel})^{1/2} \sim h$. Для простоты учтем далее вклад от дефектов только одного типа.

Совершая фурье-преобразование уравнения (2) и используя выражения для $\zeta_{\mathbf{q}}(t)$, получаем уравнение для фурье-амплитуды $N_{\mathbf{q}} \equiv N_{\mathbf{d}}(\mathbf{q}, t)$ концентрации дефектов на поверхности с учетом эффекта самовоздействия ДД волн:

$$\frac{\partial N_{\mathbf{q}}}{\partial t} = \lambda_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} + D_{\text{d}0} \frac{1}{N_{\text{cr}}} \times \sum_{\mathbf{q}_1 \neq \mathbf{q}} (q q_1) \frac{(1 + v l_0^2 q_1^2)}{[1 + l_{\parallel}^2 q_1^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s / \sigma_{\parallel} h q_1]} N_{\mathbf{q}_1} N_{\mathbf{q} - \mathbf{q}_1} \quad (6)$$

$$- D_{\text{d}0} \frac{2}{N_{\text{cr}}^2} \frac{\theta_{\text{ad}}}{\theta_{\text{d}}} \frac{q^2 (1 + v l_0^2 q^2)^2}{[1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s / \sigma_{\parallel} h q]^2} |N_{\mathbf{q}}|^2 N_{\mathbf{q}}.$$

Здесь в нелинейных членах $l = L = 0$, а инкремент задается формулой

$$\lambda_{\mathbf{q}} = -\gamma_{\text{d}} + D_{\text{d}0} q^2 \times \left[\varepsilon \frac{(1 + v l_0^2 q^2)(1 - l^2 q^2 + L_{\text{d}}^4 q^4)}{1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s / \sigma_{\parallel} h q} \Theta(q_c - q) - 1 \right], \quad (7)$$

где контрольный параметр $\varepsilon = N_{\text{d}0} / N_{\text{cr}}$, $N_{\text{d}0} = N_{\mathbf{d}}(q = 0)$ и критическая концентрация дефектов $N_{\text{cr}} = \sigma_{\parallel} k_{\text{B}} T / v \theta_{\text{d}}^2$. Введение в (7) Θ -функции ($\Theta(q_c - q) = 0$ при $q > q_c$ и $\Theta(q_c - q) = 1$ при $q < q_c$) приводит к тому, что зависимость $\lambda_{\mathbf{q}}$ обращается в нуль на предельной изгибной моде с $q = q_c = \pi/h$. В случае превышения критической концентрации дефектов ($\varepsilon > 1$) инкремент имеет максимум при $\Lambda = \Lambda_{\text{m}} = 2\pi/q_{\text{m}} = 2\pi h(\rho_f c^2 / 12\sigma_{\parallel})^{1/2} [(N_{\text{d}0} / N_{\text{cr}})^{1/2} - 1]^{-1/2}$ в длинноволновой области (L-пик). При больших значениях контрольного параметра ε в коротковолновой области появляется второй максимум (S-пик) при $\Lambda = \Lambda_{\text{c}} = 2\pi/q_{\text{c}} = 2h$.

На рис.1 показана бимодальная зависимость инкремента ДД решетки $\lambda_{\mathbf{q}} = \lambda_{\mathbf{q}}(\Lambda)$, где $\Lambda = 2\pi/q$, вычисленная по формуле (7) при $\varepsilon = 57$ и $h = 0.5 \times 10^{-5}$ см, $\sigma_{\text{p}} = 0.35$, $\sigma_{\parallel} = 6 \times 10^9$ эрг·см⁻³, $D_{\text{d}0} = 10^{-8}$ см²·с⁻¹, $\rho_f c^2 = 10^{12}$ эрг/см³, $\mu_s = 8 \times 10^{10}$ эрг·см⁻³, $\beta_s = 0.8$, $\gamma_{\text{d}} = D_{\text{d}} R^{-2}$,

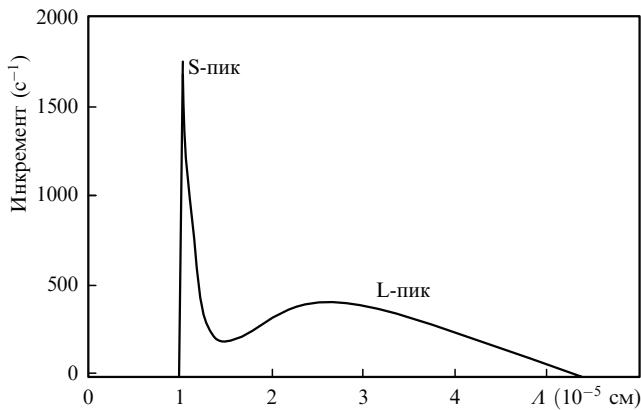


Рис.1. Бимодальный инкремент нарастания ДД решетки в зависимости от ее периода, вычисленный по формуле (7) при $\varepsilon = 57$ и значениях остальных параметров, приведенных в тексте. Обрыв слева зависимости инкремента от A происходит в точке $A = 2h$, т.е. на предельной изгибной моде с $q = q_c = \pi/h$.

$R = 5 \times 10^{-6}$ см. Масштабные параметры $l = 7.489 \times 10^{-7}$ см и $L = 1.885 \times 10^{-6}$ см вычислены при значениях подгоночных параметров $f_1 = 1$ и $f_2 = 3.4$. Критическая концентрация дефектов $N_{cr} = 4 \times 10^{16}$ см $^{-3}$ при $k_B T = 0.05$ эВ и $\theta_d = 10^2$ эВ.

В работе [3] с помощью численных исследований нелинейного режима поверхностной ДД неустойчивости было показано, что благодаря трехволновым взаимодействиям ДД волн на изотропной поверхности происходит образование и угловое упорядочение равносторонних треугольников (триад) волновых векторов ДД решеток. Триады образуются волновыми векторами, принадлежащими как длинноволновому L-, так и коротковолновому S-пику (рис.1). Аналогичные триады образуются и на кристаллической поверхности (111) (см. [1]). Каждую ДД триаду из суперпозиции (4) с периодом $A = 2\pi/q$ и волновым числом q , лежащим внутри S- или L-пика, будем рассматривать как двумерный гексагональный сверхкристалл, регулярные узлы которого заняты зародышами наночастиц (скоплениями междуузлий) подобно атомам, занимающим регулярные узлы кристаллической решетки в кристалле (рис.2). Поверхностная концентрация «сверхвакансий» (пустых узлов) n_{sv} в гексагональном сверхкристалле с периодом A задается обычной термодинамической формулой. Таким образом, функция распределения по размерам наночастиц (наночастиц) может быть записана в виде

$$n_{dot}(A) = \alpha A^{-2} - n_{sv}(A) = \alpha A^{-2} \times [1 - \exp(-E_{sv}(A)/k_B T)] \approx \alpha A^{-2} (E_{sv}(A)/k_B T), \quad (8)$$

где E_{sv} – энергия связи одного зародыша в регулярном узле сверхрешетки (энергия образования сверхвакансии); αA^{-2} – поверхностная плотность ячеек в сверхрешетке; α – коэффициент пропорциональности, учитывающий форму правильной шестиугольной ячейки. Для определения E_{sv} используем следующее выражение для энергии ДД взаимодействия в изогнутом слое толщиной h :

$$W = - \int_S dr \int_0^h dz \theta_d n_{d1}(r, z) \xi(r, z)$$

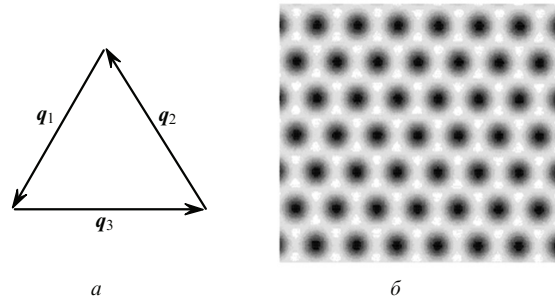


Рис.2. Пространственный синхронизм трех ДД решеток с волновыми векторами q_1, q_2 и q_3 ($|q_1| = |q_2| = |q_3| = q$) (триада) (а) и суперпозиционная гексагональная ДД структура $\cos q_1 r + \cos q_2 r + \cos q_3 r$ – двумерный «сверхкристалл», соответствующий триаде с волновым числом q (б). Темные ячейки – места скопления междуузлий (зародышей наночастиц).

$$= -S \int_0^h dz \sum_q \theta_d n_{dq}(z) \xi_{-q}(z),$$

где S – площадь поверхности слоя. Тогда энергия образования сверхвакансии в одном регулярном узле гексагонального сверхкристалла (рис.2) с периодом $A = 2\pi/q$ принимает вид

$$E_{sv}(q) = -3 \frac{A^2}{S\alpha} S \int_0^h dz \theta_d n_d(q, z) \xi_{-q}(z) = \frac{A^2 h v \theta_d^2}{\alpha \sigma_{||}} \times \frac{1 + v l_0^2 q^2}{[1 + l_{||}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / (\sigma_{||} q h)]} |N_d(q)|^2.$$

С учетом этого выражения из (8) получаем формулу для распределения зародышей наночастиц по размерам:

$$n_{dot}(q) = \frac{h}{N_{cr}} \times \frac{1 + v l_0^2 q^2}{[1 + l_{||}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / (\sigma_{||} q h)]} |N_d(q)|^2, \quad (9)$$

где спектральная функция флуктуаций концентрации

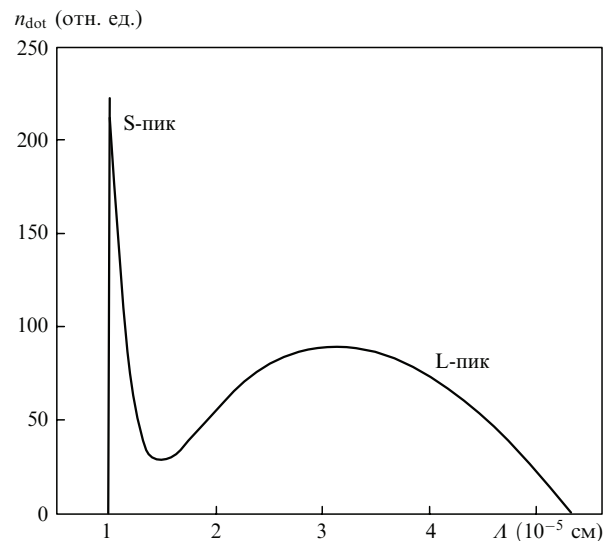


Рис.3. Нормированная бимодальная функция распределения наночастиц по размерам, вычисленная при значениях параметров, использованных при расчете инкремента (рис.1). Для сравнения с экспериментальной нормированной зависимостью в [1] коэффициент C (11) рассматривается как нормировочный и принят равным пяти.

дефектов $|N_d(q)|^2$ определяется из решения стационарного ($\partial N_q/\partial t = 0$) уравнения (6) при условии пренебрежения вкладом квадратичного члена (сохраняющего число дефектов в триаде):

$$|N_q|^2 = N_{cr}^2 \frac{\lambda_q}{D_{d0} q^2} \frac{\theta_d}{2\theta_{ad}} \times \frac{[1 + l_{||}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s/(\sigma_{||} h q)]^2}{(1 + \nu l_0^2 q^2)^2}. \quad (10)$$

Размер зародыша $A = 2\pi/q$ определяет размер наночастицы в лазерно-индуцированном ансамбле. Подставляя (10) в (9), получаем стационарную функцию распределения по размерам наночастиц в виде

$$n_{dot}(q) = C \times \left\{ \frac{[1 + l_{||}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s/(\sigma_{||} h q)]}{(1 + \nu l_0^2 q^2)} \right\} \left(\frac{\lambda_q}{D_{d0} q^2} \right), \quad (11)$$

где $C = N_{cr} h \theta_d / 2\theta_{ad}$ и инкремент λ_q задается формулой (7). Волновое число q связано с размером наночастицы A соотношением $q = 2\pi/A$. Поскольку λ_q при достаточно больших ε является бимодальным (рис.1), то и функция

распределения по размерам (11) при этих значениях ε также бимодальна (рис.3). В работе [1] показано, что функция распределения (11), представленная на рис.3, адекватно описывает экспериментальное бимодальное распределение по размерам в ансамбле наночастиц, образованном при непрерывном лазерном облучении полупроводниковой пленки РbТе (см. [1], рис.5).

В заключение отметим, что в настоящей работе впервые рассмотрена бимодальность инкремента ДД неустойчивости (рис.1), приводящая к бимодальности функции распределения наночастиц по размерам (рис.3), что является результатом выхода за рамки обычно используемого приближения Кирхгофа [2] при расчете деформации изгиба слоя ξ_f (формула (1)). В приближении Кирхгофа в правой части (1) фигурирует лишь первый член ($l = L = 0$), при этом из двух максимумов инкремента нарастания (рис.1) и функции распределения наночастиц по размерам (рис.3) остается лишь один длинноволновый L-максимум.

1. Антипов А.А., Аракелян С.М., Емельянов В.И., Зимин С.П., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Прокошев В.Г. *Квантовая электроника*, **41**, 735 (2011).
2. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория упругости* (М., Наука, 1987).
3. Emel'yanov V.I., Seval'nev D.M. *Laser Phys.*, **21**, 566 (2011).