

# Образование ансамбля наночастиц с бимодальным распределением по размерам при воздействии непрерывного лазерного излучения на пленки PbTe

А.А.Антипов, С.М.Аракелян, В.И.Емельянов, С.П.Зимин,  
С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, В.Г.Прокошев

*Впервые зарегистрировано образование ансамбля наночастиц на поверхности пленки бинарного полупроводника (PbTe) под действием непрерывного лазерного излучения. Показано, что дефектно-деформационная теория образования ансамбля наночастиц в твердой фазе в условиях непрерывного лазерного облучения хорошо описывает полученные экспериментальные результаты, в частности дает бимодальную функцию распределения наночастиц по размерам, соответствующую экспериментально полученной функции распределения.*

**Ключевые слова:** непрерывное лазерное воздействие, пленки PbTe, образование ансамбля наночастиц, бимодальная функция распределения, дефектно-деформационная теория.

## 1. Введение

Лазерное облучение поверхности полупроводников и металлов является перспективным методом создания ансамблей наночастиц с требуемыми геометрическими характеристиками (характерным размером наночастиц и их распределением по размерам). Для этой цели полупроводниковую и металлическую мишени обычно облучают интенсивными (в режиме абляции) лазерными импульсами с фемто- (Si) [1], пико- (Ta) [2] и наносекундной (CdTe) [3] длительностями; в случае одноэлементных материалов облучение происходит под слоем жидкости. Распределение частиц по размерам в генерируемых таким образом ансамблях наночастиц может быть бимодальным [2, 4].

В настоящей работе впервые зарегистрировано образование ансамбля наночастиц с бимодальным распределением при воздействии в воздухе на полупроводниковую пленку (PbTe) непрерывного лазерного излучения. Показано, что дефектно-деформационная (ДД) теория образования бимодальных ансамблей наночастиц хорошо описывает экспериментальные результаты, полученные при непрерывном лазерном облучении в твердой фазе [5], в частности для мишени из PbTe.

## 2. Эксперимент

Исследовались полупроводниковые пленки PbTe толщиной 1.6 мкм, выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (111) Si с тонким (2 нм) бу-

ферным слоем фторида кальция. Слои PbTe имели монокристаллическую структуру с ориентацией [111] вдоль оси роста. Поверхность пленок характеризовалась блочным, ламелиобразным строением с латеральным размером блоков 1–3 мкм и перепадом высот рельефа 10–20 нм (рис.1).

Эпитаксиальные структуры PbTe/CaF<sub>2</sub>/Si со стороны пленки теллурида свинца подвергались воздействию непрерывного излучения лазера с длиной волны 1.06 мкм (длина оптического поглощения  $h_{\text{abs}} \sim 10^{-5}$  см [6]).

Схема эксперимента подобна использованной в работе [7]. Образец располагался на координатном столике с пошаговым перемещением в процессе лазерного облучения со скоростью 80 мкм·с<sup>-1</sup>, так что время воздействия в одной точке  $\tau_{\text{ит}}$  составляло  $\sim 3 \times 10^{-1}$  с. Мощность лазерного излучения изменялась в диапазоне 5–10 Вт, и дальнейшее ее увеличение приводило к плавлению

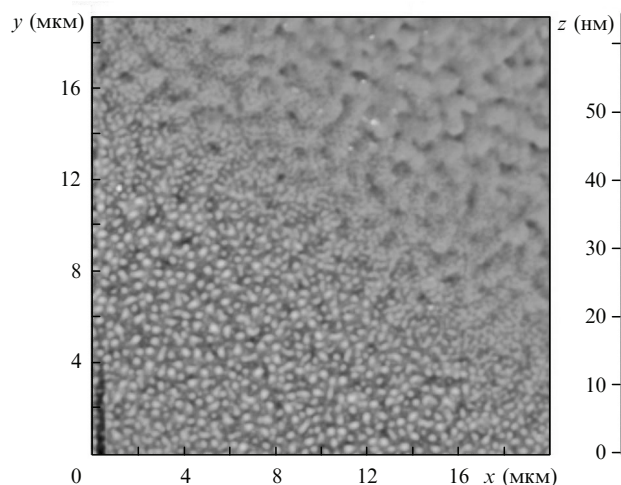


Рис.1. Изображение поверхности PbTe, полученное с помощью атомно-силового микроскопа, после облучения непрерывным лазерным излучением мощностью 8 Вт. Ансамбль наночастиц, образованный в пределах пучка облучения, находится в левом нижнем углу. В правом верхнем углу – исходная поверхность пленки. Размер наночастиц уменьшается с приближением к границе двух зон – облученной и необлученной областей.

А.А.Антипов, С.М.Аракелян, С.В.Кутровская, А.О.Кучерик, В.Г.Прокошев. Владимирский государственный университет, Россия, 600000 Владимир, ул.Горького, 87; e-mail: AAntipov@vlsu.ru  
В.И.Емельянов. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991 Москва, Воробьевы горы; e-mail: emelyanov.vladimir@gmail.com  
С.П.Зимин. Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова, Россия, 150000 Ярославль, ул. Советская, 14; e-mail: ziminn@univ.uniyar.ac.ru

Поступила в редакцию 29 апреля 2011 г.

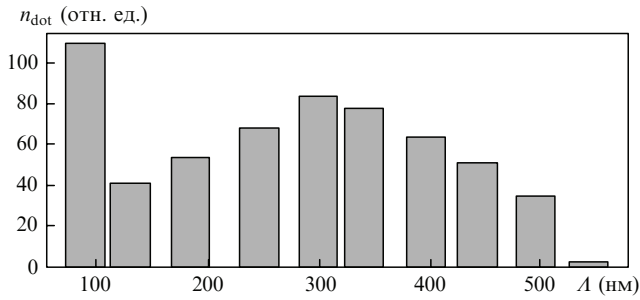


Рис.2. Экспериментальная нормированная гистограмма распределения латеральных размеров наночастиц.

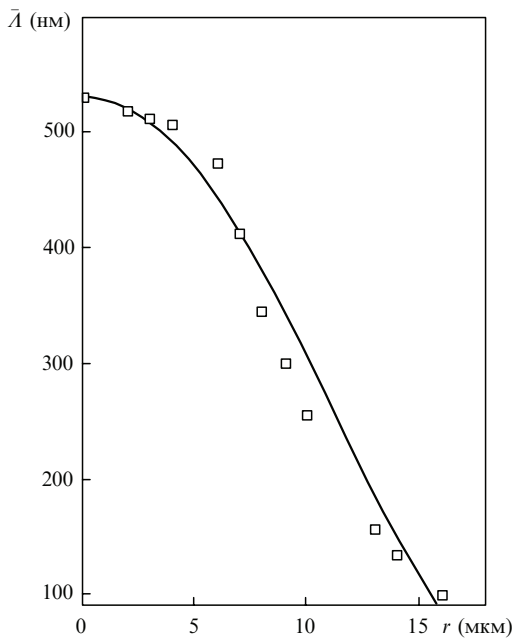


Рис.3. Экспериментальная зависимость среднего размера наночастицы  $\bar{L}$  от расстояния между ней и центром лазерного пятна  $r$  (квадраты). Сплошная линия соответствует зависимости, даваемой ДД теорией [5] при  $a = 1.5$ ,  $r_0 = 18$  мкм (см. текст).

поверхности. При мощности лазерного излучения менее 5 Вт зафиксировать какое-либо изменение рельефа поверхности образца не удавалось (при диаметре лазерного пучка 30 мкм мощность 10 Вт соответствует интенсивности  $10^5$  Вт·см<sup>-2</sup>). Изображения поверхности образца были получены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Integra Aura.

В результате лазерного воздействия в зоне лазерного пучка образовывался ансамбль наночастиц (рис.1) с бимодальной функцией распределения по латеральным размерам  $L$  (рис.2), обладающей двумя ярко выраженными максимумами при  $\lambda = 100$  и 300 нм. Для ее построения использовался пакет Image Analysis, поставляемый с микроскопом Integra Aura. При мощности лазерного излучения 8 Вт плотность числа наночастиц (наноточек)  $n_{\text{dot}}$  составляла  $5.25 \times 10^8$  см<sup>-2</sup>. Высота поверхностных шероховатостей, образованных наночастицами, находилась в диапазоне 30–60 нм. Средний латеральный размер наноструктур уменьшался с увеличением расстояния от центра лазерного пятна (рис.3). В пространственном распределении наночастиц имеется скрытый квазигексагональный порядок, выявляемый фурье-преобразованием АСМ-изображения поверхности (рис.4).

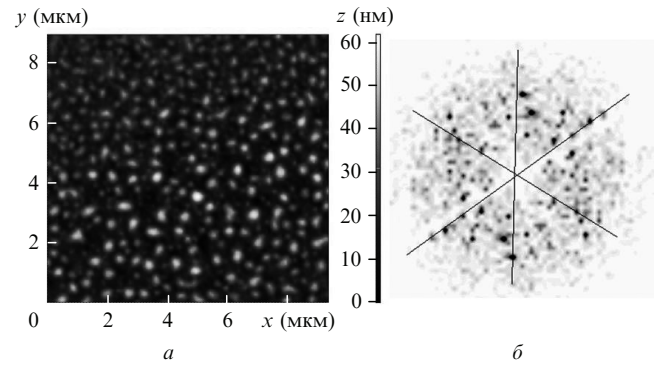


Рис.4. Фрагмент облученной поверхности с ансамблем наночастиц (a) и соответствующий ему фурье-спектр (b). Наиболее интенсивные максимумы группируются вблизи трех диаметров кольца, указанных сплошными линиями и пересекающихся под углом 60° (квазигексагональная симметрия)

### 3. Обсуждение

Анализ рис.1 показывает, что модификация поверхности образца происходит в твердой фазе, поскольку под образовавшимися наночастицами прослеживается исходный рельеф поверхности образца и отсутствует перепад высот на границе облученной лазером и исходной зон. Этот факт позволяет интерпретировать полученные экспериментальные результаты в рамках ДД теории образования бимодальных ансамблей наночастиц, в нашем случае – при непрерывном лазерном облучении в твердой фазе [5]. Суть данной интерпретации сводится к следующему.

Поглощение лазерного излучения на длине поглощения  $l_{\text{abs}}$  полупроводника создает в приповерхностном слое плазменно-обогащенный слой, толщина которого равна длине диффузии носителей  $l_{\text{dif}} = (D_e \tau_e)^{1/2}$ , и благодаря рекомбинационно-стимулированным процессам порождения точечных дефектов на поверхности и их диффузии в объем образуется приповерхностный дефектно-обогащенный слой толщиной  $l_d = (D_d \tau_{\text{irr}})^{1/2} < l_{\text{dif}}, l_{\text{abs}}$ , где  $D_d$  – коэффициент диффузии дефекта. При  $D_d \sim 6 \times 10^{-11}$  см<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup> имеем  $l_d \sim 5 \times 10^{-6}$  см.

В сильно неравновесных условиях, создаваемых лазерным облучением (повышенная температура, механические напряжения, рекомбинационно-стимулированная диффузия), точечные дефекты в приповерхностном слое имеют большую подвижность. С превышением концентрации дефектов некоторого критического значения приповерхностный слой становится неустойчивым и переходит от плоской геометрии к периодически изогнутой поверхности, на которой наблюдаются скопления междоузлий на холмах и вакансий – во впадинах поверхностного рельефа (поверхностная ДД неустойчивость [5]). При этом на поверхности образца нарастает амплитуда ДД структуры, образованной суперпозицией ДД решеток, – решеток нормального смещения поверхности  $\zeta(\mathbf{r}, t) = \sum_q \zeta_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_q t)$ , спаренных с решетками концентрации поверхностных дефектов  $N_d(\mathbf{r}, t) = \sum_q n_d(\mathbf{q}) \times \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_q t)$  ( $\lambda_q$  – инкремент ДД решетки, вектор  $\mathbf{q}$  лежит параллельно плоскости поверхности). Масштабным параметром ДД теории, определяющим характерный период ДД решетки и, следовательно (в соответствии с ДД теорией) [5], размер наночастиц, является толщина созданного лазерным облучением поверхностного, дефектно-обогащенного слоя  $h = l_d$ . Наблюдаемое уме-

нышение характерного размера образовавшихся наночастиц с увеличением расстояния от центра лазерного пучка (см. рис.1 и рис.3) объясняется тем, что коэффициент диффузии дефекта  $D_d$  зависит от температуры, и при гауссовом распределении температуры в лазерном пучке длина диффузии дефектов в глубь образца уменьшается с увеличением расстояния от центра пучка. Поэтому масштабный параметр  $h(r) = l_d(r) = l_d(0) \exp\{-a \times [\exp(r^2/r_0) - 1]\}$ , где  $l_d(0) = [D_d(r=0)\tau_{irr}]^{1/2}$  – длина диффузии дефекта в объем образца в центре лазерного пятна;  $r_0$  – радиус пятна;  $a = E_d^*/(2k_B T(r=0))$ ;  $E_d^*$  – уменьшенная энергия активации рекомбинационно-стимулированной диффузии дефекта;  $T(r=0)$  – температура в центре лазерного пятна.

Поскольку размер образовавшейся наночастицы, расположенной на расстоянии  $r$  от центра лазерного пятна, пропорционален  $h(r)$  [5], то и средний размер наночастицы  $\bar{L}$  (в мкм) в ансамбле наночастиц будет пропорционален  $h(r)$ :  $\bar{L}(r) = 530 \exp\{-a[\exp(r^2/r_0^2) - 1]\}$ . При  $r_0 = 18$  мкм и  $a = 1.5$  ДД теория хорошо описывает экспериментальную зависимость среднего размера наночастицы  $\bar{L}$  от расстояния от центра пятна (см. рис.3).

В соответствии с работой [5] при достаточно больших концентрациях дефектов зависимость инкремента ДД решетки  $\lambda_q = \lambda_q(A)$  от ее периода  $A = 2\pi/q$  является бимодальной. Кристаллическая (111) анизотропия подложки (или нелинейное трехволновое взаимодействие ДД решеток между собой на изотропной поверхности [5]) приводит к тому, что в результате развития ДД неустойчивости на поверхности полупроводника образуется гексагональная ячеистая затравочная ДД сверхструктура, в которой функция распределения частиц по размерам  $A$ -ячеек (зародышей наночастиц) определяется бимодальным инкрементом  $\lambda_q = \lambda_q(A)$  [5]. Образование подобной гексагональной структуры рельефа поверхности в условиях данного эксперимента подтверждается фурье-преобразованием снимков облученной поверхности (см. рис.4).

Пространственно-периодическое распределение дефектов в затравочной ДД структуре приводит к пространственно-периодической модуляции скорости испарения атомов с поверхности облучаемого полупроводника. При этом области со скоплениями вакансий во впадинах рельефа поверхности испаряются с большей скоростью, чем холмы рельефа со скоплениями междоузлий. В результате на поверхности образца необратимо записывается гексагональная ячеистая структура рельефа (наночастиц). При этом функция распределения наночастиц по размерам повторяет функцию распределения ячеек по размерам в затравочной ДД структуре, которая выражается через бимодальный инкремент  $\lambda_q = \lambda_q(A)$  [5].

На рис.5 показана функция распределения наночастиц по размерам, вычисленная в соответствии с [5], в сравнении с экспериментально полученной зависимостью (рис.2).

Максимумы теоретического распределения размеров наночастиц (рис.5) находятся при  $A_c = 10^{-5}$  см (S-пик) и  $A_m \approx 3 \times 10^{-5}$  см (L-пик), что соответствует экспериментальным значениям, задаваемым гистограммой (см. рис. 2). Кривая хорошо воспроизводит экспериментальную

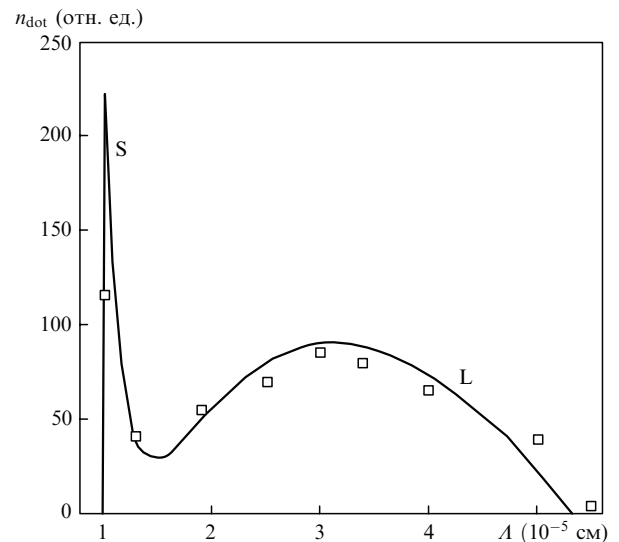


Рис.5. Теоретическая нормированная бимодальная функция распределения по латеральным размерам наночастиц (сплошная линия) (вычислена по формуле (11) из [5], где  $\varepsilon = 57$ ,  $C = 5$  и используются значения остальных параметров, приведенные в тексте [5]) и экспериментальные значения, даваемые нормированной гистограммой рис.2 (квадраты). Коэффициент  $C$  представляет собой нормировочный множитель, значение которого подбиралось для согласования со значениями нормированной гистограммы.

зависимость во всем диапазоне наблюдаемых размеров наночастиц. Таким образом, ДД теория [5] оказывается в состоянии адекватно описать всю совокупность полученных в настоящей работе экспериментальных результатов.

В заключение отметим, что на основе обнаруженного и исследованного нами эффекта образования наночастиц при воздействии непрерывного лазерного излучения на бинарный полупроводник можно развить относительно простой и контролируемый метод приготовления ансамблей наночастиц. Вопросы монохроматизации таких ансамблей по размерам наночастиц и их практического использования требуют дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

Авторы признательны Х.Цогу (H.Zogg, ETH, Zurich) за предоставленные для исследований эпитаксиальные структуры.

1. Shen M.Y., Crouch C.H., Carey J.E., Mazur E. *Appl. Phys. Lett.*, **85**, 5694 (2004).
2. Бармина Е.В., Барбероглу М., Зорба В., Симакин А.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **39**, 89 (2009).
3. Байдуллаева А., Власенко А.И., Кузан Л.Ф., Литвин О.С., Мозоль П.Е. *ФТП*, **39**, 1064 (2005).
4. Бармина Е.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. *Квантовая электроника*, **40**, 1012 (2010).
5. Емельянов В.И. *Квантовая электроника*, **41**, 738 (2011).
6. Wang J., Hu J., Sun X., Agarwal A.M., Kimerling L.C., Lim D.M., Synowocki R.A. *J. Appl. Phys.*, **104**, 053707 (2008).
7. Антипов А.А., Аракелян С.М., Емельянов В.И., Зимин С.П., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Прокошев В.Г. *Квантовая электроника*, **41**, 441 (2011).