

Самоорганизация упорядоченных ансамблей наночастиц при лазерно-управляемом осаждении атомов

В.И.Емельянов

Дан обзор экспериментов по образованию квазипорядоченных ансамблей наночастиц при лазерном воздействии излучения с низкой интенсивностью на процесс низкотемпературного осаждения атомов на изотропную поверхность твердого тела. Развита концепция кооперативной нуклеации упорядоченных ансамблей наночастиц, основанная на представлении о фотостимулированной миграции поверхностных дефектов (адатомов или димеров) и упругом взаимодействии их друг с другом, приводящих к развитию поверхностной дефектно-деформационной неустойчивости с участием поверхностных квазиэлевских волн. Рассмотрен также механизм монохроматизации частиц по размерам при действии лазерного излучения с низкой интенсивностью во время роста наночастиц, возникающий вследствие зависимости локального поля внутри наночастицы от ее размера и формы. Теоретические результаты соответствуют экспериментальным, полученным при изучении образования квазигексагональных ансамблей наночастиц при низкотемпературном лазерно-управляемом осаждении атомов Ga на торец кварцевого волокна.

Ключевые слова: осаждение атомов на поверхность, взаимодействие лазерного излучения с наночастицами, самоорганизация ансамблей наночастиц.

	Содержание
1. Введение	489
2. Эксперименты по лазерно-индуцированному образованию квазигексагональных ансамблей наночастиц при осаждении атомов Ga на торец световода	490
3. Механизм лазерно-индуцируемой кооперативной ДД нуклеации ансамбля наночастиц.	492
4. Теория кооперативной ДД нуклеации упорядоченных наноструктур с участием поверхностных квазиэлевских волн	493
4.1. Система кинетических уравнений для фурье-амплитуд концентрации поверхностных дефектов	
4.1.1. Уравнение для концентрации поверхностных дефектов	
4.1.2. Связь фурье-амплитуд поверхностной деформации и концентрации поверхностных дефектов	
4.1.3. Система кинетических уравнений для фурье-амплитуд концентрации поверхностных дефектов	
4.1.4. Инкремент поверхностной ДД решетки	
4.2. Квазилинейная динамика самоорганизации гексагональной ДД структуры на изотропной поверхности	
4.2.1. Трехрешеточные взаимодействия и образование триад ДД решеток (гексагонов)	
4.2.2. Коллапс углового q -спектра ДД мод: образование квазигексагональной ДД структуры	
4.2.3. Коллапс спектра ДД мод в скалярном q -пространстве: образование гексагональной поверхностной ДД структуры	
4.3. Селекция ДД решеток, индуцированная внешним механическим напряжением, и направленное изменение симметрии ансамбля наночастиц	
4.4. Образование ансамбля наночастиц адатомов с бимодальным распределением по размерам	
4.5. Обсуждение теоретических результатов и сравнение их с экспериментальными	
5. Лазерно-индуцированная монохроматизация ансамбля наночастиц по размерам на стадии их роста вследствие зависимости локального оптического поля от формы и размера наночастиц.	502
6. Заключение.	505
7. Приложение. Трехуровневая модель энергетических состояний элементарной ячейки в наночастице Ga, возбуждаемой лазерным излучением	506
8. Литература	506

В.И.Емельянов. Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, физический факультет, Россия, 119992 Москва, Воробьевы горы; e-mail: emel@em.msk.ru

Поступил в редакцию 13 апреля 2006 г.

1. Введение

Монодисперсные упорядоченные и неупорядоченные ансамбли полупроводниковых и металлических наночастиц являются новыми, искусственно созданными материалами, имеющими важные потенциальные примене-

ния в нанопотонике для разработки светоизлучающих устройств на основе Si [1–4], в спектроскопии, селективном нанокатализе, микроэлектронике и для записи информации со сверхвысокой плотностью [5–11].

Для получения ансамблей наночастиц широко используются процессы их самоорганизации при молекулярно-лучевой эпитаксии [12, 13] и при действии внешних энергетических потоков – импульсного лазерного облучения полупроводников [14–16] (в том числе фемтосекундными импульсами [17, 18]) и пучков низкоэнергетических ионов [19–22], а также при электрохимическом травлении [23, 24].

Одним из классов таких искусственно созданных наноматериалов являются монослойные ансамбли наночастиц, получаемые при осаждении атомов на подложки. Серьезная проблема заключается в том, что самоорганизация подобных ансамблей имеет тенденцию к образованию наночастиц с широким распределением по размерам. Было предложено несколько процедур изменения распределений формы и размера наночастиц после окончания их роста, основанных на процессах испарения, десорбции и фрагментации, индуцированных лазерными импульсами большой мощности [25–30]. В отличие от этой техники, использующей мощные лазеры, в работе [31] было продемонстрировано, что лазерное излучение с очень малой интенсивностью (ниже порога теплового испарения, т. е. на несколько порядков меньше, чем в [25–30]), действующее во время нуклеации и роста наночастиц, может существенно регулировать процесс их самоорганизации. Облучение импульсами диодного лазера мощностью всего 17 мВт стеклянной (кварцевой) подложки, на которую проводилось осаждение атомов Ga, приводило к образованию ансамбля наночастиц с относительно узким распределением по размерам (в отсутствие излучения наноструктурирование вообще не происходило). Пространственное распределение наночастиц в полученном ансамбле имело скрытую квазигексагональную симметрию [32], что указывает на возможный кооперативный характер нуклеации ансамбля.

Представляет большой интерес выявление механизма лазерно-индуцированной низкотемпературной самоорганизации упорядоченных ансамблей наночастиц как на изотропной, так и на кристаллической поверхности твердого тела (на подложке). Это дает возможность установить, в чем состоит ключевая роль лазерного излучения на стадии нуклеации и на стадии роста наночастиц и как происходит самоорганизация когерентных ансамблей с определенной симметрией в зависимости от симметрии поверхности. Кроме того, такие исследования позволяют разработать механизмы контроля процесса самоорганизации с помощью внешних воздействий (в частности, механического напряжения) для направленного изменения симметрии ансамбля наночастиц.

В настоящей работе дан обзор цикла исследований, выполненных в последнее время в совместных работах Саутгемптонского (Англия) и Московского университетов и направленных на решение указанных проблем. Обзор посвящен, в основном, изложению оригинальных теоретических результатов, экспериментальные результаты приведены для полноты изложения. Рассмотрены эксперименты [31] по лазерно-индуцированному образованию квазигексагональных ансамблей наночастиц при низкотемпературном осаждении атомов Ga на торец световода. Предложен дефектно-деформационный (ДД) ме-

ханизм лазерно-индуцируемой кооперативной нуклеации ансамбля наночастиц [33, 32]. На основе этого механизма построена нелинейная теория кооперативной ДД нуклеации гексагональных наноструктур с участием поверхностных квазиэрлеевских волн при учете дисперсионных членов второго порядка при нелокальном взаимодействии адатомов (т. е. атомов, адсорбированных на поверхности) с атомами поверхности [34]. Исследован механизм направленного изменения симметрии ансамбля наночастиц в процессе их кооперативной нуклеации, реализуемый за счет приложения внешнего механического напряжения [34]. Дополнительно учтены дисперсионные члены четвертого порядка при нелокальном взаимодействии адатомов с атомами поверхности и на основе полученных результатов проведена интерпретация бимодальной (с двумя максимумами) экспериментальной функции распределения наночастиц по размерам. Теоретические результаты сравниваются с результатами экспериментов по образованию квазигексагональных ансамблей наночастиц при лазерно-управляемом осаждении атомов Ga на торец кварцевого волокна [31] и других экспериментов по самоорганизации гексагональных ансамблей неоднородностей. Рассмотрен механизм лазерно-индуцированной монохроматизации ансамбля наночастиц по размерам на стадии их роста вследствие заимости локального оптического поля от формы и размера наночастиц [35]. Показано, что оптическое возбуждение ковалентных связей димеров Ga с участием плазмонных локальных полей внутри наночастицы может вызывать лазерно-управляемый рост наночастиц галлия на стеклянной подложке при облучении лазерным излучением с очень низкой интенсивностью. На основе известного механизма атомной десорбции, стимулированной электронным возбуждением, а также предложенного в [35] нового, действующего параллельно механизма подавления атомной адсорбции показывается, как оба этих механизма приводят к сужению распределения частиц по размерам в процессе их роста. В заключение подведены итоги проведенного рассмотрения и отмечена аналогия с процессами самоорганизации упорядоченных ансамблей наночастиц при ионном облучении и травлении.

2. Эксперименты по лазерно-индуцированному образованию квазигексагональных ансамблей наночастиц при осаждении атомов Ga на торец световода

Недавно группой Н.И.Желудева (Саутгемптонский университет) был обнаружен эффект образования ансамбля наночастиц Ga на торце оптического волокна при высоковакуумном (10^{-6} мбар) молекулярно-лучевом осаждении на него атомов галлия [31]. Такие ансамбли обладают интересными нелинейно-оптическими свойствами вблизи точек фазового перехода в Ga [36], обусловленными светоиндуцированным появлением тонкого поверхностного слоя другой фазы («нанооболочки») у частиц ансамбля [37]. Можно ожидать возникновения и других нелинейно-оптических эффектов: светоиндуцированного подавления зеркального отражения вблизи точки фазового перехода [38], обнаруженного в тонких пленках Ga, генерации оптических гармоник [39] и т. д.

В экспериментах [31] один конец одномодового кварцевого световода прикреплялся в вакуумной камере к тер-

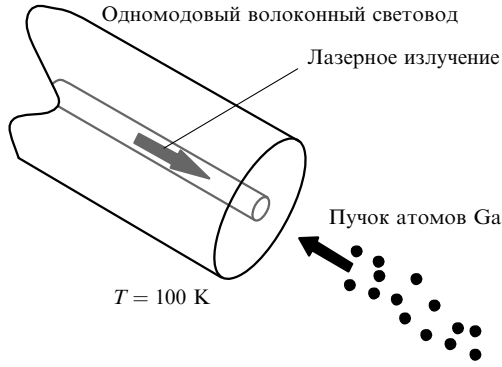


Рис. 1. Схема эксперимента [31] по низкотемпературному молекулярно-лучевому осаждению атомов Ga на торец световода.

мостату с контролируемой температурой и на торец волокна в течение 30 мин проводилось осаждение атомов галлия со скоростью 0.3 нм/мин. Другой конец световода присоединялся за пределами камеры к диодному лазеру с длиной волны 1.55 мкм, генерирующему микросекундные импульсы с пиковой мощностью 17 мВт и частотой повторения 1 кГц (рис. 1).

После осаждения волокно удалялось из камеры и исследовалось в оптическом и атомно-силовом (АСМ) микроскопах. При комнатной температуре и выключенном лазере на всем торце образовывался бесформенный слой. При понижении температуры до 100 К и выключенном лазере на всем торце возникали структуры Ga разнообразной формы с широким распределением частиц по

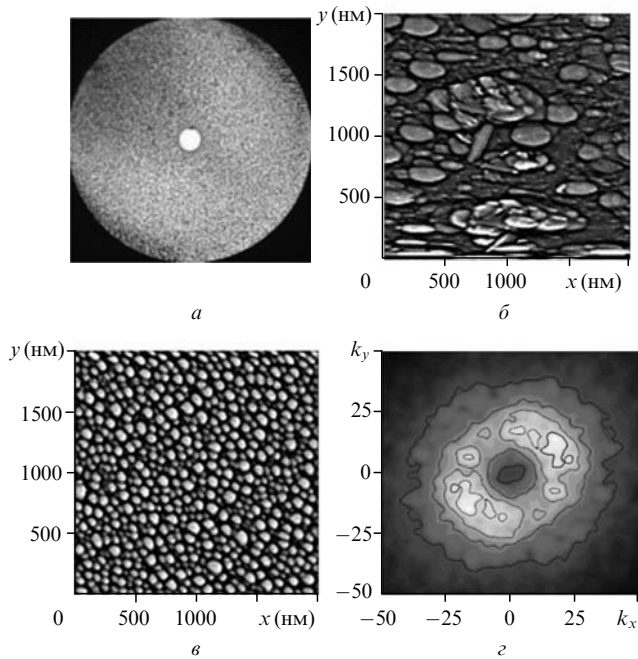


Рис. 2. Полученный с помощью оптического микроскопа снимок торца световода после осаждения атомов Ga (светлое пятно в центре – область сердцевины волокна, где во время осаждения присутствовало лазерное излучение) (а), и полученные с помощью АСМ снимки вне сердцевины (б) и на сердцевине волокна, соответствующей светлому пятну на рис. 2,а (по результатам работы [31]) (в), а также сглаженная амплитудная часть $|F(k_x, k_y)|$ фурье-спектра снимка, приведенного на рис. 2,б (г). Величины k_x, k_y – безразмерные волновые числа, $q_x = 2\pi k_x/L_x, q_y = 2\pi k_y/L_y$ – реальные волновые числа. Размер сканируемого участка поверхности составляет 2000×2000 нм. Более яркие области соответствуют большим значениям $|F(k_x, k_y)|$.

размерам – от нескольких нанометров до нескольких десятков микрометров. Осаждение Ga при 100 К и включенном лазере приводило к образованию на торце слоя с двумя качественно различными областями (рис. 2,а). За пределами сердцевины волокна, где освещение отсутствовало, возникали структуры с широким разбросом частиц по размерам, аналогичные тем, которые наблюдались в предыдущем эксперименте (рис. 2,б). В области сердцевины волокна, где во время осаждения подложка освещалась лазерными импульсами, образовывался высоко отражающий слой наночастиц (рис. 2,в). Они имели характерный диаметр ~ 80 нм и относительно узкое распределение по размерам. В некоторых случаях у этого распределения было два максимума (см. п. 4.4). Для того чтобы определить, когда произошло образование наночастиц – во время осаждения или после него, когда температура повышалась до комнатной, были выполнены два эксперимента, и оба при температуре 100 К. В первом эксперименте лазерное освещение имело место только во время осаждения, во втором – только во время повышения температуры до комнатной. Лишь в первом из этих экспериментов на сердцевине волокна возникала четко выраженная область с ансамблем наночастиц. Таким образом, в результате проведенных экспериментов было установлено, что образование ансамбля наночастиц с узким распределением по размерам происходило в процессах нуклеации и роста, осуществляемых при достаточно низкой температуре и лазерном облучении.

Для получения дополнительной информации о расположении наночастиц в ансамбле в [32] было проведено компьютерное двумерное фурье-преобразование полученного с помощью АСМ снимка той части поверхности, где образовывался ансамбль наночастиц (рис. 2,б). Сглаженная амплитудная часть фурье-спектра $|F(k_x, k_y)|$ представлена на рис. 2,г.

Наличие эллипсоидального кольца конечной толщины в спектре говорит о сохранении определенного среднего расстояния между частицами (обратно пропорционального радиусу кольца), толщина кольца характеризует разброс межчастичных расстояний. Наиболее интересной особенностью спектра является наличие трех пар максимумов интенсивности, расположенных на кольце (максимумы одной из пар дублетно расщеплены). Каждая пара, лежащая симметрично относительно центра эллипсоида на линиях, проходящих через его центр, соответствует решетке локальной поверхностной яркости снимка, т. е. решетке наночастиц.

Таким образом, наблюдаемая на рис. 2,в картина образована тремя группами решеток наночастиц с приблизительно равными друг другу по модулю волновыми векторами \mathbf{q} , направленными под определенными углами друг к другу, что соответствует наличию скрытого квазигексагонального порядка в расположении наночастиц. Из рис. 2,г видно, что кольца с локальными максимумами расположены на плато, которое имеет квазигексагональную форму. Как показывает компьютерное моделирование, форма плато определяется формой наночастиц, причем если плато имеет гексагональную форму, то и неоднородности в ансамблях должны иметь гексагональное сечение. Следовательно, проекция наночастиц на плоскость снимка имеет квазигексагональную форму, т. е. форма наночастиц близка к форме гексагональной призмы (это можно видеть непосредственно на рис. 2,в). Интерпретация этих экспериментальных результатов про-

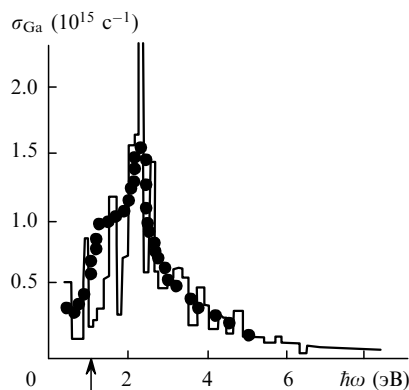


Рис.3. Зависимость оптической проводимости σ_{Ga} кристалла α -Ga от энергии кванта лазерного излучения $\hbar\omega$ [40]. Стрелкой указана энергия кванта (на длине волны 1.55 мкм) излучения, используемого в эксперименте [31].

ведена в разд.3 и 4 на основе теории кооперативной ДД нуклеации ансамбля наночастиц.

3. Механизм лазерно-индуцируемой кооперативной ДД нуклеации ансамбля наночастиц

Исходной гипотезой, на которой основан предлагаемый механизм лазерно-индуцированной кооперативной ДД нуклеации, объясняющий описанную в разд.2 совокупность экспериментальных результатов [31], служит предположение, что атомы Ga, адсорбируемые на поверхности подложки, соединяются ковалентной связью попарно с образованием молекул-димеров, аналогичных димерам в «молекулярно-металлическом» кристалле α -Ga [40]. (Отметим, что связывание в поверхностные димеры, которые в определенных условиях являются подвижными дефектами, характерно также и для адатомов других элементов, например адатомов Si на поверхности (100) [41].) Образование димеров Ga приводит к появлению полосы поверхностного молекулярного поглощения, аналогичной молекулярной полосе поглощения в кристалле α -Ga [40] (рис.3).

Поглощение кванта $\hbar\omega$ излучения с длиной волны 1550 нм [31], лежащей внутри молекулярной полосы поглощения димера Ga, переводит димер из основного в возбужденное состояние. Релаксация из возбужденного состояния в основное происходит посредством безызлучательных переходов с выделением энергии $E_{\text{ex}} \sim \hbar\omega$ (рис.4). За счет этой энергии происходит уменьшение энергии активации поверхностной диффузии димера: $E_{\text{d0}} \rightarrow E_{\text{d}} \equiv E_{\text{d0}} - \hbar\omega$, где E_{d0} – равновесная энергия активации диффузии. Коэффициент диффузии $D_{\text{d}} = D_0 \exp[-(E_{\text{d0}} - \hbar\omega) / (k_{\text{B}}T)^{-1}]$, где k_{B} – постоянная Больцмана, при этом возрастает, так что диффузия димеров в освещенной области торца световода происходит даже при низких температурах. В то же время энергия активации в неосвещенной области торца световода (вне его сердцевинки) остается большой, а коэффициент диффузии – малым, и диффузия димеров не происходит.

Подвижные поверхностные дефекты (адатомы или поверхностные димеры) в освещенной области взаимодействуют друг с другом через самосогласованные квазистатические поверхностные акустические (рэлеевские) волны [33, 34]. Затравочная флуктуация поверхностной деформации вызывает появление деформационно-инду-

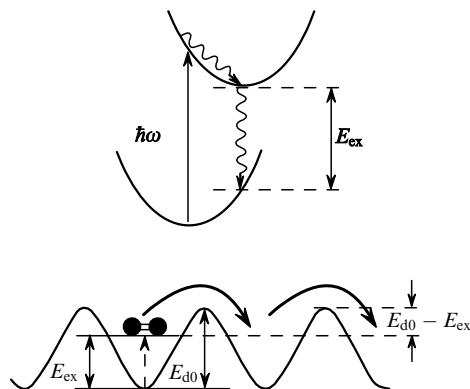


Рис.4. Схемы, иллюстрирующие механизм лазерно-стимулированной поверхностной диффузии димеров Ga.

цированного дрейфа поверхностных дефектов. Это приводит к образованию пространственно-неоднородного поля концентрации поверхностных дефектов, которое через деформационный потенциал дефектов, а также через локальную перенормировку поверхностной энергии неоднородно деформирует поверхность и прилегающий к ней слой твердого тела, увеличивая тем самым затравочную деформацию.

При превышении определенного критического значения концентрации поверхностных дефектов такая положительная обратная связь приводит к развитию ДД неустойчивости. В результате на поверхности нарастают во времени с инкрементом λ спаренные решетки поверхностной деформации $\xi = \xi_q \exp(iqx + \lambda t)$ (где ξ_q – фурье-амплитуда) и соответствующая модуляция поверхностного рельефа с нанометровым периодом L , а также решетки концентрации адатомов (димеров) $N_{\text{d}} = N_{\text{d}}(q) \times \exp(iqx + \lambda t)$ (скоплений дефектов в экстремумах модуляции рельефа), где координата x отсчитывается вдоль некоторого выделенного направления на поверхности (рис.5). Каждая модуляция (ДД решетка) характеризуется волновым вектором q .

Возникающее при образовании ДД решетки периодическое поверхностное деформационное поле создает потоки нуклеированных случайным образом подвижных кластеров Ga, направленные в экстремумы деформации. Благодаря этому растут только те кластеры, которые находятся в экстремумах поля поверхностной деформации. Таким образом, в освещенной области поверхности спустя определенное время после начала роста кластеров образуется плотная упаковка наночастиц с узким распределением по размерам (рис.2,б), которое центрировано при значении, пропорциональном периоду ДД наноструктуры L . Этот период, в свою очередь, пропорционален масштабному параметру теории – длине взаимодействия адатома с атомами подложки l_{d} , лежащей в нанометровом диапазоне (см. разд.4). В процессе роста возможно действие механизма лазерно-индуцированной монохроматизации ансамбля наночастиц по размерам благодаря эффектам локального поля (разд.5) В неосвещенной же области продукты осаждения при низкой температуре малоподвижны и ДД неустойчивость не возникает. В этой области частицы нуклеируют случайным образом и их рост также происходит случайно. В результате в неосвещенной области образуются частицы с широким распределением по размерам (рис.2,б).

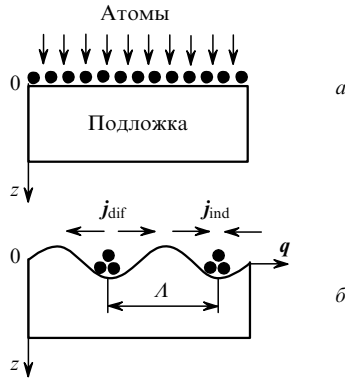


Рис.5. Модель поверхностей ДД неустойчивости с образованием решетки адатомов: исходное состояние (полубесконечная вдоль оси z подложка не деформирована), когда адатомы (черные кружки) распределены вдоль поверхности $z = 0$ равномерно (а), а также состояние, когда деформационно-индуцированный поток адатомов j_{ind} становится больше диффузионного потока j_{dif} и возникает ДД неустойчивость, приводящая к периодической модуляции поверхностного рельефа подложки (адатомы скапливаются во впадинах или в выступах рельефа поверхности) (б).

Выделение направления оси x на изотропной поверхности происходит из-за спонтанного нарушения симметрии ДД системы. В разд.4 показано, что вследствие нелинейных взаимодействий ДД решеток друг с другом доминирующей структурой будет суперпозиция трех ДД решеток с волновыми векторами, образующими на поверхности правильный треугольник. Абсолютные экстремумы деформации на поверхности при этом образуют гексагональную ячеистую структуру и служат центрами нуклеации ячеистой наноструктуры кластеров Ga.

4. Теория кооперативной ДД нуклеации упорядоченных наноструктур с участием поверхностных квазиэлевских волн

На основе ДД механизма, рассмотренного в разд.3, проведем последовательное описание нелинейной многомодовой динамики образования гексагональных ансамблей наночастиц на изотропной поверхности твердых тел [34]. Выведем систему нелинейных кинетических уравнений для фурье-амплитуд концентрации поверхностных дефектов, в которой усредненная по пространству концентрация поверхностных дефектов N_{d0} играет роль контрольного параметра. Такой подход аналогичен описанию критических флуктуаций в приближении среднего поля в системах, испытывающих фазовый переход второго рода [42].

Квазинелинейный анализ этой системы показывает, что процесс формирования упорядоченного гексагонального ансамбля наночастиц на изотропной поверхности состоит из четырех этапов. На первом (линейном) этапе, при превышении контрольным параметром N_{d0} первого критического значения N_d^{cr1} , инкремент нарастания ДД решеток $\lambda(q)$ становится положительным в определенной области волновых чисел q (полоса усиления) с центром при $q = q_m$, где q_m – волновое число, при котором достигается максимум инкремента. На втором этапе, благодаря нелинейным (трехрешеточным) взаимодействиям, возникают триады ДД решеток, в которых волновые векторы q с абсолютными значениями $q \approx q_m$ образуют равносторонний треугольник. Каждой триаде соответствует гексагональная ДД структура со случайной ориен-

тацией на поверхности. На третьем этапе, при превышении второго критического значения концентрации дефектов N_d^{cr2} , происходит ориентационное упорядочение триад за характерное время t_θ благодаря взаимодействиям между ними (коллапс углового спектра ДД мод в q -пространстве). В результате образуются три континуума ДД решеток с волновыми векторами q , расположенными под углами 60° друг к другу. Длины волновых векторов в этих континуумах находятся внутри полосы усиления с центром при $q = q_m$. На последнем (четвертом) этапе ($N_{d0} > N_d^{cr2}$) за характерное время t_m происходит коллапс спектра ДД мод внутри каждого континуума в скалярном q -пространстве.

Результирующий фурье-спектр ДД структуры состоит из круга с радиусом, пропорциональным q_m , и шести эквидистантных максимумов на нем, что соответствует идеальной гексагональной ДД структуре. Рассмотрение самоорганизации такой структуры проведено при условии $t_\theta, t_m < \lambda^{-1}(q_m)$. Подобным же образом происходит и самоорганизация ДД структуры на кристаллической поверхности, но ориентация доминирующих ДД решеток в этом случае определяется кристаллографическими направлениями на поверхности.

Анализ полученной нелинейной системы кинетических уравнений для фурье-амплитуд выявляет также механизм контроля симметрии результирующей наноструктуры с помощью внешнего механического напряжения. Приближенное решение системы кинетических уравнений показывает, как индуцированная напряжением одноосная деформация различных знаков усиливает или подавляет коллинеарную ДД решетку, анизотропно изменяя коэффициент диффузии дефектов.

4.1. Система кинетических уравнений для фурье-амплитуд концентрации поверхностных дефектов

4.1.1. Уравнение для концентрации поверхностных дефектов

Рассмотрим поверхность $z = 0$ твердого тела (ось z направлена от поверхности внутрь объема), на которой находятся подвижные дефекты. Поверхностное напряжение $\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz} \equiv \sigma_s(x, y)$ состоит из части $\sigma_0(x, y)$, характеризующей поверхность без дефектов и дефектно-индуцированной части $\sigma_d(x, y)$. С учетом нелокального взаимодействия атом–атом и взаимодействия дефект–атом, выражение для поверхностного напряжения записывается в виде нелокального закона Гука [43]:

$$\sigma_s(x, y) = \sigma_0(x, y) + \sigma_d(x, y) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} A_0(|x-x'|, |y-y'|, |0-z'|) \xi(x', y', z') dz' + A_d(|x-x'|, |y-y'|) \xi(x', y') \right] dx' dy', \quad (1)$$

где $\xi(x, y) \equiv \xi(x, y, 0)$ – локальная поверхностная деформация. Соотношение для быстро затухающего ядра A_0 получено в [44]. Его можно обобщить на случай поверхностных дефект-атомных взаимодействий, которые в рассматриваемом случае предположительно являются дальнедействующими (например, диполь-дипольные взаимодействия). Для изотропных твердых тел и кубических кристаллов (оси x и y совпадают с направлениями типа [100]) ядро $A_d(|\tau|, |\zeta|)$ симметрично по отношению к

перестановке аргументов $\tau = x - x'$ и $\zeta = y - y'$. Разлагая в (1) функции $\xi(x - \tau, y - \zeta, z')$ и $\xi(x - \tau, y - \zeta)$ в ряд Фурье по τ и ζ до членов второго порядка малости включительно, имеем

$$\sigma_s(x, y) = K\xi(x, y) + Kl_d^2\Delta_{\parallel}\xi(x, y), \quad (2)$$

где $\Delta_{\parallel} = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$; $K = 3K_0$;

$$K_0 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} [A_0(|\tau|, |\zeta|, |z'|)/3] d\tau d\zeta dz'$$

– упругий модуль, определяемый короткодействующими межатомными взаимодействиями;

$$l_d^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A_d(|\tau|, |\zeta|) \tau^2 d\tau d\zeta / (2K);$$

l_d – характерная длина дефект-атомных взаимодействий (учет дисперсионных членов четвертого порядка малости проведен в п.4.4).

Выражение для работы по образованию одного дефекта (энергия дефекта в поле деформации) записывается с учетом (2) в виде

$$W_d = -\Omega_d \sigma_s = -\theta_d [\xi(x, y) + l_d^2 \Delta_{\parallel} \xi(x, y)], \quad (3)$$

где Ω_d – изменение объема среды при образовании одного дефекта; $\theta_d = \Omega_d K$ – деформационный потенциал дефекта. Действующая на дефект сила $\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -\nabla_{\parallel} W_d(\mathbf{r}) = \theta_d \nabla_{\parallel} (\xi + l_d^2 \Delta_{\parallel} \xi)$, где $\mathbf{r} = (x, y)$; $\nabla_{\parallel} \equiv \text{grad}_{\parallel} = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)$. Поток дефектов \mathbf{j}_d состоит из диффузионной и деформационно-индуцированной частей:

$$\mathbf{j}_d = -D_d \nabla_{\parallel} N_d + \frac{D_d}{k_B T} \theta_d \nabla_{\parallel} (\xi + l_d^2 \Delta_{\parallel} \xi), \quad (4)$$

где D_d – коэффициент поверхностной диффузии. С учетом деформационно-индуцированной перенормировки энергии активации [45]

$$D_d = D_0 \exp\left(-\frac{E_d - \theta_a \xi}{k_B T}\right) \approx D_{d0} \left(1 + \frac{\theta_a \xi}{k_B T}\right), \quad (5)$$

где D_{d0} – коэффициент диффузии адатомов без учета перенормировки; E_d – исходная (рекомбинационно уменьшенная) энергия активации; θ_a – деформационный активационный потенциал диффузии.

Из уравнения непрерывности с учетом процессов генерации и рекомбинации дефектов, уравнений (4) и (5), а также в пренебрежении малыми членами, образованными умножением малого параметра $\theta_a \xi / (k_B T)$ на дисперсионный член, пропорциональный l_d^2 , мы получаем нелинейное уравнение диффузии для концентрации поверхностных дефектов N_d (в см⁻²):

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_d}{\partial t} = & G_d - \frac{1}{\tau_d} N_d + D_{d0} \left(1 + \frac{\theta_a \xi}{k_B T}\right) \Delta_{\parallel} N_d \\ & - \frac{D_{d0} \theta_d}{k_B T} \left(1 + \frac{\theta_a \xi}{k_B T}\right) N_d \Delta_{\parallel} \xi - \frac{D_{d0} \theta_d}{k_B T} l_d^2 N_d \Delta_{\parallel}^2 \xi \\ & - D_{d0} \frac{\theta_d - \theta_a}{k_B T} \nabla_{\parallel} N_d \cdot \nabla_{\parallel} \xi - \frac{D_{d0} \theta_d l_d^2}{k_B T} \nabla_{\parallel} N_d \cdot \nabla_{\parallel} (\Delta_{\parallel} \xi) \\ & - \frac{D_{d0} \theta_d \theta_a}{(k_B T)^2} \xi \nabla_{\parallel} N_d \cdot \nabla_{\parallel} \xi - \frac{D_{d0} \theta_d \theta_a}{(k_B T)^2} (\nabla_{\parallel} \xi)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

где τ_d – время жизни поверхностного дефекта. Первый член G_d в правой части (6) учитывает генерацию мобильных поверхностных дефектов, а второй член N_d/τ_d описывает скорость их исчезновения. В случае адатомов первый процесс обусловлен прибытием атомов на поверхность, а второй – их десорбцией. В случае образования поверхностных димеров (разд.3) G_d является скоростью образования димеров, а N_d/τ_d – скоростью их распада. В обоих случаях предполагается, что скорость генерации G_d пространственно однородна. Чтобы замкнуть уравнение (6) нам требуется выразить деформацию ξ через концентрацию поверхностных дефектов N_d .

4.1.2. Связь фурье-амплитуд поверхностной деформации и концентрации поверхностных дефектов

С целью получения связи фурье-амплитуд поверхностной деформации и концентрации поверхностных дефектов используем для вектора смещения \mathbf{u} изотропной среды уравнение [46]

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = c_t^2 \Delta \mathbf{u} + (c_l^2 - c_t^2) \text{grad}(\text{div} \mathbf{u}), \quad (7)$$

где c_l и c_t – продольная и поперечная скорости звука соответственно.

Выбирая рэлеевскую поверхностно-акустическую волну (ПАВ) в качестве решения (7) в рассматриваемом случае твердого полупространства $z \geq 0$ и обобщая это решение на случай задачи о ДД неустойчивости, мы ищем решение уравнения (7) в виде суперпозиции экспоненциально нарастающих во времени статических (с частотой $\omega = 0$) квази-рэлеевских ПАВ:

$$\begin{aligned} u_x = & - \sum_q i q_x R_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t - k_1 z) \\ & - \sum_q i \frac{q_x}{q} k_t Q_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t - k_1 z), \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} u_y = & - \sum_q i q_y R_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t - k_1 z) \\ & - \sum_q i \frac{q_y}{q} k_t Q_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t - k_1 z), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} u_z = & - \sum_q k_1 R_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t - k_1 z) \\ & + \sum_q q Q_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t - k_1 z), \end{aligned} \quad (10)$$

где R_q и Q_q – фурье-амплитуды флуктуационной ПАВ; $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$; $k_{1,t}^2 = q^2 + \lambda^2/c_{1,t}^2$.

Поверхностная пространственно-неоднородная деформация ξ выражается через компоненты вектора смещения соотношением, следующим из формул (8)–(10):

$$\begin{aligned} \xi(\mathbf{r}, t) = & \text{div} \mathbf{u}|_{z=0} = \sum_q \xi_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t) \\ = & - \sum_q \frac{\lambda^2}{c_1^2} R_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t). \end{aligned} \quad (11)$$

Такая деформация вызывает возмущение однородного распределения дефектов. Возникающая благодаря этому неоднородная концентрация дефектов модулирует

поверхностную энергию в соответствии с соотношением $\gamma_s(\mathbf{r}, t) = \gamma_{s0} + (\partial\gamma_s/\partial N_d)N_d(\mathbf{r}, t)$, где γ_{s0} – исходная поверхностная энергия, а коэффициент $\partial\gamma_s/\partial N_d$ рассматривается как заданный параметр. Это, в свою очередь, приводит к появлению поверхностного сдвигового напряжения $\text{grad}_{\parallel}\gamma_s$, которое компенсируется сдвиговым напряжением в среде. Взаимодействие дефектов с поверхностью через потенциал деформации θ_d обуславливает появление нормального напряжения на поверхности. Соответствующие граничные условия для вектора смещения \mathbf{u} , выражающие баланс сдвиговых и нормальных напряжений на поверхности, в линейном приближении по деформации имеют вид

$$\left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x_x}\right)_{z=0} = \frac{\partial\gamma_s}{\partial N_d} \frac{1}{\rho c_1^2} \frac{\partial N_d}{\partial x_x}, \quad (12)$$

$$\left[\frac{\partial u_z}{\partial z} + (1 - 2\beta)\left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y}\right)\right]_{z=0} = \frac{\theta_d N_d}{\rho c_1^2 a},$$

где $x_x = x, y$; a – параметр кристаллической решетки; ρ – плотность среды; $\beta = c_2^2/c_1^2$.

Аналогично (11) разлагаем концентрацию дефектов N_d в ряд Фурье:

$$N_d(\mathbf{r}, t) = N_{d0} + \sum_{\mathbf{q} \neq 0} N_d(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda t). \quad (13)$$

Каждая пара фурье-компонент ($N_d(\mathbf{q})$ и $\xi(\mathbf{q})$ в (13) и (11)) описывает поверхностную ДД решетку с волновым вектором \mathbf{q} .

Сложим первое равенство в (12), взятое при $x_x = x$, с тем же самым равенством, но взятым при $x_x = y$, и подставим в найденное равенство, а также во второе равенство (12) компоненты вектора смещения (8)–(10) и разложение (13). Тогда получим систему двух линейных неоднородных уравнений для фурье-амплитуд компонент вектора смещения R_q и Q_q , откуда находим

$$R_q = -\frac{2(\partial\gamma_s/\partial N_d)k_t q^2/(k_t^2 + q^2) + \theta_d/a}{\rho c_1^2 [\lambda^2/c_1^2 + 2\beta q^2 - 4\beta k_t k_1 q^2/(k_t^2 + q^2)]} N_d(\mathbf{q}). \quad (14)$$

Подставляя (14) в (11), получаем выражение для фурье-амплитуды деформации:

$$\xi_q = -\frac{\lambda^2 [2(\partial\gamma_s/\partial N_d)k_t q^2/(k_t^2 + q^2) + \theta_d/a]}{\rho c_1^4 [\lambda^2/c_1^2 + 2\beta q^2 - 4\beta k_t k_1 q^2/(k_t^2 + q^2)]} N_d(\mathbf{q}). \quad (15)$$

Разлагая в (15) k_t и k_1 в ряды по малым параметрам $\lambda^2/(c_1^2 q^2)$, находим искомую связь между фурье-амплитудами деформации и концентрации поверхностных дефектов:

$$\xi_q = \eta_d(q) N_d(\mathbf{q}), \quad (16)$$

где коэффициент ДД связи

$$\eta_d(q) = \left(q \frac{\partial\gamma_s}{\partial N_d} + \frac{\theta_d}{a}\right) / [\rho c_1^2 (1 - \beta)]. \quad (17)$$

4.1.3. Система кинетических уравнений для фурье-амплитуд концентрации поверхностных дефектов

С использованием выражения (16) подставим разложение (13) и (11) в (6) и после преобразования получим

систему кинетических уравнений для фурье-амплитуд концентрации поверхностных дефектов в кубическом приближении:

$$\frac{\partial N_d(\mathbf{q})}{\partial t} = \lambda(q) N_d(\mathbf{q}) + \sum_{\mathbf{q}' \neq 0} K(\mathbf{q}, \mathbf{q}') N_d(\mathbf{q}') N_d(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + \sum_{\mathbf{q}', \mathbf{q}''} K(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') N_d(\mathbf{q}') N_d(\mathbf{q}'') N_d(\mathbf{q} - \mathbf{q}' - \mathbf{q}''), \quad (18)$$

где матрицы межмодовых взаимодействий

$$K(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = D_{d0} \frac{\theta_d}{k_B T} \times \left\{ q'^2 + \mathbf{q}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \left[1 - l_d^2 (\mathbf{q} - \mathbf{q}')^2 \right] \right\} \eta_d(\mathbf{q} - \mathbf{q}'), \quad (19)$$

$$K(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') = D_{d0} \frac{\theta_d \theta_a}{(k_B T)^2} \times (\mathbf{q} - \mathbf{q}' - \mathbf{q}'') (\mathbf{q} + \mathbf{q}' - \mathbf{q}'') \eta_d(\mathbf{q}'') \eta_d(\mathbf{q} - \mathbf{q}' - \mathbf{q}''), \quad (20)$$

а инкремент нарастания ДД решетки

$$\lambda(q) = D_{d0} q^2 \left[\frac{\theta_d N_{d0}}{(1 - \beta) k_B T \rho c_1^2} (1 - l_d^2 q^2) \times \left(q \frac{\partial\gamma_s}{\partial N_d} + \frac{\theta_d}{a} \right) - 1 \right] - \frac{1}{\tau_d}, \quad (21)$$

где однородная концентрация поверхностных дефектов $N_{d0} = N_d(\mathbf{q}' = 0)$ удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial N_{d0}}{\partial t} = G_d - \frac{1}{\tau_d} N_{d0}.$$

В дальнейшем предполагается, что устанавливается стационарное состояние, и $N_{d0} = G_d \tau_d$ рассматривается как контрольный параметр.

Второй член в правой части (18) описывает взаимодействие трех ДД решеток, третий – взаимодействие четырех решеток, соответствующее диффузионной нелинейности. При $q' = -q'' = q$ третий член описывает внутримодовую, кубическую нелинейность, определяющую стабилизацию ДД неустойчивости. Влияние этой нелинейности рассмотрено в п.4.3. Исследуем уравнение (18) сначала в линейном приближении.

4.1.4. Инкремент поверхностной ДД решетки

На линейной стадии каждая ДД решетка с волновым вектором \mathbf{q} в (13) эволюционирует независимо от других:

$$\frac{\partial N_d(\mathbf{q})}{\partial t} = \lambda(q) N_d(\mathbf{q}), \quad (22)$$

где инкремент ДД решетки $\lambda(q)$ определен формулой (21).

Для упрощения зависимости (21) предположим, что в области представляющих интерес значений q доминирует нормальное напряжение, так что $|\theta_d|/a \gg q|\partial\gamma_s/\partial N_d|$. Тогда (21) преобразуется в выражение

$$\lambda(q) = D_{d0} q^2 \left[\frac{N_{d0} \theta_d^2}{(1 - \beta) a \rho c_1^2 k_B T} (1 - l_d^2 q^2) - 1 \right] - \frac{1}{\tau_d}. \quad (23)$$

Инкремент $\lambda(q)$ достигает максимума при

$$q = q_m = \frac{1}{\sqrt{2}l_d} \left(1 - \frac{N_d^{cr1}}{N_{d0}} \right)^{1/2}. \quad (24)$$

Здесь

$$N_d^{cr1} = (1 - \beta) \frac{a\rho c_1^2 k_B T}{\theta_d^2} \quad (25)$$

– критическое значение контрольного параметра, при превышении которого возможно образование периодической структуры (при $N_{d0} > N_d^{cr1}$ волновое число q_m становится действительным). Соответствующий период $A_m = \pi/q_m$ доминирующей решетки

$$A_m = \sqrt{8}\pi l_d \left(1 - \frac{N_d^{cr1}}{N_{d0}} \right)^{-1/2}, \quad (26)$$

а максимальный инкремент

$$\lambda_m \equiv \lambda(q_m) = \frac{D_{d0}}{4l_d^2} \frac{(N_{d0}/N_d^{cr1} - 1)^2}{N_{d0}/N_d^{cr1}} - \frac{1}{\tau_d}. \quad (27)$$

Критическое значение контрольного параметра \bar{N}_d^{cr1} , при превышении которого возникает неустойчивость (при $N_{d0} > \bar{N}_d^{cr1}$ имеем $\lambda_m > 0$), определяется из условия $\lambda_m = 0$. В случае, когда скорость десорбции адатомов или скорость распада димеров мала ($\tau_d^{-1} \rightarrow 0$), имеем $\bar{N}_d^{cr1} \approx N_d^{cr1}$. Вблизи порога ($N_{d0}/\bar{N}_d^{cr1} \rightarrow 1$) время образования ДД решетки $\lambda_m^{-1} \rightarrow \infty$, т. е. имеет место критическое замедление, характерное для фазовых переходов второго рода.

При постоянной концентрации поверхностных дефектов ($N_{d0} = \text{const}$) период решетки зависит от температуры, при которой происходит процесс нуклеации:

$$A_m = \sqrt{8}\pi l_d \left(1 - \frac{T}{T_{cr}} \right)^{-1/2}, \quad (28)$$

где критическая температура

$$T_{cr} = \frac{\theta_d^2 N_{d0}}{(1 - \beta)a\rho c_1^2 k_B}. \quad (29)$$

В соответствии с (28) образование ДД решетки возможно лишь при достаточно низких температурах $T < T_{cr}$, и ее период критически возрастает при $T \rightarrow T_{cr}$.

Как видно из проведенного рассмотрения упрощенная зависимость $\lambda(q)$ (23) имеет один максимум. Можно показать, что и полная зависимость $\lambda(q)$ (21) также имеет один максимум. Таким образом, учет лишь квадратичных дисперсионных членов, пропорциональных $l_d^2 \Delta_{\parallel}^2 \xi(x, y)$, в разложении напряжения $\sigma_x(x, y)$ (2) приводит к наличию лишь одного периода ДД решетки.

Рост наночастиц происходит в центрах нуклеации – экстремумах суперпозиционной ДД структуры. Расстояние между центрами нуклеации определяется периодом ДД решетки (см. (26), (28)). При практически плотной упаковке наночастиц период ДД решетки соответствует одному характерному размеру наночастицы в ансамбле. В п.4.4 показано, что учет дополнительных дисперсионных членов четвертого порядка $\Delta_{\parallel}^2 \xi(x, y)$ в уравнении (6) приводит к наличию двух периодов ДД решеток и, как следствие, – к двум характерным размерам наночастиц.

Перейдем теперь к рассмотрению нелинейного этапа образования гексагональной поверхностной наноструктуры.

4.2. Квазинелинейная динамика самоорганизации гексагональной ДД структуры на изотропной поверхности

Здесь и в п.4.3 будем предполагать, как и при выводе формулы (23), что доминирует нормальное напряжение. Тогда из (17) получаем, что коэффициент ДД связи в (19) и (20) не зависит от q и выражение для него имеет вид

$$\eta_d = \frac{\theta_d}{a(1 - \beta)\rho c_1^2}. \quad (30)$$

Это соотношение используется в дальнейшем в кинетических уравнениях (18)–(20) для описания иерархии этапов ДД самоорганизации адатомов. Учет полного напряжения в коэффициенте ДД связи (17) важен для получения двухмодовой функции распределения по размерам наночастиц (см. п.4.4).

4.2.1. Трехрешеточные взаимодействия и образование триад ДД решеток (гексагонов)

Как показано в п.4.1.4, на первом этапе ДД самоорганизации селективируется полоса волновых чисел q с центром при $q = q_m$, а соответствующие волновые векторы q случайно распределены по направлениям на поверхности. Рассмотрим три ДД решетки с волновыми векторами q_1 , q_2 и q_3 ($|q_1| = |q_2| = |q_3| = q_m$), образующими равносторонний треугольник ($q_1 + q_2 + q_3 = 0$ (триаду)) со случайной ориентацией на поверхности. Пренебрегая в (18) кубическими членами (ответственными за насыщение роста неустойчивых мод, см. п.4.3) и предполагая, что $N_{d0} \gg N_d^{cr1}$, получаем систему трех уравнений, описывающую эту триаду:

$$\frac{\partial N_d(q_1)}{\partial t} = \lambda_m N_d(q_1) + \alpha N_d^*(q_2) N_d^*(q_3), \quad (31)$$

$$\frac{\partial N_d(q_2)}{\partial t} = \lambda_m N_d(q_2) + \alpha N_d^*(q_3) N_d^*(q_1), \quad (32)$$

$$\frac{\partial N_d(q_3)}{\partial t} = \lambda_m N_d(q_3) + \alpha N_d^*(q_1) N_d^*(q_2), \quad (33)$$

где λ_m задается формулой (27);

$$\alpha = \frac{3D_{d0}\theta_d}{2K_B T} \eta_d q_m^2 > 0.$$

Отметим, что, в принципе, следует просуммировать вторые члены в правых частях уравнений (31)–(33) по q_2 , q_3 и q_1 соответственно, учитывая, что $q_1 + q_2 + q_3 = 0$, а также то, что длины всех волновых векторов лежат внутри полосы усиления. Однако, поскольку уравнения (31)–(33) иллюстрируют здесь лишь концепцию триад, мы опустили это суммирование, которое можно учесть при численных исследованиях.

Из (31)–(33) видно, что в триаде три ДД решетки циклически связаны друг с другом. Система уравнений (31)–(33) инвариантна относительно циклической перестановки $q_1 \rightarrow q_2 \rightarrow q_3 \rightarrow q_1$. Следовательно, если допустить, что в начальный момент $N_d(q_1, t=0) = N_d(q_2, t=0) = N_d(q_3, t=0) \equiv N_0$, то в любой последующий момент времени $N_d(q_1, t)$

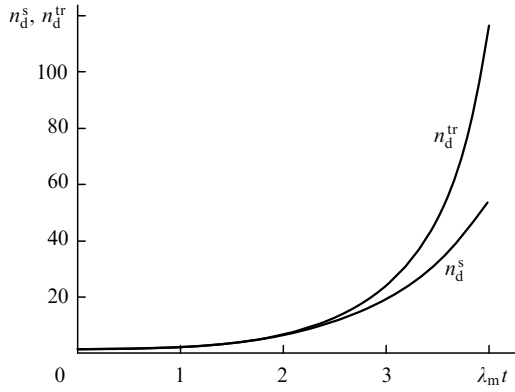


Рис.6. Зависимости от времени безразмерных амплитуды уединенной ДД решетки $n_d^s = N_d^s(t)/N_0 = \exp(\lambda_m t)$ и амплитуды ДД решетки в триаде $n_d^tr = N_d^tr(t)/N_0 = \exp(\lambda_m t)/\{1 + (\alpha N_0/\lambda_m)[1 - \exp(\lambda_m t)]\}$, где $\alpha N_0/\lambda_m = 3N_0/N_{d0} = 10^{-2}$ (ср. с формулой (35)).

$= N_d(\mathbf{q}_2, t) = N_d(\mathbf{q}_3, t) \equiv N_d(t)$. Тогда уравнение (31) принимает вид

$$\frac{\partial N_d(t)}{\partial t} = \lambda_m N_d(t) + \alpha N_d^2(t). \quad (34)$$

Решение уравнения (34) с начальным условием $N_d(t) = N_0$ имеет вид

$$N_d(t) = \frac{N_0 \lambda_m \exp(\lambda_m t)}{\lambda_m + \alpha N_0 - \alpha N_0 \exp(\lambda_m t)} \equiv N_d^{tr}. \quad (35)$$

При малых временах t амплитуда ДД решетки в триаде растет экспоненциально: $N_d^{tr} \approx N_0 \exp(\lambda_m t) = N_d^s$ (точно так же, как и амплитуда индивидуальной решетки N_d^s), но при больших t экспоненциальный рост заменяется взрывным ростом, обусловленным квадратичным членом в (34). Вследствие этого триада растет намного быстрее, чем индивидуальная ДД решетка (рис.6). В дальнейшем предполагается, что ДД решетки, отселектированные на первом этапе внутри полосы усиления с центром при $q = q_m$, связаны в триады (гексагоны) со случайной ориентацией на поверхности (второй этап ДД самоорганизации).

4.2.2. Коллапс углового q -спектра ДД мод: образование квазигексагональной ДД структуры

Таким образом, после второго этапа самоорганизации ДД система состоит из ансамбля триад ДД решеток, случайно ориентированных на поверхности. Волновые числа триад лежат внутри полосы усиления ($\lambda > 0$) с центром при $q = q_m$. Ширина распределения триад по значениям q много меньше ширины полосы усиления благодаря экспоненциальному сужению со временем полосы усиления.

Предположим, что благодаря флуктуациям, несколько триад оказались синхронизованными по своим ориентациям и образовали затравочный гексагон. Пусть \mathbf{Q} – волновой вектор одной из ДД решеток этого затравочного гексагона ($|\mathbf{Q}| = q_m$). Рассмотрим триаду с одним из волновых векторов, равным \mathbf{q} ($|\mathbf{q}| = q_m$), который образует угол θ с вектором \mathbf{Q} (рис.7). Опишем временную эволюцию углового распределения таких триад, предполагая, что ориентация затравочного гексагона не изменяется.

Положим в (18) $|\mathbf{q} - \mathbf{q}'| = |\mathbf{q}| = q_m = \text{const}$ и ограничим рассмотрение малыми значениями q' , т. е. малыми

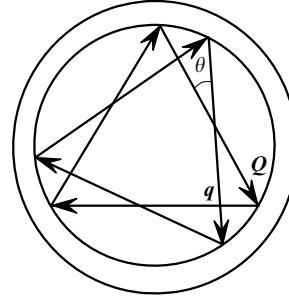


Рис.7. Схема взаимного расположения волнового вектора \mathbf{q} рассматриваемой триады и вектора \mathbf{Q} затравочной триады. Длины волновых векторов распределены в окрестности q_m в кольце конечной толщины.

полярными углами θ . Положим также $\mathbf{q}' = -\mathbf{Q}$ и $\mathbf{q}'' = \mathbf{Q}$ в кубическом члене уравнения (18). Тогда для инкремента нарастания углового распределения триад

$$N_d(\theta, t) = N_d(\mathbf{q}, t)|_{|\mathbf{q}|=q_m}$$

мы получим следующее выражение:

$$\lambda = \lambda_m - |\sigma_\theta| \theta^2. \quad (36)$$

Здесь параметр крутизны параболической зависимости дается формулой

$$|\sigma_\theta| = \frac{D_{d0}}{2} \frac{|\theta_d \theta_a|}{(k_B T)^2} q_m^2 n_d^2 |N_d(\mathbf{Q})|^2, \quad (36a)$$

где фурье-амплитуда затравочного гексагона $N_d(\mathbf{Q})$ предполагается заданной. При записи выражения (36a) и далее предполагается, что $\theta_d \theta_a < 0$ (например, для междоузлий в кремнии $\theta_d > 0$, $\theta_a < 0$) [45].

Разложим $N_d(\mathbf{q} - \mathbf{q}')$ в уравнении (18) в ряд по степеням q' в полярной системе координат, предполагая, что в процессе угловой самоорганизации $|\mathbf{q}| = \text{const}$. Тогда, пренебрегая угловым дрейфом, мы получаем уравнение угловой диффузии

$$\frac{\partial N_d(\theta)}{\partial t} = -|D_\theta| \frac{\partial^2 N_d(\theta)}{\partial \theta^2} + (\lambda_m - |\sigma_\theta| \theta^2) N_d(\theta). \quad (37)$$

Здесь выражение для модуля отрицательного коэффициента диффузии при условии $N_{d0} \gg N_d^{cr1}$ записывается в виде

$$|D_\theta| = \frac{D_{d0} |\theta_d \eta_d|}{2k_B T} \left(\frac{N_{d0}}{N_d^{cr2}} - 1 \right) \sum_{q' \neq 0} q'^2 N_d(q'), \quad (38)$$

где коэффициент ДД связи η_d задается формулой (30). Далее будем предполагать, что длинноволновая часть спектра ДД мод ($|\mathbf{q}'| \ll q_m$) остается неизменной или медленно изменяется в течение процесса самоорганизации, так что можно рассматривать функцию $N_d(q')$ в выражении (38) как заданную.

При записи уравнения (37) предполагается, что концентрация поверхностных дефектов N_{d0} превышает второе критическое значение

$$N_d^{cr2} = \frac{k_B T}{4|\theta_a \eta_d|} = (1 - \beta) \frac{\alpha \rho c_1^2 k_B T}{4|\theta_d \theta_a|} \quad (39)$$

(в противном случае коэффициент угловой диффузии в (37) положителен).

В качестве начального условия возьмем однородное распределение триад, а в качестве граничного – нулевое значение на бесконечности (см. обсуждение после формулы (47)):

$$N_d(\theta, t = 0) = N_0, \tag{40}$$

$$N_d(\theta = \pm\infty, t) = 0. \tag{41}$$

Используем в (37) фурье-разложение функции $N_d(\theta)$:

$$N_d(\theta) = \int N_d(k) \exp(i\theta k) dk, \tag{42a}$$

$$N_d(k) = \frac{1}{2\pi} \int N_d(\theta) \exp(-i\theta k) d\theta. \tag{42b}$$

Подставляя (42a) в (37) и решая полученное уравнение, находим

$$N_d(k, t) = \exp\left[\left(|D_\theta|k^2 + \lambda_m - |\sigma_\theta| \frac{\partial^2}{\partial (ik)^2}\right)t\right] N_d(k, t=0). \tag{43}$$

Подставим теперь выражение (43), произведя в нем замену $t \rightarrow -t'$, в (42a) и, используя (42b), получим

$$N_d(\theta, t) = \int G(\theta, \theta') N_d(\theta', 0) d\theta', \tag{44}$$

где функция Грина

$$G(\theta, \theta') = \frac{1}{2\pi} \int \exp\left[-(|D_\theta|k^2 + \lambda_m - |\sigma_\theta|\theta'^2)t' + i(\theta - \theta')k\right] \times dk = \frac{\exp\left[-(\lambda_m - |\sigma_\theta|\theta'^2)t'\right]}{(4\pi|D_\theta|t')^{1/2}} \exp\left[-\frac{(\theta - \theta')^2}{4|D_\theta|t'}\right]. \tag{45}$$

После интегрирования и обратной замены $t' \rightarrow -t$ получаем решение уравнения (37), которое удобно представить в виде

$$N_d(\theta, t) = N_0 \exp(\lambda_m t) \left(\frac{\pi}{|\sigma_\theta|t}\right)^{1/2} \left\{ \left[\frac{|\sigma_\theta|t}{\pi(1 - t^2/t_\theta^2)}\right]^{1/2} \times \exp\left(-\frac{\theta^2|\sigma_\theta|t}{1 - t^2/t_\theta^2}\right) \right\}, \tag{46}$$

где введено характерное время углового коллапса

$$t_\theta = \left(\frac{1}{4|D_\theta|\sigma_\theta}\right)^{1/2}. \tag{47}$$

Функция в фигурных скобках в (46) представляет собой гауссово распределение с дисперсией $\langle \theta^2 \rangle = (1 - t^2/t_\theta^2) \times (2|\sigma_\theta|t)^{-1}$. Решение (46) удовлетворяет начальному условию (40) и граничному условию (41). Оно также удовлетворяет уравнению (37) асимптотически при $t \rightarrow t_\theta$, что может быть проверено подстановкой выражений (46) и $\theta^2 = (1 - t^2/t_\theta^2)/(2|\sigma_\theta|t)$ в (37). Поскольку мы рассматриваем малые полярные углы θ , а решение (46) уравнения (37) затухает экспоненциально быстро с ростом θ , использование граничного условия (41) является оправданным. Заметим, что решение, аналогичное (46), получается, когда вместо однородного начального распределе-

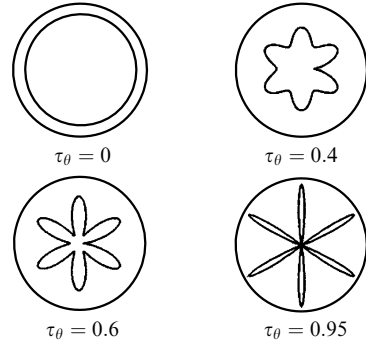


Рис.8. Угловая зависимость безразмерной фурье-амплитуды концентрации поверхностных дефектов $N_d(\theta, \tau_\theta)/N_d(\theta, 0)$ для различных моментов безразмерного времени $\tau_\theta = t/t_\theta$. Графики построены по формуле $N_d(\theta, \tau_\theta)/N_d(\theta, 0) = \sum_{k=0}^5 \exp[\lambda_\theta \tau_\theta - \Delta(\theta - \pi/6 - k\pi/3)^2 \tau_\theta / (1 - \tau_\theta^2)] / (1 - \tau_\theta^2)^{1/2}$, где безразмерный инкремент $\lambda_\theta = \lambda_m t_\theta = 0.03$, $\Delta = |\sigma_\theta|t_\theta = 9$.

ния (40) используется широкое гауссово распределение, соответствующее граничному условию (41). Численное решение уравнения (37) согласуется с асимптотическим решением (46).

Из (46) видно, что восходящая угловая диффузия приводит с течением времени к сужению углового спектра и его коллапсу в момент $t = t_\theta$ в δ -функцию:

$$N_d(\theta, t_\theta) = N_0 \exp(\lambda_m t_\theta) \left(\frac{\pi}{|\sigma_\theta|t_\theta}\right)^{1/2} \delta(\theta). \tag{48}$$

Одновременно с сужением распределения направлений векторов \mathbf{q} относительно вектора \mathbf{Q} (рис.7), то же самое происходит с распределением векторов $-\mathbf{q}$ относительно вектора $-\mathbf{Q}$ (а также с аналогичными парами распределений направлений волновых векторов триад вокруг двух других векторов \mathbf{q} затравочной триады). В результате при приближении к характерному моменту времени углового коллапса t_θ полное угловое распределение сужается с образованием шести максимумов вдоль шести направлений (рис.8). Это соответствует угловому упорядочению триад, ориентация которых навязывается ориентацией затравочной триады (спонтанное нарушение симметрии вращения триад).

Таким образом, в результате третьего этапа ДД самоорганизации – углового упорядочения триад – образуются три континуума ДД решеток, повернутых относительно друг друга на угол 60° . Длины волновых векторов \mathbf{q} в каждом континууме лежат в окрестности q_m внутри полосы усиления. В координатном пространстве это соответствует квазигексагональной ДД структуре, которая визуально выглядит как случайная.

4.2.3. Коллапс спектра ДД мод в скалярном q -пространстве: образование гексагональной поверхностной ДД структуры

Покажем, что благодаря межрешеточным взаимодействиям независимо в каждом из трех континуумов, образующих квазигексагональную ДД структуру, происходит монохроматизация спектра ДД мод в пространстве волновых чисел q .

Рассмотрим один из трех континуумов с волновыми векторами \mathbf{q} , коллинеарными вектору \mathbf{Q} затравочного гексагона (рис.7). Тогда в (18) мы имеем $N_d(\mathbf{q}) = N_d(q)$, $K(\mathbf{q}, \mathbf{q}') = K(q, q')$, $K(\mathbf{q}, \mathbf{q}', \mathbf{q}'') = K(q, q', q'')$, где q может принимать как положительные так и отрицательные зна-

чения. Положив в (18) и (20) параметр $q'' = 0$ ($N_d(q'' = 0) = N_{d0}$), запишем уравнение (18) в квадратичной форме:

$$\frac{\partial N_d(q)}{\partial t} = \lambda(q)N_d(q) + \sum_{q' \neq 0} \gamma(q, q')N_d(q')N_d(q - q'), \quad (49)$$

где инкремент нарастания задан формулой (23), а выражение для матрицы эффективного трехрешеточного взаимодействия имеет вид ($q' \ll q$)

$$\begin{aligned} \gamma(q, q') &= K(q, q') + N_{d0}[K(q, q'' = 0, q') + K(q, q', q'' = 0)] \\ &\approx D_{d0} \frac{|\theta_d \eta_d|}{k_B T} \left[q^2 \left(1 - l_d^2 q^2 - \frac{N_{d0}}{N_d^{cr2}} \right) \right]. \end{aligned} \quad (50)$$

Разложим $\lambda(q)$ в (49) в ряд Тэйлора в окрестности $q_m > 0$:

$$\lambda(q) \approx \lambda_m - |\sigma_m|(q - q_m)^2, \quad (51)$$

где максимальное значение инкремента нарастания λ_m ($N_{d0} > N_d^{cr1}$) задается выражением (27);

$$|\sigma_m| = \left. \frac{d^2 \lambda}{dq^2} \right|_{q=q_m} = 4D_{d0} \left(\frac{N_{d0}}{N_d^{cr1}} - 1 \right).$$

Разложим также $N_d(q - q')$ в (49) в ряд по степеням q' до членов второго порядка. В результате в пренебрежении дрейфом получаем уравнение диффузии в q -пространстве, учитывающее временное нарастание фурье-амплитуд. В приближении постоянного коэффициента диффузии D_q , равного своему значению D_m при $q = q_m$, а также при условии $N_{d0} > N_d^{cr2}$, это уравнение имеет вид

$$\frac{\partial N_d(q)}{\partial t} = -|D_m| \frac{\partial^2 N_d(q)}{\partial q^2} [\lambda_m - |\sigma_m|(q - q_m)^2] N_d(q), \quad (52)$$

где модуль отрицательного коэффициента диффузии ($N_{d0} \gg N_d^{cr1}$)

$$|D_m| = D_{d0} \frac{|\theta_d \eta_d|}{2k_B T} q_m^2 \left(\frac{N_{d0}}{N_d^{cr2}} - 1 \right) \sum_{q' \neq 0} q'^2 N_d(q'). \quad (53)$$

Начальное и граничное условия имеют соответственно вид

$$N_d(q, t = 0) = N_0, \quad (54a)$$

$$N_d(q = \pm \infty) = 0. \quad (54b)$$

Раскладываем $N_d(q)$ в интеграл Фурье:

$$\begin{aligned} N_d(q) &= \int N_d(k) \exp(iqk) dk, \\ N_d(k) &= \frac{1}{2\pi} \int N_d(q) \exp(-iqk) dq. \end{aligned} \quad (55)$$

Последующие этапы нахождения решения уравнения (52) аналогичны приведенным в п.4.2.2. Прделав все операции, получим

$$\begin{aligned} N_d(q, t) &= N_0 \exp(\lambda_m t) \left(\frac{\pi}{|\sigma_m| t} \right)^{1/2} \left\{ \left[\frac{|\sigma_m| t}{\pi(1 - t^2/t_m^2)} \right]^{1/2} \right. \\ &\times \exp \left[-\frac{(q - q_m)^2 |\sigma_m| t}{1 - t^2/t_m^2} \right] \left. \right\}, \end{aligned} \quad (56)$$

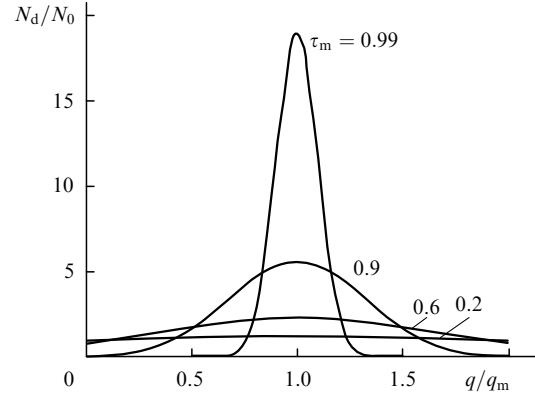


Рис.9. Зависимость безразмерной фурье-амплитуды концентрации поверхностных дефектов для различных моментов безразмерного времени $\tau_m = t/t_m$ от безразмерного волнового числа q/q_m , рассчитанная по формуле $N_d(q, \tau_m)/N_0 = \exp\{\tilde{\lambda}_m \tau_m - [\kappa(q/q_m - 1)^2 \tau_m] / (1 - \tau_m^2)\} / (1 - \tau_m^2)^{1/2}$, где инкремент $\tilde{\lambda}_m = \lambda_m t_m = 1$, $\kappa = |\sigma_m| q_m^2 t_m = 1$.

где время коллапса в скалярном q -пространстве

$$t_m = \left(\frac{1}{4|D_m \sigma_m|} \right)^{1/2}. \quad (57)$$

Решение (56), удовлетворяющее уравнению (52) асимптотически при $t \rightarrow t_m$, описывает сужение со временем спектра ДД мод в q -пространстве. При $t = t_m$ спектр схлопывается в δ -функцию:

$$N_d(q, t_m) = N_0 \exp(\lambda_m t_m) \left(\frac{\pi}{|\sigma_m| t_m} \right)^{1/2} \delta(q - q_m), \quad (58)$$

что соответствует генерации одной ДД решетки с волновым числом $q = q_m$. На рис.9 показана зависимость фурье-амплитуды концентрации поверхностных дефектов (56) от волнового числа q в различные моменты времени.

Одновременно такое же поведение демонстрирует и спектр в области отрицательных значений q , который коллапсирует в δ -функцию, центрированную при $q = -q_m$. Этот двойной коллапс происходит в континууме волновых чисел, соответствующих векторам \mathbf{q} , коллинеарным вектору \mathbf{Q} на рис.7. Принимая во внимание, что подобные парные коллапсы происходят также и в двух других континуумах волновых чисел, отвечающих двум другим векторам затравочной триады на рис.7, мы получаем, что в результате четвертого (последнего) этапа ДД самоорганизации в двумерном \mathbf{q} -пространстве образуются шесть δ -образных максимумов, лежащих эквидистантно на круге радиусом $q = q_m$, что соответствует образованию идеальной гексагональной поверхностной ДД структуры.

4.3. Селекция ДД решеток, индуцированная внешним механическим напряжением, и направленное изменение симметрии ансамбля наночастиц

Покажем, что приложение внешнего одноосного напряжения дает возможность эффективно селективировать ДД решетки в гексагональной структуре и таким образом изменять симметрию самоорганизующегося ансамбля наночастиц в желательном направлении (например, трансформировать гексагональную структуру в одномерную решетку).

Получим из общей системы кинетических уравнений (18) систему трех уравнений для $N_d(\mathbf{q}_1)$, $N_d(\mathbf{q}_2)$ и $N_d(\mathbf{q}_3)$,

описывающую триаду, в которой векторы \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 и \mathbf{q}_3 образуют равносторонний треугольник, но в отличие от системы (31)–(33) учтем кубические члены. Оставим в этой системе лишь члены, описывающие вклады от доминирующих решеток с $|\mathbf{q}_1| = |\mathbf{q}_2| = |\mathbf{q}_3| = q_m$, пренебрегая всеми остальными вкладами. Внешнее сжимающее напряжение (с соответствующей деформацией $\xi_e < 0$), которое предположительно направлено вдоль вектора \mathbf{q}_3 , в соответствии с (5) увеличивает ($\theta_a < 0$) коэффициент диффузии вдоль данного направления. Чтобы учесть это, сделаем замену $D_{d0} \rightarrow \tilde{D}_{d0} = D_{d0}[1 + |\theta_a \xi_e| / (k_B T)]$ в уравнении для $N_d(\mathbf{q}_3)$. Тогда система трех уравнений для $N_d(\mathbf{q}_i)$ принимает следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_d(\mathbf{q}_1)}{\partial t} &= \lambda_m N_d(\mathbf{q}_1) + \alpha N_d(\mathbf{q}_2) N_d(\mathbf{q}_3) - \gamma N_d(\mathbf{q}_1) \\ &\times [N_d^2(\mathbf{q}_1) + N_d^2(\mathbf{q}_2) + N_d^2(\mathbf{q}_3)], \\ \frac{\partial N_d(\mathbf{q}_2)}{\partial t} &= \lambda_m N_d(\mathbf{q}_2) + \alpha N_d(\mathbf{q}_1) N_d(\mathbf{q}_3) - \gamma N_d(\mathbf{q}_2) \\ &\times [N_d^2(\mathbf{q}_1) + N_d^2(\mathbf{q}_2) + N_d^2(\mathbf{q}_3)], \\ \frac{\partial N_d(\mathbf{q}_3)}{\partial t} &= \left(\varepsilon_d \lambda_m + \frac{1 - \varepsilon_d}{\tau_d} \right) N_d(\mathbf{q}_3) + \varepsilon_d \alpha N_d(\mathbf{q}_1) N_d(\mathbf{q}_2) \\ &- \varepsilon_d \gamma N_d(\mathbf{q}_3) [N_d^2(\mathbf{q}_1) + N_d^2(\mathbf{q}_2) + N_d^2(\mathbf{q}_3)], \end{aligned} \quad (59)$$

где λ_m задается выражением (27);

$$\gamma = 2D_{d0} |\theta_d \theta_a| \frac{\eta_d^2 q_m^2}{(k_B T)^2} > 0; \quad \varepsilon_d = \frac{\tilde{D}_{d0}}{D_{d0}} = 1 + \frac{|\theta_a \xi_e|}{k_B T} > 1. \quad (60)$$

В системе уравнений (59) оставленные квадратичные члены описывают межмодовые взаимодействия, в то время как кубические члены помимо межмодовых описывают также внутримодовые нелинейности.

Численное решение системы (59), (60) показано на рис.10, откуда видно, что стационарная амплитуда $N_d(\mathbf{q}_3)$ решетки с волновым вектором \mathbf{q}_3 примерно в пять раз

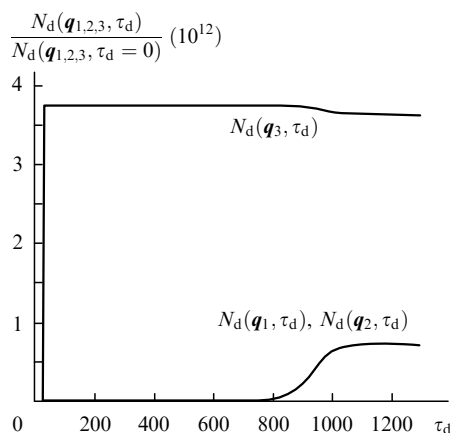


Рис.10. Зависимости фурье-амплитуд концентрации поверхностных дефектов $N_d(\mathbf{q}_1, \tau_d)$, $N_d(\mathbf{q}_2, \tau_d)$ и $N_d(\mathbf{q}_3, \tau_d)$ от безразмерного времени $\tau_d = \lambda_m t$, построенная в соответствии с численным решением системы уравнений (59), (60) при использовании следующих значений параметров: $\gamma/\lambda_m = 8/(N_{d0} N_d^{sr2}) = 10^{-26} \text{ см}^4$, $\alpha/\lambda_m = 3/N_{d0} = 4 \times 10^{-14} \text{ см}^2$, $1/(\tau_d \lambda_m) = 0.7$, $\varepsilon_d = 1.6$. Сжимающее напряжение приложено вдоль волнового вектора \mathbf{q}_3 .

больше фурье-амплитуд $N_d(\mathbf{q}_1)$ и $N_d(\mathbf{q}_2)$. Стационарные значения фурье-амплитуд $N_d(\mathbf{q}_2)$ и $N_d(\mathbf{q}_3)$, найденные аналитическим решением системы уравнений (59), (60) при равенстве нулю их левых частей, совпадают с соответствующими значениями, полученными численным интегрированием системы. Если же вдоль вектора \mathbf{q}_3 приложить растягивающее напряжение ($\xi_e > 0$), то решетка с \mathbf{q}_3 , напротив, подавляется. Сравнение с экспериментальными результатами по влиянию напряжения на симметрию ансамбля наночастиц проведено в п.4.5 (см. также Заключение).

4.4. Образование ансамбля наночастиц адатомов с бимодальным распределением по размерам

В ряде случаев функция распределения наночастиц по размерам, найденная при компьютерной обработке полученного с помощью АСМ снимка поверхности с ансамблем наночастиц, имеет два максимума (рис.11). Отметим, что бимодальная форма функции распределения частиц по размерам часто встречается и при других процессах самоорганизации наночастиц [13, 47].)

Образование бимодального распределения наночастиц по размерам также находит свое объяснение в рамках обобщенной теории кооперативной ДД нуклеации ансамбля наночастиц. Покажем, что дополнительный учет, помимо дисперсионных членов второго порядка (см. формулу (2)), дисперсионных членов четвертого порядка, а также обоих вкладов (нормального и тангенциального) в поверхностное напряжение (2) приводит к зависимости инкремента нарастания ДД решеток от волнового числа, имеющей два максимума. Это означает наличие двух периодов доминирующих ДД решеток, т. е. наличие двух характерных размеров наночастиц в ансамбле.

Запишем одномерное линеаризованное уравнение для неоднородной концентрации адатомов $N_{d1}(x, t)$ ($N_{d1}(x, t) \ll N_{d0}$) в пренебрежении аннигиляцией дефектов ($\tau_d = \infty$) и с учетом нелокального взаимодействия их с деформацией, следующее из (6), но, помимо дисперсионного члена второго порядка, дополнительно учтем в нем дисперсионный член четвертого порядка:

$$\frac{\partial N_{d1}}{\partial t} = D_{d0} \frac{\partial^2 N_{d1}}{\partial x^2} - \frac{D_{d0} \theta_d N_{d0}}{k_B T} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\xi + L_d^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} + L_d^4 \frac{\partial^4 \xi}{\partial x^4} \right), \quad (61)$$

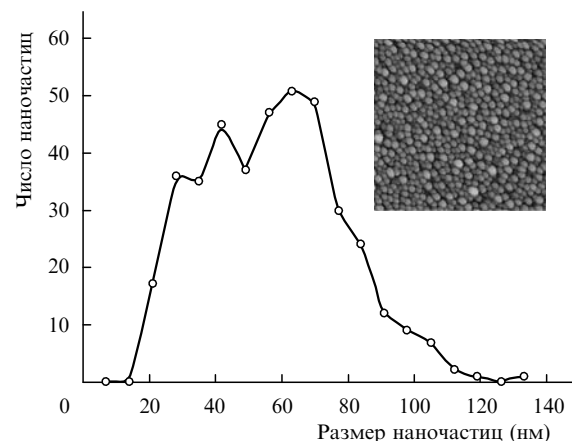


Рис.11. Бимодальная функция распределения наночастиц по размерам, полученная при компьютерной обработке сделанного с помощью АСМ снимка размером $2000 \times 2000 \text{ нм}$ освещенной части поверхности световода (см. вставку).

где

$$L_d^4 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} A_d(|\tau|, |\zeta|) \tau^4 d\tau d\zeta / (24K)$$

$$\equiv \int_{-\infty}^{\infty} B_d(|\tau|) \tau^4 d\tau / (24K).$$

Первый член в правой части (61) соответствует линейризованному третьему члену в правой части (6), а второй и третий (пропорциональные l_d^2) члены в (61) отвечают четвертому и пятому членам в (6).

Повторяя выкладки, приведенные ранее в разд.4, но используя теперь вместо соотношения (6) модифицированное уравнение диффузии (61), а в качестве коэффициента ДД связи – полное (с учетом нормального и тангенциального вкладов) выражение (17), находим инкремент нарастания ДД решетки с волновым вектором \mathbf{q} , направленным вдоль оси x :

$$\lambda(q) = D_{d0} q^2 \left[\frac{\theta_d N_{d0}}{(1-\beta)k_B T \rho c^2} (1 - l_d^2 q^2 + L_d^4 q^4) \times \left(q \frac{\partial \gamma_s}{\partial N_d} + \frac{\theta_d}{a} \right) - 1 \right]. \quad (62)$$

Одновременно с тем же самым инкрементом $\lambda(q)$ нарастают еще две ДД решетки с волновыми векторами, составляющими с вектором \mathbf{q} на поверхности правильный треугольник, что соответствует образованию поверхностной ячеистой гексагональной ДД структуры.

Если в выражении (62) положить $L_d = 0$ и $\partial \gamma_s / \partial N_d = 0$, то оно совпадает с (21) и будет иметь один максимум. Покажем, что учет члена с L_d при одновременном учете тангенциального вклада в поверхностное напряжение, пропорционального $\partial \gamma_s / \partial N_d$, приводит к появлению двух максимумов в зависимости (62). Введем безразмерные инкремент $\tilde{\lambda} = \lambda / (D_{d0} / l_d^2)$ и волновое число $\tilde{q} = l_d q$, а также параметры $\kappa = a(\partial \gamma_s / \partial N_d) / (l_d \theta_d)$, $\delta = L_d^4 / l_d^4$, $\varepsilon = 1 - N_d^{cr1} / N_{d0}$, где N_d^{cr1} определяется формулой (25). Если же, наоборот, $N_{d0} = \text{const}$, то $\varepsilon = 1 - T / T_{cr}$, где критическая температура T_{cr} задается формулой (29). В обоих случаях $0 < \varepsilon < 1$. В безразмерных переменных зависимость (62) приобретает следующий вид:

$$\tilde{\lambda}(\tilde{q}) = \frac{1}{1-\varepsilon} \tilde{q}^2 (\delta \kappa \tilde{q}^5 + \delta \tilde{q}^4 - \kappa \tilde{q}^3 - \tilde{q}^2 + \kappa \tilde{q} + \varepsilon). \quad (63)$$

Задавая ядро в виде $B_d(|\tau|) = [K / (\sqrt{2\pi}l)] \exp[-\tau^2 / (2l^2)]$, получаем оценку $\delta = 0.5$ при любом значении параметра l . Параметр $\partial \gamma_s / \partial N_d = -|\partial \gamma_s / \partial N_d| < 0$ и при $\theta_d > 0$ имеем $\kappa < 0$.

Зависимость инкремента от волнового числа, задаваемая формулой (63) при $\delta = 0.5$, $\kappa = -0.59$ ($a = 3 \times 10^{-8}$ см, $|\partial \gamma_s / \partial N_d| = 5 \times 10^{-10}$ эрг, $l_d = 8$ нм, $\theta_d = 20$ эВ), $\varepsilon = 0.9$, а также соответствующая зависимость амплитуды ДД решетки от ее периода имеют два максимума (рис.12).

Рост наночастиц происходит в центрах нуклеации (экстремумах гексагональной ДД структуры), определяемых двумя доминирующими ДД решетками с разными периодами, поэтому имеются два характерных расстояния между центрами нуклеации. Процессы нуклеации и роста наночастиц в этих двух ДД решетках конкурируют друг с другом. При конечной практически плотной упа-

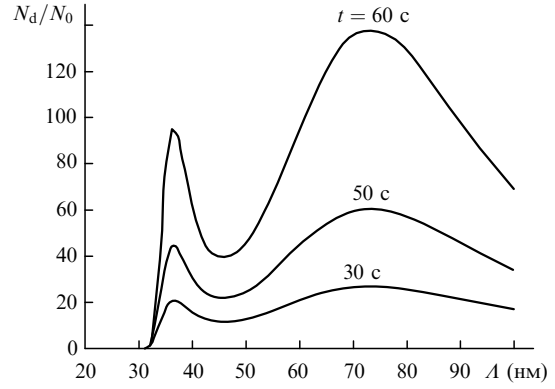


Рис.12. Зависимость безразмерной амплитуды ДД решетки $N_d/N_0 = \exp[\lambda(q)t]$ от ее пространственного периода L для различных моментов времени t при $\delta = 0.48$, $\kappa = -0.59$, $\varepsilon = 0.9$.

ковке наночастиц это должно приводить к наличию в ансамбле наночастиц с двумя характерными размерами. Компьютерная обработка полученного с помощью АСМ снимка поверхности торца световода с осажденным ансамблем наночастиц (рис.2,б) дает функцию распределения наночастиц по размерам, имеющую два максимума (рис.11), положение которых приблизительно совпадает с рассчитанными положениями максимумов зависимости фурье-амплитуд концентрации атомов от периода решетки, приведенных на рис.12.

4.5. Обсуждение теоретических результатов и сравнение их с экспериментальными

Как следует из п.4.2, в зависимости от той стадии, на которой прерывается кооперативный процесс ДД нуклеации, могут быть сформированы поверхностные ДД структуры трех типов: случайная, квазигексагональная и гексагональная. Во всех трех случаях абсолютные максимумы деформации, образующие на поверхности ячеистую структуру, служат центрами нуклеации для роста ячеистой структуры наночастиц Ga. Для получения идеального гексагонального ансамбля наночастиц скорость осаждения должна быть достаточно мала, чтобы обеспечить завершение всех четырех стадий нелинейной эволюции затравочной ДД структуры (см. Заключение), прежде чем растущие наночастицы становятся неподвижными.

Из результатов, полученных в данной работе, следует, что кооперативная нуклеация ДД структуры может иметь место лишь при $T < T_{cr}$ (см. формулу (29)). Это условие согласуется с результатами работы [31] (см. также разд.2), где наноструктурирование Ga наблюдалось при $T = 100$ К и отсутствовало при $T = 300$ К.

Идеальный гексагональный порядок в рассматриваемом случае нарушен по следующим причинам. Прежде всего, как видно из рис.2,з, кольцо в спектре имеет конечную толщину, т.е. коллапс в скалярном q -пространстве не происходил вообще или происходил неполностью. Кроме того, одноосная деформация определенного знака (растягивающая или сжимающая) увеличивает коэффициент диффузии вдоль своего направления. Эта деформация может быть вызвана сгибанием или перекручиванием оптического волокна. Она «захватывает» одну из ДД решеток, ориентируя ее волновой вектор вдоль направления деформации и делает эту решетку наиболее интенсивной (см. п.4.3). Этой ДД решетке, отселектированной деформацией, соответствует пара наиболее интенсивных максимумов на рис.2,з. В то же время попе-

речная латеральная одноосная деформация в перпендикулярном направлении, имеющая противоположный знак (сжимающая или растягивающая), приводит к отклонению векторов ДД решеток от своего направления. В результате три максимума на противоположных концах диаметров кольца в спектре стремятся сгруппироваться в направлении увеличения диффузии. Можно ожидать, что максимумы будут сближаться по мере увеличения деформации, пока не сольются полностью в один максимум на каждом из двух концов диаметра кольца. Спектр с двумя максимумами, лежащими на одном диаметре, соответствует одной ДД решетке. Такой постепенный переход от квазигексагональной к одномерной симметрии был реализован недавно в экспериментах по травлению ансамбля пор в неоднородно деформированной пластине Si [48].

Сделаем некоторые численные оценки. При $|\theta_d| = 10$ эВ, $T = 100$ К, $a = 5 \times 10^{-8}$ см, $\rho c_1^2 = 10^{12}$ эрг/см³, $\beta = 0.3$ найдем из (25) первое критическое значение однородной концентрации дефектов: $N_d^{cr1} \approx 2 \times 10^{12}$ см⁻². При $|\theta_a| = 1$ эВ из (39) получаем оценку второго критического значения: $N_d^{cr2} \approx 10^{13}$ см⁻². Положив $A_m = d$ в (26), где $d \approx 60$ нм (экспериментальное значение размера наночастицы), имеем оценку масштабного параметра l_d , равную ~ 10 нм. Можно показать, что это значение получается в модели поверхностных диполей (поверхностных димеров Ga), взаимодействующих через дальнедействующее дипольное поле.

Сделанные теоретические предсказания позволяют провести дополнительные экспериментальные проверки развитой теории. В частности, динамика самоорганизации гексагональных ансамблей наночастиц адатомов, рассмотренная в настоящей работе, может быть исследована в эксперименте путем прерывания процесса осаждения в различные моменты времени и получения фурье-преобразований соответствующих изображений поверхности, сделанных с помощью АСМ. Таким способом, например, была обнаружена четырехэтапная динамика образования идеального гексагонального ансамбля пор при окислении Al [49].

5. Лазерно-индуцированная монохроматизация ансамбля наночастиц по размерам на стадии их роста вследствие зависимости локального оптического поля от формы и размера наночастиц

Как следует из рассмотрения, проведенного в разд.4, при определенных условиях кооперативная нуклеация может приводить к пространственно-периодическому расположению зародышей в ансамбле и, тем самым, создавать условия для генерации монохроматического по размерам ансамбля наночастиц. Однако возможный бимодальный характер функции распределения по размерам (п.4.4), а также наличие случайной компоненты при росте наночастиц после нуклеации, могут вызывать уширение распределения в случае, когда при росте не образуется плотная упаковка наночастиц. В процессе роста возможна дополнительная лазерно-индуцированная монохроматизация распределения частиц по размерам. Механизмом, управляющим ростом наночастиц в ансамбле, является динамическая конкуренция в присутствии лазерного поля между десорбцией атомов Ga с поверхности наночастицы и адсорбцией новых атомов, приносимых к поверхности наночастицы атомным пучком [35]. Благо-

даря уникальной (молекулярно-металлической) структуре Ga [40, 50] скорости десорбции и адсорбции зависят от электронного возбуждения наночастицы. Электронное возбуждение определяется интенсивностью его взаимодействия со светом, которая, в свою очередь, сильно зависит от формы и размера наночастицы. Как будет показано, уровень оптического возбуждения, необходимого для такого эффективного управления процессом роста наночастиц Ga, соответствует эксперименту [31].

Механизм лазерно-управляемого роста наночастиц на освещенной поверхности состоит в следующем. При медленном осаждении галлия сначала, благодаря поверхностной диффузии и кооперативной ДД нуклеации, образуется ансамбль затравочных кластеров на торце кварцевого световода (разд.4). Поскольку Ga смачивает кварц в вакууме достаточно хорошо, кластеры имеют большое aspectное отношение площади к высоте. Кластеры растут преимущественно вдоль поверхности, увеличивая свое aspectное отношение и фактор поверхностного заполнения [51, 52]. В процессе роста наночастиц они облучаются ИК лазером, причем, как будет видно из дальнейшего, оптическое возбуждение в данной части спектра интенсивнее взаимодействует с большими частицами. Это приводит к двум важным эффектам, зависящим от размера наночастиц: увеличению скорости атомной десорбции с поверхности больших частиц и к преимущественной адсорбции новых частиц, приносимых атомным пучком, меньшими частицами [35]. Оба этих эффекта (селективные по размерам наночастицы) замедляют образование больших частиц и стимулируют рост малых, благодаря чему происходит сужение распределения частиц по размерам при их росте. Важной особенностью экспериментов [31] является низкая интенсивность и относительно большая продолжительность используемых оптических импульсов. Моделирование происходящего благодаря поглощению света увеличения температуры ΔT путем численного решения уравнения теплопроводности для дискообразной наночастицы [35] показывает, что в условиях эксперимента [31] с импульсным лазерным возбуждением максимальное значение ΔT составляет ~ 80 К. Такое относительно малое увеличение температуры не может оказать влияние на скорость десорбции, поскольку в наночастицах галлия энергия активации атомной десорбции в основном состоянии $E_b = 2.9$ эВ [53]. Это более чем в сто раз превышает значение $k_B T$, так что тепловая десорбция, скорость которой пропорциональна $\exp[-E_b/(k_B T)]$, незначительна.

Можно предположить, что лазерно-индуцированное увеличение десорбции и подавление адсорбции являются следствиями нетеплового электронного возбуждения [54, 55]. Нетепловая лазерно-индуцированная десорбция изучалась ранее в различных металлах и полупроводниках [56–58]. Она должна быть также существенна и в наночастицах Ga, если предположить, что по аналогии с его кристаллическими α - и β -структурами кристаллические ячейки в наночастице содержат ковалентно связанные атомы галлия (димеры) (ср. также с разд.3). При этом линия поглощения, обусловленная переходом из связывающего в антисвязывающее состояние в димерах Ga, охватывает длины волн 1.31 и 1.55 мкм, используемые в экспериментах [31] (рис.3).

Оптическое возбуждение галлия с участием плазмон приводит к локализованному возбуждению его димеров из основного (связывающего) состояния b в воз-

бужденное (антисвязывающее) короткоживущее состояние а (рис.13,*a*), что уменьшает стабильность кристаллической ячейки, которая содержит возбужденный димер. Ячейки затем совершают быстрый переход в метастабильную конфигурацию – *m*-состояние (рис.13,*a*), создавая микроскопическое включение метастабильной фазы [50].

В метастабильном состоянии энергия активации десорбции E_m существенно уменьшается по сравнению с соответствующей энергией E_b в основном состоянии. Действительно, характерное значение энергии активации десорбции в α -галлии E_b равно 2.9 эВ [53], в то время как в жидком галлии энергия активации E_{liq} на порядок меньше и составляет лишь 0.23 эВ (E_{liq} можно оценить как $k_B T_{liq}$, где $T_{liq} = 2676$ К – температура кипения галлия [59]). Можно предположить, что энергия активации десорбции из метастабильной фазы E_m лежит между энергиями E_b и E_{liq} , т.е. вероятность десорбции из метастабильного состояния много выше, чем из основного состояния. С другой стороны, разумно предположить, что атомы, прибывающие к поверхности наночастицы, адсорбируются с меньшей вероятностью, когда кристаллическая ячейка на поверхности частицы находится в метастабильном состоянии, чем когда она находится в основном состоянии. Этот эффект можно выразить в терминах увеличения энергии активации адсорбции E_{ad}^* поверхностной ячейкой, фотовозбужденной в метастабильное состояние, по сравнению с аналогичной энергией E_{ad} в основном состоянии (рис.13,*б*) и соответствующего уменьшения коэффициента адсорбции.

Как говорилось выше, условия осаждения таковы, что наночастицы Ga растут преимущественно вдоль поверхности подложки. Потому в математической формулировке модели роста мы будем предполагать, что наночастицы имеют форму цилиндра, ось которого перпенди-

кулярна подложке, с постоянной высотой \mathcal{H} и диаметром, зависящим от времени: $\mathcal{D} = \mathcal{D}(t)$. После короткой стадии нуклеации диаметр наночастицы начинает расти благодаря прибытию новых атомов. В отсутствие оптического возбуждения кинетика роста может быть описана уравнением [60]

$$\frac{d\mathcal{D}}{dt} = \frac{4a^2 D_{d0} N_d \sigma_b}{\mathcal{D}}, \quad (64)$$

где N_d – концентрация адатомов на поверхности; a – размер ячейки галлия; σ_b – коэффициент адсорбции адатома на наночастице Ga в основном состоянии *b* (рис.13). Сохранение вещества определяет следующую связь между скоростью роста наночастицы g (в нм/мин), средним расстоянием между центрами наночастиц x_0 и приведенными выше параметрами:

$$2a^2 D_{d0} N_d \sigma_b = \frac{g x_0^2}{\pi \mathcal{H}}. \quad (65)$$

Когда наночастицы возбуждаются светом, часть ячеек переходит в метастабильное *m*-состояние (рис.13,*a*). Если n_m – концентрация ячеек в метастабильном состоянии, то коэффициент адсорбции в (65) должен быть заменен следующим образом:

$$\sigma_b \rightarrow \sigma_b \left(1 - \frac{n_m}{n}\right) + \frac{\sigma_m n_m}{n}, \quad (66)$$

где n – полная концентрация кристаллических ячеек в наночастице; σ_m – коэффициент адсорбции в метастабильном состоянии ($\sigma_m < \sigma_b$). Чтобы учесть лазерно-индуцированную десорбцию, мы предположим, что $E_m \ll E_b$, т.е. что десорбция из основного состояния пренебрежимо мала по сравнению с десорбцией из метастабильного состояния и, следовательно, скорость десорбции пропорциональна n_m/n . Это приводит к следующему уравнению роста наночастицы в присутствии лазерного излучения:

$$\frac{d\mathcal{D}}{dt} = 2g \left(\frac{x_0^2}{\pi \mathcal{H}}\right) \frac{1}{\mathcal{D}} - 2 \left[\beta_{mb} g \left(\frac{x_0^2}{\pi \mathcal{H}}\right) \frac{1}{\mathcal{D}} + \nu a \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right) \right] \frac{n_m}{n}, \quad (67)$$

где T – температура наночастицы; ν – частота «попыток десорбции», которую можно принять равной частоте колебаний ковалентной связи; $\beta_{mb} = 1 - \sigma_m/\sigma_b$. Первый член в правой части (67) описывает скорость поступления атомов на поверхность, второй – лазерно-подавленную адсорбцию (ЛПА), а третий – лазерно-стимулированную десорбцию (ЛСД). Уравнение (67) показывает, что относительная концентрация ячеек, находящихся в метастабильном состоянии, является управляющим параметром системы. Она может быть определена из балансных уравнений трехуровневой модели элементарной кристаллической ячейки Ga, возбуждаемой лазерным излучением. Модель включает в себя основное (связывающее), возбужденное (антисвязывающее) и метастабильное состояния димера Ga (рис.13,*a*). Эта модель была предложена и успешно применялась в работе [61] для описания изменений оптических характеристик пленок Ga, подвергнутых лазерному возбуждению. Таким образом, имеем (см. Приложение, формула (П2)):

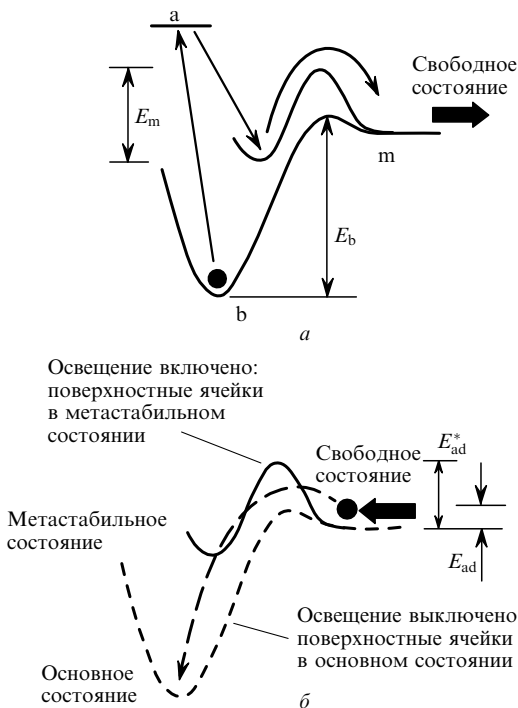


Рис.13. Схемы, иллюстрирующие механизмы лазерно-управляемого роста наночастиц: лазерно-стимулированная десорбция (*a*) и лазерно-подавленная адсорбция (*б*) атомов Ga.

$$\frac{n_m}{n} = \frac{\gamma_m}{\gamma_b} \frac{\Gamma}{2\Gamma + \tau_a^{-1} + \gamma_m(1 + \Gamma/\gamma_b)}, \quad (68)$$

где γ_m и γ_b – соответственно скорости перехода из возбужденного в метастабильное m-состояние и из метастабильного в основное состояние; τ_a – время жизни возбужденного состояния. Скорость оптических переходов между основным и возбужденным состояниями пропорциональна фактору локального поля L и оптическому коэффициенту поглощения в основном состоянии α_0 :

$$\Gamma = \frac{|L|P\alpha_0}{\hbar\omega\pi r_0^2}, \quad (69)$$

где P – мощность падающего лазерного света; $r_0 = 4.9 \times 10^{-4}$ см – радиус сердцевины волокна [31]. Фактор локального поля цилиндрической наночастицы с учетом диполь-дипольных взаимодействий между наночастицами дается выражением [62]

$$L(\omega, \mathcal{D}) = \left(1 + [\varepsilon(\omega) - 1] \left\{ \frac{1 - \pi(\mathcal{D}/2x_0)^2}{2[1 + (\mathcal{D}/\mathcal{H})^2]^{1/2}} \right\} \right)^{-1}, \quad (70)$$

где $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость галлия. Именно благодаря фактору локального поля интенсивность взаимодействия света с наночастицей и, следовательно, ЛПА и ЛСД зависят от размера наночастицы. Это проиллюстрировано на рис.14, где параметр $|L|^2$ представлен как функция длины волны лазерного излучения при различных аспектных отношениях \mathcal{D}/\mathcal{H} . Из вставки на рис.14 видно, что фактор локального поля постоянно увеличивается с ростом аспектного отношения на длине волны 1.55 мкм. Следовательно, свет более сильно взаимодействует с большими наночастицами, так что процессы ЛПА и ЛСД сильнее замедляют рост больших частиц, чем малых.

Для численного решения уравнения (67) используем характерный коэффициент поглощения, обусловленного ковалентными связями, $\alpha_0 = 1.739 \times 10^5$ см⁻¹ на длине волны 1.55 мкм, полученный из анализа спектра оптической проводимости α -Ga [63], а также типичные время жизни возбужденного состояния в прямозонном полупроводнике $\tau_a = 10^{-8}$ с и обратное время распада метастабиль-

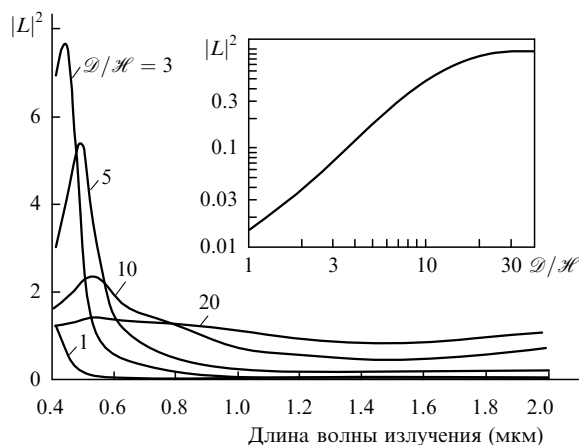


Рис.14. Зависимость квадрата модуля фактора локального поля $|L|^2$ от длины волны лазерного излучения при различных аспектных отношениях \mathcal{D}/\mathcal{H} в наночастице Ga, вычисленные по формуле (70), где $\mathcal{H} = 2$ нм и $x_0 = 80$ нм. На вставке – зависимость $|L|^2$ для длины волны 1.55 мкм от \mathcal{D}/\mathcal{H} [35].

ного состояния $\gamma_b = 5 \times 10^3$ с⁻¹ [61] и предположим, что переход из возбужденного состояния в метастабильное происходит мгновенно, т.е. $\gamma_m = \infty$. Для диэлектрической проницаемости на длине волны 1.55 мкм возьмем ее усредненное значение для трех главных кристаллографических осей α -Ga [63], что дает $\varepsilon(\omega) = -0.379 + i22.743$. В зависимости от значений параметров в (67), механизмы ЛПА и ЛСД могут работать одновременно или один из них может доминировать. Для прояснения роли каждого механизма исследуем по отдельности их индивидуальное воздействие на процесс роста наночастиц.

Рассмотрим сначала действие механизма ЛСД, пренебрегая первым членом (вклад от ЛПА) в квадратных скобках уравнения (67). Для получения численных оценок мы использовали значение энергии активации для находящейся в метастабильном состоянии ячейки E_m как подгоночный параметр. Другие параметры имеют следующие значения: $\nu = 3.4 \times 10^{13}$ с⁻¹ [64], $a = 0.76$ нм, $g = 0.3$ нм/мин, $T = 100$ К, $P = 1$ мВт и $n = 6.5 \times 10^{21}$ см⁻³. Разумное согласие с экспериментальными результатами было достигнуто при $E_m = 0.289$ эВ, что на порядок меньше, чем энергия активации в основном состоянии [53]. Результаты численных расчетов показаны на рис.15, где представлена зависимость диаметра наночастицы от времени роста при различных начальных диаметрах затравочной частицы. Вне зависимости от затравочного диаметра диаметр наночастицы с течением времени роста стремится к стационарному значению \mathcal{D}_s . Значение \mathcal{D}_s уменьшается с увеличением лазерной мощности (см. вставку на рис.15). Таким образом, с помощью механизма ЛСД можно объяснить узость распределения частиц по размерам в конце процесса осаждения и разумно предсказать размер наночастицы.

Механизм ЛПА исследовался в пренебрежении вкладом от процесса ЛСД – вторым членом в квадратных скобках в (67). Численные расчеты этого режима проведены для случая, когда коэффициент адсорбции в метастабильном состоянии σ_m можно считать пренебрежимо малым по сравнению с коэффициентом адсорбции в основном состоянии σ_b , т.е. когда $\beta_{mb} = 1$. Результаты вычислений представлены на рис.16, где показана зависимость диаметра наночастицы от времени роста при различных начальных диаметрах затравочной частицы.

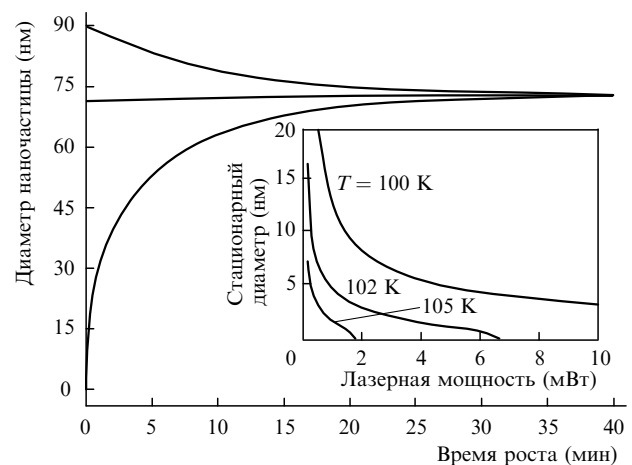


Рис.15. Зависимость диаметра наночастицы от времени ее роста в режиме ЛСД при $P = 1$ мВт, $T = 100$ К и при трех различных начальных диаметрах. На вставке – зависимость стационарного диаметра наночастицы в режиме ЛСД от лазерной мощности при различных температурах осаждения [35].

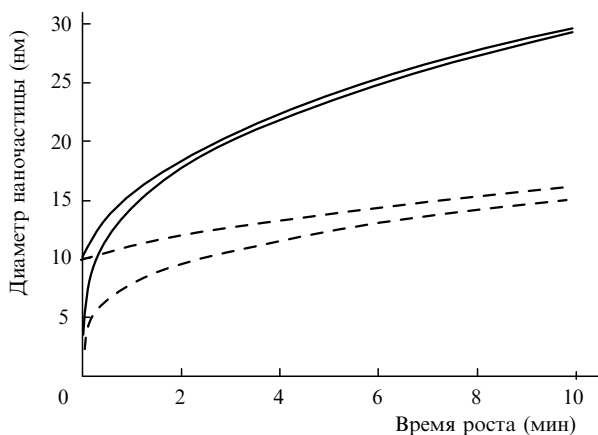


Рис. 16. Зависимость диаметра наночастицы от времени роста в режиме ЛПА для двух ее начальных диаметров при $P = 1$ (сплошные кривые) и 10 мВт (пунктирные кривые).

В режиме ЛПА скорость роста всегда положительна, так что диаметр наночастицы не достигает стационарного значения. Однако, поскольку локальное поле зависит от размера наночастицы, распределение диаметров наночастиц сужается с увеличением времени роста. Для определения относительной важности механизмов ЛСД и ЛПА требуются дополнительные эксперименты.

Имеет смысл сравнить энергию оптического возбуждения, используемую в экспериментах по лазерно-управляемому нуклеации и росту [31], с энергией, используемой в экспериментах по сужению распределения по размерам серебряных наночастиц после окончания их роста [29], где действовал механизм испарения, чувствительный к размеру частиц. При этом использовались короткие (~ 7 нс) импульсы с плотностью энергии, по крайней мере, 150 мДж/см², соответствующей пиковой интенсивности на серебряной мишени ~ 21 МВт/см². В экспериментах [31] по лазерно-управляемому осаждению наблюдалось, что непрерывное лазерное возбуждение с интенсивностью всего 1.2 кВт/см² (что примерно на четыре порядка ниже интенсивности, используемой при сужении распределения после окончания роста наночастиц) уже оказывало некоторое влияние на процесс образования частиц. Если же лазерное возбуждение проводилось импульсами длительностью 1 мкс, то наблюдалось очень сильное влияние лазерного излучения на процесс формирования наночастиц при пиковой интенсивности 28 кВт/см², что все еще примерно в 750 раз меньше интенсивности, необходимой для сужения распределения после окончания роста наночастиц.

6. Заключение

Рассмотрение нелинейной динамики самоорганизации гексагональных ансамблей наночастиц на изотропной поверхности, проведенное в настоящей работе, объясняет механизм спонтанного нарушения симметрии на этой поверхности, который приводит к самоорганизации гексагональных ансамблей наночастиц: при флуктуационном угловом упорядочении ДД триад из-за нелинейности возникает экстремальная угловая зависимость инкремента нарастания ДД решетки (см. формулу (36)), управляющая угловым коллапсом спектра ДД мод (рис. 8). В случае кристаллической поверхности экстремальная угловая зависимость инкремента существует изначально

но из-за анизотропии упругих модулей, поэтому симметрия образующейся ДД структуры задается симметрией поверхности. В обоих этих случаях ДД самоорганизации подвижных адатомов периодичность структуры определяется масштабным параметром l_d – длиной взаимодействия адатома с атомами поверхности. Проведенные нами расчеты масштабного параметра в модели диполь-дипольных взаимодействий поверхностных димеров Ga дают $l_d \sim 10$ нм, что согласуется с полученным в п. 4.6 при проведении численных оценок значением.

Развитый здесь ДД подход к самоорганизации ансамблей наночастиц не ограничивается случаем лазерно-индуцированной самоорганизации упорядоченных ансамблей наночастиц адатомов на поверхности полубесконечной среды, в которой ключевую роль играют квазистатические поверхностные рэлеевские волны. Для случаев, когда дефекты проникают в глубь среды, образуя дефектно-обогащенный приповерхностный слой (пленку), аналогичная нелинейная динамика образования гексагональных ансамблей неоднородностей описывается в рамках пленочной модели ДД неустойчивости (введенной в [65]). В этой системе вместо рэлеевских волн фигурируют изгибные моды пленки и появляется другой масштабный параметр – толщина пленки, которая и определяет период ДД структуры [65] (см. также обзоры [66, 67]).

Пленочная ДД модель использовалась в последнее время для описания образования гексагональных структур пор при окислении и травлении полупроводников и металлов, а также образования гексагональных структур наноточек при облучении (распылении) полупроводников пучками низкоэнергетических ионов [68]. Предсказываемый пленочной ДД моделью четырехэтапный сценарий самоорганизации гексагональных ансамблей пор [69] (аналогичный четырехэтапному образованию гексагональных структур адатомов, рассмотренной в настоящей работе) находит подтверждение в эксперименте [49] (см. также рис. 17). Кроме того, экспериментально реализовано управление симметрией ансамбля с помощью внешнего механического напряжения [48], аналогичное рассмотренному здесь для случая адатомов. Показано, что приложение одноосного напряжения к пластине Si в процессе травления приводит к переходу от квазигексагональной симметрии ансамбля пор к одномерной симметрии (к образованию решетки пор (рис. 18)).

Отметим, что другим важным механизмом образования упорядоченных поверхностных наноструктур является неустойчивость Асаро – Тиллера – Гринфельда (АТГ) [70–73] (см. также [13]). В этом случае образование поверхностного нанорельефа происходит благодаря конкуренции между энергией упругой деформации и поверхностной энергией тела, деформированного внешним механическим напряжением. Аналогично рассматриваемой здесь ДД неустойчивости, при неустойчивости АТГ определяющую роль в образовании структуры играет поверхностная диффузия. Однако для ДД неустойчивости необходимы дефекты, в то время как для неустойчивости АТГ дефекты не играют никакой роли. Кроме того, ДД самоорганизация, в отличие от неустойчивости АТГ, происходит и без внешнего механического напряжения, ключевую роль играет лишь внутреннее (самосогласованное) напряжение, индуцированное поверхностными дефектами.

Автор выражает благодарность Н.И. Желудеву, В.А. Федотову и К.Макдональду из Саутгемптонского уни-

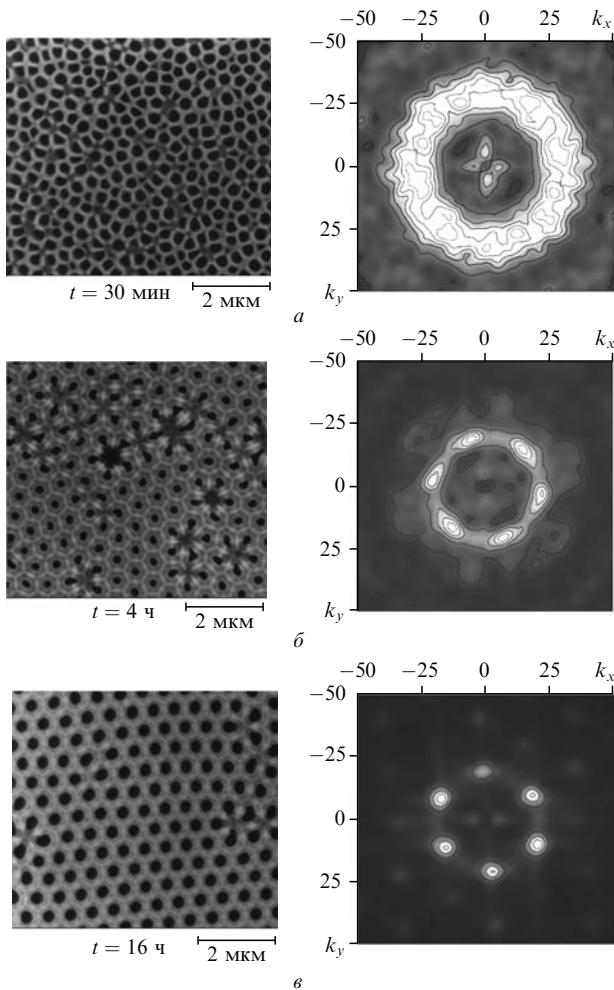


Рис.17. Снимки поверхности Al_2O_3 , контактной с поверхностью Al, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа при трех длительностях процесса окисления (слева), и соответствующие им двумерные фурье-спектры для различных этапов временной эволюции затравочной ДД структуры в q -пространстве [49, 69] (справа): второго (а), третьего и частично четвертого (б) и конца четвертого этапа эволюции (в).

верситета (Англия) за сотрудничество и многочисленные полезные обсуждения.

7. Приложение. Трехуровневая модель энергетических состояний элементарной ячейки в наночастице Ga, возбуждаемой лазерным излучением

Рассмотрим трехуровневую модель энергетических состояний элементарной (кристаллической) ячейки в наночастице Ga, введенную в [61] для описания взаимодействия молекулярно-металлического кристалла α -Ga с лазерным излучением. Состояние b – основное (связывающее) состояние димера в ячейке, состояние a – антисвязывающее возбужденное состояние и состояние m – релаксированное (металлическое [50]) состояние ячейки (рис.13). Обозначим концентрации ячеек в состояниях a, b и m как n_a , n_b и n_m соответственно.

Поглощение кванта лазерного излучения переводит димер ячейки из основного связывающего состояния b в возбужденное антисвязывающее состояние a со скоростью Γ (в с^{-1}) (см. формулу (69)). Переход из возбужденного состояния a в релаксированное (металлическое) со-

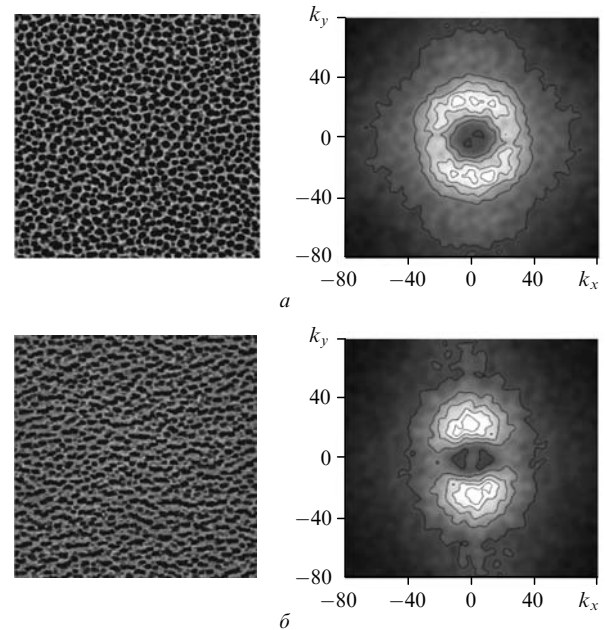


Рис.18. Полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа изображения относительно слабо (а) и сильно (б) деформированных областей поверхности Si после травления (слева) и их двумерные фурье-спектры (справа). Одноосное сжимающее напряжение $\sigma = 47$ (а) и 127 МПа [48] (б) направлено вертикально. Размер сканируемого участка поверхности составляет 58.2×58.2 мкм. Более яркие области соответствуют большим значениям $|F(k_x, k_y)|$.

стояние m происходит со скоростью γ_m , а в основное состояние – со скоростью τ_a^{-1} . Переход из релаксированного состояния m в основное состояние b осуществляется со скоростью γ_b . Вводя вероятность заполнения состояния по формуле $\rho_i = n_i/n$, где n – полная концентрация ячеек ($i = a, b, m$), записываем соответствующую систему скоростных уравнений

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_a}{dt} &= \Gamma(\rho_b - \rho_a) - \frac{1}{\tau_a}\rho_a - \gamma_m\rho_a, \\ \frac{d\rho_m}{dt} &= -\gamma_m\rho_a - \gamma_b\rho_m, \\ \frac{d\rho_b}{dt} &= -\Gamma(\rho_b - \rho_a) + \frac{1}{\tau_a}\rho_a + \gamma_b\rho_m. \end{aligned} \quad (\text{П1})$$

Используя условие нормировки $\rho_b + \rho_a + \rho_m = 1$, из (П1) получаем стационарное число заполнения релаксированного (металлического) m-состояния ячейки (68):

$$\frac{n_m}{n} = \frac{\gamma_m}{\gamma_b} \frac{\Gamma}{2\Gamma + \tau_a^{-1} + \gamma_m(1 + \Gamma/\gamma_b)}. \quad (\text{П2})$$

Трехуровневая модель элементарной ячейки Ga использовалась в разд.5 для описания лазерно-управляемого роста наночастиц Ga. В работе [61] эта модель применялась для описания нелинейно-оптических свойств Ga, обусловленных его фотоиндуцированным (нетермическим) нанометровым поверхностным плавлением [74].

8. Литература

1. Dal Negro L., Casanelli M., Pavesi L., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **82**, 4636 (2003).
2. Kenyon A.J. *Semiconductor Science and Technology*, **20**, R65 (2005).
3. Iacona F., Pacifici D., Irrera A., et al. *Appl. Phys. Lett.*, **81**, 3242 (2002).

4. Лазарук С.К., Лешок А.А., Лабунов В.А. и др. *ФТП*, **39**, 149 (2005).
5. Sonnichsen C., Geier S., Hecker N.E., von Plessen G., Feldmann J., Dittlacher H., Lamprecht B., Krenn J.R., Aussenegg F.R., Chan V.Z., Spatz J.P., Moller M. *Appl. Phys. Lett.*, **77**, 2949 (2000).
6. Ansheng L., Rahmani A., Bryant G.W., Richter L.J., Stranick S.J. *J. Opt. Soc. Am. A*, **18**, 704 (2001).
7. Zheludev N.I. *Contemp. Phys.*, **48**, 365 (2002).
8. Valden M., Lai X., Goodman D.W. *Science*, **281**, 1647 (1998).
9. Somorjai G.A. *Appl. Surf. Sci.*, **121**, 1 (1997).
10. Orlov A. et al. *Science*, **277**, 928 (1997).
11. Sun S. *Science*, **287**, 1989 (2000).
12. Shchukin V.A., Bimberg D. *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 1125 (1999).
13. Stangl J., Holy V., Bauer G. *Rev. Mod. Phys.*, **76**, 725 (2004).
14. Винценц С.В., Зайцев В.Б., Зотеев А.В., Плотников Г.С., Родионов А.И., Червяков А.В. *ФТП*, **36**, 947 (2002).
15. Винценц С.В., Зайцева А.В., Плотников Г.С. *ФТП*, **37**, 134 (2003).
16. Байдуллаева А., Булах М.Б., Власенко А.И., Литвин О.С., Ломовцев А.В., Мозоль П.Е. *ФТП*, **38**, 29 (2004); **39**, 1064 (2005).
17. Costache F., Kouteva-Arguirova S., Reif J. *Appl. Phys. A*, **79**, 1429 (2004).
18. Заботнов С.В., Головань Л.А., Остапенко И.А., Рябчиков Ю.В., Червяков А.В., Тимошенко В.Ю., Кашкаров П.К., Яковлев В.В. *Письма в ЖЭТФ*, **83**, 76 (2006).
19. Fascko S., Dekorsy T., Koerdt C., Trappe C., Kurz H., Vogt A., Hartnagel H.L. *Science*, **285**, 1551 (1999).
20. Frost F., Schneider A., Bigl F. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 4116 (2000).
21. Gago R., Vasquez L., Cuerno R., Varela M., Ballesteros C., Abella J.M. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 3316 (2001).
22. Gago R., Vasquez L., Cuerno R., Varela M., Ballesteros C., Abella J.M. *Nanotechnology*, **13**, 304 (2002).
23. Masuda H., Yada K., Osaka A. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L1340 (1998).
24. Langa S., Christophersen V., Carstensen J., Tiginyanu I.M., Foll H. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **197**, 77 (2003).
25. Gonella F., Mattei G., Mazzoldi P., Cattaruzza E., Arnold G.W., Battaglin G., Calvelli P., Polloni R., Bertoncetto R., Haglund R.F. Jr. *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 3101 (1996).
26. Kurita H., Takami A., Koda S. *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 789 (1998).
27. Park S.Y., Isobe T., Senna M., Weeks R.A., Zuhr R.A. *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 2687 (1998).
28. Stepanov A.L., Hole D.E., Bukharaev A.A., Townsend P.D., Nurgazizov N.I. *Appl. Surf. Sci.*, **136**, 298 (1998).
29. Bosbach J., Martin D., Stietz F., Wenzel T., Trager F. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 2605 (1999).
30. Wenzel T., Bosbach J., Goldmann A., Stietz F., Trager F. *Appl. Phys. A*, **69**, 513 (1999).
31. MacDonald K.F., Brocklesby W.S., Emel'yanov V.I., Fedotov V.A., Pochon S., Ross K.J., Stevens G., Zheludev N.I. *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 1643 (2002).
32. Емельянов В.И., Еремин К.И., Желудев Н.И. *Письма в ЖЭТФ*, **76**, 123 (2002).
33. Емельянов В.И., Еремин К.И. *Письма в ЖЭТФ*, **75**, 109 (2002).
34. Emel'yanov V.I., Mikaberidze A.I. *Phys. Rev. B*, **72**, 235407 (2005).
35. Fedotov V.A., MacDonald K.F., Zheludev N.I., Emel'yanov V.I. *J. Appl. Phys.*, **93**, 3540 (2003).
36. MacDonald K.F., Fedotov V.A., Pochon S., Stevens G., Kusmartsev F.V., Emel'yanov V.I., Zheludev N.I. *Europhys. Lett.*, **67**, 614 (2004).
37. Fedotov V.A., Emel'yanov V.I., MacDonald K.F., Zheludev N.I. *J. Opt. A*, **6**, 155 (2003).
38. Albanis V., Bratfalean R.T., Dhanjal S., Zheludev N.I., Emel'yanov V.I., Petropoulos P., Richardson D.J. *Opt. Lett.*, **25**, 1594 (2000).
39. Zheludev N.I., Emel'yanov V.I. *J. Optics A*, **6**, 26 (2003).
40. Gong X.G., Chiarrotti G.L., Parinello M., Tosatti E. *Phys. Rev. B*, **43**, 14277 (1991).
41. Erlebacher J., Aziz M.J., Chason E., Sinclair M.B., Floro J.A. *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 1050 (1998).
42. Браут Р. *Фазовые переходы* (М.: Мир, 1967).
43. Кунин И.А. *Теория упругих сред с микроструктурой* (М.: Наука, 1984).
44. Picu R.C. *J. Mech. Phys. Solids*, **50**, 1923 (2002).
45. Aziz M.J. *Defect and Diffusion Forum*, **153**, 1 (1998).
46. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теория упругости* (М.: Наука, 1987).
47. Иевлев В.М., Шведов Е.В. *ФТТ*, **48**, 133 (2006).
48. Емельянов В.И., Еремин К.И., Старков В.В., Гаврилин Е.Ю. *Письма в ЖТФ*, **29**, 9 (2003).
49. Емельянов В.И., Игумнов В.В., Старков В.В. *Письма в ЖТФ*, **30**, 83 (2004).
50. Von Schnering H.G., Nesper R. *Acta Chem. Scand.*, **45**, 870 (1991).
51. Holland L., in *Vacuum Deposition of Thin Films* (London, Chapman and Hall, 1963, p. 199).
52. Wenzel T., Bosbach J., Stietz F., Trager F. *Surf. Sci.*, **432**, 257 (1999).
53. Carleton K.L., Leone S.R. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **5**, 1141 (1987).
54. Betz G., Varga P. (Eds) *Desorption Induced by Electronic Transitions, DIET IV* (New York: Springer, 1990).
55. Monreal R., Apell S.P. *Phys. Rev. B*, **41**, 7852 (1990).
56. Hoheisel W., Vollmer M., Trager F. *Phys. Rev. B*, **48**, 17463 (1993).
57. Lee I., Callcott T.A., Arakawa E.T. *Phys. Rev. B*, **47**, 6661 (1993).
58. Wu Z. *Phys. Lett. A*, **131**, 486 (1988).
59. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton: CRC Press, 1992).
60. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1979).
61. MacDonald K.F., Fedotov V.A., Eason R.W., Zheludev N.I., Rode A.V., Luther-Davies B., Emel'yanov V.I. *J. Opt. Soc. Am. B*, **18**, 331 (2001).
62. Емельянов В.И., Земсков Е.М., Семиногов В.Н. *Поверхность: Физика. Химия. Механика*, **2**, 38 (1984).
63. Kofman R., Cheyssac P., Richard J. *Phys. Rev. B*, **16**, 5216 (1977).
64. Froben F.W., Schulze W., Kloss U. *Chem. Phys. Lett.*, **99**, 500 (1983).
65. Emel'yanov V.I. *Proc. Int. Symp. on Selected Topics in Statistical Mechanics* (Dubna, USSR, Joint Institute for Nuclear Research, 1988, D 17-88-95, p. 119).
66. Emel'yanov V.I. *Laser Phys.*, **2**, 389 (1992).
67. Емельянов В.И. *Квантовая электроника*, **28**, 2 (1999).
68. Емельянов В.И. *Труды XVII Междунар. конф. «Взаимодействие ионов с поверхностью»* (Звенигород, Россия, 2005, с. 48) (*Изв. РАН. Сер. физич.*, **70**, № 6 (2006)).
69. Емельянов В.И., Старков В.В. *Поверхность. Рентгеновские синхротронные и нейтронные исследования*, № 6, 116 (2006).
70. Asaro R.J., Tiller A. *Metall. Trans.*, **3**, 1789 (1972).
71. Гринфельд М.А. *ДАН СССР*, **290**, 1358 (1986).
72. Srolovitz D.J. *Acta Metall.*, **37**, 621 (1988).
73. Yang W.H., Srolovitz D.J. *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 1593 (1993).
74. Emel'yanov V.I. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **4748**, 390 (2002).