Письма в ЖЭТФ, том 76, вып. 2, с. 123 – 126

Квазигексагональная самоорганизация наночастиц при лазерно-контролируемом осаждении атомов Ga

В. И. Емельянов[1)], *К. И. Еремин, Н. И. Желудев*[+]

Международный лазерный центр, Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

[+]*Университет г.Саутгэмптона, Саутгэмптон, SO17 1BJ, Великобритания*

Поступила в редакцию 20 июня 2002 г.

Развит кооперативный дефектно-деформационный (ДД) механизм нуклеации квазимонодисперсного ансамбля наночастиц при низкотемпературном осаждении атомов Ga в присутствии лазерного излучения. Проведено сравнение с экспериментом и получено хорошее согласие теоретических и экспериментальных результатов, в частности, выявлено наличие скрытого квазигексагонального порядка в расположении наночастиц и их квазигексагональной формы, предсказываемые ДД моделью, и показана возможность управления характеристиками осаждаемого ансамбля наночастиц с помощью анизотропной деформации.

PACS: 68.43.–h, 79.20.Ds, 81.07.–b, 81.16.Rf

1. Спонтанное образование периодических наноструктур адатомов на поверхности кристаллов стало в последние годы предметом интенсивных исследований [1]. Недавно в работе [2] сообщалось о наблюдении образования практически плотной упаковки наночастиц Ga (рис.1a) с узким распределением по размерам. Наноструктура возникала на освещенной части торца кварцевого световода (в его сердцевине) при молекулярно-лучевом осаждении атомов Ga. Температура световода поддерживалась при $T = 100\,\mathrm{K}$. В той части торца, где лазерное излучение отсутствовало, образовывались частицы Ga с широким распределением по размерам (рис.1b).

В настоящей работе, на основе дефектно-деформационной (ДД) теории образования периодических структур адатомов с участием поверхностной квазирэлеевской акустической волны [3], развит ДД механизм кооперативной пространственно-периодической нуклеации наночастиц, контролируемой лазерным излучением. Двумерное фурье-преобразование AFM скана поверхности торца световода, сделанного после осаждения, выявило наличие квазигексагонального порядка в расположении наночастиц галлия, что подтверждает одно из основных предсказаний ДД механизма. Установлена возможность управления пространственным распределением наночастиц с помощью анизотропной внешней деформации, нарушающей симметрию диффузии адатомов вдоль поверхности в процессе ДД самоорганизации ансамбля наночастиц.

2. В эксперименте [2] на торец волоконного световода с заведенным в него лазерным излучением падает пучок атомов Ga, которые адсорбируются на его поверхности, а затем связываются ковалентной связью попарно, образуя димеры, аналогичные димерам в кристалле α-Ga [4]. Поглощение кванта $\hbar\omega$ излучения с длиной волны 1550 нм [2], лежащей внутри молекулярной полосы поглощения димеров Ga [4], переводит димер из основного в возбужденное состояние. Релаксация из возбужденного состояния в основное происходит посредством безызлучательных переходов с выделением энергии $\lesssim \hbar\omega$. За счет этой энергии происходит уменьшение энергии активации поверхностной диффузии димера: $E \to E - \hbar\omega$, где E – равновесная энергия активации диффузии. Коэффициент диффузии $D_d = D_0 \exp\left(-(E - \hbar\omega)/kT\right)$ 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 сердцевины) остается большой, а коэффициент диффузии соответственно малым, и диффузии димеров не происходит.

3. Подвижные димеры можно рассматривать как мобильные дефекты на поверхности (поверхностные упругие включения). Благодаря потенциалу деформации поверхностного дефекта (димера), а также за счет локальной перенормировки поверхностной энергии, дефекты неоднородно деформируют поверх-

[1)]e-mail: emel@em.msk.ru

Рис.1. AFM скан поверхности световода после напыления атомов Ga в течении 30 мин со скоростью ~ 0.3 нм/мин: (a) освещенная область световода (импульсное лазерное излучение с длительностью импульсов 1 мс, частотой повторения 1 кГц и пиковой мощностью $F = 17$ мВт); (b) неосвещенная область световода (по результатам работы [2])

ность и нижележащий упругий континуум. В свою очередь, возникающая поверхностная неоднородная самосогласованная деформация, также через потенциал деформации дефекта, перераспределяет димеры вдоль поверхности. В работе [3] показано, что такая обратная ДД связь приводит к развитию ДД неустойчивости, при которой на поверхности нарастают во времени с инкреметом λ спаренные решетка поверхностной деформации $\xi = \xi(q)\exp(iqx + \lambda t)$ и решетка концентрации адатомов (димеров) $N_d = N_d(q)\exp(iqx + \lambda t)$, где координата x отсчитывается вдоль некоторого выделенного направления на поверхности. Инкремент ДД неустойчивости, в пределе относительно малой модуляции поверхностной энергии, имеет вид [3] $\lambda(q) = D_d q^2[(N_{d0}/N_{dc})(1 - l_d^2 q^2) - 1]$, где критическая концентрация димеров $N_{dc} = (1-\beta)(a\rho c_l^2 kT/\theta_d^2)$, $\beta = c_t^2/c_l^2$, c_l и c_t – соответственно продольная и поперечная скорости звука, ρ – плотность среды, a – параметр кристаллической решетки поверхности, θ_d – поверхностный деформационный потенциал димера, l_d – характеристическая длина взаимодействия димера с атомами решетки, лежащая в нанометровом диапазоне и определяющая длину экранировки упругого взаимодействия дефектов друг с другом [5]. При $\theta_d = 10$ эВ, $T = 100$ К, $a = 5\cdot 10^{-8}$ см, $\rho c_l^2 = 1\cdot 10^{12}$ эрг/см^3 имеем $N_{dc} \approx 1.8\cdot 10^{12}$ см$^{-2}$.

Зависимость $\lambda(q)$ имеет максимум при значении волнового числа $q = q_m$, которое определяет период $\Lambda = 2\pi/q_m$ доминирующей ДД решетки: $\Lambda(N_{d0}) = \sqrt{8}\pi l_d[1 - N_{dc}/N_{d0}]^{-1/2}$. Образование ДД решетки на поверхности происходит пороговым образом при превышении критической концентрации димеров $N_{d0} > N_{dc}$. При постоянной концентрации димеров $N_{d0} = \mathrm{const}$ период определяется температурой: $\Lambda(T) = \sqrt{8}\pi l_d[1 - T_0/T_c]^{-1/2}$, где критическая температура $T_c = \theta_d^2 N_{d0}/(1-\beta)a\rho c_l^2 k \sim 110$ К (при $N_{d0} = 2\cdot 10^{12}$ см$^{-2}$). Образование ДД решетки на поверхности возможно лишь при $T < T_c$.

4. Возникающее при образовании ДД решетки периодическое поверхностное деформационное поле создает потоки подвижных кластеров Ga, нуклеировавших случайным образом, направленные в экстремумы деформации. Благодаря этому растут только те кластеры, которые находятся в экстремумах поля поверхностной деформации. Таким образом, в освещенной области поверхности, после определенного промежутка времени роста, образуется плотная упаковка наночастиц с узким распределением по размерам, которое центрировано при значении, пропорциональном периоду ДД наноструктуры Λ. Как следует из данного рассмотрения, нуклеация ДД наноструктуры возможна лишь при $T < T_c$. Это условие согласуется с результатами [2], где наноструктурирование Ga происходило при $T = 100$ К и отсутствовало при $T = 300$ К. В области, где свет отсутствует, продукты осаждения при низкой температуре малоподвижны, и ДД неустойчивость происходить не мо-

Рис.2. Сглаженная амплитудная часть $|F(k_x,\, k_y)|$ фурье-спектра AFM снимка, приведенного на рис.1a. k_x, k_y – безразмерные волновые числа. Реальные волновые числа: $q_x = 2\pi k_x/L_x$, $q_y = 2\pi k_y/L_y$, где $L_x = 2000$ нм, $L_y = 2000$ нм – реальные размеры сканированного участка поверхности. Более яркие области соответствуют большим значениям $|F(k_x, k_y)|$

жет. 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.1b).

5. Выделение направления x на изотропной поверхности происходит в результате спонтанного нарушения симметрии ДД системы. Можно ожидать, что вследствие нелинейных парных взаимодействий ДД решеток друг с другом доминирующей структурой будет суперпозиция трех ДД решеток с волновыми векторами, образующими на поверхности правильный треугольник, то есть гексагональная ДД наноструктура (аналогичная [6, 7]). Абсолютные экстремумы деформации на поверхности при этом образуют гексагональную ячеистую структуру и могут служить центрами нуклеации ячеистой наноструктуры кластеров Ga.

Для проверки предсказания дальнего гексагонального порядка в расположении наночастиц нами было проведено компьютерное двумерное фурье-преобразование AFM снимка поверхности после осаждения (рис.1a). Сглаженная амплитудная часть фурье-спектра $|F(k_x, k_y)|$ представлена на рис.2. Наиболее интересной особенностью спектра является наличие трех пар интенсивных максимумов (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, то есть решетке наночастиц. Таким образом, наблюдаемая на рис.1a 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 дальнего квазигексагонального порядка в расположении наночастиц. Как видно из рис.2, максимумы расположены на плато, которое имеет квазигексагональную форму. Как показывает компьютерное моделирование, за форму плато ответственна форма наночастиц. Таким образом, проекция наночастиц на плоскость снимка имеет квазигексагональную форму, то есть форма наночастиц имеет тенденцию к гексагональной призме (это можно наблюдать на рис.1a).

Идеальный гексагональный порядок в рассматриваемом случае (рис.1a, рис.2) нарушен по следующим причинам. Неоднородность поверхности скола и деформация световода (наведенная, например, его скручиванием) вызывают появление поверхностного напряжения. Одноосное напряжение определенного знака (растягивающее или сжимающее), увеличивая коэффициент диффузии вдоль своего направления, "захватывает" одну из ДД решеток, ориентируя вектор решетки вдоль этого направления, и делает ее наиболее интенсивной. Этой выделенной напряжением ДД решетке соответствует пара наиболее интенсивных максимумов на рис.2. Напротив, напряжение противоположного знака (сжимающее или растягивающее) приводит к "отталкиванию" векторов ДД решеток от своего направления. Кроме этого, как показывает компьютерный анализ, фазовая часть фурье-спектра $\arg\left(F(k_x, k_y)\right)$ представляет собой функцию со случайно распределенными значениями в интервале $[\pi, \pi]$. Таким образом, три ДД решетки имеют случайные фазы, что также нарушает дальний гексагональный порядок в расположении наночастиц.

Авторы (ВИЕ и НИЖ) выражают благодарность Исследовательскому совету по инженерным и физическим наукам (EPSRC, Великобритания) за финансовую поддержку (грант # RG/R4441538/01).

1. V. A. Shchukin and D. Bimberg, Rev. Mod. Phys. **71**, 1125 (1999).

2. K. F. MacDonald, W. S. Brocklesby, V. I. Emel'yanov et al., Appl. Phys. Lett. **80**, 1643 (2002).
3. В. И. Емельянов, К. И. Еремин, Письма в ЖЭТФ **75**, 109 (2002).
4. X. G. Gong, G. L. Chiarrotti, M. Parinello, and E. Tosatti, Phys. Rev. **B43**, 14277 (1991).
5. В. И. Емельянов, И. М. Панин, ФТТ **39**, 2029 (1997); ibid. **42**, 1026 (2000); **43**, 637 (2001).
6. Г. Хакен, *Синергетика*, М.: Мир, 1980.
7. D. Walgraef, N. M. Ghoniem, and J. Lauzeral, Phys. Rev. **B56**, 15361 (1997).