

Бимодальная функция распределения по размерам в ансамбле наночастиц, образованных при лазерной абляции поверхности твердых тел

В. И. Емельянов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и волновых процессов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: emelyanov.vladimir@gmail.com

Статья поступила 08.04.2011, подписана в печать 28.05.2011

Развита дефектно-деформационная (ДД) модель образования ансамбля наночастиц при многоимпульсной лазерной абляции. Построена ДД теория бимодальной функции распределения по размерам наночастиц, которая выражает ее через бимодальный инкремент нарастания лазерно-индуцированных поверхностных ДД решеток. Полученная функция распределения по размерам соответствует экспериментальным данным.

Ключевые слова: лазерная абляция твердых тел, дефектно-деформационная теория бимодальной функции распределения по размерам наночастиц.

УДК: 538.9. PACS: 43.25.Rq, 66.30.Lw, 61.72.Yx, 68.55.Ln, 81.40.Lm, 61.80.Ba, 81.16.-с.

Введение

Ансамбли металлических и полупроводниковых наночастиц на поверхности металлов и полупроводников представляют большой интерес для лазерной физики вследствие гигантского возрастания оптических полей вблизи поверхности [1, 2]. Подобные наноструктурированные материалы могут также найти применение для хранения информации с высокой плотностью [3] и в оптоэлектронике [4].

Для получения ансамблей наночастиц на поверхности твердых тел используются различные методы. В настоящей работе мы фокусируем внимание на методе многоимпульсной лазерной абляции [5, 6]. В работе [7] полированная поверхность тантала облучалась под слоем воды последовательностью $N \sim 10^4$ лазерных импульсов длительностью 5 пс с длиной волны 248 нм и частотой повторения 10 Гц. В результате образовывался ансамбль наночастиц с бимодальной

функцией распределения по размерам, максимумы которой располагались на длинах волн 50 и 200–250 нм. В пространственном расположении наночастиц имеется скрытый гексагональный порядок, который выявляется фурье-преобразованием изображений облученной поверхности (рис. 1).

В настоящей работе в рамках теории дефектно-деформационной (ДД) неустойчивости [8] построена модель образования ансамбля наночастиц с бимодальной функцией распределения по размерам при многоимпульсной лазерной абляции, которая соответствует экспериментальным данным [7]. Отметим, что плотность энергии лазерного импульса при многоимпульсной лазерной абляции (в частности, в [7]) значительно превосходит порог плавления. Твердофазная ДД неустойчивость развивается в промежутках между импульсами после отвердевания поверхностного расплава. Периодические скопления дефектов, образующиеся в результате

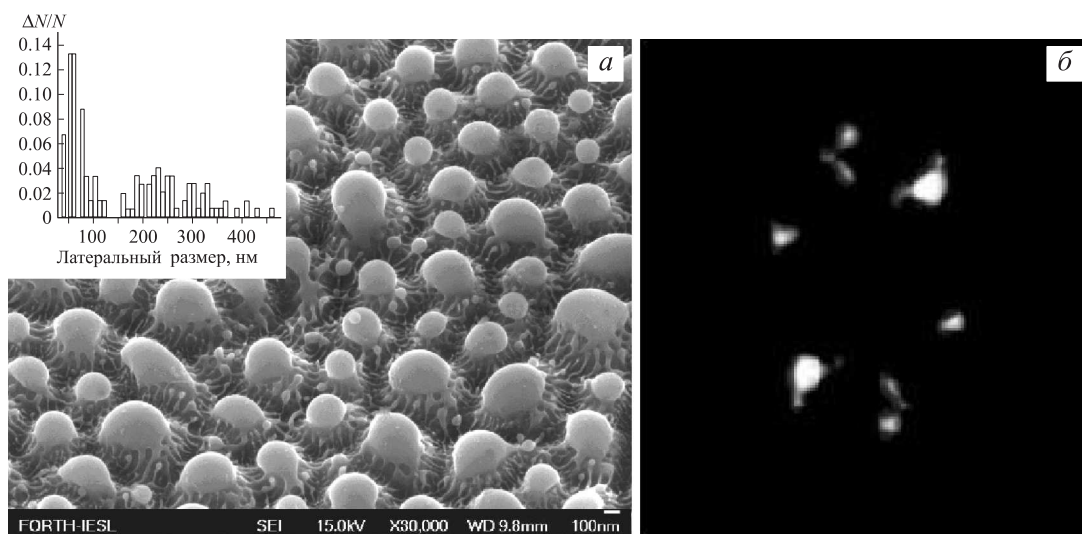


Рис. 1. а — АСМ изображение поверхности тантала после многоимпульсного лазерного облучения (5 пс, 248 нм, 10 Гц) под слоем воды. На врезке показана функция распределения наночастиц по латеральным размерам. Левый пик резко обрывается при размере наночастиц 50 нм [7]. б — Фурье-спектр изображения, показанного на рис. 1, а

развития ДД неустойчивости (см. разд. 4), не успевают размываться за счет диффузии в расплаве и поэтому ДД неустойчивость продолжает развиваться после каждого импульса.

1. Уравнения ДД неустойчивости изотропно напряженного поверхностного слоя с мобильными дефектами

Пусть плоскость $z = 0$ совпадает со свободной поверхностью образца и ось z направлена в глубь среды. Лазерное (или ионное) облучение кристалла приводит к образованию в поверхностном слое толщиной h мобильных точечных дефектов с концентрацией $n_d = n_d(x, y, z, t)$ ($d = v$ и $d = i$ для вакансий и междоузлий соответственно). В случае многоимпульсной лазерной абляции дефекты захватываются из поверхностного расплава при движении фронта отвердевания [8]. Пространственное распределение концентрации дефектов в этом слое записывается в виде

$$n_d(x, y, z, t) \equiv N_d(x, y, t)f(z), \quad (1)$$

где $N_d(x, y, t)$ — концентрация дефектов при $z = 0$, а функция $f(z)$ будет определена в (7).

Поток дефектов на поверхности

$$j_d(\mathbf{r}) = -D_d \nabla N_d + N_d \frac{D_d}{k_B T} \theta_d \nabla \xi_f \Big|_{z=0}. \quad (2)$$

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

$$\xi_f = -\nu \left(z - \frac{h}{2} \right) \Delta \left(1 + l_d^2 \Delta + L_d^4 \Delta^2 \right) \zeta, \quad (3)$$

где $\nu = (1 - 2\sigma_p)/(1 - \sigma_p)$, σ_p — коэффициент Пуассона, $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$. Линейная, знакопеременная зависимость деформации в пленке от z (3) характерна для волны Лэмба в пластинах [9]. Масштабные параметры

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

Члены с $l_d \sim h$ и $L_d \sim h$ в (3) были получены нами недавно путем обобщения теории изгиба тонких пластин, использующей приближение Кирхгофа [10], которая дает только первый член в правой части (3). Корректирующие факторы $f_1 > 1$ и $f_2 > 1$ рассматриваются как подгоночные параметры. Формула (3) использовалась нами ранее в микронном диапазоне [11].

Используя (2) и (3) в уравнении непрерывности, получаем уравнение

$$\frac{\partial N_d}{\partial t} = D_d \Delta N_d - \gamma_d N_d - \frac{\nu h D_d \theta_d}{2kT_B} \text{div} \left[N_d \nabla \left(\Delta \zeta + l_d^2 \Delta^2 \zeta + L_d^4 \Delta^3 \zeta \right) \right], \quad (5)$$

где $\gamma_d^{-1} \equiv \tau_d$ — время жизни дефекта. Зависимость коэффициента диффузии от ζ будет учтена в разд. 2.

Уравнение для ζ получается обобщением мембранного уравнения из [10]:

$$\frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} + l_0^2 c^2 \Delta^2 \zeta - \frac{\sigma_{\parallel}}{\rho_f} \Delta \zeta = \frac{\sigma_{\perp}}{\rho_f h} - \sum_d \left\{ \frac{\theta_d}{\rho_f h} \int_0^h \frac{\partial n_d}{\partial z} dz + \frac{\nu \theta_d}{\rho_f h} \int_0^h \left(z - \frac{h}{2} \right) \Delta n_d dz \right\}, \quad (6)$$

где $c^2 = E_f/\rho_f(1 - \sigma_p^2)$, $l_0^2 = h^2/12$, ρ_f и E_f — соответственно плотность и модуль Юнга, $\sigma_{\parallel} > 0$ — тангенциальное напряжение в пленке и σ_{\perp} — нормальное напряжение, действующее на пленку со стороны подложки.

Можно показать, что поскольку $h < \Lambda$, где Λ — характерный латеральный масштаб образующейся поверхностной ДД структуры, то концентрация дефектов n_d быстро подстраивается под распределение деформации вдоль оси z (3) и также является антисимметричной функцией z :

$$n_d(x, y, z, t) = N_d(x, y, t) \cdot \frac{2}{h} \left(\frac{h}{2} - z \right) \equiv N_d(x, y, t). \quad (7)$$

Изгиб поверхностной пленки вызывает появления вектора смещения среды $\mathbf{u} = \mathbf{u}(x, y, z, t)$ в подложке, который подчиняется уравнению

$$\frac{\partial^2 \mathbf{u}}{\partial t^2} = c_l^2 \Delta \mathbf{u} + (c_l^2 - c_t^2) \text{grad div } \mathbf{u}, \quad (8)$$

где c_l и c_t — продольная и поперечная скорости звука в подложке соответственно.

Ставим три граничных условия на границе раздела пленка-подложка. Смещение вдоль оси z непрерывно:

$$u_z(z = h) = \zeta. \quad (9)$$

Нормальное напряжение в подложке на границе раздела определяет нормальное напряжение в пленке $\sigma_{\perp}(x, y)$:

$$\left[\frac{\partial u_z}{\partial z} + (1 - 2\beta_s) \left(\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) \right]_{z=h} = \frac{\sigma_{\perp}(x, y)}{\rho_s c_l^2}, \quad (10)$$

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

$$\left[\frac{\partial u_{x_\alpha}}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x_\alpha} \right]_{z=h} = 0, \quad x_\alpha = \{x, y\}. \quad (11)$$

Уравнения (5)–(11) составляют замкнутую систему уравнений, описывающую ДД неустойчивость напряженного поверхностного слоя с мобильными дефектами.

2. Уравнение для фурье-амплитуд поля концентрации дефектов на поверхности

Учтем теперь внутримодовую кубическую нелинейность в (5), которая обусловлена зависимостью коэффициента диффузии в дрейфовом члене в (5) от

деформации:

$$D_d = D_d^0 \exp\left(-\frac{E_d - \theta_{ad}\xi_f}{k_B T}\right) \approx D_{d0} \left(1 + \frac{\theta_{ad}\xi_f}{k_B T}\right) \approx D_{d0} \left(1 + \frac{\nu h \theta_{ad}}{2k_B T} \Delta\zeta\right), \quad (12)$$

где D_{d0} — коэффициент диффузии с исходной активационной энергией E_d , θ_{ad} — активационный деформационный потенциал, и мы использовали (3), где положили $l_d = L_d = 0$, для выражения поверхностной деформации $\xi_f \equiv \xi_f(z=0)$ через изгибную координату ζ . Подставляем (12) в дрейфовый член в (5), оставляя диффузионный член без изменения (перенормировка его дает малую добавку к квадратичному дрейфовому члену). Получаем

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_d}{\partial t} = & D_{d0} \Delta N_d - \gamma_d N_d - \\ & - \frac{\nu h D_{d0} \theta_d}{2k_B T} \operatorname{div} \left[N_d \nabla \left(\Delta\zeta + l_d^2 \Delta^2 \zeta + L_d^4 \Delta^3 \zeta \right) \right] - \\ & - \frac{\nu^2 h^2 D_{d0} \theta_d \theta_{ad}}{4(k_B T)^2} \Delta\zeta \operatorname{div} \left[N_d \nabla \left(\Delta\zeta + l_d^2 \Delta^2 \zeta + L_d^4 \Delta^3 \zeta \right) \right]. \end{aligned} \quad (13)$$

Используем фурье-разложения

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \zeta_{\mathbf{q}} \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_{\mathbf{q}} t), \quad (14)$$

$$N_d(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} n_d(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_{\mathbf{q}} t), \quad (15)$$

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{\perp}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{q}} \sigma_{\perp}(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_{\mathbf{q}} t). \quad (16)$$

Ищем вектор смещения в подложке, подчиняющийся уравнению (8), в виде суперпозиции квазиэлевских волн, представляющих собой квазистатический (с нулевой частотой $\omega_{\mathbf{q}} = 0$) аналог поверхностной динамической волны Рэлея [9, 10]:

$$u_{lx_a} = -i \sum_{\mathbf{q}} q_{x_a} R(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - k_l z + \lambda_{\mathbf{q}} t), \quad (17)$$

$$u_{lz} = \sum_{\mathbf{q}} k_l R(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - k_l z + \lambda_{\mathbf{q}} t).$$

$$u_{lx_a} = -i \sum_{\mathbf{q}} \frac{q_{x_a}}{q} k_l Q(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - k_l z + \lambda_{\mathbf{q}} t), \quad (18)$$

$$u_{lz} = \sum_{\mathbf{q}} q Q(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} - k_l z + \lambda_{\mathbf{q}} t),$$

где $k_{l,t}^2 = q^2 + \lambda_{\mathbf{q}}^2/c_{l,t}^2$, $R(\mathbf{q})$ и $Q(\mathbf{q})$ — флуктуационные амплитуды.

Формулы (14) и (15) определяют суперпозиционную ДД структуру, состоящую из спаренных двумерных поверхностных ДД решеток поверхностного рельефа и концентрации дефектов. Каждую ДД решетку с волновым вектором \mathbf{q} можно рассматривать как квазистатическую волну Лэмба с длиной волны $\Lambda = 2\pi/q$, которая поддерживается самосогласованным распределением точечных дефектов. Каждая квазилэмбовская волна (14) связана с квазиэлевской волной с тем же самым волновым вектором \mathbf{q} из суперпозиции (17) и (18).

Решение системы уравнений (8)–(11) в фурье-представлении при условии $\lambda_{\mathbf{q}}^2/c_{l,t}^2 q^2 \ll 1$ дает

$$\sigma_{\perp}(\mathbf{q}) = \zeta_{\mathbf{q}} \cdot 2q(\beta_s - 1)\rho_s c_t^2. \quad (19)$$

Используя (19), (16) и (15) в (6), где в адиабатическом приближении $\partial^2 \zeta / \partial t^2 = 0$ и интегралы вычисляются с использованием (7), находим линейную связь изгибной координаты с концентрацией дефектов на поверхности:

$$\zeta_{\mathbf{q}}(t) = \sum_d \eta_d(\mathbf{q}) N_{\mathbf{q}}(t), \quad (20)$$

где $N_{\mathbf{q}} \equiv N_d(\mathbf{q}, t)$ и коэффициент ДД связи равен

$$\eta_d(\mathbf{q}) = -\frac{2\theta_d(1 + \nu l_0^2 q^2)}{\sigma_{\parallel} h q^2 [1 + l_{\parallel} q^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s/\sigma_{\parallel} q h]}. \quad (21)$$

При записи (21) использовано то, что модуль сдвига $\mu_s = \rho_s c_t^2$. Характеристический масштабный параметр $l_{\parallel} = h(\rho_f c^2/12\sigma_{\parallel})^{1/2} \sim h$.

Для простоты учтем в сумме (20) вклад от дефектов только одного типа. Совершая фурье-преобразование уравнения (5) с использованием в нем (20) и (21), получаем уравнение для фурье-амплитуды $N_{\mathbf{q}}$ концентрации дефектов на поверхности:

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_{\mathbf{q}}}{\partial t} = & \lambda_{\mathbf{q}} N_{\mathbf{q}} + D_{d0} \frac{1}{N_{\text{cr}}} \sum_{\mathbf{q}_1 \neq \mathbf{q}} (\mathbf{q}\mathbf{q}_1) \times \\ & \times \frac{1 + \nu l_0^2 q_1^2}{1 + l_{\parallel}^2 q_1^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s/\sigma_{\parallel} h q_1} N_{\mathbf{q}_1} N_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_1} - \\ & - D_{d0} \frac{1}{N_{\text{cr}}} \frac{\theta_{ad}}{\theta_d} \sum_{\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2} \mathbf{q}_1 (\mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2) \times \\ & \times \frac{1 + \nu l_0^2 q_1^2}{1 + l_{\parallel}^2 q_1^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s/\sigma_{\parallel} h q_1} \times \\ & \times \frac{1 + \nu l_0^2 (q - q_1 - q_2)^2}{1 + l_{\parallel}^2 (q - q_1 - q_2)^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s/\sigma_{\parallel} h (q - q_1 - q_2)} \times \\ & \times N_{\mathbf{q}_1} N_{\mathbf{q}_2} N_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_1-\mathbf{q}_2}. \end{aligned} \quad (22)$$

Здесь в нелинейных членах положено $l_d = L_d = 0$, а инкремент задается формулой

$$\begin{aligned} \lambda_{\mathbf{q}} = & -\gamma_d + \\ & + D_{d0} q^2 \left[\varepsilon \frac{(1 + \nu l_0^2 q^2) [1 - l_d^2 q^2 + L_d^4 q^4]}{1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s)\mu_s/\sigma_{\parallel} q h} \Theta(q_c - q) - 1 \right], \end{aligned} \quad (23)$$

где контрольный параметр $\varepsilon = N_{d0}/N_{\text{cr}}$, $N_{d0} = N_d(q=0, t)$ и критическая концентрация дефектов $N_{\text{cr}} = \sigma_{\parallel}/\nu\theta_d^2$. Введенная в (23) Θ -функция ($\Theta(q_c - q) = 0$ при $q > q_c$ и $\Theta(q_c - q) = 1$ при $q < q_c$) аннулирует зависимость $\lambda_{\mathbf{q}}$ на предельной изгибной моде с $q = q_c = \pi/h$. Это затухание является следствием обрезания спектра изгибных мод при $q = \pi/h$, аналогичное обрезанию спектра фононных мод на границе зоны Бриллюэна при значении волнового числа фононов $q = \pi/a$, где a — период кристаллической решетки [12].

3. Два максимума инкремента поверхностных ДД решеток как функции волнового числа

Для графического представления зависимости инкремента (23) от периода ДД решетки $\Lambda = 2\pi/q$ используем следующий набор значений параметров, характерных для экспериментов по лазерной абляции тантала [7]: $h = 2.5 \cdot 10^{-6}$ см (толщина расплава), $\sigma_p = 0.35$, $\sigma_{||} = 6 \cdot 10^9$ эрг·см⁻³, $D = 5 \cdot 10^{-8}$ см²·с⁻¹, $\rho c^2 = 10^{12}$ эрг/см³, $\mu_s = 10^{11}$ эрг·см⁻³, $\beta_s = 0.8$, $\gamma_d = D_d S^{-2}$, $S = 5 \cdot 10^{-6}$ см. Значения масштабных параметров $l_d = 7 \cdot 10^{-7}$ см и $L_d = 10^{-6}$ см вычислены по формулам (4) при значениях подгоночных параметров $f_1 = 1.87$ и $f_2 = 3.76$.

На рис. 2 показана зависимость $\lambda_q = \lambda_q(\Lambda)$ (23) при двух значениях контрольного параметра $\varepsilon = 33$ и $\varepsilon = 50$. Видно, что при превышении критической концентрации дефектов ($\varepsilon > 1$) инкремент имеет максимум при $\Lambda = \Lambda_m = 2\pi/q_m$ в длинноволновой области (L-пик). При больших значениях контрольного параметра в коротковолновой области появляется второй максимум (S-пик) при $\Lambda = \Lambda_c = 2\pi/q_c$. Соответствующее волновое число

$$q_c = \frac{\pi}{h} \quad (\Lambda_c = 2h). \quad (24)$$

4. Образование триад ДД решеток и двумерного ДД сверхкристалла

Таким образом, на линейном этапе ДД неустойчивости образуется поверхностная суперпозиция ДД решеток (14), (15) с отселектированными значениями волновых чисел q_m и q_c и близкими им значениями q , лежащими внутри двух полос усиления $\lambda_q > 0$. Направления соответствующих волновых векторов \mathbf{q} случайно распределены на поверхности. В работе [13] путем численных исследований нелинейного режима поверхностной ДД неустойчивости было показано, что благодаря трехволновым взаимодействиям ДД волн происходит образование равносторонних треугольников (триад) волновых векторов ДД решеток. Триады образуются независимо волновыми векторами, лежащими внутри как длинноволнового (L), так и коротковолнового (S) пиков (рис. 2). На определенной стадии ДД самоорганизации происходит ориентационное упорядочение триад [13]. Угловое упорядочение триад ведет к образованию ДД «сверхкристаллов» — двумерных гексагонально-периодических сверхрешеток с периодами $\Lambda = 2\pi/q$ (рис. 3). В каждом регулярном узле сверхкристалла (черные точки) находится скопление междоузлий, окруженное шестью скоплениями вакансий (светлые области).

Таким образом, каждая триада с определенным значением q (каждый гексагональный ДД сверхкристалл с периодом $\Lambda = 2\pi/q$) состоит из периодических скоплений междоузлий и вакансий, расположенных на холмах и в долинах поверхностного рельефа соответственно. При лазерной абляции удаление материала из вакансионных областей происходит с большей скоростью, чем из областей со скоплениями междоузлий. Благодаря этому скопления междоузлий служат зародышами наночастиц, которые растут в процессе многоимпульсной лазерной абляции. Таким образом, гексагональный порядок в расположении зародышей должен отражаться

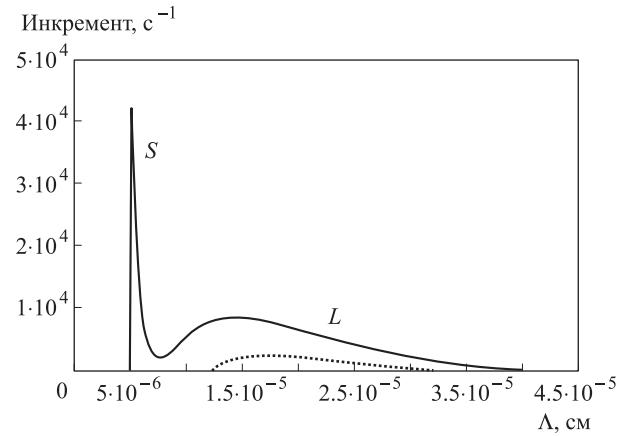


Рис. 2. Зависимость инкремента нарастания фурье-амплитуды ДД решетки λ_q от ее периода $\Lambda = 2\pi/q$ при двух значениях контрольного параметра: $\varepsilon = 33$ (точки) и $\varepsilon = 50$ (сплошная кривая). Зависимости получены с помощью формулы (23) при значениях параметров, приведенных в тексте. Обрыв зависимости инкремента от Λ происходит в точке $\Lambda = 2h$, т. е. на предельной изгибной моде с $q = q_c = \pi/h$

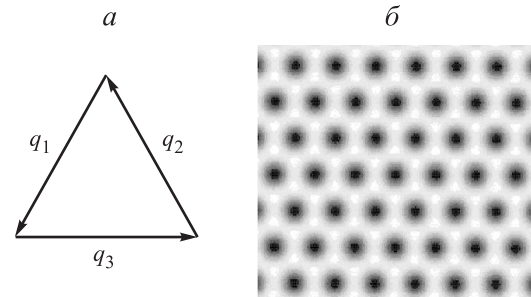


Рис. 3. Пространственный синхронизм трех ДД решеток с волновыми векторами \mathbf{q}_1 , \mathbf{q}_2 и \mathbf{q}_3 ($|\mathbf{q}_1| = |\mathbf{q}_2| = |\mathbf{q}_3|$) (триада (a) и суперпозиционная гексагональная ДД структура («сверхкристалл») $\cos \mathbf{q}_1 \mathbf{r} + \cos \mathbf{q}_2 \mathbf{r} + \cos \mathbf{q}_3 \mathbf{r}$, соответствующая триаде (б)

в пространственном распределении наночастиц, образованных в результате абляции. Это подтверждается фурье-преобразованием снимков облученных поверхностей (рис. 1, б).

5. Бимодальная функция распределения по размерам наночастиц

Каждую двумерную ДД триаду из суперпозиции (14), (15) с периодом $\Lambda = 2\pi/q$ и волновым числом q , лежащим внутри S- или L-пиков (рис. 2), будем рассматривать как двумерный гексагональный сверхкристалл, регулярные узлы которого заняты зародышами наночастиц (скоплениями междоузлий) подобно атомам, занимающим регулярные узлы кристаллической решетки в кристалле. Так же, как в случае кристаллической решетки, свободная энергия сверхрешетки минимизируется, когда часть регулярных узлов ее свободна. Поверхностная концентрация n_{SV} (см⁻²) таких «сверхвакансий» в гексагональной сверхрешетке с периодом Λ задается обычной термодинамической

формулой. Таким образом, функция распределения по размерам наночастиц (наноточек) задается выражением

$$n_{\text{dot}}(\Lambda) = \alpha \Lambda^{-2} - n_{\text{SV}}(\Lambda) = \alpha \Lambda^{-2} \left[1 - \exp \left(-\frac{E_{\text{SV}}(\Lambda)}{k_B T} \right) \right], \quad (25)$$

где E_{SV} — энергия связи одного зародыша в регулярном узле сверхрешетки (энергия образования сверхвакансии), $\alpha \Lambda^{-2}$ — поверхностная плотность ячеек в сверхрешетке, α — коэффициент пропорциональности, учитывающий форму ячейки в виде правильного шестиугольника.

Для определения E_{SV} используем следующее выражение для энергии ДД взаимодействия в изогнутом слое толщиной h :

$$W = - \int_S d\mathbf{r} \int_0^h dz \theta_d n_{d1}(\mathbf{r}, z) \xi(\mathbf{r}, z), \quad (26)$$

где S — площадь поверхности слоя. Разложение в ряд Фурье дает

$$W = -S \int_0^h dz \sum_q \theta_d n_{dq}(z) \xi_{-q}(z) \equiv \sum_q W_q. \quad (27)$$

Энергия ДД взаимодействия в одной сверхрешетке с волновым вектором $\mathbf{q} \parallel x$ в триаде из суперпозиции (14), (15) равна

$$\begin{aligned} W_q &= -S \int_0^h dz \theta_d n_d(q, z) \xi_{-q}(z) = \\ &= -S \frac{h \nu \theta_d^2}{3 \sigma_{\parallel}} \frac{1 + \nu l_0^2 q^2}{1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / \sigma_{\parallel} q h} |N_d(q, t)|^2. \end{aligned} \quad (28)$$

При вычислении интеграла в (28) использованы формулы (7), (3) с $l_d = L_d = 0$, а также формулы (20) и (21). Разделив W_q на число регулярных узлов в сверхрешетке $S \alpha / \Lambda^2$, получаем вклад сверхрешетки из триады с волновым числом q в энергию ДД взаимодействия в одном ее узле:

$$\begin{aligned} W_1 &= -S \int_0^h dz \theta_d n_d(q, z) \xi_{-q}(z) = -\frac{\Lambda^2}{\alpha} \frac{h \nu \theta_d^2}{3 \sigma_{\parallel}} \times \\ &\times \frac{1 + \nu l_0^2 q^2}{1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / \sigma_{\parallel} q h} |N_d(q, t)|^2. \end{aligned} \quad (29)$$

Такой же вклад дают две другие ДД решетки из триады (14), (15). Суммируя эти три вклада, получаем формулу для энергии связи зародыша наночастицы (скопления междоузлий) в одном из регулярных узлов гексагональной сверхрешетки с волновым числом q :

$$\begin{aligned} E_{\text{SV}}(q) &= -3W_1 = \frac{\Lambda^2}{\alpha} \frac{h \nu \theta_d^2}{3 \sigma_{\parallel}} \times \\ &\times \frac{1 + \nu l_0^2 q^2}{1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / \sigma_{\parallel} q h} |N_d(q, t)|^2. \end{aligned} \quad (30)$$

Величина $E_{\text{SV}}(q)$ определяет энергию образования сверхвакансии в регулярном узле гексагональной сверх-

решетки с волновым числом q . При выполнении условия $E_{\text{SV}}(q)/k_B T \ll 1$ мы разлагаем экспоненту в (25) в ряд и подставляем выражение (30). После преобразования с учетом $\Lambda = 2\pi/q$ получаем выражение для распределения зародышей наночастиц по размерам

$$n_{\text{dot}}(q, t) = \frac{h}{N_{\text{cr}}} \frac{1 + \nu l_0^2 q^2}{1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / \sigma_{\parallel} q h} |N_d(q, t)|^2, \quad (31)$$

где N_{cr} задается формулой (24). Формула (31) выражает функцию распределения размеров зародышей наночастиц через спектральную функцию флуктуаций поверхностной концентрации дефектов $|N_d(q, t)|^2$. Размер зародыша $\Lambda = 2\pi/q$ определяет размер наночастицы.

Для определения $|N_d(q, t)|^2$ достаточно учесть эффект самовоздействия ДД волн, который описывается вкладом с $\mathbf{q}_1 = \mathbf{q}_2 = \mathbf{q}$ в сумму по $\mathbf{q}_1, \mathbf{q}_2$ в последнем члене в правой части (22). Оставляя только этот вклад, получаем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial N_q}{\partial t} &= \lambda_q N_q + D_{d0} \frac{1}{N_{\text{cr}}} \sum_{\mathbf{q}_1 \neq \mathbf{q}} (\mathbf{q} \mathbf{q}_1) \times \\ &\times \frac{1 + \nu l_0^2 q_1^2}{1 + l_{\parallel}^2 q_1^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / \sigma_{\parallel} h q_1} N_{\mathbf{q}_1} N_{\mathbf{q}-\mathbf{q}_1} - \\ &- D_{d0} \frac{2}{N_{\text{cr}}^2} \frac{\theta_d}{\theta_d} \frac{q^2 (1 + \nu l_0^2 q^2)^2}{[1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / \sigma_{\parallel} h q]^2} |N_q|^2 N_q. \end{aligned} \quad (32)$$

Второй (квадратичный) член в правой части (32) описывает образование триад и их ориентационное упорядочение на характеристическом времени t_{θ} [13]. На временах $t > t_{\theta}$ этот член описывает циклический обмен дефектами между тремя ДД решетками в триаде (рис. 3, а). Этот процесс сохраняет число дефектов в триаде и, следовательно, в каждой ДД решетке в триаде. Поэтому при вычислении стационарной спектральной функции $|N_q|^2$ можно пренебречь квадратичным членом в (32). Тогда из (32) при условиях $\partial N_q / \partial t = 0$ и $\theta_{\text{ad}} > 0$ имеем

$$|N_q|^2 = N_{\text{cr}}^2 \frac{\lambda_q}{D_{d0} q^2} \frac{\theta_d}{2 \theta_{\text{ad}}} \frac{[1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / \sigma_{\parallel} h q]^2}{(1 + \nu l_0^2 q^2)^2}. \quad (33)$$

Подставляя (33) в (31), получаем функцию распределения по размерам зародышей наночастиц в виде

$$n_{\text{dot}}(q, t) = C \frac{1 + l_{\parallel}^2 q^2 + 2(1 - \beta_s) \mu_s / \sigma_{\parallel} h q}{1 + \nu l_0^2 q^2} \frac{\lambda_q}{D_{d0} q^2}, \quad (34)$$

где $C = N_{\text{cr}} h \theta_d / 2 \theta_{\text{ad}}$ и инкремент λ_q задается формулой (23). Постоянная C (34) соответствует диффузионной кубической внутримодовой нелинейности в уравнении (32). Волновое число q связано с размером наночастицы Λ соотношением $q = 2\pi/\Lambda$.

Из рис. 2 видно, что при относительно малых значениях контрольного параметра ($\varepsilon = 33$) инкремент обладает одним максимумом λ_m при значении $q = q_m$, так что функция распределения по размерам также обладает лишь одним L-максимумом при $\Lambda = \Lambda_m$. Мы не будем рассматривать этот случай одномодальной функции распределения и обратимся сразу к случаю

относительно больших значений контрольного параметра ε , когда появляется второй коротковолновый S-максимум инкремента на предельной изгибной моде (рис. 2, $\varepsilon = 50$).

Вычисленная стационарная функция распределения по размерам наночастиц (34) показана на рис. 4. При вычислении использовано выражение для инкремента λ_q (23) при значениях параметров, соответствующих рис. 2, $\varepsilon = 50$. Кроме этого использовано $D_d = D_{d0}$, $k_B T = 0.1$ эВ и $\theta_d = 100$ эВ. В результате получаем при условии $\theta_d = \theta_{ad}$ значение $C = 10^{11}$ см $^{-2}$. Чтобы получить разумное значение для высоты S-пика на рис. 4, в вычислениях было использовано значение $C = 10^8$ см $^{-2}$. Это расхождение может быть связано с тем, что рост ДД фурье-амплитуд ограничивается какой-либо более сильной внутримодовой кубической нелинейностью, чем диффузионная нелинейность (например, изгибной нелинейностью слоя). Этот вопрос требует дополнительных исследований.

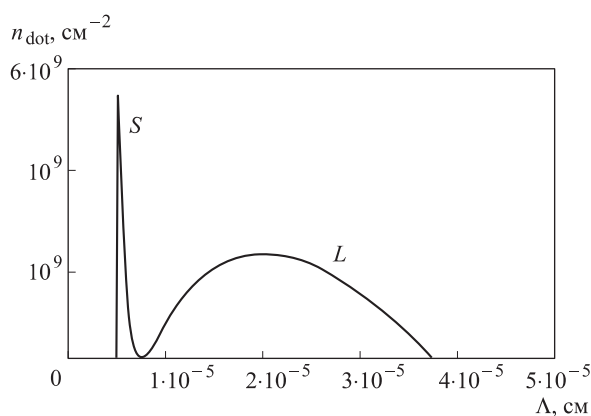


Рис. 4. Стационарная бимодальная функция распределения по размерам наночастиц. Вычислена по формуле (34) при значениях параметров, приведенных в тексте

Как видно из сравнения рис. 4 и рис. 1, теоретическая бимодальная функция распределения по размерам наночастиц соответствует по виду экспериментальному

распределению, полученному при лазерной абляции тантала в работе [7]. Резкая асимметрия S-пика в зависимости $n_{dot} = n_{dot}(\Lambda)$ объясняется обрезанием зависимости $\lambda_q = \lambda_q(\Lambda)$ (рис. 2) на предельной изгибной моде при $\Lambda = \Lambda_c = 2h$ (т.е. при $q = q_c = \pi/h$). Теория хорошо описывает также асимметрию длинноволнового L-пика экспериментального распределения.

Максимумы теоретического распределения (рис. 4, $\varepsilon = 50$) расположены при $\Lambda_c \approx 5 \cdot 10^{-6}$ см (S-пик) и $\Lambda_m \approx 2 \cdot 10^{-5}$ см (L-пик), что соответствует экспериментальным значениям (рис. 1). Таким образом, стационарная бимодальная функция распределения по размерам наночастиц (34), (23), полученная в настоящей работе, адекватно описывает экспериментальное распределение [7], показанное на рис. 1.

Список литературы

1. Surface-Enhanced Raman Scattering-Physics and Applications // Topics Appl. Phys. 2006. **103** / Ed. by K. Kneipp, M. Moskovits, H. Kneipp.
2. Емельянов В.И., Коротеев Н.И. // УФН. 1981. **135**. С. 345.
3. Denisjuk A.I., MacDonald K.F., Garcia de Abajo F.J., Zheludev N.I. // Jpn. J. Appl. Phys. 2009. **48**. P. 03A065.
4. Walters R.J., Bourianoff G.I., Atwater H.A. // Nat. Mater. 2005. **4**. P. 143.
5. Semaltianosa N.G. // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2010. **35**, N 2. P. 105.
6. Shafeev G.A. // Nanoparticles: New Research / Ed. by S. L. Lombardi. N. Y.: Nova Science Publ., 2008. P. 1.
7. Barmina E.V., Barberoglou M., Zorba V. et al. // Quantum Electron. 2009. **39**. P. 89.
8. Emel'yanov V.I. // Phase Transitions Induced by Short Laser Pulses / Ed. by G. A. Shafeev. N. Y.: Nova Science Publ., 2009. Chap. 6, P. 180.
9. Викторов А.И. Звуковые поверхностные волны в твердых телах. М., 1981.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М., 1987.
11. Емельянов В.И., Рухляда Н.Я. // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2009. **10**, № 6. P. 3.
12. Займан Дж.М. Принципы теории твердого тела. М., 1966.
13. Emel'yanov V.I., Seval'nev D.M. // Laser Physics. 2011. **21**. P. 566.

Bimodal size distribution function in nanoparticle ensemble formed under the laser irradiation of the surface of solids

V. I. Emel'yanov

Department of General Physics and Wave Processes, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: emelyanov.vladimir@gmail.com.

Defect-Deformational (DD) model of formation of nanoparticle ensemble on the surface of solids under multipulse laser ablation is developed. The DD theory of bimodal nanoparticles size distribution is developed that expresses it via the bimodal growth rate of the DD surface gratings generated by laser irradiation. The obtained size distribution function corresponds to the experimental data.

Keywords: laser ablation of solids, defect-deformational theory of bimodal nanoparticle size distribution function.

PACS: 43.25.Rq, 66.30.Lw, 61.72.Yx, 68.55.Ln, 81.40.Lm, 61.80.Ba, 81.16.-c.

Received 8 April 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 4(2011).

Сведения об авторе

Емельянов Владимир Ильич — докт. физ.-мат. наук, профессор, профессор; e-mail: emelyanov.vladimir@gmail.com.