

Пороговая нуклеация нанометровой периодической структуры адатомов с участием поверхностной статической акустической волны

В. И. Емельянов¹⁾, К. И. Еремин

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

Поступила в редакцию 20 декабря 2001 г.

Развита теория нуклеации периодической нанометровой структуры адатомов, происходящей в результате неустойчивости, обусловленной взаимодействием адатомов с самосогласованной акустической квази-рэлеевской волной. Определены периоды структуры как функции концентрации адатомов и температуры. На основе полученных результатов предложен механизм недавно обнаруженного эффекта наноструктурирования при низкотемпературной молекулярно-лучевой эпитаксии Ga в присутствии лазерного излучения.

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. Период таких структур обычно определяется из расчета стационарной (равновесной) свободной энергии образовавшейся структуры [1]. Для некоторых задач, однако, представляет интерес рассмотрение начальной стадии образования (нуклеации) периодических наноструктур адатомов (см. ниже). В настоящей работе развита кинетическая теория спонтанной нуклеации поверхностной нанометровой решетки, происходящей в результате неустойчивости в системе адатомов, взаимодействующих через поле деформации.

Адсорбированные в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии или осаждения атомы можно рассматривать как дефекты на поверхности (поверхностные упругие включения). Благодаря потенциалу деформации, а также за счет локальной перенормировки поверхностной энергии дефекты неоднородно деформируют поверхность и низележащий упругий континуум. В свою очередь, возникающая неоднородная самосогласованная деформация, также через потенциал деформации, перераспределяет адатомы вдоль поверхности.

В настоящей работе показано, что при превышении определенного критического значения концентрации адатомов такая обратная дефектно-деформационная (ДД) связь приводит к развитию ДД неустойчивости с возникновением нанометровой

периодической модуляции рельефа поверхности и скоплением адатомов в максимумах или минимумах этой модуляции. Компоненты вектора смещения среды в такой ДД структуре задаются выражениями, совпадающими с соответствующими формулами для вектора смещения в рэлеевской поверхностной акустической волне (ПАВ), взятыми в статическом пределе (частота волны $\omega = 0$).

2. Пусть поверхность изотропного твердого тела совпадает с плоскостью $z = 0$, причем ось z направлена с поверхности в глубь среды.

Уравнение для вектора смещения среды \mathbf{u} имеет вид

$$\partial^2 \mathbf{u} / \partial t^2 = c_l^2 \Delta \mathbf{u} + (c_t^2 - c_l^2) \text{grad}(\text{div} \mathbf{u}), \quad (1)$$

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

Предположим, что возникло пространственно-неоднородное вдоль выделенного направления x поверхностное возмущение упругого континуума, которое зададим в виде статической ($\omega = 0$) квази-рэлеевской ПАВ [2] с амплитудой, экспоненциально нарастающей во времени:

$$u_x = -iqR \exp(iqx + \lambda t - k_t z) - ik_t Q \exp(iqx + \lambda t - k_t z), \quad (2a)$$

$$u_z = k_l R \exp(iqx + \lambda t - k_l z) + qQ \exp(iqx + \lambda t - k_t z), \quad (2б)$$

$$k_{l,t}^2 = q^2 + \lambda^2 / c_{l,t}^2, \quad (3)$$

¹⁾e-mail: emel@em.msk.ru

где λ – инкремент ДД неустойчивости, R , Q – затравочные амплитуды ПАВ. Формулы (2), (3) задают решение уравнения (1).

Деформация ξ на поверхности связана с компонентами вектора смещения соотношением

$$\xi = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_z}{\partial z} = \xi(q) \exp(iqx + \lambda t), \quad \xi(q) = -\frac{\lambda^2}{c_l^2} R. \quad (4)$$

Пространственно-неоднородная поверхностная деформация ξ вызывает возмущение однородного распределения адатомов:

$$N_d = N_{d0} + N_{d1}(x) = N_{d0} + N_{d1}(q) \exp(iqx + \lambda t), \quad (5)$$

где N_{d0} – пространственно-однородная часть, $N_{d1}(q)$ – амплитуда пространственно-неоднородного возмущения ($N_{d1}(x) \ll N_{d0}$).

Уравнение для N_d имеет вид, аналогичный уравнению для концентрации дефектов в объеме [3]:

$$\frac{\partial N_d}{\partial t} = D_d \frac{\partial^2 N_d}{\partial x^2} - D_d \frac{\theta_d}{k_B T} \frac{\partial}{\partial x} \left[N_d \frac{\partial}{\partial x} \left(\xi + l_d^2 \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} \right) \right], \quad (6)$$

где D_d – коэффициент поверхностной диффузии адатомов, θ_d – поверхностный деформационный потенциал адатома, l_d – характеристическая длина взаимодействия адатома с атомами решетки [3]. Член, пропорциональный l_d , учитывает нелокальность взаимодействия адатомов с атомами поверхности [3, 4].

Линеаризуя (6), с учетом условия $N_{d1}(x) \ll N_{d0}$, получаем с использованием (5)

$$(\lambda + D_d q^2) N_{d1}(q) = D_d N_{d0} \frac{\theta_d}{k_B T} q^2 [1 - l_d^2 q^2] \xi(q). \quad (7)$$

Неоднородная концентрация адатомов $N_{d1}(x)$ модулирует поверхностную энергию $\sigma(x) = \sigma_0 + (\partial\sigma/\partial N_d) N_{d1}(x)$, благодаря чему на поверхности возникает сдвиговое (латеральное) напряжение $\partial\sigma(x)/\partial x$, которое компенсируется сдвиговым напряжением в среде. Граничное условие, выражающее баланс латеральных напряжений в линейном приближении по деформации, имеет вид

$$\mu \left[\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right]_{z=0} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial N_d} \right) \frac{\partial N_{d1}(x)}{\partial x}, \quad (8)$$

где μ – модуль сдвига среды. Ниже мы будем рассматривать коэффициент $(\partial\sigma/\partial N_d)$ как заданный феноменологический параметр.

Взаимодействие адатомов с поверхностью среды через потенциал деформации приводит также к возникновению нормального напряжения на поверхнос-

ти. Соответствующее (линейное по деформации) граничное условие имеет вид

$$\left[\frac{\partial u_z}{\partial z} + (1 - 2\beta) \frac{\partial u_x}{\partial x} \right]_{z=0} = \frac{\theta_d N_{d1}(x)}{\rho c_l^2 a}, \quad (9)$$

где a – параметр кристаллической решетки поверхности, $\beta = c_l^2/c_t^2$, ρ – плотность среды.

Подставляя (7), с учетом (4), а также (2), в (8) и (9), получаем систему двух линейных уравнений относительно амплитуд R и Q . Из условия равенства нулю детерминанта этой системы получаем дисперсионное уравнение ДД неустойчивости:

$$[q^2 + k_t^2]^2 - 4q^2 k_l k_t = \frac{2\lambda^2}{\beta c_l^2} \frac{\theta_d N_{d0}}{k_B T \rho c_l^2} \frac{D_d q^2}{\lambda + D_d q^2} \times \\ (1 - l_d^2 q^2) \left[q^2 k_t \frac{\partial\sigma}{\partial N_d} + (q^2 + k_t^2) \frac{\theta_d}{2a} \right]. \quad (10)$$

При замене $\lambda \rightarrow i\omega$ левая часть уравнения (10) совпадает с рэлеевским детерминантом, равенство нулю которого определяет закон дисперсии рэлеевской акустической волны [2]. Правая часть (10) описывает силовое действие ($\sim \theta_d$) адатомов, деформирующее поверхность и приводящее к ДД неустойчивости.

Раскладывая k_l и k_t по степеням малого параметра $(\lambda^2/c_l^2 q^2)$, находим из (10) выражение для инкремента ДД неустойчивости:

$$\lambda(q) = D_d q^2 \times \\ \times \left[\frac{\theta_d N_{d0}}{(1 - \beta) k_B T \rho c_l^2} (1 - l_d^2 q^2) \left(q \frac{\partial\sigma}{\partial N_d} + \frac{\theta_d}{a} \right) - 1 \right]. \quad (11)$$

3. Рассмотрим два предельных случая выражения (11).

А. Если можно пренебречь сдвиговым напряжением ($\theta_d/a \gg q(\partial\sigma/\partial N_d)$), то из (11) при $T = \text{const}$ имеем

$$\lambda(q) = D_d q^2 \left[\frac{N_{d0}}{N_{dc}} (1 - l_d^2 q^2) - 1 \right], \quad (12)$$

где N_{dc} – критическая концентрация адатомов:

$$N_{dc} = (1 - \beta) \frac{a \rho c_l^2 k_B T}{\theta_d^2}. \quad (13)$$

При $\theta_d = 10$ эВ, $T = 100$ К, $a = 5 \cdot 10^{-8}$ см, $\rho c_l^2 = 10^{12}$ эрг/см³ из (13) имеем оценку $N_{dc} \approx 1.8 \cdot 10^{12}$ см⁻².

Зависимость (12) имеет максимум при значении $q = q_m$, которое определяет период $\Lambda = 2\pi/q_m$ доминирующей ДД решетки:

$$\Lambda(N_{d0}) = \sqrt{8\pi} l_d [1 - N_{dc}/N_{d0}]^{-1/2}. \quad (14)$$

Образование ДД решетки на поверхности происходит пороговым образом при превышении критической концентрации адатомов $N_{d0} > N_{dc}$. На пороге ДД неустойчивости ($N_{d0} \rightarrow N_{dc}$) период $\Lambda \rightarrow \infty$, при $N_{d0} \gg N_{dc}$ период асимптотически стремится к минимальному значению $\Lambda = \sqrt{8}\pi l_d$.

При постоянной концентрации адатомов $N_{d0} = \text{const}$ период определяется температурой:

$$\Lambda(T) = \sqrt{8}\pi l_d [1 - T/T_c]^{-1/2}, \quad (15)$$

где T_c – критическая температура:

$$T_c = \frac{1}{(1 - \beta)} \frac{\theta_d^2 N_{d0}}{a \rho c_l^2 k_B}. \quad (16)$$

При $N_{d0} = 2 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ из (16) получаем оценку критической температуры $T_c \approx 110 \text{ К}$.

Согласно (15), образование ДД решетки на поверхности возможно лишь при $T < T_c$. При $T \rightarrow 0$ период стремится к минимальному значению $\Lambda = \sqrt{8}\pi l_d$, при $T \rightarrow T_c$ период $\Lambda \rightarrow \infty$.

Б. Рассмотрим второй предельный случай выражения (11), когда можно пренебречь нормальным напряжением ($\theta_d/a \ll q(\partial\sigma/\partial N_d)$). Необходимым условием ДД неустойчивости является условие $\theta_d(\partial\sigma/\partial N_d) > 0$. Из (11) тогда имеем

$$\lambda(q) = D_d q^2 [p q l_d (1 - l_d^2 q^2) - 1], \quad (17)$$

где p – безразмерный управляющий параметр:

$$p = \frac{1}{(1 - \beta)} \frac{\theta_d(\partial\sigma/\partial N_d) N_{d0}}{l_d \rho c_l^2 k_B T}. \quad (18)$$

Зависимость (17) имеет максимум при значении $q = q_m$, которое определяется из условия $\partial\lambda(q)/\partial q = 0$ и задается решением уравнения

$$5p l_d^3 q_m^3 - 3p l_d q_m + 2 = 0. \quad (19)$$

Соответствующий период доминирующей ДД решетки

$$\Lambda = \Lambda(p) = \sqrt{5}\pi l_d / \cos \left[\frac{\arccos(-\sqrt{5}/p)}{3} \right]. \quad (20)$$

Условие $\lambda(q_m) \geq 0$ определяет критическое значение управляющего параметра: $p \geq p_c = 2.597$, при превышении которого возникает ДД неустойчивость.

Отметим, что, как видно из (14), (15) и (20), период поверхностной сверхрешетки адатомов пропорционален характеристической длине взаимодействия адатомов с атомами решетки l_d , лежащей в нанометровом диапазоне. Дисперсионный параметр l_d был

введен в теорию самоорганизации объемных ДД наноструктур в работе [3]. При сравнении предсказаний теории с экспериментальными результатами параметр l_d можно рассматривать, аналогично [3], как подгоночный параметр. В [4] исследована динамика образования трехмерных ДД наноструктур, характер которой также определяется l_d . В [5] показано, что параметр l_d определяет длину экранировки упругого взаимодействия дефектов друг с другом в средах с высокой концентрацией точечных дефектов.

4. Выделение направления x на поверхности кристалла происходит благодаря упругой анизотропии, а на изотропной поверхности может происходить в результате внешнего воздействия, наводящего упругую анизотропию, либо благодаря спонтанному нарушению симметрии ДД системы, аналогично [6]. Рост амплитуд соответствующей ДД решетки (2), (4), (5) насыщается за счет упругой нелинейности ДД системы. При этом на поверхности образуется стационарная одномерная сверхрешетка адатомов (одномодовая ДД структура). Расчет ее амплитуды можно провести, учитывая нелинейность в граничных условиях (8), (9). Можно ожидать, что, аналогично [6, 7], при достаточном превышении над порогом генерации одномодовой структуры наиболее вероятным оказывается образование двухмодовой или трехмодовой (гексагональной) наноструктуры. Абсолютные экстремумы деформации на поверхности при этом образуют ячеистую структуру и могут служить центрами нуклеации ячеистой поверхностной наноструктуры адатомов.

В связи с этим предсказанием отметим, что недавно группа проф. Н. И. Желудева (Университет Г. Саутгэмптона) сообщила о наблюдении образования практически плотной упаковки наночастиц Ga с узким распределением по размерам на освещенной части торца кварцевого световода (в его сердцевине) при низкотемпературной (100 К) молекулярно-лучевой эпитаксии Ga [8]. В той части торца, где лазерное излучение отсутствовало (в области вокруг сердцевинки) образовывались частицы Ga с широким распределением по размерам (вплоть до микронных).

Рассмотрение, проведенное в настоящей работе, дает следующий возможный сценарий образования ансамбля наночастиц Ga с узким распределением по размерам в присутствии лазерного излучения.

Излучение с длиной волны 1550 нм [8], лежащей внутри молекулярной полосы поглощения ковалентно связанных димеров Ga [9], возбуждает димеры из связывающего в антисвязывающее состояние [10], увеличивая, таким образом, подвижность димеров и малых кластеров Ga. Это делает возможным разви-

тие на освещенной части поверхности торца светодиода ДД неустойчивости, приводящей к нуклеации ячеистой наноструктуры адатомов. Возникающее при этом 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 (14), (15) или (20). Как следует из данного рассмотрения, нуклеация ДД наноструктуры возможна лишь при достаточно низкой температуре, меньшей критической. Это условие согласуется с результатами [8], где наноструктурирование Ga происходило при $T = 100$ К и отсутствовало при $T = 300$ К.

В области, где свет отсутствует (вне сердцевины), продукты осаждения при низкой температуре малоподвижны и ДД неустойчивость происходить не может. В этой области частицы нуклеируют случайным образом и их дальнейший рост также происхо-

дит случайно. В результате в неосвещенной области образуются частицы Ga с широким распределением по размерам.

Один из авторов (ВИЕ) выражает 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. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теория упругости*, М.: Наука, 1987.
3. В. И. Емельянов, И. М. Панин, *ФТТ* **39**, 2029 (1997).
4. В. И. Емельянов, И. М. Панин, *ФТТ* **42**, 1026 (2000).
5. В. И. Емельянов, *ФТТ* **43**, 637 (2001).
6. Г. Хакен, *Синергетика*, М.: Мир, 1980.
7. D. Walgraef, N. M. Ghoniem, and J. Lauzeral, *Phys. Rev.* **B56**, 15361 (1997).
8. K. F. MacDonald, W. S. Brocklesby, V. I. Emel'yanov et al., <http://xxx.soton.ac.uk/abs/physics/0105042> (2001).
9. X. G. Gong, G. L. Chiarrotti, M. Parinello, and E. Tosatti, *Phys. Rev.* **B43**, 14277 (1991).
10. K. F. MacDonald, V. A. Fedotov, R. W. Eason et al., *J. Opt. Soc. Am.* **B18**, 331 (2001).