

УДК 544.537

**ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ОБРАЗОВАНИЯ АНСАМБЛЯ НАНОЧАСТИЦ
С БИМОДАЛЬНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО РАЗМЕРАМ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НЕПРЕРЫВНОГО
ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПЛЕНКИ РbTe**

© 2013 г.

А.А. Макаров, А.О. Кучерик

Владимирский госуниверситет

frostmorn_90@mail.ru

Поступила в редакцию 30.11.2012

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

Ключевые слова: непрерывное лазерное воздействие, пленки РbTe, образование ансамбля наночастиц, бимодальная функция распределения, имитационное моделирование, дефектно-деформационная теория.

Введение

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

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

Эксперимент

Исследовались полупроводниковые пленки РbTe (толщиной 1.6 мкм), выращенные методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подложках (111)Si с тонким буферным слоем фторида кальция толщиной 2 нм. Слои РbTe имели монокристаллическую структуру с ориентацией (111) вдоль оси роста. Поверхность пленок характеризовалась блочным, ламелиобразным строением с латеральным размером блоков 1–3 мкм и перепадом высот рельефа 10–20 нм (рис. 1).

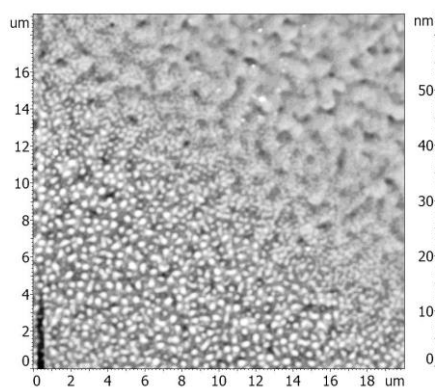


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности РbTe после облучения непрерывным лазерным излучением мощностью 8 Вт.

Ансамбль наночастиц, образованный в пределах пучка облучения, находится в левом нижнем углу. В правом верхнем углу – исходная поверхность пленки. Размер наночастиц убывает с приближением к границе двух зон облученной и необлученной областей.

Эпитаксиальные структуры PbTe/CaF₂/Si со стороны пленки теллурида свинца подвергались воздействию непрерывного излучения лазера с длиной волны 1.06 мкм (длина оптического поглощения $h_{abs} \sim 10^{-5}$ см [6]).

Схема эксперимента подобна использованной в работе [7]. Образец располагался на координатном столике с пошаговым перемещением в процессе лазерного облучения со скоростью 80 мкм•с⁻¹, так что время воздействия в одной точке составляло $t_{irr} \sim 3 \cdot 10^{-1}$ с.

Мощность лазерного излучения изменялась в диапазоне 5-10 Вт; дальнейшее увеличение мощности приводило к плавлению поверхности. При мощности лазерного излучения менее 5 Вт не удавалось зафиксировать какую-либо модификацию рельефа поверхности образца. При диаметре лазерного пучка 30 мкм мощность 10 Вт соответствует интенсивности 10⁵ Вт•см⁻². Изображения поверхности образца были получены с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Интегра-Аура.

В результате лазерного воздействия в зоне лазерного пучка образовывался ансамбль наночастиц (рис. 1) с бимодальной функцией распределения по латеральным размерам Λ (рис. 2), обладающей двумя ярко выраженными максимумами при $\Lambda = 100$ нм и $\Lambda = 300$ нм.

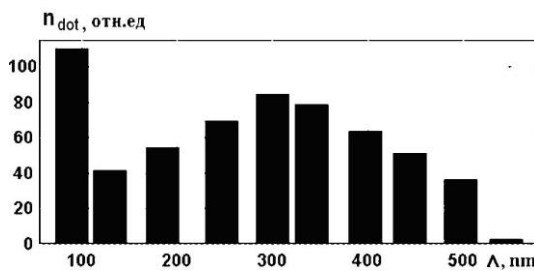


Рис. 2. Экспериментальная нормированная гистограмма распределения латеральных размеров наночастиц.

Для ее построения использовался пакет Image Analysis поставляемый с микроскопом Ntegra Aura.

При мощности лазерного излучения 8 Вт плотность числа наночастиц (наноточек) составляла $n_{dot} = 5.25 \cdot 10^8$ см⁻². Высота поверхностных шероховатостей, образованных наночастицами, определена в диапазоне 30–60 нм. Средний латеральный размер наноструктур уменьшался с расстоянием от центра лазерного пятна (рис. 3).

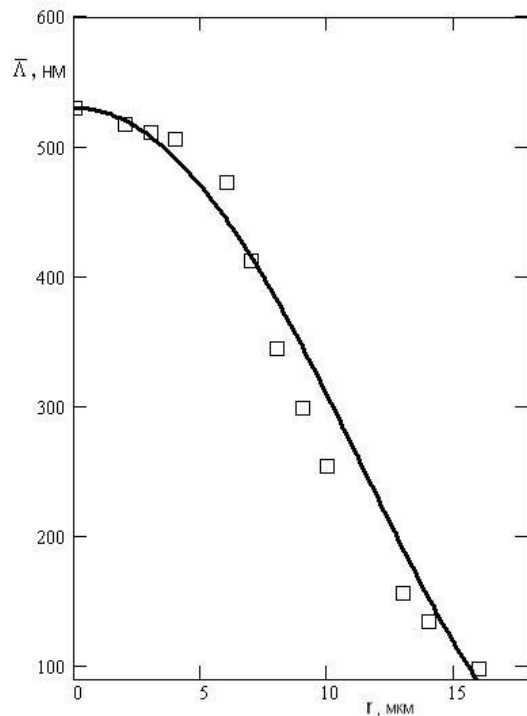


Рис. 3. Экспериментальная зависимость среднего размера наночастицы $\bar{\Lambda}$ от ее расстояния до центра лазерного пятна r (квадраты).

Сплошная линия соответствует зависимости, полученной по ДД-теории [5]:

$$\bar{\Lambda}(r) = 530 \exp[-a(\exp(r^2/r_0^2) - 1)] \text{ мкм},$$

где $a = 1.5$, $r_0 = 18$ мкм.

Обсуждение

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

Поглощение светового излучения на длине поглощения l_{abs} полупроводника создает в приповерхностном слое плазменно-обогащенный слой толщиной, равной длине диффузии носителей $l_{dif} = (D_e \tau_e)^{1/2}$, при этом, благодаря рекомбинационно-стимулированным процессам порождения точечных дефектов на поверхности и их диффузии в объем, образуется приповерхностный дефектно обогащенный слой толщи-

ной $l_d = (D_d \tau_{irr})^{1/2} < l_{dif} \cdot l_{abs}$, где D_d – коэффициент диффузии дефекта. При $D_d \sim 6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, имеем $l_d \sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}$.

В сильно неравновесных условиях, создаваемых лазерным облучением (повышенная температура, механические напряжения, рекомбинационно-стимулированная диффузия), точечные дефекты в приповерхностном слое имеют повышенную подвижность. При превышении концентрации дефектов некоторого критического значения приповерхностный слой становится неустойчивым и переходит от плоской геометрии к периодически изогнутой поверхности с одновременным скоплением междоузлий на холмах и вакансий во впадинах поверхностного рельефа (поверхностная ДД-неустойчивость [5]). При этом на поверхности образца нарастает ДД-структура, образованная суперпозицией ДД-решеток – решеток нормального смещения поверхности

$$\zeta(\mathbf{r}, t) = \sum_q \zeta_q \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_q t),$$

спаренных с решетками концентрации поверхностных дефектов

$$N_d(\mathbf{r}, t) = \sum_q n_d(\mathbf{q}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r} + \lambda_q t),$$

λ_q – инкремент ДД-решетки, вектор \mathbf{q} лежит на плоскости поверхности. Масштабным параметром ДД-теории, определяющим характерный период ДД-решетки, и, следовательно, в соответствии с ДД-теорией [5] размер наночастиц, является толщина созданного лазерным облучением поверхностного, дефектно-обогащенного слоя $h = l_d$. Наблюдаемое уменьшение характерного размера образовавшихся наночастиц с увеличением расстояния от центра лазерного пучка (рис. 1 и 3) объясняется тем, что коэффициент диффузии дефекта D_d зависит от температуры, и при гауссовом распределении температуры в лазерном пучке, длина диффузии дефектов вглубь образца уменьшается с увеличением расстояния от центра пучка. Поэтому, масштабный параметр

$$h(r) = l_d(r) = l_d(0) \exp[-a(\exp(r^2/r_0^2) - 1)],$$

где $l_d(0) = (D_d(r=0) \tau_{irr})^{1/2}$ – длина диффузии дефекта в объеме образца в центре лазерного пятна, r_0 – радиус пятна, $a = E_d^*/2k_B T(r=0)$, E_d^* – уменьшенная энергия активации рекомбинационно-стимулированной диффузии дефекта, $T(r=0)$ – температура в центре лазерного пятна.

Поскольку размер образовавшейся наночастицы, расположенной на расстоянии r от центра лазерного пятна, пропорционален $h(r)$ [5], то и средний размер наночастицы $\bar{\Lambda}$ в ан-

самбле наночастиц будет пропорционален $h(r)$. При $r_0 = 18 \text{ мкм}$ и $a = 1.5$, ДД-теория хорошо описывает экспериментальную зависимость среднего размера наночастицы $\bar{\Lambda}$ до расстояния от центра пятна (см. рис. 3).

Зависимость инкремента ДД-решетки $\lambda_q = \lambda_q(\Lambda)$ от ее периода $\Lambda = 2\pi/q$ является при достаточно больших концентрациях дефектов бимодальной в соответствии с работой [5]). Кристаллическая (111) анизотропия подложки (или нелинейное, трехволновое взаимодействие ДД-решеток между собой на изотропной поверхности [5]) приводит к тому, что в результате развития ДД-неустойчивости на поверхности полупроводника образуется гексагональная ячеистая затравочная ДД-сверхструктура, в которой функция распределения частиц по размерам Λ -ячеек (зародышей наночастиц) определяется бимодальным инкрементом $\lambda_q = \lambda_q(\Lambda)$ [5].

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

На рис. 4 показана зависимость функции распределения наночастиц по размерам, вычисленная в соответствии с [5], в сравнении с экспериментально полученной зависимостью (рис. 2).

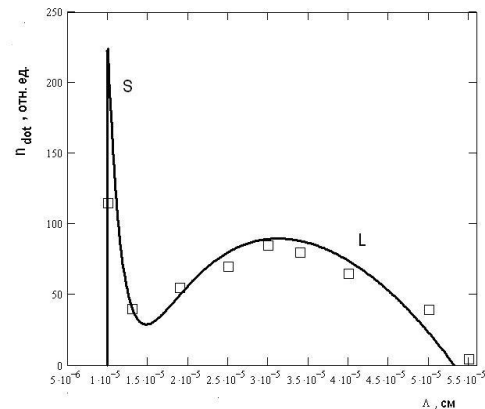


Рис. 4. Теоретическая нормированная бимодальная функция распределения по латеральным размерам наночастиц (сплошная линия).

Вычислена по формуле (11) из [5], где $\varepsilon = 57$, положено $C = 5$ и используются значения остальных параметров, приведенные в тексте [5]. Квадраты – экспериментальные значения, даваемые нормированной гистограммой рис. 3. Коэффициент C рассматривается как нормировочный множитель, его значение подбиралось для согласования со значениями нормированной гистограммы.

Максимумы теоретического распределения размеров наночастиц (см. рис. 4) расположены при $\Lambda_c = 10^{-5}$ см (S-пик) и $\Lambda_m \approx 3 \cdot 10^{-5}$ см (L-пик), что соответствует экспериментальным значениям, задаваемым гистограммой, показанной на рис. 2. Кривая хорошо воспроизводит экспериментальную зависимость во всем диапазоне наблюдаемых размеров наночастиц. Таким образом, ДД-теория [5] оказывается в состоянии адекватно описать в совокупности полученные в настоящей работе экспериментальные результаты.

Разработка имитационной модели

Для исследования процесса образования ансамбля наночастиц на поверхности пленки бинарного полупроводника проводилось моделирование на трехмерной кубической решетке размерами $100 \times 100 \times 100$ ячеек. В нижнее поле решетки вводилась модельная «поверхность». Верхняя граница «поверхности» проходила на высоте 10 ячеек от дна решетки. Рассматривалась псевдо-регулярная поверхность, представляющая собой набор выступов различной высоты, варьирующейся в некотором диапазоне (рис. 5).

Параллельно с формированием начальной по-

верхности производилось моделирование процесса образования ансамбля наночастиц. В качестве основы модели была взята химическая модель Айдена [8], алгоритм которой в классической форме сводится к следующему – на каждой итерации новая частица присоединяется с равной вероятностью случайно на одно из возможных мест на поверхности. В изучаемую модель в нашем же случае были внесены следующие изменения:

- рассмотрен трехмерный случай.
- начальное распределение частиц осуществлялось равномерно по всему объёму модельного полупроводника.
- поверхность являлась совокупной для всех кластеров и частиц.
- наряду с ростом кластеров было реализовано их разрушение и введение в модель новых свободных частиц (частица-кластерная модификация [8] алгоритма).
- рост, разрушение и вброс новых частиц производился с учётом расстояния от лазерного фокуса, что выражалось в вероятностном эквиваленте – параметре p , который нетривиально изменялся от 0 до 1;
- рост и разрушение кластеров так же зависели от связности и компактности кластера.

Формирование ансамблей наночастиц происходило с введения начальных параметров и затем равномерного заполнения модельной решётки частицами в установленном начальном количестве. Для всех частиц определялась граница. В соответствии с начальными параметрами рассчитывались матрицы вероятностей для разрушения, роста и появления новых кластеров и частиц. Вероятность роста и разрушения частицы высчитывалась с учётом количества

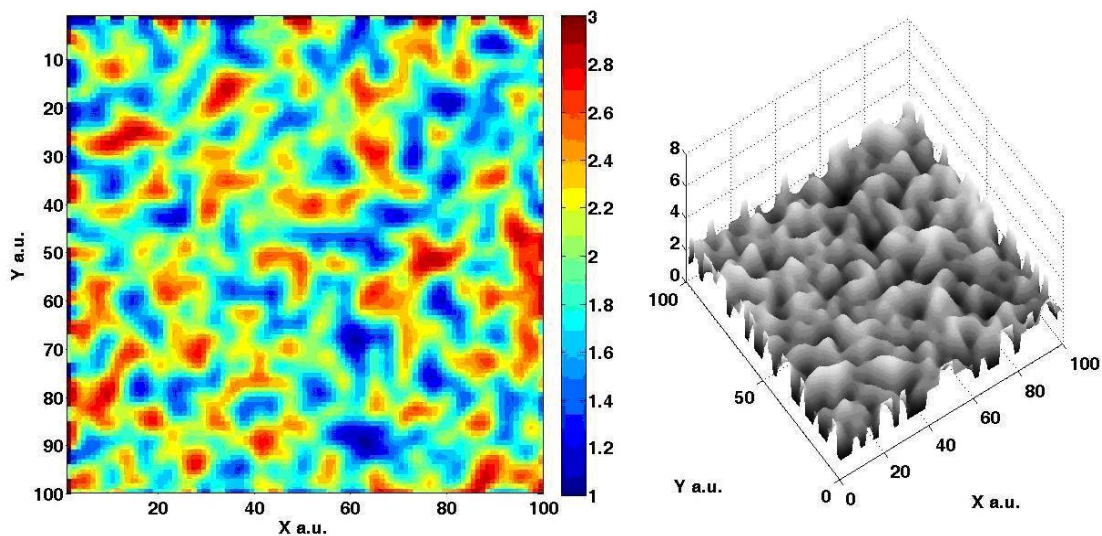


Рис. 5. Двумерный и трёхмерный виды исходной модельной поверхности. Перепад высот происходит в диапазоне от 1 до 3 условных единиц

связей с соседними частицами/кластерами (рис. 6.). Алгоритм продолжал работать до накопления установленного количества частиц, после чего производился анализ начальной поверхности и образовавшихся кластеров дефектов (рис. 7). По завершению работы алгоритма выводилась итоговая моделируемая поверхность полупроводника (рис. 8)

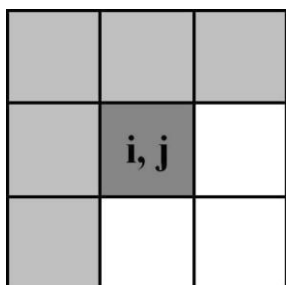


Рис. 6. Двумерная иллюстрация частицы с координатами i, j имеющей 5 связей

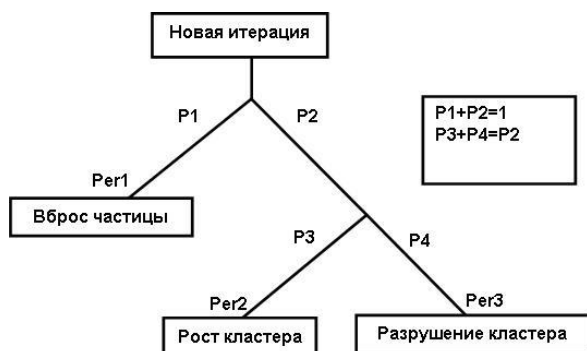


Рис. 7. Общая схема алгоритма модели

Per_1, Per_2, Per_3 – независимые друг от друга величины, вычисляемые в зависимости от модельных условий и находящиеся в диапазоне от 0 до 1.

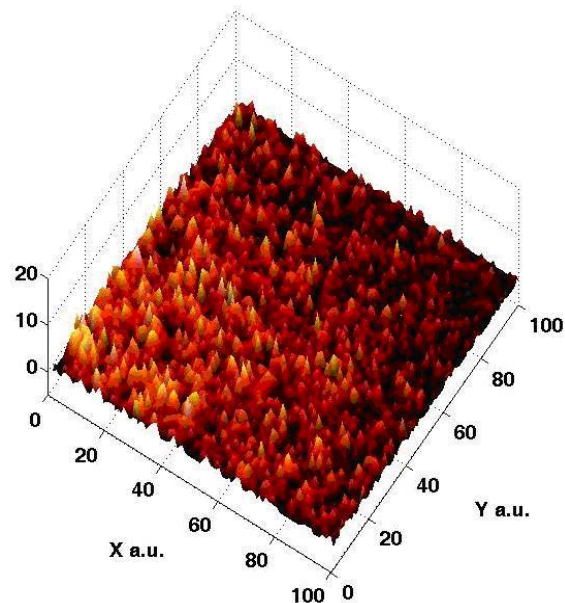
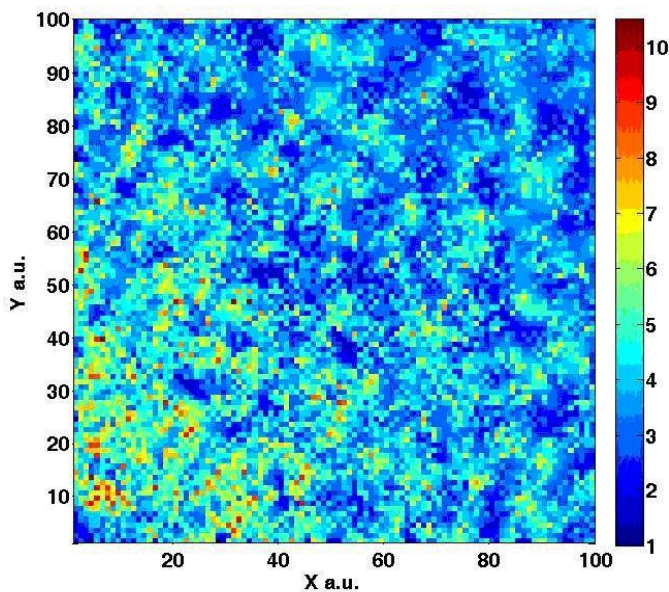


Рис. 8. Двумерный и трёхмерный виды итоговой поверхности.

Всего в различных кластерах закреплено 10 000 частиц. Длина массивов границы составляет 105 823 единиц

Пути распараллеливания

В качестве среды разработки была использована Система Matlab (Matrix Laboratory) – разработка компании The MathWorks, в частности Parallel Computing Toolbox.

Поскольку алгоритм моделирования предполагает двустороннее взаимодействие между частицами/кластерами и содержимым кубической решётки на каждом шаге, то распараллеливание по итерациям с помощью тривиальных методов типа parfor и spmd, предоставляя каждый процесс независимому worker-у после открытия matlabpool-a, не представляется возможным.

Распараллеливание можно проводить по данным (что хорошо применимо для поддержания высокой скорости работы алгоритма при помощи избегания массивов большой длины), где расчетная область разделяется на подобласти и в каждой подобласти вычисления производятся одновременно, путём выделения отдельного worker-а. Это так же удобно, потому что каждую подобласть можно сделать полностью автономной (наличие «глобальных» матриц начальных данных сохраняет взаимосвязь) и синхронизация требуется только на финальном этапе вывода итоговой поверхности.

При выделении четырёх подобластей с учётом кубической матрицы и специфики алгоритма (уменьшение длин массивов в 4 раза) можно ожидать ускорения работы алгоритма минимум в 8 раз.

Итоги моделирования

Имитационная модель качественно описывает результаты эксперимента в соответствии с

заданными начальными параметрами. Гибкость модели позволяет получать как общий вид топологии поверхности, так и структуру поверхности в частности. Единственным минусом являются системные требования программы при работе с большим объемом данных в случае проведения масштабных экспериментов.

В заключение отметим, что обнаруженный и исследованный в настоящей работе эффект образования наночастиц при действии непрерывного лазерного излучения на бинарный полупроводник дает относительно простой и контролируемый метод приготовления ансамблей наночастиц. Вопросы монохроматизации таких ансамблей по размерам наночастиц и их практического использования требуют дополнительных теоретических и экспериментальных исследований.

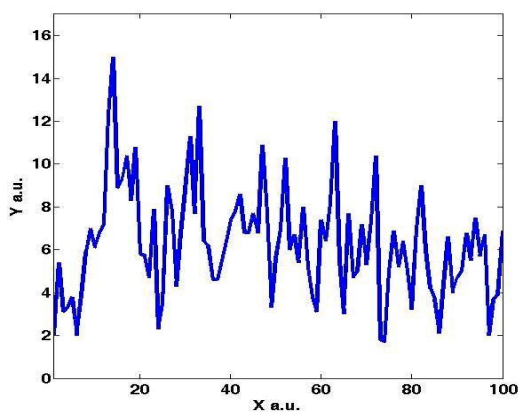


Рис. 9. Характерный профиль итоговой моделируемой поверхности

Благодарности

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

Разработки по проекту соответствует выполняемым в последнее время научно-образовательным программам по развитию суперкомпьютерного образования в стране [9–12].

Список литературы

1. Shen M.Y., Crouch C.H., Carey, J.E., E. Mazur E. // *Appl. Phys. Lett.* 2004. 85. P. 5694.
2. Бармина Е.В., Барбероглу М., Зорба В., Симакин А.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. // *Квант. Электрон.* 2009. 39. 89.
3. Байдуллаева А., Власенко А.И., Кузан Л.Ф., Литвин О.С., Мозоль П.Е. // *Физика, Техника полупроводников.* 2005. 39. 1064.
4. Бармина Е.В., Стратакис Э., Фотакис К., Шафеев Г.А. // *Квант. Электрон.* 2010. 40. 1012.
5. Емельянов В.И. // *Квант. Электрон.* 2011. 41.
6. Wang J., Hu J., Sun X., Agarwal A.M., Kimerling L.C., Lim D.M., Synowocki R.A. // *J. Appl. Phys.* 2008. 104. 053707.
7. Антипов А.А., Аракелян С.М., Емельянов В.И., Зимин С.П., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Прокошев В.Г. // *Квант. Электрон.* 2011. 41.
8. Жульен Р. Фрактальные агрегаты // *УФН.* 1989. Том 157, вып. 2. С. 1–19.
9. Воеводин В.В., Гергель В.П., Соколинский Л.Б., Демкин В.П., Попова Н.Н., Бухановский А.В. Развитие системы суперкомпьютерного образования в России: текущие результаты и перспективы // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.* 2012. № 4. С. 268–274.
10. Воеводин В.В., Гергель В.П. Суперкомпьютерное образование: третья составляющая суперкомпьютерных технологий // *Вычислительные методы и программирование: новые вычислительные технологии.* 2010. Т. 11. № 2. С. 117–122.
11. Гергель В.П., Стронгин Р.Г. Опыт Нижегородского университета по подготовке специалистов в области суперкомпьютерных технологий // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского.* 2010. № 3-1. С. 191–199.
12. Гергель В.П., Линев А.В., Мееров И.Б., Сысов А.В. Об опыте проведения программ повышения квалификации профессорско-преподавательского состава по направлению высокопроизводительные вычисления // *Открытое и дистанционное образование.* 2010. № 3. С. 15–20.

IMITATING MODELING OF THE NANOPARTICLES ENSEMBLE FORMATION PROCESS WITH A BIMODAL SIZE DISTRIBUTION UNDER THE INFLUENCE OF CONTINUOUS LASER RADIATION ON PbTe FILM

A.A. Makarov, A.O. Kucherik

First detected the effect of nanoparticles ensemble formation on the surface of the binary semiconductor film (PbTe) under the action of continuous laser radiation. It is shown that the defect-deformation (DD) theory of the nanoparticles ensemble formation in the solid phase in a continuous laser irradiation describes well the experimental results, in particular, gives a bimodal distribution function of the nanoparticles size, corresponding experimentally obtained distribution function.

Keywords: continuous laser action, film PbTe, the formation of an ensemble of nanoparticles, bimodal distribution function, imitating modeling, defect-deformation theory.