

Совместное влияние поверхности и градиента деформации на неустойчивость тонких пленок при лазерном облучении

Ф.Х. Мирзаде¹, Р. Д. Сейдгазов¹

¹ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Святоозерская 1, Шатура, Россия, 140700

Аннотация. Представлена связанная диффузионно-деформированная модель динамики носителей беспорядка (атомных дефектов) для изучения влияния упругих свойств поверхности и градиента деформации на неустойчивость возбужденной лазером пластины с наноразмерной толщиной. Показано, что анализ, включающий одновременно нелокальный характер взаимодействия носителей с атомами решетки, поверхностную упругость и нормальные и латеральные дефектные силы, вызывающие изгиб поверхностного слоя, дает два максимума на кривой скорости роста неустойчивости при достаточно значительном удалении от порога неустойчивости. Напротив, скорость роста имеет единственный максимум, если порог неустойчивости превышен незначительно.

1. Введение

Структурно модифицированные материалы с новыми, заранее заданными свойствами находят широкое применение в микро- и нанoeлектронике. В последние годы разработке методов получения новых структурно модифицированных материалов и исследованию их различных свойств (оптических, механических, электропроводящих и т.д.) уделяется большое внимание. Одним из перспективных и широко используемых методов получения структурно модифицированных материалов является лазерное облучение поверхности твердых тел или пленок. Лазерно-индуцированная модификация поверхности может происходить на различных пространственных масштабах, изменяющихся в диапазоне от нанометрового до микронного. При этом, в зависимости от режимов воздействия и используемых материалов возможно образование как ансамблей поверхностных структурных неоднородностей (нанометровых и микронных) различной природы, так и (квази)периодических решеток рельефа поверхности с различной геометрией и масштабами. Значительную роль в структурной перестройке поверхностных слоев конденсированных сред и их свойств при лазерных воздействиях могут играть как тепловые процессы (нагрев, плавление, испарение, кристаллизация), так и нетепловые процессы, происходящие на микро- мезо-и макроскопическом уровнях в среде. Модификации свойств на масштабах межатомных расстояний (10^{-8} - 10^{-7}) см, могут быть обусловлены, в частности, генерацией носителей локального беспорядка НЛБ (атомных дефектов (вакансий и междоузельных атомов) и их комплексов) кристаллического строения. На мезоуровне структурная перестройка обусловлена развитием концентрационно-упругих неустойчивостей (КУН) [1,2] с пороговой самоорганизацией микронных и нанометровых

упорядоченных структур (МУС/НУС). КУН возникает благодаря нелинейному характеру протекания диффузионно-упругих процессов в неравновесных подсистемах НЛБ среды и наличию беспорядок-деформационных (БД) механизмов положительных обратных связей.

При КУН флуктуации концентрации НЛБ, являющихся упругими включениями, создают деформацию упругого континуума, что, в свою очередь, приводит к появлению дрейфа НЛБ. Из-за перераспределения носителей возникают силы пропорциональные градиенту их концентрации и направленные в область сжатия (для V - дефектов) и в область растяжения (для I - дефектов). При превышении определенной критической концентрации эти силы увеличивают небольшие флуктуации концентрации, и как следствие к возникновению неустойчивости поля концентрации (а также деформации среды).

Условия и механизм формирования кластеров НЛБ и спаренных с ними микронных концентрационно-деформационных решеток в лазерно-облученных упругих слоях детально обсуждаются в [1,2]. В [3] рассматривалась теория самоорганизации микронных термодеформационных решеток для изотропных сред с участием тепловых фононов. Рассмотрение проводилось в рамках БД механизма, согласно которому в процессе лазерного облучения пленки в приповерхностном слое происходит генерация атомных дефектов (тепловых фононов). Далее в результате развития КУН (при высоких концентрациях фононов) изначально пространственно-однородный дефектно-обогащенный слой переходит в пространственно-периодическое состояние, т.е. возникают спаренные решетки изгибной деформации и тепловых фононов. Решетка тепловых фононов индуцирует появление пространственно-синхронизированной решетки разорванных связей, которая обуславливает образование решетки абляции. Данная неустойчивость описывается на основе классических уравнений для температуры ($T \propto \xi_p^2$, ξ_p - осциллирующая во времени деформация, вызванная смещением среды в фононной волне [3]) и упругих смещений упругого континуума. Классическая теория упругости, сопряженная с диффузионными полями, характеризуется локальным характером полей напряжений и диффузии и не содержит внутренних масштабов длины. Эта теория непригодна для моделирования процессов образования НУС и необходим учет нелокальных эффектов [4].

Кроме того, при уменьшении толщины важную роль в поведении упругого слоя могут играть поверхностные эффекты (упругость поверхности и остаточное напряжение). Положение равновесия и энергетическое состояние атомов на поверхности начинают отличаться от положения атомов в объеме [5]. В результате свойства поверхности отличаются от их объемных свойств. Особенно для ультратонких пленок (толщиной менее десятков нанометров), где вблизи поверхности или границы раздела находится большое количество атомов по сравнению с массой, поверхностные эффекты могут быть существенными. Ранее влияние поверхностных эффектов на формирование концентрационно-деформационных периодических структур на поверхности лазерно-возбужденных полуограниченных сред рассматривалось в [6].

Целью данной работы является разработка связанной модели образования НЛБ для изучения комбинированного влияния упругих свойств поверхности и градиента деформации на изгибную неустойчивость возбужденной лазером пластины с наноразмерной толщиной.

2. Формулировка модели

Рассмотрим упругую тонкопленочную структуру с постоянной толщиной h . Используется декартова система координат x_i ($i=1,2,3$), где плоскость $x_1 0 x_2$ совпадает с недеформированной средней плоскостью пленки. Верхняя поверхность (S^+) и нижняя поверхность (S^-) пленки определяются соответственно $x_3 = \pm h/2$. Согласно Гуртину и Мердоку [5] напряжения, локализованные в поверхностных слоях (S^\pm) пленки для изотопного случая могут быть представлены тензором поверхностных напряжений $\tau_{\alpha\beta}^\pm$ как

$$\begin{aligned} s_{\alpha\beta}^\pm &= s_0 \delta_{\alpha\beta} - 2(\mu_0 - s_0) \delta_{\alpha\gamma} \varepsilon_{\gamma\beta}^\pm + (s_0 + \lambda_0) \varepsilon_{\alpha\alpha}^\pm \delta_{\alpha\beta} + s_0 u_{\alpha,\beta}^\pm, \\ s_{\alpha 3}^\pm &= s_0 u_{3,\beta}^\pm, \quad \alpha, \beta, \gamma = 1, 2, \end{aligned} \quad (1)$$

где s_0 , μ_0 и λ_0 - поверхностное остаточное напряжение и поверхностные константы Ламе, $\varepsilon_{\gamma\alpha}$ тензор бесконечно малой деформации.

В этом разделе, основываясь на теории Гуртина и Мердока, мы объединяем диффузионно-индуцированные и поверхностные напряжения и градиент деформации, чтобы рассмотреть их совместное влияние на механическое поведение нанопластины с лазерной генерацией НЛБ. Для простоты в дальнейшем мы будем учитывать вклад только одного вида носителей. Предполагается, что концентрация НЛБ быстро подстраивается под распределение деформации по оси x_3 .

Уравнения движения для тонких твердых слоев с дефектно-обусловленными объемными силами $f_i = \mathcal{G}\nabla_i n$ определяются как

$$\sigma_{ij,j}^e + \mathcal{G}\nabla_i n = 0 \quad (2)$$

(\mathcal{G} - деформационный потенциал, n - концентрация носителей). В соответствии с теорией нелокального градиента деформации Миндлина [7], поле напряжений учитывает влияние нелокального поля упругих напряжений и поля напряжений градиента деформации. Таким образом можно записать

$$\begin{aligned} \tilde{\sigma}^e &= \tilde{\tau}^e - \nabla\tilde{\mu}^e, \quad \tilde{\tau}^e = 2\mu\varepsilon + \lambda tr\varepsilon\mathbf{I}, \\ \tilde{\mu}^e &= g_e^2 \nabla\tilde{\tau}^e = 2\mu g_e^2 \nabla\varepsilon + \lambda g_e^2 (\nabla tr\varepsilon)\mathbf{I}, \end{aligned}$$

где $\tilde{\sigma}^e$ и $\tilde{\tau}^e$ - локальное (классическое) напряжение Коши и напряжение высокого порядка, связанные соответственно, с деформацией ε и ее градиентом $\nabla\varepsilon$, \mathbf{I} - единичный тензор, $tr\varepsilon$ - след тензора деформации, который выражается через вектор смещения (\mathbf{u}) как: $tr\varepsilon = \nabla \cdot \mathbf{u}$, $\varepsilon = (1/2)(\nabla\mathbf{u} + \mathbf{u}\nabla)$; g_e^2 - коэффициент градиента энергии объемной деформации или просто коэффициент градиента, где g_e - внутренняя или характерная длина микроструктуры твердого тела, а λ и μ - классические константы Ламе.

Уравнение (2) можно выразить в следующей форме, умножив его на $x_3 dx_3$ и интегрировав относительно x_3

$$M_{\alpha\beta,\alpha\beta}^* + s_{\beta 3,\beta}^+ + s_{\beta 3,\beta}^- + \int_{-h/2}^{h/2} f_{\alpha,\alpha} dx_3 + \int_{-h/2}^{h/2} f_3 dx_3 = 0, \quad (3)$$

где

$$M_{ij}^* = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{ij}^e x_3 dx_3 + \frac{h}{2} (s_{\beta\alpha}^+ - s_{\beta\alpha}^-) -$$

изгибный момент. Деформации (типа Карпмана) пленки $\varepsilon_{\alpha\beta} = div\mathbf{u}$ связаны с изгибной координатой u_3 соотношением: $\varepsilon_{\alpha\beta} = -x_3 u_{3,\alpha\beta}$ ($\nu = (1 - 2\sigma_p)(1 - \sigma_p)^{-1}$, σ_p - коэффициент Пуассона).

Если $\Gamma\tau_{Las} \gg 1$, где Γ - инкремент (скорость роста) КУН, τ_{Las} - длительность лазерного импульса, мы можем пренебречь перераспределением носителей вдоль оси x_3 на длинах порядка толщины h . Тогда, предполагая, что за время развития неустойчивости ($\tau_{КУН} \ll \Gamma_m^{-1}$) носители перераспределяются только вдоль пленки, получаем: $n(x_1, x_2, x_3, t) = c(x_1, x_2, t)\varphi(x_3)$, где $c(x_1, x_2, t)$ поле концентрации на поверхности пленки, а функция $\varphi(x_3)$ определяет распределение концентрации вдоль оси x_3 : $\varphi(x_3) = 1 - 2x_3/h$.

Конститутивное соотношение, связывающее напряжения и деформации, можно записать в виде:

$$\sigma_{i\beta} = \frac{E}{1+\nu} (\varepsilon_{i\beta} + \frac{\nu}{1-\nu} \varepsilon_{\gamma\gamma} \delta_{i\beta}) + \frac{\nu}{1-\nu} \sigma_{33} \delta_{i\beta}$$

(E - модуль Юнга). Комбинируя (1) - (3) и используя выражение для $\sigma_{i\beta}^e$ получаем следующее уравнение для деформационного поведения нанопленки:

$$D_e^* \nabla_{\parallel}^4 u_3 - g_e^2 D_e^* \nabla_{\parallel}^6 u_3 - 2s_0 \nabla_{\parallel}^2 u_3 = -\frac{\mathcal{G}}{\rho h} \left(\int_{-h/2}^{h/2} (\partial c / \partial x_3) dx_3 - v \int_{-h/2}^{h/2} x_3 \nabla_{\parallel}^2 c dx_3 \right) \quad (4)$$

где $u_3 = u_3(x_1, x_2)$ представляет поперечное смещение вдоль оси x_3 , $\Delta_{\parallel} = \partial^2 / \partial x_1^2 + \partial^2 / \partial x_2^2$,

$D_e^* = D_e (1 + \gamma_e / h)$ - изгибная жесткость нанопленки, в которой $\gamma_e = 6E_0 / E$ (E_0 поверхностный модуль Юнга), $D_e = Eh^2 / 12\rho(1 - \nu^2) = C^2 h^2 / 12 = C^2 \Lambda^2$. В левой части (4) слагаемое пропорциональное $\sim s_0$ учитывает влияние изотропного латерального остаточного напряжения в пленке. Мы предполагаем, что $s_0 > 0$, так что пленка находится под растягивающим напряжением, которое считается известным. Правая часть (4) учитывает соответственно нормальные и тангенциальные индуцированные генерацией носителей изгибающие силы, действующие на нанопленку. Если БД - взаимодействия не рассматриваются ($\mathcal{G} = 0$), уравнение (4) сводится к классическому уравнению Кирхгоффа для упругой пластины.

Поток носителей вдоль поверхности состоит из диффузионной и деформационной частей

$$\mathbf{j} = -D \nabla_{\parallel} c + cD \frac{\mathcal{G} v h}{2k_B T} \nabla_{\parallel} (\nabla_{\parallel}^2 u_3 + g_d^2 \nabla_{\parallel}^4 u_3 + G_d^4 \nabla_{\parallel}^6 u_3), \quad (5)$$

где в правой части слагаемые пропорциональные g_d^2 и G_d^4 учитывают латеральные нелокальные силы (g_d и G_d параметры нелокальных взаимодействий НЛБ с решеточными атомами; их типичные значения несколько нанометров), D - коэффициент диффузии носителей.

Используя выражение (5) в уравнении неразрывности $\partial c / \partial t = -\text{div} \mathbf{j} - c \tau_d^{-1}$ (τ_d - время релаксации носителей) для c , получаем уравнение поверхностной диффузии, учитывающее вызванный деформацией дрейф носителей:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla_{\parallel}^2 c - \frac{\mathcal{G} v h D}{2k_B T} \text{div} [c \nabla_{\parallel} (\nabla_{\parallel}^2 u_3 + g_d^2 \nabla_{\parallel}^4 u_3 + G_d^4 \nabla_{\parallel}^6 u_3)] - c \tau_d^{-1}. \quad (6)$$

3. Дисперсионное уравнение неустойчивости и его анализ

Для определения условий и механизма КУН концентрация носителей на поверхности представляется как $c = c_0 + \delta c$ где c_0 и δc соответственно, пространственно-однородные и слабо-неоднородные компоненты концентрации носителей ($\delta c \ll c_0$). Линеаризуя (6), получаем уравнение для возмущений δn

$$\frac{\partial}{\partial t} (\delta c) = D \nabla_{\parallel}^2 (\delta c) - c_0 \frac{\mathcal{G} h D}{2k_B T} (\nabla_{\parallel}^4 u_3 + g_d^2 \nabla_{\parallel}^6 u_3 + G_d^4 \nabla_{\parallel}^8 u_3) - \tau_d^{-1} \delta c \quad (7)$$

Общее решение уравнений (4) и (7) (в 1D-случае) можно записать как: $(\delta c, u_3) \sim \exp(\Gamma t + i q x_1)$, q - волновое число. Подстановка этих выражений в (4) и (7) дает дисперсионное уравнение неустойчивости следующего вида:

$$\Gamma(q) = -Dq^2 + Dq^2 \frac{n_0}{n_{cr}} \frac{(1 + v\Lambda_0^2 q^2)(1 - g_d^2 q^2 + G_d^4 q^4)}{1 + \Lambda_l^2 (q^2 + g_e^2 q^4)} - \tau_d^{-1}, \quad (8)$$

где $n_{cr} = 2s_0 k_B T_0 / \mathcal{G}^2$ критическая концентрация носителей и $\Lambda_l^2 = h^2 (C^2 / 6s_0)$.

Рис.1 демонстрирует безразмерные инкременты НУС ($\tilde{\Gamma} = \Gamma g_d^2 / D$), рассчитанные по (8) для двух значений контрольного параметра $\gamma = n_0 / n_{cr}$: 10 и 50, соответственно. В расчетах были использованы значения: $g_d = G_d = 5 \times 10^{-7} \text{ cm}$, $D = 4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Заметим, что зависимости инкремента от волнового числа качественно отличаются друг от друга. Инкремент роста имеет единственный максимум при $q_m = 3 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ для малых значений γ и появляется дополнительный максимум (q_c) в коротковолновой области $q > 6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ для

больших значений γ . Таким образом, в зависимости от значений характеристических параметра накачки УС могут иметь один или два максимальных (с $q = q_m$ и $q = q_c$) инкремента роста.

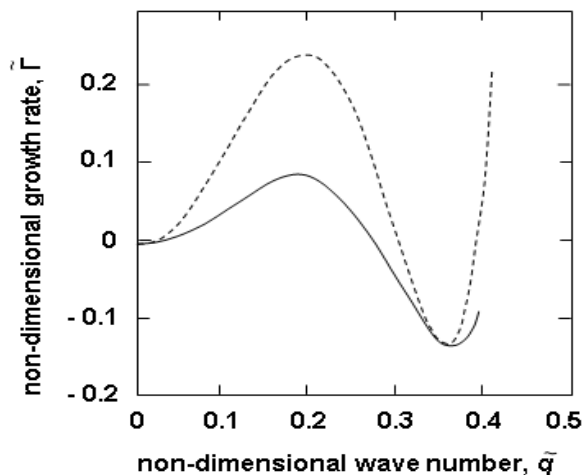


Рисунок 1. Зависимости инкремента роста от волнового числа для двух значений контрольного параметра γ : 10 (сплошная линия) 50 (пунктирная линия).

Если концентрация носителей незначительно превышает пороговое значение $n_0 > n_{cr}$, то скорость роста имеет единственный максимум $q = q_m$, который определяет период рельефа на микромасштабе: $d_{lat} = 2\pi/q_m$. Это значение периода может быть найдено аналитически, если латеральные силы малы ($v\Lambda_0^2 q^2 \ll 1$) и игнорируются нелокальные эффекты ($g_d = G_d = 0$). Тогда имеем:

$$d_{lat} = \pi h \left(\sqrt{n_{cr}/n_0} - 1 \right)^{-1/2} \left(C^2/6s_0 \right)^{1/2}.$$

Очевидно, что при $n_0 \rightarrow n_{cr}$ период стремится к бесконечности: $d_{lat} \rightarrow \infty$. При высоких концентрациях ($n_0 \gg n_{cr}$) период асимптотически стремится к величине: $d_{lat} = \pi h \left(C^2/6s_0 \right)^{1/2}$.

Таким образом, образование НУС возможно, если, $n_0 > n_{cr}$. При этом изгибная деформация, взаимодействуя с НЛБ (например, вакансиями), возникающими по мере роста пленки, создает при определенных условиях дрейф вакансий, направленный против обычной диффузии в подсистеме вакансий. В этом случае области сжатия притягивают вакансии, а области растяжения отталкивают их. Будучи локализованными в области сжатия, вакансии сами деформируют пленку, усиливая начальные флуктуации деформации. Последующая неустойчивость приводит к образованию в областях локализации вакансий высокого пересыщения, достаточного для формирования и роста вакансионных кластеров.

4. Заключение

В данной работе рассматривалась изотермическая равновесная ситуация для изучения явления диффузионно-изгибной неустойчивости в нанослоях с учетом нелокальных и поверхностных эффектов. Показано, что анализ, включающий одновременно нелокальный характер взаимодействия носителей беспорядка с атомами решетки, поверхностную упругость и обе (нормальные и латеральные) дефектные силы, вызывающие изгиб поверхностного слоя, дает два максимума на дисперсионной кривой неустойчивости при достаточно значительном удалении от порога неустойчивости (при достаточно больших концентрациях носителей). Напротив, скорость роста имеет только один максимум, если порог неустойчивости превышен незначительно. Когда периодический рельеф поверхности индуцируется лазерным пучком, эти

два максимума скорости роста могут приводить к двум масштабам модуляции рельефа (микронным и нанометрическим) поверхности.

Развитая в данной работе модель неустойчивости может быть использована для интерпретации экспериментальных данных по бимодальному росту ансамбля наноточек при молекулярно-лучевой эпитаксии, микро- и наноструктурированию поверхности твердых тел (например, полупроводников) лазерными импульсами, а также для понимания механизмов отслаивания и возникновения в твердой фазе микро- и нанодфектов при лазерном нанесении металлических покрытий методами лазерного аддитивного производства (селективное лазерное плавление, лазерная наплавка) с использованием микрочастиц порошков.

5. Благодарности

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №2 (в части изучения влияния поверхностных упругих эффектов на напряженно-деформационное поведение тонких металлических слоев на подложке) и Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части изучения влияния нелокальных эффектов на неустойчивость возбужденной лазером пластины с наноразмерной толщиной).

6. Литература

- [1] Mirzade, F.Kh. Laser control processes / F.Kh. Mirzade, V.Ya. Panchenko, L.A. Shelepin // *Phys. Usp.* – 1996. – Vol. 39(1). – P. 1-32. DOI: 10.1070/PU1996v039n01ABEH000125.
- [2] Emelanov, V.I. Generation-diffusion-deformational instabilities and formation of ordered defect structures on surfaces of solids under the action of strong laser beams // *Laser Phys.* – 1994. – Vol. 2(4). – P. 389-467.
- [3] Емельянов, В.И. Самоорганизация связанных температурно-деформационных полей на поверхности твердых тел, облученных лазером / В.И. Емельянов, К.И. Еремин // *Квантовая электроника.* – 2001. – Т. 31(2). – С. 154-158.
- [4] Mirzade, F.Kh. Surface wave propagation in an elastic laser-excited half-space with small-scale effects // *Physica Status Solidi (b).* – 2013 – Vol. 250(10). – P. 2185-2193.
- [5] Gurtin, M.E. Surface stress in solids / M.E. Gurtin, A.I. Murdoch // *Int. J. Solids Struct.* – 1978. – Vol. 14. – P. 431-440.
- [6] Mirzade, F.Kh. Influence of surface stress and atomic defect generation on Rayleigh wave propagation in laser-excited solids // *Physica B.* – 2013 – Vol. 421. – P. 28-33.
- [7] Mindlin, R.D. On first strain-gradient theories in linear elasticity / R.D. Mindlin, N.N. Eshel // *Int. J. Solids Struct.* – 1968. – Vol. 4. – P. 109-124.
- [8] Miller, R.E. Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements / R.E. Miller, Y.P. Shenoy // *Nanotechnology.* – 2000. – Vol. 11. – P. 139-147.

Combined effects of surface elasticity and strain gradient on the instability of laser-excited films with nanoscale thickness

F.Kh. Mirzade¹, R.D. Seidgazov¹

¹ILIT RAS - Branch of the FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Svyatooserskaya street 1, Shatura, Russia, 140700

Abstract. A coupled diffusion-strain model of the dynamics of local disorder carriers (atomic point defects) is presented to study the effect of the surface elastic properties and the strain gradient on the instability of a laser-excited plate with a nanoscale thickness. It is shown that the analysis, which simultaneously includes the nonlocal nature of the interaction of carriers with lattice atoms, surface elasticity, and normal and lateral defect forces that cause the surface layer to bend, gives two maxima on the instability growth rate curve at a sufficiently far above the instability threshold. On the contrary, the growth rate has a single maximum if the instability threshold is slightly exceeded.