

07,11,12

Равновесные ансамбли квантовых точек в пентагональных нанопроволоках неоднородного атомного состава

© М.Ю. Гуткин^{1–3}, С.Н. Панпурин²

¹ Институт проблем машиноведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.y.gutkin@gmail.com

(Поступила в Редакцию 24 декабря 2013 г.)

Предложена теоретическая модель релаксации упругих напряжений в пентагональной нанопроволоке неоднородного атомного состава за счет формирования квантовых точек в виде выделений второй фазы. Квантовые точки рассматриваются как соосные цилиндрические включения конечной высоты, испытывающие собственную осевую дилатацию и расположенные вдоль оси нанопроволоки. Для заданных параметров нанопроволоки рассчитаны оптимальные форма и размеры квантовых точек. Показано, что такие квантовые точки могут формировать различные равновесные периодические структуры в пентагональных нанопроволоках.

1. Введение

Изучение структуры и свойств наноразмерных твердых тел относится сейчас к числу наиболее приоритетных направлений исследований в физике твердого тела. Так, с начала 90-х годов прошлого века огромный интерес вызывают разработки в области создания, изучения и применения квантовых точек (КТ) — наноразмерных твердых тел, электронные и оптические свойства которых подобны свойствам отдельных атомов [1–6]. Полупроводниковые КТ, упорядоченно распределенные в различных твердотельных матрицах или образующие коллоидные растворы, находят применение в оптических, электронных и фотонных устройствах, таких, как инжекционные лазеры, оптоволоконные сети связи, солнечные батареи, устройства накопления информации и получения изображений биологических объектов [1,4–6]. Металлические КТ разрабатываются для применения в наноплазмонике, нанофотонике, медицине, биологии, а также в технологиях химического катализа [7,8]. Распределение КТ в твердотельной матрице обычно происходит в процессе эпитаксиального роста плоских тонких пленок [1–6]. В то же время, уже имеются примеры образования КТ при выращивании нанопроволок [9–13] и наностержней [14–18].

Хорошо известно, что появление в плоских эпитаксиальных слоях КТ вызывает напряжения несоответствия, которые могут релаксировать путем зарождения дефектов несоответствия (см., например, обзор [19] и недавние работы [20–22]). Напряжения несоответствия и механизмы их релаксации в нанопроволоке, содержащей соосную цилиндрическую КТ, недавно рассматривались в работе [23]. Полученное там решение показало, что формирование КТ может, в свою очередь, само по себе служить способом релаксации остаточных напряжений,

которые формируются при изготовлении некоторых типов нанопроволок.

Наиболее ярким примером здесь могут служить пентагональные нанопроволоки (ПНП) — нитевидные кристаллы толщиной до сотен нанометров, обладающие осью симметрии пятого порядка, запрещенной в объемных кристаллах. Наряду с другими пентагональными наночастицами, ПНП интенсивно изучаются уже более 50 лет (см., например, обзоры [24–26]), однако до сих пор нет полной ясности в физических механизмах формирования их структуры в процессе роста. В частности, остается дискуссионным вопрос о механизмах релаксации в них остаточных упругих напряжений [24–36]. Распределение этих напряжений в ПНП обычно описывают на основе модели де Вита [37], согласно которой ось симметрии пятого порядка возникает в ГЦК-кристалле в стыке пяти двойниковых границ, разделяющих пять клиновидных ГЦК-кристаллитов, ограниченных плоскостями $\{111\}$ с углом раствора $70^\circ 32'$. Нехватка угла $360^\circ - 5 \times 70^\circ 32' = 7^\circ 20'$ компенсируется положительной частичной дисклинацией мощностью $\omega = +7^\circ 20'$, линия которой проходит по стыку границ. Тогда в первом приближении ПНП можно представить в виде бесконечного цилиндра с такой дисклинацией на оси (рис. 1, а). В цилиндрической системе координат (r, φ, z) , связанной с осью цилиндра ($r = 0$), ненулевые компоненты поля напряжений такой дисклинации имеют вид

$$\begin{aligned} \sigma_{rr} &= D\omega \ln \frac{r}{R}, & \sigma_{\varphi\varphi} &= D\omega \left(\ln \frac{r}{R} + 1 \right), \\ \sigma_{zz} &= D\omega\nu \left(2 \ln \frac{r}{R} + 1 \right), \end{aligned} \quad (1)$$

где $D = \mu/[2\pi(1-\nu)]$, μ — модуль сдвига, ν — коэффициент Пуассона, R — радиус цилиндра. Из этих формул

видно, что центральная область ПНП оказывается упруго сжатой, а ее периферия — упруго растянутой. Действительно, гидростатическая компонента поля напряжений, $\sigma = D\omega(1 + \nu)[2\ln(r/R) + 1]/3$, отрицательна при $r < 0.6R$, равна нулю при $r \approx 0.6R$, и положительна при $r > 0.6R$.

Возможные каналы релаксации такого напряженного состояния исследовались многими авторами. В частности, в работе [27] были рассмотрены следующие механизмы релаксации: 1) зарождение в ПНП краевой дислокации, 2) образование клиновидной щели с углом раствора $7^\circ 20'$, 3) формирование у поверхности ПНП компенсирующей отрицательной частичной клиновой дисклинации, 4) расщепление положительной клиновой дисклинации на две дисклинации той же суммарной мощности, 5) образование монокристаллической (не пентагональной) области в центральной части ПНП, 6) смещение пентагональной оси относительно оси ПНП. Авторы [27] рассчитали и сравнили между собой изменения энергии системы, сопровождающие действие этих механизмов, и пришли к заключению, что более предпочтительными являются образование дислокации, смещение и расщепление пентагональной оси. В работах [28–30] обсуждалась релаксация напряжений за счет образования полостей вдоль осей пентагональных кристаллов и приводились экспериментальные изображения таких полостей в нитевидных пентагональных кристаллах CdTe [28] и Cu [29,30]. Экспериментально наблюдалась релаксация напряжений путем формирования малоугловой границы наклона, отходящей от пентагональной оси, и зарождения около нее микродвойниковых прослоек [31], а при отжиге пентагональных наностержней — путем роста на их торцевых поверхностях нитевидных пентагональных нанокристаллов значительно меньшего диаметра [30]. Согласно предложенной авторами [30] теоретической модели, такой рост обусловлен миграцией вакансий от торцевой поверхности в центральную область пентагонального стержня с последующей их коалесценцией и встречным потоком собственных атомов на торцевую поверхность. Теоретическое описание релаксации напряжений в ПНП пополнилось в последние годы моделями образования круговых призматических дислокационных петель в поперечном сечении ПНП [32] и роста на поверхности ПНП оболочки из материала с большим параметром кристаллической решетки [33]. Последний способ оказался также эффективен для релаксации напряжений в икосаэдрических наночастицах [34]. Недавно теоретические модели образования оболочек [33,34] были доработаны с учетом разницы упругих модулей оболочки и ПНП или икосаэдрической наночастицы [35].

Предположим теперь, что материал ПНП состоит из атомов двух или более разных элементов. Это может быть сплав или просто однородный материал с примесями, добавленными намеренно или абсорбированными случайно в процессе изготовления ПНП (рис. 1, *b*).

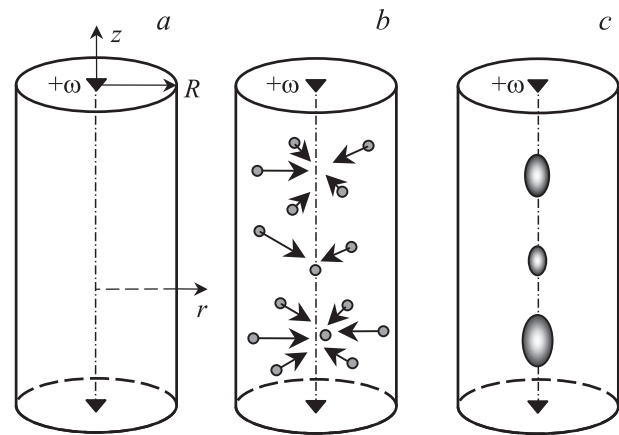


Рис. 1. Схема формирования выделений второй фазы в пентагональной нанопроволоке неоднородного атомного состава: *a* — дисклинационная модель пентагональной нанопроволоки; *b* — миграция примесей замещения меньшего атомного размера, по сравнению с атомами основного материала нанопроволоки, в центральную, упруго сжатую область нанопроволоки; *c* — коагуляция примесей с образованием наноскопических выделений второй фазы — квантовых точек.

Главное — чтобы атомы других сортов могли коагулировать с образованием выделений второй кристаллической фазы (рис. 1, *c*) — квантовых точек (КТ). Поскольку эти КТ будут иметь параметр решетки a_{QD} , отличный от параметра решетки матричной фазы ПНП a_{PNW} , их присутствие вызовет напряжения несоответствия, которые смогут частично компенсировать остаточные напряжения (1). Так, если параметр решетки КТ будет меньше параметра решетки матрицы ($a_{\text{QD}} < a_{\text{PNW}}$), то частичная релаксация напряжений будет достигаться при зарождении КТ в сжатой центральной части ПНП, если больше ($a_{\text{QD}} > a_{\text{PNW}}$), то в ее растянутой периферийной части, у свободной поверхности. Во втором случае образование КТ у поверхности ПНП может рассматриваться как начальная стадия формирования оболочки, рассмотренной в работах [33–35], путем постепенного замещения матричного материала материалом оболочки. Определение условий реализации этого варианта релаксации требует отдельного рассмотрения.

Исследование условий, необходимых для осуществления первого варианта релаксации (рис. 1, *c*), когда $a_{\text{QD}} < a_{\text{PNW}}$, проведено в нашей работе [36] на примере КТ в виде цилиндра конечной высоты, обладающего собственной деформацией осевого сжатия $\varepsilon^* = 2(a_{\text{QD}} - a_{\text{PNW}})/(a_{\text{QD}} + a_{\text{PNW}}) < 0$ и расположенного коаксиально ПНП. Мы показали, что если абсолютная величина собственной деформации КТ $|\varepsilon^*|$ превышает некоторый критический уровень ε_c , а удельная энергия γ границы раздела между КТ и ПНП достаточно мала, то образование такой КТ не требует преодоления энергетического барьера и может служить эффективным каналом релаксации. При этом эффективность такого механизма

релаксации увеличивается по мере утолщения ПНП. Оптимальные размеры и форма КТ зависят от таких параметров системы как собственная деформация КТ ε^* , радиус ПНП, удельная энергия образования новой фазы $\Delta G < 0$ и удельная энергия границы раздела $\gamma > 0$. Если γ достаточно мала, то основное влияние оказывают ε^* и ΔG . При малых значениях $|\varepsilon^*|$ наиболее предпочтительна бесконечная высота цилиндрического включения, т. е. трансформация КТ в квантовую проволоку, которая занимает либо весь объем ПНП — при больших значениях $|\Delta G|$, либо ее центральную (изначально растянутую) область — при относительно малых значениях $|\Delta G|$. Заметим, что кинетика диффузионного фазового превращения, при котором вдоль оси ПНП формируется бесконечное цилиндрическое включение новой фазы, рассмотрена в работе [38]. При больших значениях $|\varepsilon^*|$ ($|\varepsilon^*| > \varepsilon_c$) предпочтительными становятся КТ в виде цилиндров конечной высоты, оптимальные размеры которых определяются величиной ε^* .

Естественным развитием модели [36] является анализ возможности формирования из таких КТ равновесных композитных структур в ПНП заданной толщины. Постановка этой задачи была также анонсирована в работе [36], а ее полное изложение дано ниже. Чтобы не нарушать целостности восприятия предлагаемой модели, в следующем разделе дается краткая сводка основных формул, описывающих изменение энергии ПНП, обусловленное формированием в ней одной отдельной КТ, а затем описываются процедура и результаты решения задачи о бесконечном периодическом ряде таких КТ.

Основная цель данной работы — определение условий, необходимых для релаксации напряжений в ПНП путем спонтанного формирования равновесных периодических композитных структур, которые состоят из КТ, имеющих оптимальную форму и размеры.

2. Образование квантовой точки на оси пентагональной нанопроволоки

Рассмотрим отдельную КТ, сформировавшуюся на оси ПНП. В качестве упругой модели КТ возьмем коаксиальное цилиндрическое включение радиусом R_0 и высотой h (рис. 2, *a*), обладающее собственной деформацией осевого сжатия ε^* (см. выше). Упругая модель ПНП представляет собой бесконечный изотропный цилиндр радиусом R , на оси которого залегает частичная клиновидная дисклинация мощностью $\omega = +7^\circ 20'$. Предполагается, что упругие модули ПНП и КТ одинаковы, а границы раздела между ними — когерентны.

В исходном состоянии (до появления КТ) распределение упругих напряжений в ПНП описывается выражениями (1). Образование КТ в форме цилиндра конечной высоты приводит к появлению дополнительного поля напряжений несоответствия $\sigma_{ij}^{(QD)}$, которое имеет вид

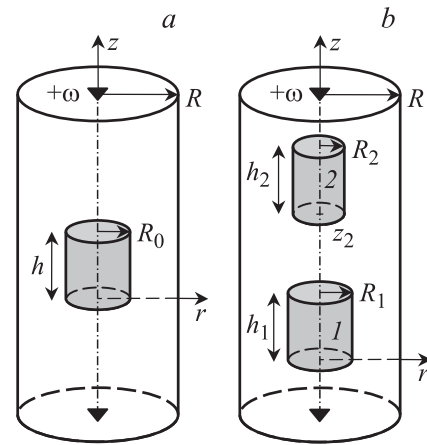


Рис. 2. Цилиндрические квантовые точки в пентагональной проволоке неоднородного атомного состава: *a* — отдельная квантовая точка в виде цилиндрического включения высотой h и радиусом R_0 ; *b* — пара квантовых точек высотой h_1 и h_2 и радиусами R_1 и R_2 .

(в единицах $-G\varepsilon^*/[2(1-\nu)]$) [23]

$$\begin{aligned} \sigma_{rr}^{(QD)} = & 2\nu \{ [f(\tilde{r}) - J(1, 1; -1)] \operatorname{sgn}(\tilde{z}) + [f(\tilde{r}) \\ & - T(1, 1; -1)] \operatorname{sgn}(\tilde{h} - \tilde{z}) \} / \tilde{r} + \tilde{z} J(1, 0; 1) \\ & + (\tilde{h} - \tilde{z}) T(1, 0; 1) - [\tilde{z} J(1, 1; 0) + (\tilde{h} - \tilde{z}) T(1, 1; 0)] / \tilde{r} \\ & + \int_0^\infty \left\{ \left(\frac{I_1(\tilde{r}k)}{\tilde{r}k} - I_0(\tilde{r}k) \right) \rho_1(k) + [(1 - 2\nu) I_0(\tilde{r}k) \right. \\ & \left. + \tilde{r} k I_1(\tilde{r}k)] \rho_2(k) \right\} k^2 [\sin k\tilde{z} - \sin k(\tilde{z} - \tilde{h})] dk, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{\theta\theta}^{(QD)} = & -2\nu \{ [f(\tilde{r}) - J(1, 1; -1)] \operatorname{sgn}(\tilde{z}) \\ & + [f(\tilde{r}) - T(1, 1; -1)] \operatorname{sgn}(\tilde{h} - \tilde{z}) \} / \tilde{r} + 2\nu \{ [\Theta(1 - \tilde{r}) \\ & - J(1, 0; 0)] \operatorname{sgn}(\tilde{z}) + [\Theta(1 - \tilde{r}) - T(1, 0; 0)] \operatorname{sgn}(\tilde{h} - \tilde{z}) \} \\ & + [\tilde{z} J(1, 1; 0) - (\tilde{h} - \tilde{z}) T(1, 1; 0)] / \tilde{r} \\ & + \int_0^\infty \left\{ -\frac{I_1(\tilde{r}k)}{\tilde{r}k} \rho_1(k) + (1 - 2\nu) I_0(\tilde{r}k) \rho_2(k) \right\} \\ & \times k^2 [\sin k\tilde{z} - \sin k(\tilde{z} - \tilde{h})] dk, \end{aligned} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{zz}^{(QD)} = & 2 \{ [\Theta(1 - \tilde{r}) - J(1, 0; 0)] \operatorname{sgn}(\tilde{z}) + [\Theta(1 - \tilde{r}) \\ & - T(1, 0; 0)] \operatorname{sgn}(\tilde{h} - \tilde{z}) \} - \tilde{z} J(1, 0; 1) - (\tilde{h} - \tilde{z}) T(1, 0; 1) \\ & + \int_0^\infty \{ I_0(\tilde{r}k) \rho_1(k) - [2(2 - \nu) I_0(\tilde{r}k) + \tilde{r} k I_1(\tilde{r}k)] \rho_2(k) \} \\ & \times k^2 [\sin k\tilde{z} - \sin k(\tilde{z} - \tilde{h})] dk, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \sigma_{yz}^{(QD)} &= -|\tilde{z}|J(1, 1; 1) - J(1, 1; 0) + |\tilde{h} - \tilde{z}|T(1, 1; 1) \\ &+ T(1, 1; 0) + \int_0^\infty \{I_1(\tilde{r}k)\rho_1(k) - [2(1 - \nu)I_1(\tilde{r}k) \\ &+ \tilde{r}kI_0(\tilde{r}k)]\rho_2(k)\}k^2[\cos k(\tilde{z} - \tilde{h}) - \cos k\tilde{z}]dk, \quad (5) \\ \sigma_{r\theta}^{(QD)} &= \sigma_{z\theta}^{(QD)} = 0, \quad (6) \end{aligned}$$

где $\tilde{z} = z/R_0$, $\tilde{r} = r/R_0$, $\tilde{h} = h/R_0$; $f(\tilde{r}) = \tilde{r}\Theta(1 - \tilde{r})/2 + \Theta(\tilde{r} - 1)/(2\tilde{r})$, $\Theta(t)$ — функция Хэвисайда, равная 1 при $t > 1$ и 0 при $t < 0$; $J(m, n; p) = \int_0^\infty J_m(t)J_n(\tilde{r}t) \times \exp(-|\tilde{z}|t)t^p dt$ и $T(m, n; p) = \int_0^\infty J_m(t)J_n(\tilde{r}t) \exp(-|\tilde{h} - \tilde{z}|t) \times t^p dt$ — интегралы Лифшица–Ханкеля [39], $J_n(x)$ — функция Бесселя первого рода порядка n , $I_n(x)$ — модифицированная функция Бесселя первого рода порядка n . Входящие под знаки интегралов функции $\rho_1(k)$ и $\rho_2(k)$ определяются следующими выражениями:

$$\rho_1 = \frac{b_1 a_{22} - b_2 a_{12}}{a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}}, \quad \rho_2 = \frac{b_2 a_{11} - b_1 a_{21}}{a_{11} a_{22} - a_{12} a_{21}}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned} a_{11} &= -I_0(\tilde{R}k) + \frac{I_1(\tilde{R}k)}{\tilde{R}k}, \\ a_{12} &= (1 - 2\nu)I_0(\tilde{R}k) + \tilde{R}kI_1(\tilde{R}k), \quad (8) \end{aligned}$$

$$a_{21} = I_1(\tilde{R}k), \quad a_{22} = -2(1 - \nu)I_1(\tilde{R}k) - \tilde{R}kI_0(\tilde{R}k), \quad (9)$$

$$\begin{aligned} b_1 &= \frac{2 \operatorname{sgn} k}{\pi k^2} \left\{ I_1(|k|) \left[\left(\tilde{R}|k| + \frac{2(1 - \nu)}{\tilde{R}|k|} \right) K_1(\tilde{R}|k|) \right. \right. \\ &\left. \left. + K_0(\tilde{R}|k|) \right] - |k|I_0(|k|) \left(K_0(\tilde{R}|k|) + \frac{K_1(\tilde{R}|k|)}{\tilde{R}|k|} \right) \right\}, \quad (10) \end{aligned}$$

$$b_2 = \frac{2}{\pi |k|} [\tilde{R}I_1(|k|)K_0(\tilde{R}|k|) - I_0(|k|)K_1(\tilde{R}|k|)], \quad (11)$$

где $\tilde{R} = R/R_0$, $K_n(x)$ — модифицированная функция Бесселя второго рода (функция Макдональда) порядка n .

Подробный анализ и графическая интерпретация поля $\sigma_{ij}^{(QD)}$ в виде карт напряжений даны в работе [23]. Из них следует, что КТ и прилегающие к ее торцам области матрицы испытывают всестороннее растяжение. Это растяжение частично компенсирует всестороннее сжатие центральной части ПНП, обусловленное присутствием дисклинации, что создает упругую составляющую движущей термодинамической силы, определяющей рост КТ.

Чтобы определить условия, необходимые для образования КТ, рассмотрим изменение энергии системы ΔW , связанное с появлением КТ. Это изменение можно представить формулой

$$\Delta W = W_{QD} + W_{QD-d} + W_{\text{int}} + \Delta W_{\text{vol}}, \quad (12)$$

где W_{QD} — упругая энергия КТ, W_{QD-d} — энергия упругого взаимодействия КТ с дисклинацией, W_{int} —

неупругая энергия границ раздела между КТ и матрицей, ΔW_{vol} — изменение неупругой свободной энергии системы, связанное с заменой матричной фазы материалом КТ. Первое слагаемое в правой части формулы (12) можно найти как работу по образованию КТ в его собственном поле упругих напряжений

$$W_{QD} = -\frac{\varepsilon^*}{2} \int_0^h dz \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^{R_0} \sigma_{zz}^{(QD)}(r, z) r dr, \quad (13)$$

где напряжение $\sigma_{zz}^{(QD)}$ определяется выражением (4). Взяв интегралы в правой части формулы (13), находим

$$W_{QD} = 2\pi^2 D (\varepsilon^*)^2 R_0^3 [W_1(\tilde{h}) + W_2(s, \tilde{h})], \quad (14)$$

где $s = R_0/R$ и использованы обозначения

$$\begin{aligned} W_1 &= 2\tilde{h}K(1, 1; -1)|_{\tilde{r}=1} + \tilde{h}J(1, 1; -1)|_{\tilde{r}=1, |\tilde{z}|=\tilde{h}} \\ &- 3K(1, 1; -2)|_{\tilde{r}=1} + 3J(1, 1; -2)|_{\tilde{r}=1, |\tilde{z}|=\tilde{h}}, \quad (15) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} W_2 &= \int_0^\infty \{I_1(k)\rho_1(k) - [2(2 - \nu)I_1(k) + kI_2(k)] \\ &\times \rho_2(k)\} (1 - \cos k\tilde{h}) dk. \quad (16) \end{aligned}$$

Здесь $K(m, n; p) = \int_0^\infty J_m(t)J_n(\tilde{r}t)t^p dt$ — интеграл Лифшица–Ханкеля.

Энергию упругого взаимодействия КТ и дисклинации W_{QD-d} легко рассчитать следующим способом. Следуя хорошо известному подходу [40], авторы [23] моделировали цилиндрическое включение как непрерывное распределение виртуальных круговых призматических дислокационных петель с бесконечно малым вектором Бюргерса $\mathbf{b} = b\mathbf{e}_z$ по цилиндрической поверхности ($r = R_0$, $0 \leq z \leq h$) с плотностью распределения петель $\rho = |\varepsilon^*|/b$. В рамках этой модели энергию W_{QD-d} можно найти, интегрируя полученную ранее в работе [32] энергию упругого взаимодействия одной виртуальной дислокационной петли с клиновой дисклинацией по высоте включения. Это сразу дает

$$W_{QD-d} = -2\pi\nu D \omega \varepsilon^* h R_0^2 \ln \frac{R_0}{R}. \quad (17)$$

Энергию границ раздела КТ и матрицы запишем в виде $W_{\text{int}} = 2\gamma_f S_f + \gamma_s S_s$ где γ_f и γ_s — удельные энергии соответственно торцевой и боковой поверхности КТ, а $S_f = \pi R_0^2$ и $S_s = 2\pi R_0 h$ — площади этих поверхностей. Рассмотрим для определенности изотропный случай, когда $\gamma_f = \gamma_s = \gamma$. Тогда получаем

$$W_{\text{int}} = 2\gamma\pi R_0^2 (1 + \tilde{h}). \quad (18)$$

Изменение неупругой свободной энергии системы ΔW_{vol} определяется выражением $\Delta W_{\text{vol}} = \Delta G V_{\text{inc}}$, где

ΔG — разность удельных свободных энергий фаз ПНП и КТ, а $V_{\text{inc}} = \pi R_0^2 h$ — объем КТ. Таким образом, имеем

$$\Delta W_{\text{vol}} = \Delta G \pi R_0^2 h. \quad (19)$$

Подстановка слагаемых (14), (17)–(19) в общую формулу (12) позволяет представить изменение полной энергии в следующем компактном виде

$$\Delta W = 2\pi DR^3 \{ [\pi(\varepsilon^*)^2 (W_1 + W_2) + |\varepsilon^*| \nu \omega \hbar \ln s + q \hbar] s^3 + g(1 + \tilde{h}) s^2 \}, \quad (20)$$

где $q = \Delta G/(2D)$ и $g = \gamma/(DR)$ — безразмерные параметры модели.

Результаты численного анализа выражения (20) приведены в работе [36] и кратко суммированы выше в разделе 1. Обобщим их теперь на случай периодического ряда КТ.

3. Равновесный периодический ансамбль квантовых точек на оси пентагональной нанопроволоки

Рассмотрим необходимые условия формирования равновесного периодического ансамбля КТ в ПНП. Для учета упругого взаимодействия КТ между собой нам потребуется энергия парного взаимодействия $W_{\text{QD-QD}}$ включений, моделирующих КТ. Эту энергию можно рассчитать как работу по зарождению одного из включений в упругом поле другого включения. Например, энергию взаимодействия включений 1 и 2, показанных на рис. 2, b , найдем как работу по зарождению включения 2 в поле напряжений включения 1

$$W_{\text{QD-QD}} = -\varepsilon^* \int_0^{2\pi} d\theta \int_{z_2}^{z_2+h_2} dz \int_0^{R_2} \sigma_{zz}^{(\text{QD})}(r, z) r dr, \quad (21)$$

где напряжение $\sigma_{zz}^{(\text{QD})}$ по-прежнему определяется выражением (4), а интеграл берется по объему включения 2. Выполнив интегрирование, получаем энергию парного взаимодействия КТ в виде

$$W_{\text{QD-QD}} = 4\pi^2 D (\varepsilon^*)^2 R_1^3 (W_{\text{QD-QD}}^\infty + W_{\text{QD-QD}}^v). \quad (22)$$

Здесь первое слагаемое в скобках представляет собой энергию взаимодействия КТ в бесконечной упругой среде, а второе — поправку, описывающую влияние свободной поверхности ПНП. Эти слагаемые можно записать следующим образом

$$W_{\text{QD-QD}}^\infty = W_1(\tilde{z}_2, \tilde{z}_3) - W_1(\tilde{h}_1 - \tilde{z}_2, \tilde{h}_1 - \tilde{z}_3) - [W_2(\tilde{z}_2, \tilde{z}_3) - W_2(\tilde{h}_1 - \tilde{z}_2, \tilde{h}_1 - \tilde{z}_3)], \quad (23)$$

$$W_{\text{QD-QD}}^v = \int_0^\infty [\cos k \tilde{z}_2 - \cos k \tilde{z}_3 - \cos k(\tilde{z}_2 - \tilde{h}_1) + \cos k(\tilde{z}_3 - \tilde{h}_1)] W_3 dk, \quad (24)$$

где

$$W_1(a, b) = 2[(|b| - |a|) J(1, 1; -1) \Big|_{r=c, z=0} + J(1, 1; -2) \Big|_{r=c, z=b} - J(1, 1; -2) \Big|_{r=c, z=a}], \quad (25)$$

$$W_2(a, b) = |a| J(1, 1; -1) \Big|_{r=c, z=a} + J(1, 1; -2) \Big|_{r=c, z=a} - |b| J(1, 1; -1) \Big|_{r=c, z=b} - J(1, 1; -2) \Big|_{r=c, z=b}, \quad (26)$$

$$W_3 = I_1(ck) \rho_1(k) - [2(2 - \nu) I_1(ck) + ck I_2(ck)] \rho_2(k). \quad (27)$$

Здесь $\tilde{h}_i = h_i/R_1$, $i = 1, 2$; $\tilde{z}_2 = z_2/R_1$, $\tilde{z}_3 = \tilde{z}_2 + \tilde{h}_2$, $c = R_2/R_1$.

Используя энергию парного взаимодействия КТ (22) с учетом (23)–(27), найдем теперь изменение энергии системы при образовании бесконечного периодического ряда одинаковых КТ. Поскольку на один период такого ряда z_2 приходится изменение энергии $z_2 \Delta W_{\text{row}}$, где ΔW_{row} — изменение энергии на единицу длины ПНП, можно записать

$$\Delta W_{\text{row}} = (W_{\text{QD}} + W_{\text{QD-d}} + W_{\text{QD-QD}}^{(\text{row})} + \Delta W_{\text{vol}} + W_{\text{int}}) / z_2. \quad (28)$$

Здесь $W_{\text{QD-QD}}^{(\text{row})}$ — сумма всех энергий парного взаимодействия между пробной КТ и всеми остальными КТ бесконечного периодического ряда, а остальные слагаемые — те же, что и в предыдущем разделе. Предполагая, что упругое взаимодействие между КТ в условиях экранировки свободной поверхностью ПНП быстро убывает с ростом расстояния между ними, в первом приближении ограничимся учетом только двух ближайших соседей. Тогда $W_{\text{QD-QD}}^{(\text{row})} \approx 2W_{\text{QD-QD}}$, где $W_{\text{QD-QD}}$ определяется формулами (22)–(27). Очевидно, что при необходимости учет следующих соседей не представляет никакого труда. Он будет оправдан, например, в том случае, если окажется, что оптимальной формой КТ будет тонкий диск, а период ряда будет меньше радиуса КТ.

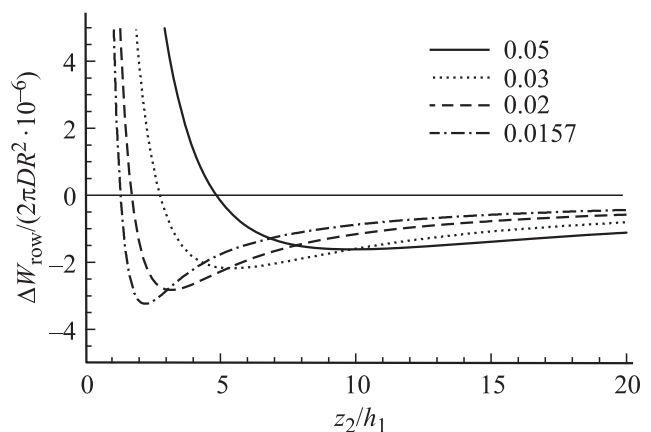


Рис. 3. Зависимость изменения энергии системы ΔW_{row} от относительного периода ряда z_2/h_1 для разных величин деформации ε^* . Минимумы на кривых определяют равновесные значения периода.

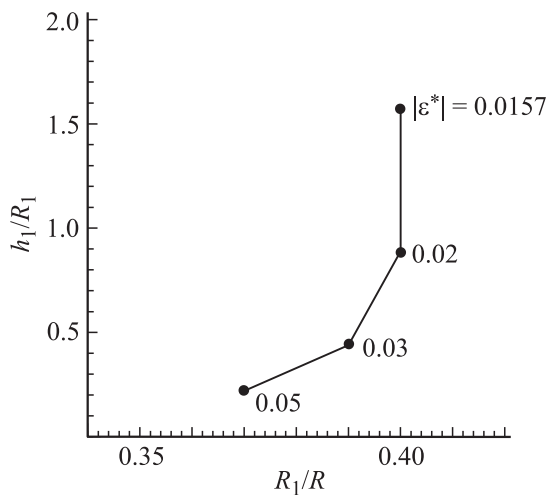


Рис. 4. Диаграмма для определения оптимальных относительных размеров квантовых точек при разных величинах деформации ε^* .

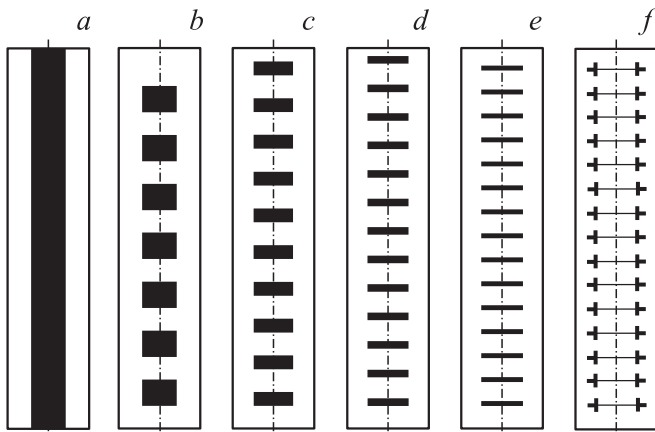


Рис. 5. Схема равновесных композитных структур, образованных квантовыми точками в пентагональной нанопроволоке при $\nu = 0.3$, $g = 1 \cdot 10^{-5}$, $q = -3 \cdot 10^{-5}$ и разных значениях деформации $\varepsilon^* > -0.0157$ (a), $\varepsilon^* = -0.0157$ (b), -0.02 (c), -0.03 (d), -0.05 (e), ≤ -0.25 (f).

Численный анализ изменения энергии ΔW_{row} проводился для разных значений собственной деформации КТ ε^* и параметров модели g и q при $\nu = 0.3$. Выбирая величины g и q , мы брали за основу характеристики сплава Cu–Au (см. подробности в работе [36]). Например, на рис. 3 показана зависимость изменения энергии ΔW_{row} от относительного периода ряда z_2/h_1 при $g = 10^{-5}$, $q = -3 \cdot 10^{-5}$ и разных значениях $|\varepsilon^*|$. При расчете сначала определялись оптимальные размеры одной КТ (рис. 4), а затем — равновесное расстояние между ближайшими КТ (период ряда). Вычисления показали, что при относительно малых $|\varepsilon^*|$ ($|\varepsilon^*| < 0.0157$) минимум на кривой $\Delta W_{\text{row}}(z_2/h_1)$ приходится на $z_2/h_1 < 2$. При этом КТ сливаются друг с другом и образуют непрерывный бесконечный стержень оптимальной для данного

значения $|\varepsilon^*|$ толщины (рис. 5, a). При $|\varepsilon^*| \geq 0.0157$ структура ряда определяется уровнем $|\varepsilon^*|$ (рис. 5, b–e). Например, при $|\varepsilon^*| = 0.0157$ получаем ряд относительно толстых дисков высотой $\sim 0.59R$ и радиусом $\sim 0.42R$, распределенных с периодом $\sim 1.18R$ (рис. 5, b). При $|\varepsilon^*| = 0.02$ — ряд дисков потоньше высотой $\sim 0.32R$ и радиусом $\sim 0.45R$, распределенных плотнее, с периодом $\sim 0.95R$ (рис. 5, c). При $|\varepsilon^*| = 0.03$ — ряд дисков еще тоньше, высотой $\sim 0.14R$ и радиусом $\sim 0.45R$, распределенных еще плотнее, с периодом $\sim 0.68R$ (рис. 5, d). При $|\varepsilon^*| = 0.05$ — ряд совсем тонких дисков высотой $\sim 0.07R$ и радиусом $\sim 0.44R$, распределенных с периодом $\sim 0.53R$ (рис. 5, e).

Таким образом, с ростом величины деформации $|\varepsilon^*|$ форма КТ изменяется от толстого диска к тонкому, оптимальная высота дисков быстро уменьшается, а их оптимальный радиус практически не меняется. Равновесный период ряда КТ при этом уменьшается в абсолютном исчислении (снижается отношение z_2/R), но увеличивается в относительном (растет отношение z_2/h_1), так что в целом ряд становится более разряженным. При очень большой деформации $|\varepsilon^*| > 0.25$ диски, моделирующие КТ, вырождаются в моноатомные прослойки, которые можно уже описывать как призматические дислокационные петли типа вычитания с эффективным вектором Бюргера $b = |\varepsilon^*| a_{\text{PNW}}$.

4. Заключение

В настоящей работе предложена теоретическая модель релаксации упругих напряжений в пентагональной нанопроволоке неоднородного атомного состава за счет формирования квантовых точек (КТ) в виде выделений второй фазы. КТ представлены как соосные цилиндрические включения конечной высоты, обладающие собственной осевой дилатацией и расположенные вдоль оси нанопроволоки. Рассчитаны энергии образования отдельной КТ и бесконечного периодического ряда КТ. В случае низкой удельной энергии границы раздела КТ–нанопроволока для заданных параметров нанопроволоки рассчитаны оптимальные форма и размеры КТ, а также равновесный период их расположения в пентагональной нанопроволоке. Показано, что в зависимости от уровня собственной деформации ε^* , такие КТ могут формировать различные равновесные периодические структуры. При относительно малых значениях $|\varepsilon^*|$ энергетически выгодно слияние КТ в сплошной стержень оптимальной толщины, при средних — образование дискретных рядов КТ в виде дисков оптимального радиуса и высоты, при больших — вырождение этих дисков в монослойные диски типа призматических дислокационных петель вычитания. При средних значениях $|\varepsilon^*|$ увеличение деформации ведет к изменению формы КТ от толстого диска к тонкому, причем оптимальная высота дисков быстро уменьшается, их оптимальный радиус практиче-

ски не меняется, а ряд КТ в целом становится более разряженным.

Таким образом, образование ряда КТ может служить эффективным механизмом релаксации упругих напряжений в пентагональных нанопроволоках неоднородного атомного состава, если удельная энергия границы раздела КТ-нанопроволока достаточно мала.

Полученные в работе аналитические выражения для собственной упругой энергии цилиндрического включения конечной высоты в бесконечном цилиндре и энергии парного упругого взаимодействия таких включений могут оказаться полезными для построения моделей формирования и эволюции различных композитных структур в нанопроволоках.

Список литературы

- [1] N.N. Ledentsov, V.M. Ustinov, V.A. Shchukin, P.S. Kop'ev, Z.I. Alferov, D. Bimberg. *Semiconductors* **32**, 343 (1998).
- [2] M. Tinkham. *Phil. Mag.* **79**, 1267 (1999).
- [3] V. Lindberg, B. Hellsing. *J. Phys.: Cond. Matter* **17**, S1075 (2005).
- [4] N.N. Ledentsov. *Semicond. Sci. Technol.* **26**, 014001 (2011).
- [5] D. Bimberg, U.W. Pohl. *Mater. Today* **14**, 388 (2011).
- [6] А.Е. Жуков, М.В. Максимов, А.Р. Ковш. *ФТП* **46**, 1249 (2012).
- [7] В.В. Климов. *Наноплазмоника*. Физматлит, М. (2010). 480 с.
- [8] B. Ghosh, P. Chakraborty. In: *Nanocomposites and Polymers with Analytical Methods* / Ed. J. Cuppoletti. Rijeka, Croatia, InTech (2011). P. 201.
- [9] P.J. Poole, J. Lefebvre, J. Fraser. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2055 (2003).
- [10] N. Panev, A.I. Persson, N. Sköld, L. Samuelson. *Appl. Phys. Lett.* **83**, 2238 (2003).
- [11] A.C. Bleszynsky, F.A. Zwanenburg, R.M. Westervelt, A.L. Roest, E.P.A.M. Bakkers, L.P. Kouwenhoven. *Nano Lett.* **7**, 2559 (2007).
- [12] C.W. Hsu, A. Ganguly, C.H. Liang, Y.T. Hung, C.T. Wu, G.M. Hsu, Y.F. Chen, C.C. Chen, K.H. Chen, L.C. Chen. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 938 (2008).
- [13] A. Tribu, G. Sallen, T. Aichele, R. André, J.P. Poizat, C. Bougerol, S. Tatarenko, K. Kheng. *Nano Lett.* **8**, 4326 (2008).
- [14] L. Carbone, C. Nobile, M. De Giorgi, F. Della Sala, G. Morello, P. Pompa, M. Hytch, E. Snoeck, A. Fiore, I.R. Franchini, M. Nadasan, A.F. Silvestre, L. Chiodo, S. Kudera, R. Cingolani, R. Krahne, L. Manna. *Nano Lett.* **7**, 2942 (2007).
- [15] F. Pisanello, L. Martiradonna, G. Leménager, P. Spinicelli, A. Fiore, L. Manna, J.-P. Hermier, R. Cingolani, E. Giacobino, M. De Vittorio, A. Bramati. *Appl. Phys. Lett.* **96**, 033101 (2010).
- [16] H. Pühringer, J. Roither, M.V. Kovalenko, M. Eibelhuber, T. Schwarzl, D.V. Talapin, W. Heiss. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 111115 (2010).
- [17] G. Rainò, T. Stöferle, I. Moreels, R. Gomes, J.S. Kamal, Z. Hens, R.F. Mahrt. *ACS Nano* **5**, 4031 (2011).
- [18] E.R. Smith, J.M. Luther, J.C. Johnson. *Nano Lett.* **11**, 4923 (2011).
- [19] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. *Adv. Phys.* **55**, 627 (2006).
- [20] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов, В.В. Чалдышев. *ФТТ* **49**, 633 (2007).
- [21] Н.А. Берт, А.Л. Колесникова, В.Н. Неведомский, В.В. Преображенский, М.А. Путято, А.Е. Романов, В.М. Селезнев, Б.Р. Семягин, В.В. Чалдышев. *ФТП* **43**, 1426 (2009).
- [22] V.V. Chaldyshev, N.A. Bert, A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov. *Phys. Rev. B* **79**, 233304 (2009).
- [23] M.Yu. Gutkin, K.V. Kuzmin, A.G. Sheinerman. *Phys. Status Solidi B* **248**, 1651 (2011).
- [24] V.G. Gryaznov, J. Heydenreich, A.M. Kaprelov, S.A. Nepijko, A.E. Romanov, J. Urban. *Cryst. Res. Technol.* **34**, 1091 (1999).
- [25] H. Hofmeister. In: H.S. Nalwa / Ed. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. V. 3, Stevenson Ranch, American Scientific Publishers (2004). P. 431.
- [26] A. Mayoral, H. Barron, R. Estrada-Salas, A. Vazquez-Duran, M. José-Yacamán. *Nanoscale* **2**, 335 (2010).
- [27] V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov, I.A. Polonskii. *Phys. Status Solidi B* **167**, 441 (1991).
- [28] А.Е. Романов, I.A. Polonsky, V.G. Gryaznov, S.A. Nepijko, T. Junghanns, N.I. Vitrykhovskii. *J. Cryst. Growth* **129**, 691 (1993).
- [29] И.С. Ясников, А.А. Викарчук. *ФТТ* **48**, 1352 (2006).
- [30] А.Е. Романов, А.А. Викарчук, А.Л. Колесникова, Л.М. Дорогин, I. Kink, E.C. Aifantis. *J. Mater. Res.* **27**, 545 (2012).
- [31] X. Fu, J. Jiang, W. Zhang, J. Yuan. *Appl. Phys. Lett.* **93**, 043101 (2008).
- [32] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. *Письма в ЖТФ* **33**, 20, 73 (2007).
- [33] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. *Phys. Status Solidi RRL* **1**, 271 (2007).
- [34] Л.М. Дорогин, А.Л. Колесникова, А.Е. Романов. *Письма в ЖТФ* **34**, 18, 20 (2008).
- [35] Л.М. Дорогин, S. Vlassov, А.Л. Колесникова, I. Kink, R. Löhmus, А.Е. Романов. *Phys. Status Solidi B* **247**, 288 (2010).
- [36] M.Yu. Gutkin, S.N. Panpurin, J. Macromol. Sci. B **52**, 1756 (2013).
- [37] R. de Wit. *J. Phys. C* **5**, 529 (1972).
- [38] Н.М. Власов, Ю.Г. Драгунов. *ЖТФ* **83**, 2, 70 (2013).
- [39] G. Eason, B. Noble, I.N. Sneddon. *Philos. Trans. R. Soc.* **247**, 529 (1955).
- [40] F. Kroupa, L. Lejček. *Czech. J. Phys. B* **20**, 1063 (1970).