

УДК 621.531.219

ДЕСТРУКЦИЯ НАНОЧАСТИЦЫ, ЧАСТИЧНО ИОНИЗОВАННОЙ МОЩНЫМ УЛЬТРАКОРОТКИМ ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

© 2007 г. В. Е. Груздев*, канд. физ.-мат. наук; В. Л. Комолов**, канд. физ.-мат. наук;
С. Г. Пржибельский**, канд. физ.-мат. наук; Д. С. Смирнов**

* ВНЦ “Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова”, Санкт-Петербург

** Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,
механики и оптики, Санкт-Петербург

E-mail: komolov@mail333.com

Представлены результаты аналитического расчета и численного моделирования разрушения наночастицы конденсированной среды, частично ионизованной мощным ультракоротким импульсом (УКИ) лазерного излучения; сопоставлением результатов полученных аналитическим и численным методами установлен механизм процесса разрушения наночастицы кулоновскими силами, возникшими вследствие нарушения в ней зарядового равновесия под действием УКИ. Проанализирована кинетика спектра энергий разлетающихся ионов с учетом торможения ионов в наночастице.

Коды OCIS: 320.7130, 260.3230.

Поступила в редакцию 27.11.2006.

1. Введение

В предыдущих работах [1, 2] был предложен подход к описанию разрушения наночастицы, вызванного действием мощного лазерного ультракороткого импульса (УКИ). Этот подход был применен для случая полной ионизации наночастицы. Предложенный подход отличается от широко используемого для этих же целей метода молекулярной динамики (МД) [3–6] тем, что позволяет описывать процесс разрушения аналитически, по крайней мере, для модельных ситуаций. В других случаях этот же подход позволяет провести компактное компьютерное моделирование динамики движения атомов и ионов, составляющих наночастицу, корректно описывая основные процессы при затратах машинного времени на несколько порядков меньших, чем при использовании метода МД. Тем самым предлагаемая методика дает возможность проследить последствия нарушения зарядового равновесия в реальных системах, например, при фокусировке излучения в пятно размерами в несколько микрометров, а не в ансамблях, состоящих из 10^2 – 10^4 частиц, как при использовании техники МД.

Считается, что исходным процессом, вызывающим нарушение зарядового равновесия внутри частицы, является уход из нее значительного числа электронов в результате фотоэмиссии. Оставляя за рамками настоящей работы вопрос о механизме

электронной эмиссии при воздействии УКИ, мы будем руководствоваться тем, что сам факт ухода носителей твердо установлен в целом ряде экспериментальных работ [7–8]. Что касается количественной оценки степени нарушения зарядового равновесия, то, как следует из результатов [9–11], при интенсивностях света в несколько тераватт на квадратный сантиметр и выше можно ожидать возникновения в системе ионов с концентрацией от нескольких процентов до нескольких десятков процентов от общего числа узлов решетки. Подчеркнем, что наиболее “благоприятные” условия безвозвратного ухода электронов из системы реализуются для небольших, наномасштабных частиц, в которых исключены процессы “подпитки” ионизуемой области электронами в результате диффузии из неосвещенных участков кристалла.

Эмиссионный уход электронов из наночастицы порождает в ней электростатическое поле нескомпенсированного положительного заряда. Если это поле достаточно сильное, то оно инициирует движение заряженных ядер (ионов) в наночастице и может, вследствие этого, привести к ее разрушению. Возможны два вида деструкции: при слабой и сильной ионизации. В первом случае, когда напряженности кулоновских полей не достигают экстремально высоких значений, деструкция вызывается конечными смещениями ионов и сводится к фрагментации наночастицы. При сильной ионизации наноча-

стицы ионы разлетаются за ее пределы, приводя к прямому разрушению материала.

Для описания разлета ионов в работах [1, 2] был предложен подход, использующий макроскопические (континуальные) методы, применяемые для описания непрерывной среды. Там же выполнено сопоставление результатов численного моделирования и аналитического описания кулоновского разлета полностью ионизированной наночастицы, подтвердившее адекватность аналитического метода.

Однако, как отмечено выше, при интенсивностях света в $1\text{--}10\text{ ТВт/см}^2$, типичных для экспериментов по лазерной деструкции, можно ожидать, что будет ионизовано лишь несколько процентов узлов решетки наночастицы. При анализе динамики движения заряда и массы в этом случае УКИ воздействия умеренной интенсивности важен учет взаимодействия ионизованных частиц с узлами решетки, остающимися “нейтральными”. Поэтому представляет интерес развитие предложенного метода анализа кулоновского расталкивания на случай невысокой степени ионизации среды, являющееся предметом настоящей работы.

2. Описание модели

2.1. Общие замечания

Поскольку в конденсированных диэлектрических материалах перенос электронов между узлами затруднен, возможна ионизация узлов решетки в наночастице. На заряженные и нейтральные узлы действуют разные силы, которые вызывают смещение узлов. На ионы действует кулоновское коллективное поле ионизованной наночастицы, а “нейтралам” передаются импульсы смещающихся ионов. Когда ионов в конденсированной среде мало по сравнению с нейтралами, кулоновские силы могут лишь незначительно сместить заряженные, а вместе с ними и нейтральные узлы из положения равновесия, создавая в наночастице внутренние механические напряжения. С ростом степени ионизации кулоновские силы могут стать достаточными, чтобы вызвать движение ионизованных ядер в среде. Если относительная концентрация таких ядер мала, то переданные ими импульсы быстро перераспределяются в среде нейтралов. Это вызывает неравновесный нагрев нейтралов, а не направленные потоки частиц, для создания которых требуется специфический набор условий.

Наконец, при значительных степенях ионизации кулоновские силы могут оказаться достаточными для быстрого перемещения ионов в среде нейтралов, подобного тому, как это происходит при электролизе расплавов солей или при имплантации быстрых ионов в конденсированную среду.

2.2. Основные черты модели

Мы рассмотрим ситуацию, когда возможен выход ионов за пределы наночастицы. Будем считать, что влияние нейтралов на разлет ионов сводится к эффекту трения, сила которого пропорциональна скорости иона $\dot{r}$. Кроме этого, при оценках мы пренебрежем изменениями нейтральной среды за время выноса ионов из наночастицы. В то же время мы предполагаем, что напряженности кулоновских полей выше тех, при которых выполняется закон Ома. В рассматриваемых нами условиях движение ионов происходит так же, как при имплантации их в конденсированные среды.

При имплантации, согласно теории Линдхарта–Шарфа–Шиотта, скорость направленного движения ионов в среду убывает по закону линейного трения. Однако, в отличие от расплавов солей, подвижность ионов при имплантации значительно выше и скорости их движения достигают 10^6 см/с . Поэтому ион может выйти из наночастицы за время, меньшее 10^{-12} с , т. е. быстрее, чем разлетится ее нейтральная основа.

3. Результаты анализа

3.1. “Континуальное” приближение

В ионизованной наночастице, обладающей сферической симметрией, ионы двигаются под действием кулоновских сил расталкивания преимущественно в радиальном направлении. Мы предполагаем, что в плотной нейтральной среде расходящиеся ионы не обгоняют друг друга, как и в полностью ионизованной среде [1, 2], поэтому движение ионов описывается уравнением

$$\ddot{r} + \beta \dot{r} = qQ(r_0)/mr^2, \quad (1)$$

где β – коэффициент трения, имеющий размерность $1/\text{с}$, определяется частотой передачи импульса ионов с массой m среде наночастицы, а r_0 – начальное удаление иона от ее центра. Заряд $Q(r) = qN_r$, находящийся внутри сферы радиуса r , определяется полным числом ионов N_r внутри нее.

При равномерном начальном распределении заряда $Q(r_0) = \frac{4}{3} \pi q c r_0^3 = qN_{r_0}$, где a – среднее расстояние между ионами, а N_{r_0} – их число внутри сферы радиуса r_0 .

В наших условиях предполагается, что частота этих столкновений зависит от скорости иона v , т. е.

$$\beta = k\dot{r} = kv(r), \quad (2)$$

где k – обратная длина пробега иона. В этом случае изменение по радиусу кинетической энергии E движущихся ионов описывается уравнением

$$E' + 2kE = qQ(r_0)/r^2 \quad (3)$$

с начальным условием $E(r_0) = 0$.

Данное уравнение удобно решать в приведенных единицах:

$$w = E/q^2 c R^2, \quad b = 2kR, \quad x = r/R, \quad x_0 = r_0/R,$$

тогда оно принимает вид

$$w' + bw = x_0^3/x^2 \quad (4)$$

с условием $w(x = x_0) = 0$.

Его решение есть

$$w(x, x_0) = x_0^3 \int_{x_0}^x dy e^{-b(x-y)}/y^2. \quad (5)$$

На границе ($x = 1$) ион имеет энергию

$$w(1, x_0) = w_1(x_0) = x_0^3 \int_{x_0}^1 dy e^{b(y-1)}/y^2, \quad (5a)$$

которая определяет начальное значение энергии движения иона вне наночастицы, стартовавшего из положения x_0 .

Движение иона вне наночастицы также описывается уравнением (4) при $b = 0$. Решение соответствующего уравнения определяет энергию иона W на бесконечном удалении от наночастицы

$$W(x_0) = w_1(x_0) + x_0^3 = x_0^3 \left[1 + \int_{x_0}^1 dy \frac{e^{b(y-1)}}{y^2} \right]. \quad (6)$$

Эта энергия зависит только от начального положения частиц. Число частиц в интервале энергий dW равно

$$dN_{W(x_0)} = 4\pi x_0^2 dx_0 \sim dx_0^3, \quad (7)$$

поэтому зависимость энергии от N определяется выражением

$$W(N) = N \left[1 + \int_{N^{1/3}}^1 dy \frac{e^{b(y-1)}}{y^2} \right], \quad (8a)$$

а ее производная

$$\frac{dW}{dN} = 1 - \frac{e^{b(N^{1/3}-1)}}{3N^{1/3}} + \int_{N^{1/3}}^1 dy \frac{e^{b(y-1)}}{y^2}. \quad (8б)$$

Выражения (8a), (8б) определяют в параметрической форме дифференциальное распределение ионов по энергии $\frac{dN(W)}{dW}$.

Исключить N из этих уравнений и тем самым выразить производную как функцию W удастся только численным способом. Полученные таким

образом распределения $\frac{dN(W)}{dW}$ определяются единственным параметром b – числом длин пробега иона в наночастице.

На рис. 1 приведены примеры расчета таких спектров энергии ионов в безразмерных единицах при нескольких значениях b . Напомним, что параметр b – это число длин пробега иона до выхода из наночастицы, а длина пробега определена как расстояние, при прохождении которого ион теряет 1/3 своей энергии.

В отсутствие диссипации (при $b = 0$) приведенные выражения дают степенной спектр, справедливый для случая полностью ионизованной наночастицы и совпадающий с полученным нами ранее [1, 2].

3.2. Численное моделирование

Изложенный выше аналитический метод позволяет определить энергетические спектры ионов внутри и за пределами начальной области возбуждения при произвольной степени ионизации наночастицы. Знание таких спектров позволяет судить о темпах развития процессов деструкции наночастицы при разлете ее компонентов.

Вместе с тем очевидно, что для детального анализа деструкции одного знания энергетики процесса недостаточно. Оно должно дополняться анализом временной эволюции частицы, для проведения которого необходима разработка простых методов оценки динамики движения зарядов. С этой целью

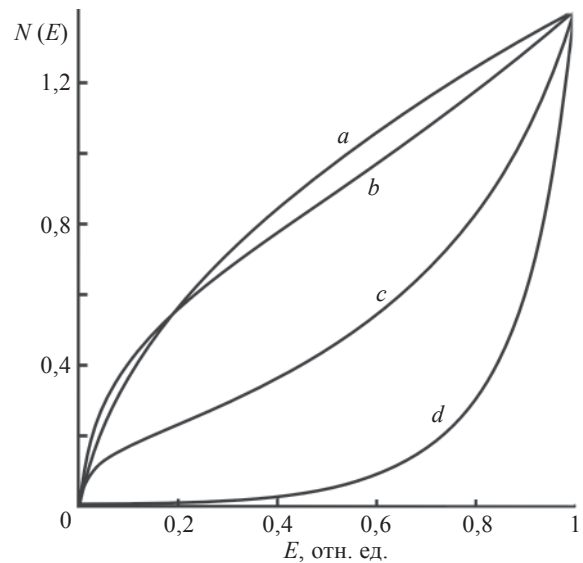


Рис. 1. Спектры энергии ионов при различных длинах пробега L (континуальное приближение). Безразмерный параметра $b = 2R/L = 0$ (a), 1 (b), 5 (c), 15 (d)

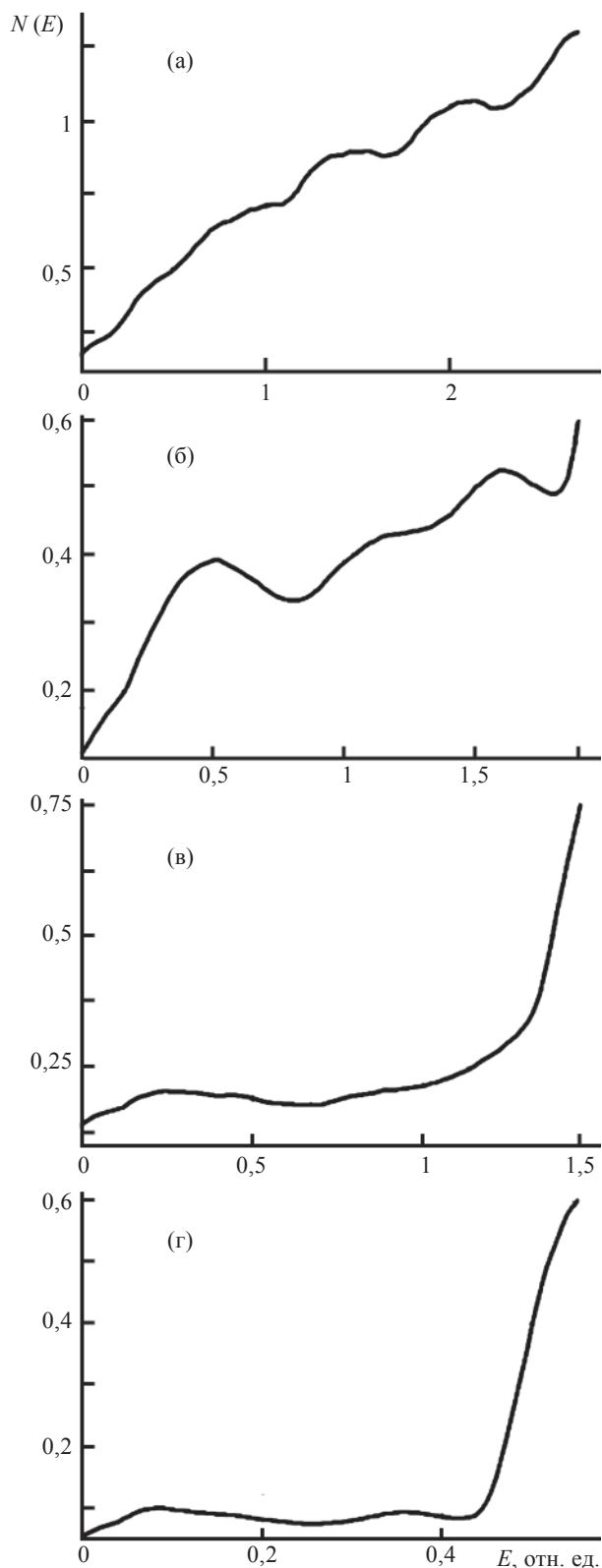


Рис. 2. Спектры энергии ионов при различных длинах пробега L (компьютерное моделирование) равно: а – 0, б – 20, в – 60, г – 200.

был разработан пакет программ, позволяющий проводить расчет динамических характеристик заряженных частиц (положения, скорости и ускорения) каждой частицы в фиксированный момент време-

ни). Проведенное компьютерное моделирование динамики разлета базируется на модели, основные черты которой перечислены ниже:

для фиксированной степени ионизации среды пространственное распределение заряженных частиц в начальный момент задается случайным образом;

на каждом временном шаге проводится расчет характеристик движения (положения, скорости и ускорения) каждой частицы под действием кулоновских сил отталкивания со стороны остальных частиц ансамбля;

столкновение заряженных частиц (ионов) с нейтралами учитывается введением варьируемого параметра – средней длины пробега иона до соударения. Доля энергии, теряемая ионом при соударении, является другим варьируемым параметром задачи; предусмотрена возможность его изменения от 0 (упругое рассеяние) до 100%;

предусмотрена возможность варьирования среднего угла рассеяния, поскольку с ростом степени ионизации (т. е. с увеличением напряженности индуцированных в системе кулоновских полей) происходит постепенный переход от почти изотропного рассеяния к малоугловому.

На рис. 2 приведены некоторые результаты компьютерных расчетов энергетического спектра разлетающихся ионов, проведенных с использованием предложенной модели, а на рис. 3 – примеры их эволюции во времени. Более подробное их обсуждение проводится в следующем разделе статьи.

Отметим, что все приведенные примеры компьютерного моделирования были выполнены для сферической наночастицы размером около 30 нм, содержащей 4200 ионов. Таким образом, степень ионизации в этих расчетах была мала.

4. Обсуждение и выводы

Аналитическое описание разрушения шарообразной наночастицы представлено только спектрами кинетической энергии ее разлетевшихся ионов (рис. 1). Несмотря на простоту рассмотренной модели, она обнаруживает существенное изменение спектра в зависимости от степени ионизации наночастицы и ее размера.

Вид представленных на рис. 1, 2 спектров допускает простую трактовку. При малой диссипации энергии движения ионов наибольшая их часть, расположенная на периферии, – высокоэнергетическая. При сильной диссипации энергии движения ионов – в большом числе их столкновений с нейтралами в наночастице – основную часть спектра составляет плато, которое объясняется омическим характером движения зарядов. Наличие высокоэнергетического пика на краю плато объясняется тем, что груп-

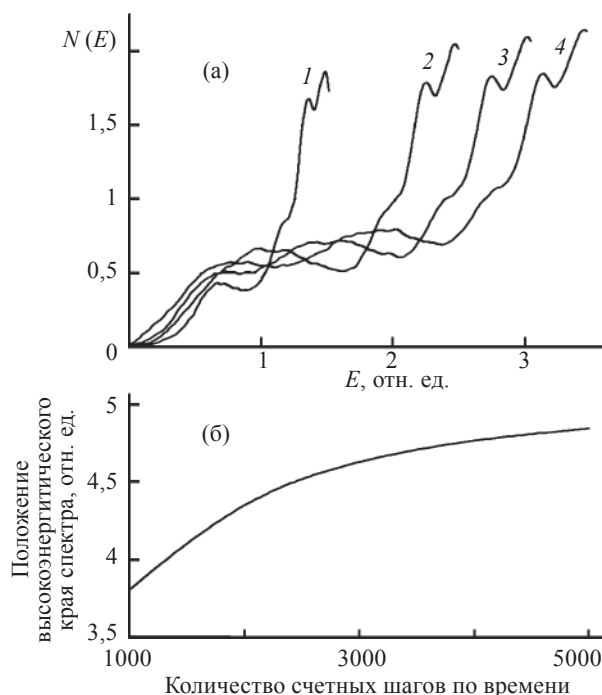


Рис. 3. Примеры временной эволюции энергетического спектра разлетающихся ионов (компьютерное моделирование). а – спектры в разные моменты времени. Длина пробега $L = 100$; 1 – 250 шагов, 2 – 500 шагов, 3 – 750 шагов, 4 – 1000 шагов по времени. б – положение высокоэнергетического края спектра в разные моменты времени ($L = 15$).

па периферийных ионов движется в бесстолкновительном, а, следовательно, и в бездиссипативном режиме.

Аналитическое описание позволяет проследить и эволюцию энергетических спектров при разрушении наночастицы, однако из-за громоздкости расчета анализ эволюции спектров был проведен прямым компьютерным моделированием разлета ионов (рис. 3а). В асимптотическом по времени пределе полученные аналитически и численно спектры согласуются, однако при моделировании обнаруживается длительный характер установления предельных спектров (рис. 3б).

Как показывает моделирование, характер углового распределения рассеяния ионов в наночастице не играет значительной роли в формировании спектров энергии ионов вплоть до очень больших углов рассеяния (рис. 4). Это обстоятельство оправдывает простое описание эффектов диссипации в рамках аналитического подхода.

В выполненном исследовании основное внимание было обращено на энергетические спектры разлетающихся из наночастицы ионов. Интерес к этой характеристике разрушения наночастицы связан с двумя задачами. Первая – диагностическая, ставит

целью по виду спектров ионов определять характер процессов разрушения наночастицы. Вторая – практическая – разработка физической основы нового метода создания наноразмерных источников ионов на поверхности тел. В этой задаче важным моментом является возможность управления характеристиками ионных потоков из источников.

Актуальной проблемой современной технологии является создание наноразмерных структур на поверхности конденсированных материалов. В настоящее время такие структуры создаются с помощью пучков заряженных частиц, изменяющих строение поверхности. У метода пучков есть свои достоинства, но есть и недостатки, поэтому естественен поиск других методов создания наномасштабных изменений поверхности. Представляется заманчивым применение для достижения этих целей лазерных методов. Очевидной трудностью их применения в нанотехнологии является то, что масштаб облучаемой зоны не может быть заметно меньше длины волны излучения. Более того, если это действие тепловое, то итоговый размер зоны воздействия становится макроскопическим.

Трудности, связанные с нелокальностью светового воздействия, можно попытаться преодолеть следующим образом. Предельная пространственная локализация изменений свойств среды достигается воздействием светом на поверхность, на которой находится металлическая или полупроводниковая наночастица. Место расположения частицы и ее форма могут быть определены, например, ионизацией нужного места поверхности электронным пучком, обеспечивающим повышенную аккомодацию напыляемых атомов. При этом в зависимости от условий нанесения и параметров светового воздей-

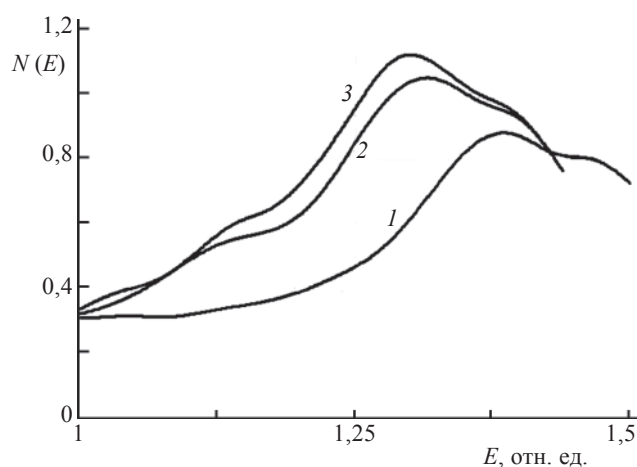


Рис. 4. Спектры энергии ионов для различных значений среднего угла рассеяния ϕ при столкновениях с нейтралами $\phi = 10^\circ$ (1), 30° (2), 180° (3).

ствия сами изменения поверхности могут быть протяженными деструктурированными участками типа квантовых точек или участками с внедренными в них чужеродными атомами – примесями. Как было показано выше, “кулоновский взрыв” наночастицы при воздействии УКИ приводит к вылету из нее значительного числа тяжелых заряженных частиц (ионов) с кинетической энергией, достигающей до КэВ. Если такая наночастица помещена на поверхности материала, прозрачного для действующего на систему света, то часть этих ионов, попадая на подложку и внедряясь под поверхность, может привести к модификации структуры и свойств этой поверхности на пространственных масштабах, сравнимых с размером наночастицы.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-02-17534-а) и Программы поддержки научных школ (грант НШ-7952.2006.2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Груздев В.Е., Комолов В.Л., Пржибельский С.Г., Смирнов Д.С. Динамика разрушения наночастицы, полностью ионизованной мощным ультракоротким лазерным импульсом // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 6. С. 16–23.
2. Gruzdev V.E., Komolov V.L., Przhibel'skii S.G., Smirnov D.S., Dynamics of spreading of a spherical particle ionized by intense ultra-short laser pulse // Proc. SPIE. 2006. V. 6256. P. 30–39.
3. Jungreuthmayer C., Geissler M., Zanghellini J., Brabec T. Microscopic Analysis of Large-Cluster Explosion in Intense Laser Fields // Phys. Rev. Lett. 2004. V. 92. № 13. P. 133401.
4. Ihikawa K., Blenski T. Explosion dynamics of rare-gas clusters in an intense laser field // Phys. Rev. A. 2000. V. 62. P. 063204.
5. Rose-Petruck C., Scafer K.J., Wilson K.R., Barty C.P.J. Ultrafast electron dynamics and inner-shell ionization in laser driven clusters // Phys. Rev. A. 1997. V. 55. P. 1182–1189.
6. Last I., Jortner J. Dynamics of the Coulomb explosion of large clusters in a strong laser field // Phys. Rev. A. 2000. V. 62. P. 013201.
7. Shao Y.L., Ditmire T., Tisch J.W.G., Springate E.S., Marangos J.P., Hutchinson M.H.R. Multi-keV Electron Generation in the Interaction of Intense Laser Pulses with Xe Clusters // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. № 16. P. 3343–3346.
8. Kummarappan V., Krishnamurthy M., Mathur D. Asymmetric High-Energy Ion Emission from Argon Clusters in Intense Laser Fields // Phys. Rev. Lett. 2001. V. 87. № 8. P. 085005.
9. Stampfli P., Bennemann K.H. Theory of the instability of the diamond structure of Si, Ge and C induced by a dense electron-hole plasma // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. № 11. P. 7163–7173.
10. Stampfli P., Bennemann K.H. Time dependence of the laser-induced femtosecond lattice instability of Si and GaAs: Role of longitudinal optical distortions // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. P. 7299–7305.
11. Gruzdev V.E., Komolov V.L. Possible physical mechanism of large-scale heating of non-metal crystals by femtosecond laser pulses // Proc. SPIE. 2004. V. 5506. P. 176–183.