

## Зарождение прямоугольных призматических дислокационных петель в оболочках и ядрах композитных наночастиц

© М.Ю. Гуткин<sup>1–3</sup>, А.М. Смирнов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем машиноведения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: m.y.gutkin@gmail.com, smirnov.mech@gmail.com

(Поступила в Редакцию 16 октября 2013 г.)

Предложена теоретическая модель, описывающая релаксацию напряжений несоответствия в сферически симметричной композитной наночастице типа „ядро-оболочка“ путем зарождения и расширения прямоугольных призматических дислокационных петель у внутренней и внешней границ раздела. Для наночастиц, состоящих из относительно массивного ядра и тонкой оболочки, рассчитаны критические условия образования этих петель. Показано, что зарождение петель возможно, если несоответствие параметров решетки ядра и оболочки превышает некоторое критическое значение, которое зависит от радиуса наночастицы, толщины оболочки, места образования и формы петель. Для петель в оболочке это условие выполнимо, если толщина оболочки либо лежит в определенном интервале малых значений, либо (при большем несоответствии) меньше некоторой критической. Для зарождения петель в ядре толщина оболочки должна превысить некоторую критическую величину. Легче других формируются петли, вытянутые вдоль границы ядра и оболочки. По мере утолщения оболочки при заданном радиусе наночастицы сначала наиболее выгодно зарождение петли со свободной поверхности в объем оболочки, затем — от границы раздела в оболочку, и наконец — от границы раздела в ядро наночастицы.

### 1. Введение

Производство и применение наночастиц является на сегодня одним из самых перспективных направлений развития нанотехнологий. Электронные, магнитные и оптические свойства наночастиц сильно зависят от их размера, формы, химического состава и типа кристаллической решетки, а также от присутствия в них различных дефектов. Значительную долю производимых и исследуемых наночастиц составляют композитные наночастицы, которые состоят из разных материалов и находят широкое применение в современных оптоэлектронике, фотонике, спинтронике, солнечных батареях, сенсорных устройствах, устройствах накопления и передачи информации, катализе, медицине и т.д. [1–11]. В процессе выращивания в таких наночастицах из-за различий в решетках и свойствах составляющих их компонентов возникают напряжения несоответствия, приводящие к существенному изменению их свойств. При некоторых условиях эти напряжения могут релаксировать путем развития различных дефектных структур [11–14] или даже путем разрушения композитных наночастиц [11,15].

Теоретические исследования возможных механизмов релаксации напряжений несоответствия в композитных наночастицах были начаты более 20 лет назад. По-видимому, первой работой такого плана стали модели остаточного напряженного состояния в сферически симметричных композитных наночастицах типа „ядро-

оболочка“ и обсуждение способов его релаксации [16]. Недавно список таких способов был несколько расширен, а некоторые из них получили приближенное количественное описание [11,17,18], из которого следует, что формирование круговых петель дислокаций несоответствия на границе ядра и оболочки энергетически намного предпочтительнее образования трещин в ядре и оболочке или же их отслоения друг от друга. Решение граничной задачи теории упругости о круговой призматической дислокационной петле в упругом шаре [19] позволило провести точный расчет критических условий образования круговых петель дислокаций несоответствия в упруго-однородной наночастице типа „ядро-оболочка“ [20]. В частности, было показано, что энергетически самым выгодным местом залегания этих петель является экваториальная плоскость наночастицы. Наглядным подтверждением этого вывода могут служить электронно-микроскопические изображения дислокаций несоответствия в наночастицах с ядром Au и оболочкой FePt [13]. На возможность появления таких петель указывалось также в работе [21], авторы которой объясняли этим деградацию оптических свойств наночастиц, состоящих из ядра CdSe и оболочки CdS.

Другим дислокационным механизмом релаксации напряжений несоответствия в наночастицах типа „ядро-оболочка“ может служить образование в оболочке скользящих [11,12–14,16–18] и призматических [11,16–18] дислокационных петель и полупетель,

зарождающихся на свободной поверхности оболочки [11,12–14,16–18] или на границе раздела между ядром и оболочкой [11,16–18]. Естественно также предположить возможность зарождения призматических дислокационных петель (ПДП) в ядре наночастицы. Генерация призматических петель в ядре и в оболочке и полупетель в оболочке может приводить в конечном итоге к формированию вокруг ядра петель дислокаций несоответствия по схеме, предложенной для композитных нанопроволок типа „ядро-оболочка“ [22].

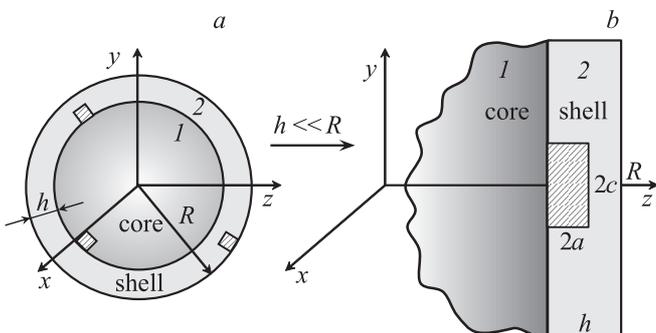
До сих пор возможность зарождения дислокационных петель в оболочках композитных наночастиц анализировалась лишь на качественном уровне, исходя из распределения напряжений несоответствия в ядре и оболочке [11,16,17]. Цель настоящей работы — сделать количественные оценки изменений энергии наночастицы типа „ядро-оболочка“, сопровождающих зарождение в ней ПДП, и на этой основе решить, в каких местах наночастицы следует ожидать преимущественного зарождения таких петель и какой должна быть их оптимальная форма.

## 2. Модель

Рассмотрим модель сферически симметричной композитной наночастицы типа „ядро-оболочка“ с внешним радиусом  $R$  и толщиной оболочки  $h$ , на внутренней или внешней границе которой образуется ПДП, прорастающая либо в ядро, либо в оболочку (рис. 1, *a*). Формирование такой ПДП энергетически выгодно, если соответствующее изменение полной энергии системы  $\Delta W$  будет отрицательным. Величину  $\Delta W$  можно представить в виде

$$\Delta W = W_{el} + W_c + W_{int}, \quad (1)$$

где  $W_{el}$  — упругая энергия ПДП,  $W_c$  — энергия ее ядра,  $W_{int}$  — энергия взаимодействия ПДП с упругим полем несоответствия.



**Рис. 1.** Схема зарождения прямоугольных призматических дислокационных петель на внутренней и внешней границах раздела в композитной наночастице радиуса  $R$ , состоящей из ядра 1 и оболочки 2 толщиной  $h$ : *a* — общий вид наночастицы с тремя петлями, зарождающимися на границах раздела; *b* — переход к плоской модельной структуре для расчета упругой энергии дислокационной петли в случае  $h \ll R$ .

Для расчета первого и третьего слагаемых в выражении (1) воспользуемся приближением классической линейной теории упругости. При этом положим, что ядро и оболочка упруго изотропны и обладают одинаковыми упругими модулями, причем толщина оболочки намного меньше внешнего радиуса наночастицы:  $h \ll R$ . Последнее допущение означает, что при расчете первого слагаемого в (1) можно перейти от сферической геометрии задачи к плоской и рассматривать прямоугольную ПДП с размерами  $2a \times 2c$  (рис. 1, *b*). В этом случае можно воспользоваться готовым решением для упругой энергии прямоугольной ПДП, залегающей в плоскости, перпендикулярной плоской свободной поверхности упругого полупространства [23]

$$W_{el} = \frac{Db^2L}{2}, \quad (2)$$

где  $D = G/[2\pi(1-\nu)]$ ,  $G$  — модуль сдвига,  $\nu$  — коэффициент Пуассона,  $b$  — модуль вектора Бюргерса ПДП,  $L$  — эффективная длина периметра ПДП, определяемая выражениями

$$L = S_1 + 2S_2 + S_3 + [3 - 4\nu(3 - 2\nu)]S_4 + 2 \frac{1 - 2\nu(6 - 11\nu + 8\nu^3)}{(1 - 2\nu)^2} S_5 - \frac{129 - 2\nu\{234 - \nu[245 - 4\nu(5 + 16\nu)]\}}{3(1 - 2\nu)^2} S_6,$$

$$S_1 = c \left( 2 \ln \frac{K_3 + c}{K_3 - c} - \ln \frac{\sqrt{c^2 + (d - a + r_0/2)^2} + c}{\sqrt{c^2 + (d - a + r_0/2)^2} - c} - \ln \frac{K_2 + c}{K_2 - c} \right),$$

$$S_2 = 2c \ln \frac{4c}{r_0} + 2a \ln \frac{4a}{r_0} - c \ln \frac{K_4 + c}{K_4 - c} - a \ln \frac{K_4 + a}{K_4 - a} - 4(c + a - K_4),$$

$$S_3 = \frac{8(1 - \nu)(1 - 2\nu)a^2d}{c^2} + \frac{3a^2}{d} - \frac{2a^2(c^2 + d^2)K_3}{c^2d^2},$$

$$S_4 = \frac{2d^2K_3 - (d - a)^2K_1 - (d + a)^2K_2}{3c^2},$$

$$S_5 = 2d \ln \frac{d + K_3}{d} - (d - a) \ln \frac{d - a + K_1}{d - a} - (d + a) \ln \frac{d + a + K_2}{d + a},$$

$$S_6 = 2K_3 - K_1 - K_2,$$

$$K_{1,2}^2 = c^2 + (d \mp a)^2, \quad K_3^2 = c^2 + d^2, \quad K_4^2 = c^2 + a^2.$$

Здесь  $r_0$  — радиус дислокационного ядра ПДП, а параметр  $d$  принимает различные значения в зависимости от положения ПДП в системе:  $d = d_1 = h - a$  для ПДП, зародившейся на границе раздела и растущей в оболочку

(петля типа 1);  $d = d_2 = a$  для ПДП, зародившейся на свободной поверхности оболочки (петля типа 2);  $d = d_3 = h + a$  для ПДП, зародившейся на границе раздела и растущей в ядро (петля типа 3).

Энергии ядер этих петель, соответственно  $W_{c1}$ ,  $W_{c2}$  и  $W_{c3}$ , аппроксимируются обычными выражениями [24]

$$W_{c1} = W_{c3} \approx 4(a + c) \frac{Db^2}{2}, \quad (3)$$

$$W_{c2} \approx 4 \left( a + \frac{c}{2} \right) \frac{Db^2}{2}. \quad (4)$$

Энергии взаимодействия указанных петель с упругим полем несоответствия в сферически симметричной наночастице типа „ядро-оболочка“ [11,17,25], соответственно  $W_{int1}$ ,  $W_{int2}$  и  $W_{int3}$ , найдем как работу по зарождению ПДП в поле напряжения  $\sigma_{xx}$  (рис. 1, b):

$$W_{int1} = -b \int_{R-h}^{R-h+2a} dz \int_{-c}^c \sigma_{xx}^{(2)} dy, \quad (5)$$

$$W_{int2} = -b \int_{R-2a}^R dz \int_{-c}^c \sigma_{xx}^{(2)} dy, \quad (6)$$

$$W_{int3} = -b \int_{R-h-2a}^{R-h} dz \int_{-c}^c \sigma_{xx}^{(1)} dy, \quad (7)$$

где  $\sigma_{xx}^{(1)}$  — напряжение в ядре,  $\sigma_{xx}^{(2)}$  — в оболочке. Переходя в известном решении для напряжений несоответствия [11,17,25] от сферической системы координат к декартовой (рис. 1, b), имеем

$$\sigma_{xx}^{(1)} = \frac{4G(1+\nu)f}{3(1-\nu)} \left( \frac{(R-h)^3}{R^3} - 1 \right), \quad (8)$$

$$\sigma_{xx}^{(2)} = \frac{2G(1+\nu)f(R-h)^3}{3(1-\nu)R^3} \left( \frac{R^3}{(z^2+y^2)^{3/2}} + 2 \right), \quad (9)$$

где  $f = 2(a_1 - a_2)/(a_1 + a_2)$  — параметр несоответствия постоянных решетки ядра ( $a_1$ ) и оболочки ( $a_2$ ). Примем для определенности, что  $a_1 > a_2$ , так что  $f > 0$ . Подставив компоненты (8) и (9) в выражения (5)–(7) и взяв интегралы, находим энергии взаимодействия

$$W_{int1} = -\frac{4G(1+\nu)f(R-h)^3b}{3(1-\nu)} \times \left( \frac{4ac}{R^3} - \frac{\sqrt{c^2 + (R-h+2a)^2}}{c(R-h+2a)} + \frac{\sqrt{c^2 + (R-h)^2}}{c(R-h)} \right), \quad (10)$$

$$W_{int2} = -\frac{4G(1+\nu)f(R-h)^3b}{3(1-\nu)} \times \left( \frac{4ac}{R^3} - \frac{\sqrt{c^2 + R^2}}{cR} + \frac{\sqrt{c^2 + (R-2a)^2}}{c(R-2a)} \right), \quad (11)$$

$$W_{int3} = -\frac{16G(1+\nu)fcab}{3(1-\nu)} \left( 1 - \frac{(R-h)^3}{R^3} \right). \quad (12)$$

Таким образом, все слагаемые изменения полной энергии (1) найдены, что позволяет исследовать условия зарождения ПДП всех трех типов.

### 3. Результаты

В качестве примера рассмотрим наночастицы Si/Ge ( $f = 0.042$ ) и InAs/ZnS ( $f = 0.107$ ) с внешним радиусом  $R = 100$  nm и толщиной оболочки  $h = 5$  nm. Карты изменения энергии  $\Delta W$  при образовании ПДП в этих частицах приведены на рис. 2. Значения  $\Delta W$  даны в единицах  $Gb^3$ .

Из рис. 2, a видно, что зарождение ПДП типа 1 на границе раздела между ядром Si и оболочкой Ge и ее последующий рост в оболочку при таком относительно малом значении несоответствия  $f$  энергетически не выгодны, поскольку сопровождаются положительным приростом энергии системы. Напротив, зарождение такой же ПДП в оболочке ZnS на ядре InAs при относительно большом значении несоответствия  $f$  энергетически выгодно уже при самых малых размерах петли (рис. 2, b).

Зарождение ПДП типа 2 на свободной поверхности оболочки Ge на ядре Si также не выгодно (рис. 2, c), а в оболочке ZnS на ядре InAs выгодно только для петель, вытянутых вдоль свободной поверхности (при  $2c > 6b$ , рис. 2, d).

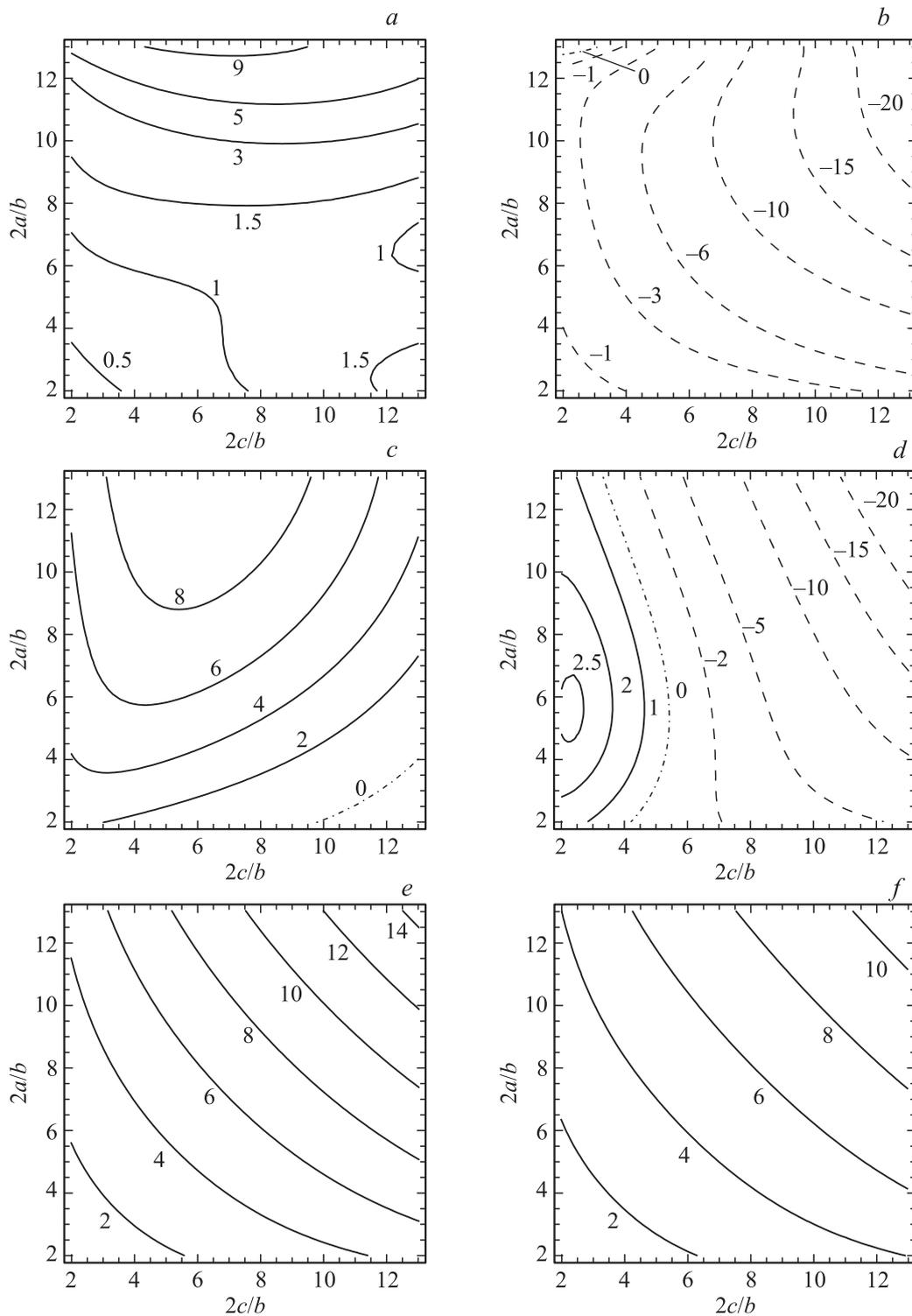
Из рис. 2, e, f видно, что зарождение ПДП типа 3 на границе раздела с последующим ростом в ядро Si наночастицы Si/Ge или в ядро InAs наночастицы InAs/ZnS не выгодно. Это объясняется тем, что при  $h \ll R$  ядро деформировано очень слабо, напряжение в нем мало, и величина  $W_{int3}$  практически не дает вклада в общую энергию. Расчеты показывают, что образование ПДП этого типа становится энергетически выгодным при относительно высоких значениях  $f$  и толщине оболочки  $h$ , примерно вдвое большей, чем радиус ядра наночастицы.

Из карт энергий на рис. 2 можно сделать вывод, что ПДП всех трех типов могут зарождаться в тех случаях, когда несоответствие  $f$  превышает некоторую критическую величину  $f_c$ , которая зависит как от размеров ядра и оболочки, так и от типа, размера и формы ПДП. Критическое несоответствие  $f_c$  можно найти из равенства  $\Delta W = 0$ , которое сразу дает

$$f_c = \frac{W_{el} + W_{ci}}{W_{int i}^*}, \quad (13)$$

где  $W_{int i}^* = -W_{int i}/f$  и  $i = 1, 2, 3$ .

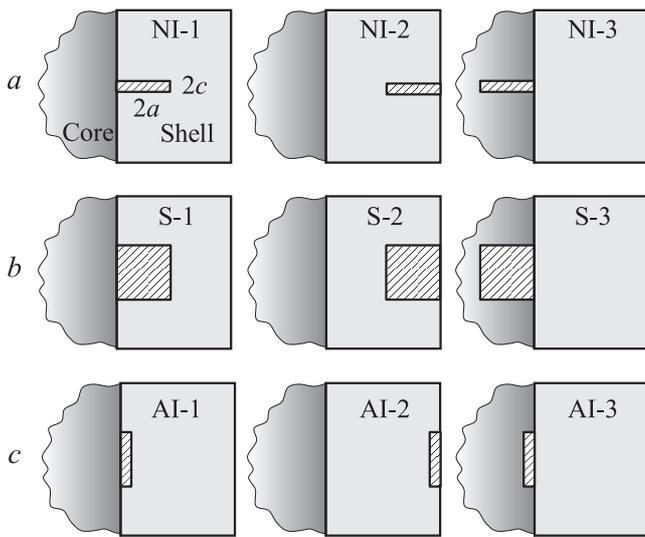
Рассмотрим три типичные конфигурации петель типа 1–3, схематично изображенные на рис. 3: вытянутую вдоль нормали к границе раздела (петля NI, рис. 3, a), квадратную (петля S, рис. 3, b) и вытянутую вдоль границы раздела (петля AI, рис. 3, c). Соответственно месту зарождения обозначим их как NI-1, NI-2 и NI-3



**Рис. 2.** Карты изменения энергии  $\Delta W$  в пространстве относительных размеров ПДП ( $2a/b$ ,  $2c/b$ ) для наночастиц Si/Ge (*a*, *c*, *e*) и InAs/ZnS (*b*, *d*, *f*) при  $R = 100$  nm,  $h = 5$  nm,  $r_0 = b$ . Петли зарождаются на границе раздела (*a*, *b*, *e*, *f*) или на свободной поверхности оболочки (*c*, *d*) и растут в оболочку (*a*–*d*) или в ядро (*e*, *f*).

(рис. 3, *a*); S-1, S-2 и S-3 (рис. 3, *b*); AI-1, AI-2 и AI-3 (рис. 3, *c*). Для каждой из этих конфигураций можно построить зависимости критического несоответствия  $f_c$  от толщины оболочки  $h$ , а затем сравнить их между

собой. Чем меньше окажется значение  $f_c$  для некоторой толщины  $h$ , тем более вероятным будет первоочередное зарождение соответствующей петли. Примеры таких зависимостей приведены на рис. 4.

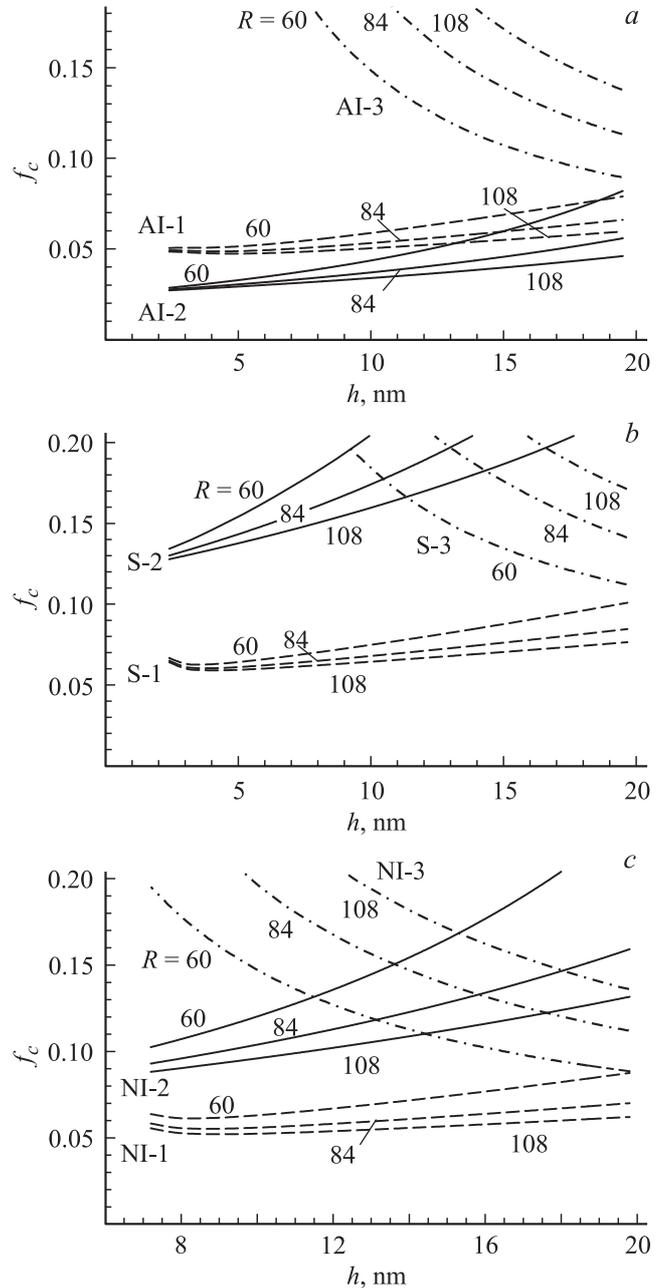


**Рис. 3.** Схематичное изображение петель типа NI-1, NI-2 и NI-3 (a); S-1, S-2 и S-3 (b); AI-1, AI-2 и AI-3 (c) у границ раздела в композитной наночастице типа „ядро-оболочка“.

На рис. 4 показаны зависимости  $f_c(h)$  для ПДП типа AI-1, AI-2 и AI-3 (рис. 4, a); S-1, S-2 и S-3 (рис. 4, b), и NI-1, NI-2 и NI-3 (рис. 4, c), которые зарождаются в наночастицах разного радиуса  $R$  у границы раздела и у свободной поверхности. Рассмотрим сначала кривые  $f_c(h)$  для петель типа 1 и 2, образующихся в оболочке наночастицы. Как видно, для этих петель характерно уменьшение  $f_c$  при увеличении радиуса наночастицы  $R$ , поскольку при этом возрастает напряжение в оболочке фиксированной толщины  $h$ , и соответственно растет величина энергий взаимодействия  $W_{int1}$  и  $W_{int2}$ . Изменение критического несоответствия  $f_c$  с ростом толщины оболочки  $h$  при заданном  $R$  зависит от типа петли. В случае петли типа 2, зарождающихся у свободной поверхности,  $f_c$  монотонно увеличивается с ростом  $h$ . Это объясняется тем, что при заданном радиусе наночастицы  $R$  и растущей толщине оболочки  $h$  напряжение у свободной поверхности оболочки быстро снижается по закону  $\sim (R - h)^3/R^3$ , см. выражение (9) при  $z^2 + y^2 \rightarrow R^2$ . Соответственно с ростом  $h$  происходит и снижение энергии взаимодействия  $W_{int2}$ , так что для поддержания баланса  $\Delta W = 0$  требуется увеличение критического несоответствия  $f_c$ . Отметим, что при зарождении ПДП у свободной поверхности оболочки наиболее предпочтительны петли типа AI-2, поскольку для них требуется наименьшее критическое несоответствие  $f_c$  (рис. 4, a).

В случае петля типа 1, которые зарождаются в оболочке у границы с ядром, зависимость  $f_c(h)$  может быть немонотонной, с характерным минимумом в области малых  $h$  ( $\sim 4-8$  nm). Это объясняется тем, что по мере увеличения  $h$  меняется как энергия взаимодействия  $W_{int1}$ , так и собственная упругая энергия петли  $W_{el1}$ . Если первая монотонно снижается с ростом  $h$ , то вторая

падает для петель типа NI-1 (при  $a/c \gg 1$ ), растет и достигает максимума, а затем снижается для петель типа S-1 (при  $a/c = 1$ ) и AI-1 (при  $a/c < 1$ ), и монотонно



**Рис. 4.** Зависимость критического несоответствия  $f_c$  от толщины оболочки  $h$  для петель, зарождающихся в оболочке у границы раздела (петли типа AI-1, S-1 и NI-1), у свободной поверхности (петли типа AI-2, S-2 и NI-2) и в ядре (петли типа AI-3, S-3 и NI-3): a — петли типа AI-1, AI-2 и AI-3 при  $a/c = 0.2$ ,  $c/b = 10$ ; b — петли типа S-1, S-2 и S-3 при  $a/c = 1$ ,  $c/b = 2$ ; c — петли типа NI-1, NI-2 и NI-3 при  $a/c = 5$ ,  $c/b = 2$ . Величина вектора Бюргерса  $b = 0.3$  nm. Значения внешнего радиуса наночастицы  $R$  даны в нанометрах. Штриховыми линиями показаны кривые для петель типа 1, сплошными — для петель типа 2, штрихпунктирными — для петель типа 3.

растет, выходя на насыщение, для петель типа AI-1 при  $a/c \ll 1$  [23]. Такое разнообразие в поведении зависимостей  $W_{el1}(h)$  наряду с монотонным падением  $W_{int1}$  и формирует различные зависимости  $f_c(h)$  для петель этих типов.

При заданном несоответствии  $f$  необходимым условием образования ПДП любого из рассмотренных типов является выполнение неравенства  $f > f_c(h, R)$ . Исходя из вида кривых  $f_c(h)$ , можно представить себе три возможности: 1) горизонтальная прямая, соответствующая постоянному уровню  $f$ , проходит ниже кривой  $f_c(h)$ , что означает невозможность зарождения ПДП соответствующего типа; 2) эта прямая пересекает кривую  $f_c(h)$  на участке ее немонотонности в двух точках,  $h = h_{c1}^{(1,2)}$  и  $h = h_{c2}^{(1,2)}$ , так что критерий зарождения ПДП  $f > f_c(h, R)$  выполняется только в интервале толщин оболочки от  $h_{c1}^{(1,2)}$  до  $h_{c2}^{(1,2)}$ ; 3) эта прямая пересекает кривую  $f_c(h)$  на участке ее монотонности в одной точке  $h = h_c^{(1,2)}$ , так что ПДП данного типа могут зарождаться только при  $h < h_c^{(1,2)}$ . Очевидно, что с увеличением уровня  $f$  и радиуса наночастицы  $R$  критическая толщина оболочки  $h_{c1}^{(1,2)}$  уменьшается, а критические толщины  $h_{c2}^{(1,2)}$  и  $h_c^{(1,2)}$  увеличиваются. Таким образом, с ростом  $f$  и  $R$  увеличивается интервал толщин оболочки, в которой могут зарождаться ПДП.

Заметим, что модельная ситуация, когда релаксация напряжений несоответствия за счет образования дислокаций несоответствия становится возможной только в определенном интервале толщин оболочки, типична для цилиндрических [11,26] и сферических [11,17,18,20] систем типа „ядро-оболочка“. Она объясняется тем, что при фиксированном радиусе наночастицы наличие достаточно тонких ядра или оболочки не требует релаксации напряжений несоответствия — нерелаксированное когерентное напряженное состояние оказывается энергетически выгоднее релаксированного, поскольку напряженными оказываются только относительно малые объемы системы. Напротив, модельная ситуация, в которой зарождение дислокации несоответствия возможно только при достаточно малой толщине оболочки, ранее не встречалась и является принципиально новой. Она объясняется тем, что для зарождения в оболочке малой ПДП требуется значительный уровень напряжения несоответствия, достижимый в сферически симметричных системах только при малой толщине оболочки.

Сравнивая между собой зависимости  $f_c(h)$  для шести рассмотренных типов петель, которые могут зародиться в оболочке наночастицы, заключаем, что, если судить о вероятности их зарождения по уровню значений  $f_c$ , то наиболее вероятным является зарождение петель типа AI-2 у свободной поверхности оболочки при условии, что толщина оболочки достаточно мала, а наименее вероятным — зарождение там же петель типа S-2. Петлям типа AI-2 соответствуют наименьшие значения критического несоответствия  $f_c$  порядка 0.027 (сплошные кривые на рис. 4,а), а петлям типа S-2 — наи-

большие значения  $f_c$  порядка 0.13 (сплошные кривые на рис. 4,б). В целом по этому критерию в порядке предпочтительности следуют петли типа AI-2, AI-1, NI-1, S-1, NI-2, S-2.

Сказанное о порядке предпочтительности появления петель в оболочке справедливо для относительно малых ее толщин. С ростом  $h$  этот порядок может меняться. Например, на рис. 4,а наблюдается пересечение кривых, соответствующих петлям AI-1 и AI-2 при  $R = 60$  nm, в точке  $h \approx 19$  nm. Точка пересечения означает, что более предпочтительным становится другой механизм зарождения ПДП. В данном случае на смену зарождению петель на свободной поверхности оболочки (AI-2) приходит зарождение петель на границе оболочки и ядра (AI-1).

Рассмотрим теперь приведенные на рис. 4 зависимости  $f_c(h)$  для петель, зарождающихся в ядре (петли типа 3). Для этих петель критическое несоответствие  $f_c$  уменьшается с уменьшением радиуса наночастицы  $R$  и с ростом толщины оболочки  $h$ . Это объясняется тем, что снижение  $R$  при заданной толщине  $h$  или увеличение  $h$  при заданном  $R$  означают уменьшение радиуса ядра, которое вызывает рост напряжений в ядре и соответствующее повышение энергии взаимодействия  $W_{int3}^*$  в выражении (13).

При заданном несоответствии  $f$  ПДП типа 3 могут зарождаться в ядре при выполнении неравенства  $f > f_c(h, R)$ , в котором функция  $f_c(h)$  при фиксированном радиусе наночастицы  $R$  монотонно убывает с ростом  $h$ . В этом случае имеются только две возможности: 1) горизонтальная прямая, соответствующая постоянному уровню  $f$ , проходит ниже кривой  $f_c(h)$ , так что зарождение петель типа 3 невозможно; 2) эта прямая пересекает кривую  $f_c(h)$  в одной точке  $h = h_c^{(3)}$ , так что для зарождения петель типа 3 толщина оболочки должна превысить некоторую критическую:  $h > h_c^{(3)}$ . С ростом уровня  $f$  критическая толщина оболочки  $h_c^{(3)}$  уменьшается, а с ростом радиуса наночастицы  $R$  — увеличивается. Таким образом, как и в случае петель типа 1 и 2, увеличение несоответствия  $f$  ведет к расширению интервала толщин оболочки, допустимых для зарождения ПДП.

Превышение толщиной оболочки некоторой критической величины как необходимое условие появления в тонкопленочных системах дислокаций несоответствия типично для плоских гетероэпитаксиальных структур, обычно представляющих собой тонкие пленки на массивных подложках [27–31]. Отличие в том, что в таких структурах изменение толщины тонкой пленки не приводит к заметному изменению однородного напряженного состояния несоответствия в пленке, и зарождение дислокаций несоответствия связано с необходимостью релаксации упругой энергии, накапливающейся в пленке по мере ее роста. В рассматриваемой здесь сферически симметричной наночастице фиксированного радиуса толщина оболочки должна достичь той критической

величины, при которой в соответственно уменьшающемся ядре напряжение несоответствия достигнет уровня, необходимого для зарождения ПДП.

Как видно из рис. 4, при малых толщинах оболочки зарождение ПДП в оболочке всегда предпочтительнее, чем их прорастание в ядро. Однако с ростом толщины оболочки  $h$  до 10–20 nm зарождение петель типа NI-3 в ядре становится более предпочтительным, чем петель типа NI-2 и S-2, а петель типа S-3 — более предпочтительным, чем петель S-2 в оболочке (рис. 4, *b, c*). Точки пересечения кривых  $f_c(h)$  на рис. 4, *b, c* соответствуют смене механизмов релаксации (направления роста ПДП в ядро или в оболочку). Увеличение радиуса наночастицы  $R$  приводит к смещению этих точек в область больших толщин оболочки  $h$ . Для петель типа AI-1, AI-2 и AI-3 такая смена механизма релаксации при малых  $h$  не наблюдается (рис. 4, *a*), хотя ее легко предсказать для больших  $h$ . Несмотря на то, что проведенные здесь расчеты корректны только для малых  $h$ , поведение кривых  $f_c(h)$  для петель типа 3 указывает на возможность перехода от зарождения петель в оболочке к их формированию в ядре при достаточных толщинах оболочки.

Из приведенных выше результатов можно заключить, что наиболее предпочтительным из рассмотренных механизмов релаксации при малых толщинах оболочки является зарождение петель типа AI-2 у свободной поверхности оболочки. При больших толщинах оболочки можно ожидать сначала преимущественного зарождения петель типа AI-1 в оболочке у межфазной границы, а в конечном итоге — петель типа 3 в ядре наночастицы. Следует, однако, оговориться, что сделанные заключения основаны исключительно на анализе условий, необходимых для зарождения ПДП, и никак не учитывают кинетику их формирования. Выявление наиболее реалистичных механизмов образования ПДП и определение достаточных условий их срабатывания требуют отдельного исследования.

#### 4. Заключение

В настоящей работе рассмотрены критические условия релаксации напряжений несоответствия в сферически симметричных композитных наночастицах типа „ядро-оболочка“ за счет зарождения прямоугольных призматических дислокационных петель (ПДП) на внутренних и внешних границах раздела с последующим распространением в ядро или в оболочку. В приближении относительно массивного ядра и тонкой оболочки найдены изменения полной энергии системы, вызванные образованием таких ПДП, и рассчитаны критические условия их образования в случаях, когда петли имеют форму квадрата или вытянуты вдоль или поперек границы раздела. Таким образом, были изучены необходимые условия зарождения ПДП девяти типов с классификацией по форме петли и месту ее образования.

Расчеты показали, что основным фактором, определяющим энергетическую предпочтительность зарождения ПДП, является величина несоответствия. При заданном несоответствии  $f$  необходимым условием образования ПДП любого из девяти рассмотренных типов является выполнение неравенства  $f > f_c(h, R)$ , где  $f_c(h, R)$  — некоторое критическое несоответствие, которое зависит от толщины оболочки  $h$ , радиуса наночастицы  $R$  и типа ПДП. Для петель, формирующихся в оболочке наночастицы, выполнение этого условия возможно в том случае, если толщина оболочки  $h$  либо лежит в определенном интервале малых толщин оболочки,  $h_{c1}^{(1,2)} < h < h_{c2}^{(1,2)}$ , либо не превышает некоторую критическую толщину,  $h < h_c^{(1,2)}$ . С ростом несоответствия  $f$  и радиуса наночастицы  $R$  критическая толщина  $h_{c1}^{(1,2)}$  уменьшается, а критические толщины  $h_{c2}^{(1,2)}$  и  $h_c^{(1,2)}$  увеличиваются. Для петель, образующихся в ядре наночастицы, выполнение условия  $f > f_c(h, R)$  возможно в том случае, если толщина оболочки  $h$  больше некоторой критической,  $h > h_c^{(3)}$ . Увеличение несоответствия  $f$  приводит к снижению  $h_c^{(3)}$ , а увеличение радиуса наночастицы  $R$  — к росту  $h_c^{(3)}$ .

Показано также, что независимо от места образования ПДП энергетически выгоднее случай, когда она вытянута вдоль границы (при зарождении в ядре петли, вытянутые вдоль или поперек границы, равновероятны). При этом зарождение со свободной поверхности предпочтительнее. С увеличением толщины оболочки (при фиксированном радиусе наночастицы  $R$ ) становится выгоднее зарождение аналогичных петель на границе раздела с последующим их ростом сначала в оболочку, а затем, при большей толщине оболочки — в ядро. Таким образом, изменение соотношения размеров ядра и оболочки должно сопровождаться сменой мест формирования ПДП при сохранении их предпочтительной формы — вытянутой вдоль границы раздела.

#### Список литературы

- [1] M.T. Swihart. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **8**, 127 (2003).
- [2] A. Burns, H. Ow, U. Wiesner. *Chem. Soc. Rev.* **35**, 1028 (2006).
- [3] A.H. Lu, E.L. Salabas, F. Schüth. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222 (2007).
- [4] H. Zeng, S. Sun. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 391 (2008).
- [5] C. Wang, C. Xu, H. Zeng, S. Sun. *Adv. Mater.* **21**, 3045 (2009).
- [6] W. Schärfl. *Nanoscale* **2**, 829 (2010).
- [7] S. Behrens. *Nanoscale* **3**, 877 (2011).
- [8] C. De Mello Donegá. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 1512 (2011).
- [9] J. Liu, S.Z. Qiao, Q.H. Hu, G.Q. Lu. *Small* **7**, 425 (2011).
- [10] D. Shi, N.M. Bedford, H.S. Cho. *Small* **7**, 2549 (2011).
- [11] М.Ю. Гуткин. Прочность и пластичность нанокомпозитов. Изд-во Политехн. ун-та, СПб. (2011). 165 с.
- [12] Y. Ding, F. Fan, Z. Tian, Z.L. Wang. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 12480 (2010).

- [13] Y. Ding, X. Sun, Z.L. Wang, S. Sun. *Appl. Phys. Lett.* **100**, 111 603 (2012).
- [14] N. Bhattarai, G. Casillas, A. Ponce, M. Jose-Yacamán. *Surf. Sci.* **609**, 161 (2013).
- [15] C. Wang, Y. Wei, H. Jiang, S. Sun. *Nano Lett.* **9**, 4544 (2009).
- [16] L.I. Trusov, M.Yu. Tanakov, V.G. Gryaznov, A.M. Kaprelov, A.E. Romanov. *J. Cryst. Growth* **114**, 133 (1991).
- [17] M.Yu. Gutkin. *Int. J. Eng. Sci.* **61**, Special Issue, 59 (2012).
- [18] M.Yu. Gutkin. *Nanomaterials & Energy* **2**, 180 (2013).
- [19] A.L. Kolesnikova, M.Yu. Gutkin, S.A. Krasnitckii, A.E. Romanov. *Int. J. Solids Struct.* **50**, 1839 (2013).
- [20] М.Ю. Гуткин, А.Л. Колесникова, С.А. Красницкий, А.Е. Романов. *ФТТ* **56**, 695 (2014).
- [21] X. Chen, Y. Lou, A.C. Samia, C. Burda. *Nano Lett.* **3**, 799 (2003).
- [22] I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. *Phil. Mag.* **84**, 2103 (2004).
- [23] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 3539 (2003).
- [24] Дж. Хирт, И. Лоте. *Теория дислокаций*. Атомиздат, М. (1972). 600 с.
- [25] К. Теодосиу. *Упругие модели дефектов в кристаллах*. Мир, М. (1985). 352 с.
- [26] M.Yu. Gutkin, I.A. Ovid'ko, A.G. Sheinerman. *J. Phys.: Cond. Matter* **12**, 5391 (2000).
- [27] Ю.А. Тхорик, Л.С. Хазан. *Пластическая деформация и дислокации несоответствия в гетероэпитаксиальных системах*. Наук. думка, Киев (1983). 304 с.
- [28] М.Г. Мильвидский, В.Б. Освенский. *Структурные дефекты в эпитаксиальных слоях полупроводников*. Металлургия, М. (1985). 160 с.
- [29] В.И. Владимиров, М.Ю. Гуткин, А.Е. Романов. *Поверхность. Физика, химия, механика* **6**, 46 (1988).
- [30] М.Ю. Гуткин, А.Е. Романов. *ФТТ* **32**, 1281 (1990).
- [31] M.Yu. Gutkin, A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov. *Mater. Sci. Eng. A* **164**, 433 (1993).