

01;05;11

**Фотополевая миграция и десорбция примесных ионов**

© В.Н. Стрекалов

Московский государственный технологический университет "Станкин",  
101472 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 19 августа 1996 г.)

Предложены модели, позволяющие проводить теоретическое изучение процессов диффузионного типа при одновременном воздействии на примесный ион импульсного лазерного и пространственно неоднородного квазипостоянного электрического полей. Найдены средние скорости фотополевой десорбции. Оценки показывают, что эти эффекты сравнительно легко наблюдать экспериментально и они могут найти применение для решения различных задач нанотехнологий.

Электромагнитные поля разных частот по-разному взаимодействуют с веществом. В частности, от частоты поля зависит локальность такого взаимодействия. Принято считать, что минимальная область поверхности, на которую может быть сфокусирована электромагнитная волна, имеет площадь  $S$  порядка  $\lambda^2 \simeq (2\pi c/\omega)^2$ . В лучших условиях для лазерных полей  $S \cong 1 \mu\text{m}^2$ , т.е. избирательность воздействия световой волны мала, в силу чего лазерные поля малоприспособны для использования в нанотехнологиях (необходимо заметить, что воздействие световой волны позволяет "испарять" единицы или десятки кристаллических слоев [1] на больших площадях, что представляет определенный технологический интерес).

Вместе с тем лазерное поле обладает ярко выраженной квантовой природой, причем энергии фотона  $\hbar\omega$  часто достаточно для возбуждения различных неупругих процессов типа диффузии как на поверхности, так и в объеме образца. Это — важное обстоятельство, позволяющее надеяться на возможность разработки технологических приемов, не связанных с изменением состояния всего ансамбля частиц (например, заметного разогрева или плавления приповерхностного слоя), а основывающихся на избирательном взаимодействии фотонов с отдельными элементами ансамбля.

С другой стороны, квазистационарные электрические поля, не имеющие четко выраженной квантовой энергетической структуры, могут быть локализованы на участках поверхности, значительно меньших, чем  $S$ . Примером может служить сильное электрическое поле под иглой туннельного микроскопа, которое позволяет изучать отдельно взятый определенный атом или примесный ион.

Действие постоянного поля на частицы в приповерхностной области определяется несколькими механизмами. Могут иметь значение изменение формы потенциального барьера, удерживающего атомы на поверхности (некоторые замечания относительно автоионной эмиссии высказаны в [2]), эффект типа туннелирования Франка-Келдыша, эффект Штарка, которым обусловлено смещение энергетических уровней связанной частицы как целого, а также кинематическое действие поля, разгоняющего связанный в потенциальной яме ион вплоть до энергий, сравнимых с энергией связи  $\varepsilon_c$  иона с поверхностью образца (это отдаленный аналог термоэмиссии

электронов [2]). Электрическое поле вызывает также не зависящую от времени деформацию образца, изменяющую его прочностные свойства, в частности энергию связи иона и энергию активации поверхностной или объемной диффузии. При этом диффузия приобретает черты восходящей диффузии [3], но охватывает не весь образец, а его отдельные участки. Надо, впрочем, помнить, что смещение выбранного для исследования иона вызывает деформацию соседних участков поверхности, в результате чего локальность воздействия электрического поля ухудшается.

Было бы интересно попытаться объединить особенности воздействия высокочастотного и локализованного постоянного полей. Можно ожидать, что постоянное поле будет смещать энергетические уровни связанного в яме иона так, что последующее поглощение ионом кванта  $\hbar\omega < \varepsilon_c$  будет отрывать данный ион от поверхности, практически не вызывая десорбции соседних атомов. При уменьшении энергии фотона или напряженности поля вероятность отрыва иона от поверхности значительно уменьшится, но его возбуждение в приповерхностной потенциальной яме до энергий порядка энергии активации диффузии  $\varepsilon_a < \varepsilon_c$  вызовет неравновесную поверхностную диффузию, в результате которой ион будет мигрировать в область под иглой туннельного микроскопа.

Теоретическое описание указанных процессов следует проводить в несколько этапов. Вначале нужно выбрать модель воздействия на примесный ион постоянного поля. Более сложный второй этап надо посвятить моделированию взаимодействия иона как целого с однородным лазерным полем. На третьем этапе оба взаимодействия можно будет рассмотреть вместе, что позволит оценить скорости фотополевых процессов.

Предположим, что потенциальный барьер (стенка потенциальной ямы, имеющей глубину  $\varepsilon_c$ ) имеет прямоугольную форму, как при изучении термоэлектронной эмиссии [2]. Для первых оценок пренебрежем влиянием постоянного поля, искажающего форму барьера, пренебрежем также силами кулоновского притяжения заряда иона и его изображения. Будем учитывать только кинетическое действие поля, в результате которого ион с зарядом  $Ze$ , пройдя в поле  $E_s$  расстояние  $\Delta x$  по направлению к поверхности, приобретает дополнительную

энергию

$$\Delta\varepsilon = ZeE_s\Delta x. \quad (1)$$

Это означает, что термоактивационные неупругие процессы диффузионного типа, имеющие температурную зависимость [3,4]

$$A = A_0 \exp\left\{-\frac{\varepsilon_a}{T}\right\}, \quad (2)$$

где  $T$  — температура образца в энергетических единицах, модифицируются, причем (2) принимает вид

$$A^* = A_0^* \exp\left\{-\frac{\varepsilon_a - \Delta\varepsilon}{T}\right\}. \quad (3)$$

Рассматриваемые процессы становятся более вероятными, чем равновесные, при условии  $\varepsilon_a > \Delta\varepsilon > T$ . В квазистационарных полях  $A_0^* \simeq A_0$  с достаточно большой точностью. С подобными результатами (но при  $A_0^* \neq A_0$ ) мы встречались [1,5] ранее для других по физическому смыслу энергетических добавок  $\Delta\varepsilon$ .

Из (1) следует, что при  $\varepsilon_a \simeq 2\text{ eV}$ ,  $Z = 1$ ,  $\Delta x \simeq 3 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$  ион получает энергию  $\Delta\varepsilon \simeq \varepsilon_a$  в поле с напряженностью  $E_c \simeq 7 \cdot 10^7\text{ V/cm}$ , что неплохо согласуется с оценками [2] десорбирующих или "испаряющих" полей (для кремния это  $3.8 \cdot 10^8$ , а для германия  $2.6 \cdot 10^8\text{ V/cm}$ ).

Итак, в рассмотренной частной задаче действие неоднородного поля  $E_s = E_s(r)$ ,  $r^2 = y^2 + z^2$ , обладающего цилиндрической симметрией, сводится к замене начальных энергий  $\varepsilon_n$  иона в потенциальной яме на энергии  $\varepsilon_n^* = \varepsilon_n + \Delta\varepsilon(r)$  и, следовательно, к переходу от (2) к (3).

Для описания взаимодействия иона со светом будем считать, что ион поглощает свет наподобие свободного электрона, но имея заряд  $Ze$  и массу  $M$ . Тогда возможные переходы иона в потенциальной яме напоминают внутренний и внешний фотоэффект. Возбуждение электронов иона и его перезарядку рассматривать пока не будем. При таком подходе фотостимулированную десорбцию можно изучать методами, обычными для описания внешнего фотоэффекта (см., например, [6]). Проблема при этом заключается только в определении начальных и конечных волновых функций иона как целого. Можно было бы, как это часто делают [7,8], выбрать какой-либо определенный вид потенциала или потенциальной ямы. Но в этом случае появились бы трудно определяемые экспериментальные параметры ямы, а теоретические вычисления приобрели бы элемент ненадежности, поскольку стандартная теория возмущений вряд ли применима для описания "сильного" многочастичного взаимодействия данного иона с остальными частицами образца.

Обойти эту трудность можно, если для определения волновых функций воспользоваться способом, напоминающим применение вариационного принципа [9]. При этом в качестве пробной функции можно взять волновой пакет с минимальной неопределенностью [9,10]. Такой выбор привлекает тем, что тяжелый ион, являющийся

квазиклассической частицей, должен хорошо описываться такой функцией, а также тем, что параметры пакета можно взять не из теоретических вычислений, а из данных экспериментов, в которых определяются размеры ионов.

Приняв такой подход и практически во всем следуя расчетам [6], можно найти вероятность фотодесорбции иона из заданного начального состояния (в единицу времени)

$$W_n \simeq \frac{2\sqrt{2\pi}}{3\hbar} \left(\frac{a_0 P_k}{\hbar}\right)^3 \frac{(ZeE_0)^2}{M\omega^2}. \quad (4)$$

Здесь  $a_0$  и  $P_k$  — характерный размер иона и его импульс в конечном состоянии,  $\omega$  и  $E_0$  — частота и напряженность электрической составляющей лазерного поля. Для оценок вероятности (4) выберем следующие типичные параметры:  $\varepsilon_c \simeq 2\text{ eV}$ ,  $a_0 \simeq 3 \cdot 10^{-8}\text{ cm}$ ,  $M \simeq 8 \cdot 10^{-23}\text{ g}$ ,  $Z = 1$ ,  $\hbar\omega \simeq 2.5\text{ eV}$  ( $\dot{\omega} \simeq 3.8 \cdot 10^{15}\text{ rad/s}$ ). Если десорбция происходит в лазерном поле с  $E_0 \simeq 3 \cdot 10^5\text{ V/cm}$ , то  $W_n \simeq 10^{13}\text{ s}^{-1}$  (в (4) входит поле  $E_0$ , измеряемое в единицах CGSE); если же поле нормировано на один фотон в  $\text{cm}^3$  ( $E_0 \simeq 10^{-5}\text{ CGSE}$ ), то  $W_n \simeq 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ , что в целом согласуется с величинами вероятностей обычного внешнего фотоэффекта для электронов атома [6].

Нас также должна интересовать полная вероятность фотодесорбции из любого начального состояния, причем как для  $\hbar\omega > \varepsilon_c$ , так и для  $\hbar\omega < \varepsilon_c$ . Для получения этой вероятности или средней скорости процесса фотодесорбции надо усреднить вероятность перехода между заданными состояниями с бальмановской функцией распределения ионов по энергиям  $\varepsilon_n$ . Сделав это (детальные вычисления будут опубликованы отдельно), найдем средние скорости фотодесорбции

$$V_1 \simeq 2\sqrt{\pi M a_0^3 T} \hbar^{-4} \left(\frac{ZeE_0}{\omega}\right)^2 \sqrt{\hbar\omega - \varepsilon_c} \quad (5)$$

для  $\hbar\omega > \varepsilon_c$  и

$$V_2 \simeq \frac{4}{3} \sqrt{\pi M a_0^3 T} \hbar^{-4} \left(\frac{ZeE_0}{\omega}\right)^2 [\varepsilon_c - \hbar\omega]^{3/2} \exp\left\{-\frac{\varepsilon_c - \hbar\omega}{T}\right\} \quad (6)$$

для  $\hbar\omega < \varepsilon_c$ . Формула (5) описывает прямую фотодесорбцию ионов за красной границей эффекта, когда в процессе разрешено участие любого иона. Скорость (6) содержит характерный экспоненциальный множитель, показывающий, что десорбировать могут только ионы, находящиеся на "хвосте" функции распределения. Появление формулы (6) соответствует переходу от (2) к (3), результат (6) согласуется с результатами, полученными ранее [1,5].

Как легко увидеть,  $V_2 \ll V_1$  в силу малости экспоненциального множителя. Экспериментальные исследования процесса при переходе по частоте точки  $\hbar\omega = \varepsilon_c$  могли бы подтвердить результаты (5) и (6), а значит, и надежность выбранных моделей. Надо, однако, иметь в виду, что обращение (5) и (6) в нуль при  $\hbar\omega = \varepsilon_c$

есть следствие математических приближений, поэтому в эксперименте необходимо требовать выполнения неравенства  $|\varepsilon_c - \hbar\omega| > T$ .

Оценим скорости фотодесорбции  $V_1$  и  $V_2$  для типичного набора параметров  $\varepsilon_c \cong 2 \text{ eV}$ ,  $T \cong 0.05 \text{ eV} \cong 300^\circ\text{C}$ ,  $M \cong 8 \cdot 10^{23} \text{ g}$ ,  $Z = 1$ ,  $a_0 \cong 3 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ ,  $\hbar\omega \cong 2.5 \text{ eV}$  ( $\omega \cong 3.8 \cdot 10^{15} \text{ rad/s}$ ) и  $\hbar\omega \cong 1.5 \text{ eV}$  ( $\omega \cong 2.3 \cdot 10^{15} \text{ rad/s}$ ). Тогда из (5) и (6) следует

$$V_1 \cong 8 \cdot 10^5 E_0^2, \quad (5a)$$

$$V_2 \cong 6.6 \cdot 10^2 E_0^2. \quad (6a)$$

В лазерных полях с  $E_0 \cong 3 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ , что значительно ниже порога лазерного пробоя, имеем  $V_1 \cong 8 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$  и  $V_2 \cong 7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ . Это достаточно большие величины, позволяющие надеяться не только на возможность их экспериментального изучения, в том числе в наносекундном режиме, но и на перспективность использования соответствующих эффектов в технологических целях.

Перейдем к учету одновременного действия лазерного и постоянного полей. Согласно (1), все начальные энергии иона получают добавки  $ZeE_s\Delta x$ , так что в постоянном поле  $\varepsilon_n^* = \varepsilon_n + ZeE_s\Delta x$  для любого набора квантовых чисел  $n$ . Это означает, что в постоянном поле  $E_c$  можно переопределить глубину ямы  $\varepsilon_c$ , записав

$$\varepsilon_c^* = \varepsilon_c - ZeE_s\Delta x. \quad (7)$$

Тогда модифицированные скорости (5) и (6), учитывающие действие поля  $E_c$ , принимают вид

$$V_1^* \cong \frac{2\sqrt{\pi}Ma_0^3T}{\hbar^4} \left(\frac{ZeE_0}{\omega}\right)^2 \sqrt{\hbar\omega + ZeE_s\Delta x - \varepsilon_c}, \quad (8)$$

$$V_2^* \cong \frac{4\sqrt{\pi}Ma_0^3}{3\hbar^4} \left(\frac{ZeE_0}{\omega}\right)^2 [\varepsilon_c - \hbar\omega - ZeE_s\Delta x]^{3/2} \times \exp\left\{-\frac{1}{T}[\varepsilon_c - \hbar\omega - ZeE_s\Delta x]\right\}. \quad (9)$$

Формула (8) имеет место для  $\hbar\omega > \varepsilon_c$  и для  $\hbar\omega > E_c - ZeE_s\Delta x$ . Формула (9) должна использоваться, если  $\hbar\omega < E_c - ZeE_s\Delta x$ .

В большинстве случаев корни в (8) и (9) можно разложить в ряды, записав тогда

$$V_1^* \cong V_1 \cdot \left[1 + \frac{ZeE_s\Delta x}{2(\hbar\omega - \varepsilon_c)}\right] \cong V_1, \quad (8a)$$

а также

$$V_2^* \cong V_2 \left[1 + \frac{3}{2} \frac{ZeE_s\Delta x}{\varepsilon_c - \hbar\omega}\right] \exp\left\{\frac{ZeE_s\Delta x}{T}\right\} \cong V_2 \exp\left\{\frac{ZeE_s\Delta x}{T}\right\}. \quad (9a)$$

Наибольшая скорость фотополевой десорбции достигается в случае (8) или (8a). В самом деле, включение постоянного поля может привести к замене  $\varepsilon_c > \hbar\omega$  на

$\varepsilon_c^* < \hbar\omega$ , т.е. вызвать переход от  $V_2$  к  $V_1$ . Как показывают приведенные выше оценки, коэффициент ускорения десорбции может составлять при этом  $V_1/V_2 \cong 10^3$ .

Однако даже в том случае, когда в эксперименте реализуются условия применимости формул (9) или (9a), скорость десорбции может заметно возрасти благодаря переходу от  $V_2$  к  $V_2^*$ . Такое возрастание определяется увеличением экспоненциального множителя, причем в условиях проводившихся оценок и при  $E_s = 7 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  (что на порядок меньше напряженности "испаряющих" полей) этот множитель имеет величину  $\sim 50$ .

Таким образом, непосредственно под иглой туннельного микроскопа скорость десорбции примесей, стимулированной лазерным излучением с энергией фотона  $\hbar\omega < \varepsilon_c$ , возрастает на несколько порядков.

Напомним, что постоянное во времени поле  $E_s$  неоднородно вдоль поверхности образца и быстро убывает при удалении от оси иглы. Так как это поле входит в показатель экспоненты, то локальность его воздействия должна быть чрезвычайно велика. Поэтому вероятность десорбции выбранного и находящегося под иглой микроскопа иона будет значительно (в 100–1000 раз) превышать вероятность десорбции "периферийных" ионов.

При уменьшении напряженности  $E_s$  скорость десорбции уменьшается и более отчетливо выделяется другой эффект, идущий параллельно, а именно стимулирование светом и полем  $E_s$  диффузионных скачков иона по поверхности. Вероятность или скорость таких скачков можно определить формулами (8) и (9), в которых энергия связи  $\varepsilon_c$  иона заменена энергией активации диффузии  $\varepsilon_a$ . При возбуждении диффузионных скачков на ион будет действовать кулоновская сила, втягивающая ион в область более сильного поля  $E_s$  под иглой микроскопа. Подобно тому как это происходит при восходящей диффузии, ион кроме хаотических диффузионных скачков будет совершать направленное мигрирование к игле микроскопа. Смещая иглу в выбранном направлении после каждого лазерного импульса, можно вызвать направленное перемещение выбранного иона на расстояния, пригодные для целей нанотехнологий.

## Список литературы

- [1] Стрекалов В.Н. // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16. Вып. 21. С. 84–88. ФТГ. 1990. Т. 16. Вып. 11. С. 2048–2050.
- [2] Фишер Р., Нойман Х. Автоэлектронная эмиссия полупроводников. М.: Наука. 1971. 216 с.
- [3] Жданов Г.С. // Физика твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1961. 501 с.
- [4] Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: ФМ, 1963.
- [5] Стрекалов В.Н. // ФТП. 1986. Т. 20. Вып. 10. С. 361–363.
- [6] Давыдов А.С. Квантовая механика. М.: ФМ, 1963. 748 с.
- [7] Chuang T.J. // Surf. Sci. Rept. North-Holland Publ. Co., 1983. Vol. 3. P. 1–105.
- [8] Займан Дж. Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1966.
- [9] Шифф Л. Квантовая механика. М.: Мир, 1959. 473 с.
- [10] Люиселл У. Излучение и шумы в квантовой электронике. М.: Наука, 1972. 398 с.