

УДК 539.219.3
 © 1990

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРИЗАЦИИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА РЕЗОНАНСНУЮ ЛАЗЕРНО-СТИМУЛИРОВАННУЮ ДИФФУЗИЮ В КРИСТАЛЛАХ

В. Н. Павлович

Показано, что, изменяя взаимную ориентацию вектора поляризации лазерного излучения и кристаллографических осей кристалла, можно добиться ускорения или полного прекращения лазерно-стимулированной диффузии в кристаллах легких примесей. При этом заселенность различных положений примеси в кристалле должна измениться, что может проявиться в экспериментальном наблюдении оптического дихроизма примесного поглощения.

В работах [1-3] был предложен эффект ускорения диффузии легких примесей в кристаллах при облучении резонансным лазерным светом. Суть эффекта состоит в возбуждении высоколежащих возбужденных колебательных состояний резонансным светом с последующим безактивационным переходом в соседнее равновесное положение. При этом эффект возможен только в том случае, когда скорость переходов между уровнями под действием света сравнима со скоростью переходов, обусловленных взаимодействием с решеткой, т. е. скоростью диссипации энергии термостатом фононов. Отсюда вытекают требования к достаточной интенсивности облучения кристаллов резонансным светом. Оценки интенсивности облучения даны в [1-3], а также более точно в [4], где приведены результаты экспериментального исследования лазерно-стимулированной диффузии кислорода в кремнии и получено экспериментальное подтверждение эффекта.

Простые соображения о необходимости параллельности дипольного колебательного момента и вектора электрического поля возбуждающего света позволяют сделать предположение о сильном влиянии поляризации излучения на возможность наблюдения этого эффекта. В этой статье мы подробно разберем, каким образом поляризация излучения может повлиять на длиннопробежную диффузию примесных атомов.

Известно, что коэффициент диффузии примесей определяется следующим выражением [5, 6]:

$$D = \sum_l p(l) D_l, \quad (1)$$

где $p(l)$ — заселенность колебательных уровней примеси, D_l — коэффициент диффузии по уровню l . При высоких температурах в сумме наибольший вклад дает член с $l=l_m$, где l_m — номер ближайшего к вершине барьера уровня. В квазиравновесных условиях (без излучения) $p(l_m) = \text{Сexp}\{-E_{l_m}/kT\}$, $D_{l_m} = D_0^{l_m} \text{exp}\{-E_p/kT\}$, где E_p — часть энергии активации, связанная с переносом деформации решетки при диффузионном переходе. Величина $D_0^{l_m}$ определяется матричным элементом перехода с уровня l_m исходного положения на уровень l'_m соседнего положения

$$D_0^{l_m} \sim |\langle l_m | V_{x'}(\mathbf{r}) | l'_m \rangle|^2, \quad (2)$$

где $V_{x'}(\mathbf{r})$ — вид потенциальной ямы в соседнем положении.

Рассмотрим подробнее выражение, определяющее D_{0m}' в квазиравновесном состоянии и при возбуждении колебаний примеси электромагнитным полем. Будем считать вначале, что примесь колеблется в гармонической изотропной потенциальной яме, а затем оценим влияние ангармонизма и неизотропности. Допустим, что переход происходит в направлении OX , исходное междоузлие имеет координаты $(0, 0, 0)$, а соседнее междоузлие — $(x_0, 0, 0)$. Тогда $V_{x'}(\mathbf{r}) = (m\omega^2/2)(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) = (m\omega^2/2)((x - x_0)^2 + y^2 + z^2)$. Волновая функция трехмерного гармонического осциллятора в исходном положении имеет вид $\psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z)$. Допустим, что энергия ближайшего к вершине барьера уровня l_m соответствует различным наборам квантовых чисел, т. е. $l_m = n_x + n_y + n_z$. Этой энергии соответствует набор состояний $\psi_{l_m}(x)\psi_0(y)\psi_0(z)$, $\psi_{l_m-1}(x)\psi_1(y)\psi_0(z)$, . . . , $\psi_0(x)\psi_0(y)\psi_{l_m}(z)$.

Рассмотрим теперь матричные элементы перехода (2) для этого набора состояний. Нам следует оценить

$$I_1 = \left\langle l_m, 0, 0 \left| \frac{m\omega^2}{2} ((x - x_0)^2 + y^2 + z^2) \right| l_m', 0, 0 \right\rangle,$$

$$I_2 = \left\langle l_m - 1, 1, 0 \left| \frac{m\omega^2}{2} ((x - x_0)^2 + y^2 + z^2) \right| l_m' - 1, 1, 0 \right\rangle$$

и т. п. Считая функции нормированными и пренебрегая интегралами перекрытия типа $\langle l_m | l_m' \rangle_{x_0}$, получим

$$I_1 = \left\langle l_m \left| \frac{m\omega^2}{2} (x - x_0)^2 \right| l_m' \right\rangle \langle 0 | 0 \rangle \langle 0 | 0 \rangle +$$

$$+ \frac{m\omega^2}{2} \langle l_m | l_m' \rangle_{x_0} \langle 0 | y^2 | 0 \rangle \langle 0 | 0 \rangle +$$

$$+ \frac{m\omega^2}{2} \langle l_m | l_m' \rangle_{x_0} \langle 0 | 0 \rangle \langle 0 | z^2 | 0 \rangle \approx$$

$$\approx \left\langle l_m \left| \frac{m\omega^2}{2} (x - x_0)^2 \right| l_m' \right\rangle,$$

и аналогично

$$I_2 \approx \left\langle l_m - 1 \left| \frac{m\omega^2}{2} (x - x_0)^2 \right| l_m' - 1 \right\rangle.$$

Отсюда видно, что $I_1 \gg I_2$, так как перекрытие функций соседних положений $\langle l_m |$, $\langle l_m' |$ значительно больше, чем перекрытие функций $\langle l_m - 1 |$, $\langle l_m' - 1 |$. Таким образом, интегралами типа I_n с промежуточными значениями числа l (между 0 и l_m) можно пренебречь. Среди матричных элементов I_n может встретиться выражение, содержащее интегралы типа $\langle l_m | y^2 | l_m \rangle$. Их также следует оценить, поскольку их рост может скомпенсировать малость интеграла перекрытия $\langle 0 | 0 \rangle_{x_0}$. Нетрудно показать, что в модели гармонической ямы интеграл перекрытия $\langle l | l \rangle_{x_0}$ растет как x_0^l , а интеграл $\langle l | y^2 | l \rangle \sim l \langle 0 | y^2 | 0 \rangle$, т. е. рост этого множителя не может скомпенсировать малость интеграла перекрытия. Таким образом, переход в соседнее положение в направлении OX происходит из состояния $\psi_{l_m}(x)\psi_0(y)\psi_0(z)$.

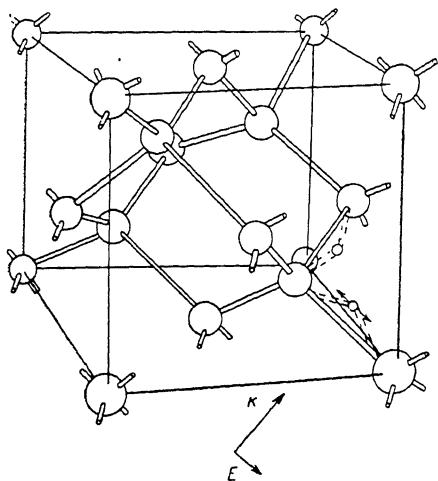
Рассмотрим теперь возбуждение колебаний примесного атома электромагнитным полем. Оператор возмущения пропорционален \mathbf{ur} , где \mathbf{u} — вектор поляризации света, \mathbf{r} — оператор импульса частицы. Вероятность возбуждения колебательных состояний определяется матричными элементами $\langle l | (\mathbf{ur}) | l' \rangle$. Пусть вектор $\mathbf{u} \parallel OX$. Тогда $\langle l | (\mathbf{ur}) | l' \rangle = \langle l | x | l \pm 1 \rangle$. Таким образом, свет с вектором поляризации, параллельным OX , возбуждает состояние $\psi_l(x)\psi_0(y)\psi_0(z)$, которое и дает вклад в диффузионный матричный элемент перехода. Свет, поляризованный в направлении OY (или OZ), приведет к возбуждению состояний типа $\psi_0(x)\psi_l(y)\psi_0(z)$ или $\psi_0(x)\psi_0(y)\psi_l(z)$, которые, как было показано выше, не дадут вклада в диффузионный матричный элемент перехода.

Выясним теперь, как повлияют ангармонизм и неизотропность на приведенные выше рассуждения. Очевидно, что в рамках изотропной модели

ангармонизм приведет лишь к более быстрому росту интегралов перекрытия с ростом l и к изменению величин заселенностей, не влияя на суть рассматриваемых вопросов. Влияние неизотропности сложнее. Неизотропность колебаний состоит в том, что частоты колебаний в разных направлениях могут быть различными, а также в том, что потенциал $V(r)$ может содержать перекрестные члены типа αxy , βxz , γyz . Конечно, билинейная форма такого типа всегда может быть диагонализирована, а это значит, что главные оси колебаний в общем случае не совпадают с направлением диффузионного перехода. Оставаясь в прежней системе координат и учитывая перекрестные члены по теории возмущений, получим, что эти члены приведут к расщеплению вырожденных уровней примеси и к «перемешиванию» состояний, соответствующих состояниям изотропного осциллятора. Если перейти к новой системе координат, связанной с главными осями колебаний,

то к такому «перемешиванию» могут привести перекрестные ангармонические члены.

Это «перемешивание» состояний приведет к тому, что возбуждение светом колебаний в направлении, например, Ox вызовет благодаря перекрестным членам также возбуждение колебаний в направлениях Oy и Oz , что в свою очередь может



Структура решетки Si с внедренным атомом кислорода.

Стрелками показаны направления колебаний атома O в моде ν_3 . Направления волнового вектора k и вектора электрического поля E показаны для $k \perp \langle 111 \rangle$ и $E \parallel \langle 111 \rangle$.

привести к стимулированию диффузионных переходов в этих направлениях.

Реальная ситуация несколько отличается от рассмотренной выше. Анизотропия колебаний является достаточно сильной и частоты колебаний в разных направлениях сильно отличаются друг от друга. Поэтому резонансный свет способен возбудить колебания только в выделенном направлении (в данной элементарной ячейке) и стимулировать диффузионный скачок в этом же (или близком к нему) направлении. Если направление колебаний с данной частотой в соседнем положении совпадает с этим выделенным направлением и если, кроме того, направление градиента концентрации также совпадает с этим направлением, то поляризованный в этом же направлении свет способен вызвать длиннопребужную стимулированную диффузию под действием градиента концентрации. Если направление колебаний с данной частотой в соседнем положении перпендикулярно выделенному направлению, то поляризованный в этом направлении свет не сможет вызвать длиннопребужную диффузию.

Для большей ясности в этом вопросе рассмотрим конкретную ситуацию диффузии примеси кислорода в кремнии. Обычно предполагается, что кислород в решетке кремния прерывает Si—Si связь и образует Si—O—Si молекулу [7, 8]. При этом связь изгибается и угол между двумя Si—O связями составляет 162° . Идентифицированы три моды колебаний такой молекулы ν_1 , ν_2 , ν_3 . Антисимметричная мода ν_3 связана с колебаниями атома кислорода вдоль направления $\langle 111 \rangle$ с дипольным моментом, параллельным $\langle 111 \rangle$, и ответственна за поглощение света в области 9 мкм (1136 см^{-1}). Моды ν_1 и ν_2 связаны с перпендикулярными к $\langle 111 \rangle$ колебаниями атома кислорода и ответственны за более низкочастотные колебания. Можно предположить, что мода ν_3 связана также с диффузионным движением атомов кислорода в решетке кремния, т. е. многоквантовое возбуждение этой моды

приводит к переходу через барьер на соседнюю Si—Si связь, расположенную под углом $109^{\circ}29'$ к исходной Si—Si связи.

Допустим теперь, что градиент концентрации направлен вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Облучая кристалл резонансным светом с вектором $\mathbf{k} \perp \langle 111 \rangle$ и с вектором поляризации, параллельным $\langle 111 \rangle$, можно вызвать фотостимулированные переходы атомов кислорода, локализованных на связях вдоль этого направления, на три связи вдоль трех других осей $\langle 111 \rangle$ (см. рисунок). На этих связях поглощение света будет ослабляться множителем $\cos(70^{\circ}31')$, и вероятность перехода на связи исходного направления будет меньше. В результате заселенность связей, расположенных под углом к вектору поляризации, увеличится и эффективный коэффициент диффузии в направлении $\langle 111 \rangle$, $D''_{эф}$, будет определяться вероятностью перехода, усредненной с учетом измененных заселенностей различных связей

$$D''_{эф} = [D''_{AB \rightarrow BC} + (p''_{BC}/p''_{AB}) D''_{BC \rightarrow AB}] / 2, \quad (3)$$

где $D''_{AB \rightarrow BC}$, $D''_{BC \rightarrow AB}$ — коэффициенты стимулированной диффузии, определяемые вероятностями переходов со связей типа AB на связи типа BC и, наоборот, соответственно при $\mathbf{E} \perp AB$; p''_{AB} , p''_{BC} — измененные в результате облучения заселенности связей типа AB и BC соответственно.

При облучении светом в том же направлении $\mathbf{k} \perp \langle 111 \rangle$, но с вектором поляризации $\mathbf{E} \perp \langle 111 \rangle$ длиннопробежной диффузии не возникает, и результатом облучения будет увеличение заселенностей связей типа AB (см. рисунок). При этом отношение заселенностей связей различных типов будет определяться отношением вероятностей перехода под действием света и равновесной вероятности при данной температуре

$$i \frac{1}{AB} / p_{BC} = D_{BC \rightarrow AB} / D(T). \quad (4)$$

Здесь p_{AB} , p_{BC} — заселенности связей типа AB и BC при $\mathbf{E} \perp AB$; $D_{BC \rightarrow AB}$ — соответствующий коэффициент стимулированной диффузии; $D(T)$ — равновесный коэффициент диффузии.

При облучении кристалла светом с $\mathbf{k} \parallel \langle 111 \rangle$ длиннопробежной диффузии, обусловленной градиентом концентрации, также не должно наблюдаться. Таким образом, если $\nabla C \parallel \langle 111 \rangle$, то фотостимулированную диффузию кислорода в кремнии можно наблюдать, только если $\mathbf{E} \parallel \nabla C \parallel \langle 111 \rangle$.

Рассмотрим теперь случай, когда градиент концентрации направлен вдоль направления $\langle 100 \rangle$. Все Si—Si связи эквивалентны по отношению к этому направлению и составляют угол $54^{\circ}44'$ с направлением $\langle 100 \rangle$. При облучении кристалла резонансным светом с направлением вектора поляризации параллельно или перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$ возбуждение колебаний атомов кислорода, локализованных на всех связях, происходит равномерно. Поэтому возможна длиннопробежная диффузия, обусловленная градиентом концентрации.

По отношению к направлению $\langle 110 \rangle$ существуют два типа связей, направленных под углом $35^{\circ}16'$ к этому направлению и под углом 90° . При облучении кристалла светом с вектором поляризации, параллельным $\langle 110 \rangle$, будут возбуждаться колебания атомов кислорода, локализованных на связях первого типа. Колебания атомов кислорода, локализованных на связях второго типа, не возбуждаются, и под действием такого света будет происходить увеличение заселенностей связей второго типа. Возможна длиннопробежная диффузия под действием градиента концентрации, параллельного $\langle 110 \rangle$, которая будет происходить по связям первого типа. При облучении кристалла с $\nabla C \parallel \langle 110 \rangle$ светом с вектором поляризации, лежащим в плоскости (110) и $\perp \langle 110 \rangle$, длиннопробежной диффузии не будет, а может наблюдаться увеличение заселенностей связей первого типа.

Резюмируя приведенное обсуждение, можно сказать, что при облучении резонансным светом можно наблюдать длиннопробежную лазерно-

стимулированную диффузию кислорода в кремнии при любом направлении градиента концентрации, если вектор поляризации света не направлен перпендикулярно ни одному из направлений $\langle 111 \rangle$. В противном случае можно добиться перезаселенности связей различного типа, которую можно наблюдать, исследуя поглощение пробного резонансного пучка при разных ориентациях кристалла и вектора поляризации.

Список литературы

- [1] Lubchenko A. F., Pavlovich V. N. // Phys. St. Sol. (b). 1978. V. 78. P. K97.
- [2] Pavlovich V. N. // Phys. St. Sol. (b). 1983. V. 116. P. K9.
- [3] Долголенко А. П., Павлович В. Н. // ФТП. 1981. Т. 15. № 8. С. 1603—1606.
- [4] Арцимович М. В., Баранов А. Н., Зотов С. Д. и др. // Препринт ФИАН. 1989. № 164.
- [5] Лубченко А. Ф. // Вестн. АН УССР. 1974. № 11. С. 3.
- [6] Kagan Yu., Klinger M. I. // J. Phys. 1974. V. C7. P. 2845—2853.
- [7] Corbett J. W., McDonald R. C., Watkins G. D. // J. Phys. Chem. Sol. 1964. V. 25. P. 873—879.
- [8] Bossomworth D. R., Hages W., Spray A. R. L., Wotkin S. G. D. // Proc. Roy. Soc. Lond. 1970. V. A317. P. 133—152.

Институт ядерных исследований
АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
16 октября 1989 г.
В окончательной редакции
24 января 1990 г.