

[3] Kholin N.A., Rut'kov E.V., Tontegode A.Y. - Surf. Sci., 1984, v. 139, N 1, p. 155-172.

[4] Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рут'ков Е.В., Тонтегоде А.Я. - Поверхность, 1987, № 5, с. 7-14.

Физико-технический институт
им. А.Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
31 декабря 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 6

26 марта 1988 г.

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ РЕЗОНАНСНЫХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ В ПОЛЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

А.Н. Орлов

Исследования физической сорбции резонансных молекул в лазерном поле выявили ряд эффектов [1-3], объясняемых изменением адсорбционного потенциала этих молекул. Кроме того, выявилось, что целый ряд молекул на поверхности сохраняют свою спектроскопическую индивидуальность. Выражения для изменений адсорбционного потенциала резонансных молекул в лазерном поле были приведены в [1, 4, 5]. Однако в этих работах (для получения заведомо заниженных оценок) делались довольно сильные предположения: взаимодействие между молекулами, обусловленное присутствием резонансного кванта, было меньше взаимодействия между молекулой и полем, а добавка к взаимодействию пробной молекулы с такими же молекулами, уже осевшими на поверхность, вычислялась суммированием попарного взаимодействия поляризованных резонансным электромагнитным полем частиц.

Рассмотрение полного гамильтониана для кластера из нескольких одинаковых молекул на поверхности или в газовой фазе при наличии колебательного или электронного кванта возбуждения на одной из них было произведено в [6], где предполагалось, что взаимодействие между молекулами, обусловленное присутствием резонансного кванта, больше величины взаимодействия между молекулой и лазерным полем. Дебройлевские длины волн молекул кластера были существенно меньше их размеров. Молекулы моделировались двухуровневыми системами. Конкретный вид зависимости вероятности нахождения кванта возбуждения в кластере от интенсивности лазерного поля в [6] не производился. Вычисления добавок к адсорбционному потенциалу в [6] были проведены для большого времени когерентности лазерного излучения $T_k \tau_k \ll \delta^2$, где δ^2 - поперечная ширина линии резонансного перехода [7]. Углубление или обмеление адсорбционных потенциалов молекул с необходимостью

вызовут замедление или соответственно ускорение процессов десорбции [8] и поверхностной миграции [9].

Задачей настоящей статьи является выявление связи между изменениями скоростей процессов, изменениями, обусловленными присутствием лазерных квантов, с одной стороны и характеристиками лазерного поля, молекул, кластеров и поверхности – с другой. Будут также указаны несколько новых эффектов в системах лазерное поле – резонансные молекулы – поверхность.

Помимо изменения адсорбционного потенциала за счет миграции кванта, в каждом конкретном случае следует учитывать изменение дисперсионного взаимодействия из-за поднятия одного из стартовых уровней, а также изменение на близких расстояниях обменного взаимодействия, обусловленного различным взаимопроникновением электронных облаков молекул в присутствии и отсутствии возбуждения.

При колебательном возбуждении молекул изменения дисперсионного и обменного взаимодействий заведомо малы в сравнении с изменением взаимодействия, обусловленным миграцией кванта и определяемым величиной $(\mu_0^1)^2 / (r_{0i})^3$, где μ_0^1 – матричный элемент дипольного момента перехода, r_{0i} – расстояние между пробной молекулой и такой же из уже освещенных на поверхности. На близких расстояниях между молекулами обмен резонансным квантом определяется не одним оператором диполь-дипольного взаимодействия, а суммой операторов мультипольных взаимодействий: диполь-дипольного, диполь-гексадекапольного и т. д.

В кластере, состоящем из нескольких одинаковых молекул, одна из которых возбуждена, самым быстрым процессом является передача кванта между частицами, характеризуемая частотой миграции кванта Ω . Ω возрастает при сближении молекул.

Изменение пути миграции кванта в кластере (сбой фазы осцилляции) является существенно более медленным процессом в сравнении с передачей кванта. Как было выяснено, при Ω больше дебаевской частоты материала подложки ω_d , $\Omega > \omega_d$, в случае „жесткой“ связи молекул с подложкой (такое предположение, естественно, завышает результат), вероятность сбоя осцилляции кванта отнесенная к Ω ,

составляет величину порядка $(\sqrt{2\hbar/M_4\omega_d^2}/r_{0i})$, возведенную в степень фононности процесса (минимальное количество фононов, составляющих Ω), где \hbar – постоянная Планка, M_4 – масса атома подложки. Из этого следует, что „устойчивость“ путей миграции кванта с увеличением Ω возрастает гораздо быстрее, чем было предсказано в [6], и на неоднородной поверхности углубление адсорбционного потенциала пробной молекулы будет еще большим.

Предположим, что время перехода кванта от одной молекулы кластера к другой ($2\pi/\Omega$) существенно меньше времени изменения пути миграции кванта в кластере $T_2 \approx 1/\gamma_2$ и времени жизни возбуждения в кластере $T_1 \approx 1/\gamma_1$, определяемого распадом кванта на фононы, фононы и фотоны и т. п. Тогда в общем гамильтониане также можно пренебречь процессами ухода кванта. Вероятность

нахождения одного или нескольких квантов в кластере в этом случае может быть легко найдена в приближении времен релаксации. Эти вероятности необходимо учитывать при определении скоростей процессов, в которых участвуют молекулы у поверхности.

Вначале рассмотрим десорбцию с однородной поверхности. В рассматриваемой задаче об однородной поверхности будем говорить в том случае, если различие невозмущенных адсорбционных потенциалов молекул какого-либо кластера на этой поверхности меньше изменения адсорбционного потенциала, обусловленного присутствием резонансного кванта. В противном случае следует говорить о неоднородной поверхности.

Пусть кластер состоит из трех, расположенных в вершинах равностороннего треугольника, молекул с одинаковой глубиной адсорбционного потенциала. Плоскость этого треугольника со стороной r_{01} параллельна плоскости поверхности. Операторы взаимодействия между молекулами для всех трех пар одинаковы. Возбуждение двух молекул в кластере не меняет ситуации в сравнении с возбуждением только одной молекулы – происходит миграция „дырки“ в соответствии с теми же самыми уравнениями. Для изменения адсорбционного потенциала двух прежде невозмущенных молекул при возбуждении в начальный момент третьей молекулы (или, наоборот, для возбужденных в начальный момент двух молекул и сохранении третьей молекулы в основном состоянии) получаются следующие выражения:

$$\langle \Delta V_{1-\Sigma}(t) \rangle = \langle \Delta V_{2-\Sigma}(t) \rangle = \frac{2}{3} V_1 (1 - \cos(3V_1 t)). \quad (1)$$

Изменение же адсорбционного потенциала для возбужденной в начальный момент молекулы составит

$$\langle \Delta V_{0-\Sigma}(t) \rangle = -\frac{4}{9} V_1 (1 - \cos(3V_1 t)), \quad (2)$$

где V_1 – матричный элемент суммы операторов взаимодействия мультиполей. Если можно пренебречь членами суммы взаимодействия мультиполей выше диполь-дипольного, то для векторов операторов дипольного момента перехода перпендикулярных поверхности получим $V_1 = (\mu \delta)^2 / (r_{01})^3$. При частотах колебаний молекул как целого в адсорбционном потенциале ν меньше ω (в данном случае $3V_1$) члены, зависящие от времени в формулах (1) и (2), можно опустить. Чтобы не приводить громоздких формул, полагаем изменения температуры и частоты ν незначительными. Полагая также, что одной из стадий испарения является отрыв молекулы от кластера, аналогичного вышеописанному, для соотношения испарительных потоков во время облучения q и до облучения q_0 получим:

$$q/q_0 = \{ [2 \exp(\overline{\langle \Delta V_{1-\Sigma}(t) \rangle} / kT) + \exp(-2 \overline{\langle \Delta V_{1-\Sigma}(t) \rangle} / kT) - 3] W_3(F^2) + 3 \} / 3, \quad (3)$$

где черта сверху означает усреднение по времени, k - константа Больцмана, T - температура,

$$W_3(E^2) = 3f_b(E^2)(1-f_b(E^2)), \quad f_b(E^2) = (\mu_0')^2 E^2 / [2\hbar^2 j_1 j_2 (1 - (\mu_0')^2 E^2 / \hbar^2 j_1 j_2)] \quad (4)$$

Для малых интенсивностей ($f_b(E^2) \ll 1$) испарительный поток с поверхности линейно возрастает с интенсивностью лазерного поля [6]. Обнаружение увеличения q/q_0 от E^2 типа (3) будет свидетельствовать в пользу существования облегченного испарения. Для $\mu_0' = 1$, $6 \text{ Д (Вr}_2)$, $r_{01} = 2 \text{ \AA}$, $T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$, $f_b = 0.033$ получим $q/q_0 \approx 1.26$.

Рассмотрим теперь процесс испарения с неоднородной поверхности. В качестве примера нахождения молекул на неоднородной поверхности в [6] рассматривался кластер из частиц, находящихся в вершине треугольника, плоскость которого перпендикулярна поверхности подложки. Модель кластера, в котором пробная молекула (глубина адсорбционного потенциала U_0) находится в вершине пирамиды с прямоугольным основанием, в углах которого находятся еще четыре молекулы (глубины адсорбционных потенциалов равны между собой и равны U_{04}), в большей степени соответствует случаю неоднородной поверхности. Пусть расстояния от пробной молекулы до „жестко закрепленных“ равны r_{01} - расстоянию между ближайшими молекулами основания пирамиды. Пренебрегая взаимодействиями выше диполь-дипольного, полагаем, что вектора дипольных моментов переходов молекул перпендикулярны плоскости подложки. В предположениях о j_1 и j_2 , сделанных ранее, можно найти изменения адсорбционного потенциала пробной молекулы при нахождении в кластере одного или четырех, а также двух или трех квантов. Для усредненных по времени соответствующих добавок к U_0 при $\Omega \gg \gamma$ имеем:

$$\langle \Delta V_{0-\Sigma}^{1,4}(t) \rangle = -8V_0^2(2V_1 + V_2)/\Omega^2, \quad \langle \Delta V_{0-\Sigma}^{2,3}(t) \rangle = -2V_0^2[16V_0 + 3(2V_1 + V_2)]/\Omega^2, \quad (5)$$

$$\text{где } \Omega^2 = 16V_0^2 + (2V_1 + V_2)^2, \quad V_0 = \frac{1}{2}V_1, \quad V_2 = \frac{V_1}{2\sqrt{2}}.$$

Согласно определению неоднородной поверхности, $U_{04} - \langle \Delta V_{0-\Sigma}^{2,3}(t) \rangle > U_0$, поэтому вкладом десорбирующихся „закрепленных“ молекул в испарительный поток можно пренебречь. В этих предположениях отношение испарительных потоков после q_H и до включения лазерного излучения q_0 при одинаковых плотностях молекул на поверхности:

$$\frac{q_H}{q_0} = 1 - \left[1 - \exp\left(\frac{\langle \Delta V_{0-\Sigma}^{1,4}(t) \rangle}{kT}\right) \right] W_{1,4}(E^2) - \left[1 - \exp\left(\frac{\langle \Delta V_{0-\Sigma}^{2,3}(t) \rangle}{kT}\right) \right] W_{2,3}(E^2), \quad (6)$$

$$\text{где } W_{1,4}(E^2) = 5f_b(1-f_b)(1-3f_b+3f_b^2), \quad W(E^2) = 10f_b^2(1-f_b)^2.$$

Для $\mu_0 = 1$, $\delta = 6$ Д, $r_{01} = 3$ Å, $T = 300$ OK, $f_2 = 0.033$ получим $\rho_n / \rho_0 \approx 0.89$. Уменьшение испарительного потока, согласно (6), приводит к увеличению количества молекул на поверхности. Из (6) следует, что ослабление испарительного потока с увеличением интенсивности ограничено насыщением ($f_2 = \frac{1}{2}$). В реальной же ситуации увеличением F^2 в конечном итоге начнет компенсировать уменьшение ρ_n .

Когда плотность газа велика, на неоднородной поверхности под действием лазерного поля может происходить конденсация резонансных молекул. Эта конденсация будет происходить до тех пор, пока не изменится плотность газа и его поток на поверхность, либо пока не уменьшится интенсивность за счет поглощения, либо пока углубление адсорбционного потенциала не скомпенсируется увеличением температуры. Естественно, возможны комбинации указанных трех причин прекращения „лазерной конденсации“.

Кроме того, количество осажденных молекул может стабилизироваться за счет ослабления влияния поверхности подложки и выравнивания адсорбционных потенциалов молекул — из-за того, что поверхность становится более однородной в указанном выше смысле. По-видимому, именно такой эффект наблюдался в [8]. С другой стороны, если образуются упорядоченные структуры из дополнительно осажденных лазерным излучением резонансных молекул, то может реализоваться такая ситуация, когда переход к однородной поверхности затруднен.

Как в случае однородной, так и неоднородной поверхности присутствие лазерного излучения изменит энергии активации перескока резонансных молекул из одной адсорбционной ячейки в другую. При вычислении коэффициента поверхностной диффузии следует поступать также, как и при выводе формул (3) и (6), но учитывать взаимодействие реальных мультиполей.

Следствием существования облегченного испарения (формула (3)) могут быть легко наблюдаемые эффекты. Если капля жидкости из резонансных молекул облучается лазерным полем, то она испаряется быстрее (до нескольких сот слоев на подложке), чем при облучении нерезонансным лазерным излучением (при поглощении той же мощности и прочих равных условиях). Соответственно температура поверхности подложки после испарения капли нерезонансным излучением будет выше.

Следствием углубления адсорбционного потенциала молекул (формула (5)) на неоднородной поверхности будет капиллярная конденсация. Для находящихся в контакте с газом из резонансных молекул мелкодисперсных структур с диаметром ячеек в пределах нескольких сотен ангстрем (меньше толщин промежуточных областей покрытий) присутствие лазерного излучения должно инициировать заполнение конденсированной средой пор образца.

Автор благодарит Ю.Н. Петрова и Б.Г. Сартакова за ряд ценных указаний и замечаний к работе.

Автор глубоко благодарен А.М. Прохорову за постоянное внимание и поддержку исследований.

- [1] Орлов А.Н., Петров Р.П., Петров Ю.Н. – ЖТФ, 1983, т. 53, № 5, с. 883–887.
- [2] Карлов Н.В., Мешковский И.К., Петров Р.П., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. – Письма в ЖЭТФ, 1979, т. 30, № 1, с. 48–52.
- [3] Кравченко В.А., Петров Ю.Н., Суров С.П., Сычугов В.А. – Высокочистые вещества, 1987, т. 1, в. 3, с. 94–98.
- [4] Карлов Н.В., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Прохоров А.М. – Письма в ЖТФ, 1982, т. 8, № 7, с. 426–428.
- [5] Карлов Н.В., Орлов А.Н., Петров Ю.Н., Прохоров А.М., Сурков А.А., Якубова М.А. – Письма в ЖТФ, 1983, т. 9, № 2, с. 69–72.
- [6] Орлов А.Н. – Письма в ЖТФ, 1987, т. 13, № 3, с. 183–187.
- [7] Бразовский В.Е., Бразовская Н.В. – КЭ, 1986, т. 13, № 7, с. 1401–1408.
- [8] Карлов Н.В., Лагучев А.С., Петров Ю.Н., Прохоров А.М., Якубова М.А. – Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 41, № 9, с. 384–386.
- [9] Жданов В.П., Замараев К.И. – УФН, 1986, т. 149, № 4, с. 635–670.

Институт общей физики
АН СССР,
Москва

Поступило в Редакцию
30 декабря 1987 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 6

26 марта 1988 г.

ИСПАРЕНИЕ С ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНИЯ ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Э.Ф. Л а з н е в а, И.Н. Ф е д о р о в

В работе приведены результаты исследования испарения положительных ионов и атомов кремния с атомно чистой поверхности кремния при воздействии светового импульса наносекундной длительности. Эмиссия вызывалась излучением неодимового лазера, длительность импульса составляла 15 нс, энергия кванта света равнялась 1.17 эВ, площадь облучения $\sim 10^{-3}$ см². В эксперименте регистрировались масс-спектры положительных ионов, нейтральных частиц и энергетические распределения атомов кремния. В качестве образцов использовались прямоугольные пластинки, вырезанные из технологических шайб монокристаллического кремния р-типа двух