

# Коллективная миграция адсорбированных атомов на поверхности твердого тела в поле лазерного излучения

В.В.Андреев, Д.В.Игнатъев, Г.Г.Телегин

*Исследовано латеральное (в плоскости подложки) взаимодействие наведенных в адсорбированных на поверхности твердого тела частицах диполей в поле лазерного излучения относительно слабой интенсивности с гауссовым поперечным распределением. Показано, что при этом возникает поверхностная миграция таких частиц в радиальном направлении либо за пределы освещенного пятна с образованием «кратера», либо во внутрь пятна с образованием «бугра».*

**Ключевые слова:** латеральное взаимодействие, наведенный диполь, адсорбция, поверхностная миграция.

## 1. Введение

В настоящее время имеется достаточно большое число теоретических и экспериментальных работ в области исследования поверхностных явлений, протекающих под действием лазерного излучения с относительно слабой интенсивностью [1–7]. Такой большой интерес к этим явлениям вызван возможностями их широкого использования при создании передовых технологий. Однако необходимо отметить, что кинетика поверхностных явлений в области действия оптического излучения является не до конца выясненной. Обычно механизм воздействия светового поля на адсорбированные атомы объясняется безызлучательной релаксацией электронного взаимодействия атома с поверхностью, способной привести к десорбции атома [1]. В то же время световое излучение способно поляризовать адсорбированные частицы, и в некоторых случаях взаимодействие таких частиц между собой может быть значительным [4].

Важно отметить, что в указанных работах в основном изучено влияние внешнего светового поля на поведение одиночной адсорбированной частицы. Целью настоящей работы является исследование коллективного поведения в поле светового излучения частиц, адсорбированных на однородной поверхности диэлектрика, полупроводника или металла.

## 2. Теоретическая модель

Для одномерной задачи ранее [5] получено кинетическое уравнение, описывающее в случае физической адсорбции атомов на однородной поверхности диэлектрика, полупроводника или металла установление локального адсорбционного равновесия при неоднородности пространственного распределения интенсивности направленного на поверхность оптического излучения. В

реальном случае двумерного распределения интенсивности падающего на поверхность светового излучения, обладающего осевой симметрией, уравнение записывается так [6]:

$$\frac{\partial N}{\partial t_1} = S_0 F - \frac{N}{\tau} + \mu \frac{\partial}{\partial r} \left( r N \frac{\partial U}{\partial r} \right) + D \frac{\partial}{\partial r} \left( r N \frac{\partial U}{\partial r} \right). \quad (1)$$

Здесь  $t_1$  – текущее время;  $r$  – радиальное расстояние;  $N$  – поверхностная концентрация адсорбированных частиц (атомов, молекул и т. п.);  $F$  – поток частиц из газовой фазы на поверхность;  $S_0$  – коэффициент прилипания частиц к поверхности;  $\tau$  – время пребывания частиц в адсорбированном состоянии;  $\mu$  – подвижность частиц;  $D$  – коэффициент поверхностной диффузии;  $U$  – потенциал взаимодействия между адсорбированными частицами. Следует отметить, что величины  $\mu$  и  $D$  предполагаются константами.

Пусть распределение амплитуды внешнего электрического поля на твердой поверхности обладает осевой симметрией. С учетом этого при усреднении по периоду внешнего электромагнитного поля для потенциальной энергии фотоиндуцированного диполя в локальном электрическом поле, создаваемом внешним электрическим полем и всеми другими индуцированными диполями, в соответствии с работой [5] имеем выражение

$$U(r) = - \frac{\varepsilon_0 \alpha E_0^2(r)}{2(1 - A\alpha)^2}, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\alpha$  – поляризуемость отдельной адсорбированной частицы;  $E_0(r)$  – амплитуда направленного на поверхность электромагнитного поля, обладающего радиальной симметрией; параметр  $A$  зависит от поверхностной концентрации адсорбированных атомов, а также от угла падения и поляризации внешнего электромагнитного поля [5].

Приближенно можно считать, что выражение для усредненной по времени интенсивности оптического излучения  $I$  имеет вид

$$I(r) = \varepsilon_0 c E_0^2(r).$$

В.В.Андреев, Д.В.Игнатъев, Г.Г.Телегин. Чувашский государственный университет им. И.Н.Ульянова, Россия, 428015 Чебоксары, Московский просп., 15; e-mail: avv@chuvsu.ru

Поступила в редакцию 25 декабря 2002 г., после доработки – 22 октября 2003 г.

Предположим, что распределение по сечению усредненной по времени интенсивности лазерного излучения имеет гауссову форму:

$$I(r) = I_0 \exp(-r^2/r_0^2),$$

где  $r_0$  – эффективный радиус падающего лазерного пучка;  $I_0$  – интенсивность лазерного излучения в точке  $r = 0$ . С учетом двух последних соотношений получим

$$E_0^2(r) = \frac{I_0}{\varepsilon_0 c} \exp(-r^2/r_0^2). \quad (3)$$

Из выражений (2) и (3) найдем следующее соотношение для эффективной потенциальной энергии частицы, имеющей координату  $r$  на поверхности:

$$U(r) = -\frac{\alpha I_0}{2c(1 - A\alpha)^2} \exp(-r^2/r_0^2) = A_0 \exp(-r^2/r_0^2). \quad (4)$$

При дальнейшем анализе будем предполагать, что коэффициент пропорциональности  $A_0$  является константой.

С учетом соотношения (4) запишем уравнение (1) в безразмерном виде:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 1 - n - \xi \frac{\partial}{\partial R} [nR^2 \exp(-R^2)] + \varphi \frac{\partial}{\partial R} \left( R \frac{\partial n}{\partial R} \right), \quad (5)$$

где  $t = t_1/\tau$ ;  $R = r/r_0$ ;  $n = N/\beta$ ;  $\beta = S_0 F \tau$ ;  $\xi = 2A_0 \mu \tau / r_0^2$ ;  $\varphi = D \tau / r_0^2$ . Дополним уравнение (5) начальным условием при  $t = t_0$

$$n(R, t_0) = n_0(R) \quad (6)$$

и двумя граничными условиями. Из симметрии задачи следует, что в точке  $R = 0$  должно быть задано граничное условие

$$\frac{\partial n}{\partial R} = 0. \quad (7)$$

Оно означает отсутствие диффузионного потока в точку  $R = 0$  или из нее. Кроме того, из уравнения (5) следует равенство нулю «дрейфовой» части потока при  $R = 0$ . Из физических соображений также следует, что при  $R \rightarrow \infty$  функции  $n(R, t)$  и  $\partial n / \partial R$  должны быть ограниченными. Для выяснения асимптотического поведения функции  $n(R, t)$  при больших  $R$  опускаем в (5) члены, содержащие  $1/R$  и  $\exp(-R^2)$ , которые стремятся к нулю при больших  $R$  (с учетом ограниченности  $\partial n / \partial R$ ). В итоге получим уравнение

$$\frac{\partial n}{\partial t} = 1 - n + \varphi \frac{\partial^2 n}{\partial R^2}. \quad (8)$$

Поскольку при  $R \rightarrow \infty$  влиянием лазерного излучения можно пренебречь, то вследствие однородности потока частиц на поверхность в рассматриваемом случае можно считать, что  $\partial n / \partial R = 0$ . Уравнение (8) решается методами, описанными в работе [8]. Его решение, удовлетворяющее условиям ограниченности и  $\partial n / \partial R \rightarrow 0$  при  $R \rightarrow \infty$ , в случае  $n(R, t_0) = n_0 = \text{const}$  имеет вид

$$\lim_{R \rightarrow \infty} n(R, t) = 1 + (n_0 - 1) \exp(-t). \quad (9)$$

### 3. Обсуждение результатов

Согласно работе [5] коэффициент поверхностной диффузии и подвижность определяются выражениями

$$D = W(\Delta r)^2, \quad \mu = \frac{D}{kT}.$$

Здесь  $W = \nu \exp[-E_{\text{dif}}/(kT)]$  – вероятность перехода адсорбированного атома в соседнюю ячейку в радиальном направлении в единицу времени;  $k$  – постоянная Больцмана;  $E_{\text{dif}}$  – энергия активации диффузии;  $T$  – абсолютная температура;  $\Delta r$  – среднее расстояние между соседними ячейками, в которые могут перейти адсорбированные на твердой поверхности атомы.

В большинстве случаев энергия  $E_{\text{dif}} \approx 0.01 - 0.1$  эВ. Предэкспоненциальный множитель  $\nu$  в выражении для  $W$  определим из условия  $h\nu \approx kT$ . Следовательно, при температуре  $T = 400$  К имеем  $\nu \approx 0.84 \times 10^{13} \text{ с}^{-1}$ . Тогда вероятность перехода  $W \approx (0.46 - 6.3) \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , и при  $\Delta r \approx 0.6$  нм коэффициент поверхностной диффузии  $D \approx (0.017 - 0.23) \times 10^{-5} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ . При этих условиях подвижность  $\mu \approx (0.03 - 0.4) \times 10^{15} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{Дж}^{-1}$ .

В экспериментальных исследованиях, описанных, например, в работах [1, 7], синее-зеленое излучение  $\text{Ar}^+$ -лазера или  $\text{He}-\text{Cd}$ -лазера с интенсивностью соответственно 20 или 10 Вт/см<sup>2</sup> фокусировалось в пятно диаметром  $\sim 2$  мм ( $r_0 \approx 1$  мм). Тогда при  $\tau \approx 10^{-4}$  с получаем  $\varphi \approx (0.17 - 2.3) \times 10^{-4}$ . Однако параметр  $\tau$  очень сильно зависит от свойств конкретной твердой поверхности, а также от характеристик адсорбирующей на ней частицы. Так, например, в случае адсорбции атомов Na на стекле  $\tau$  может быть порядка нескольких секунд [1, 7]. Если принять  $\tau = 1$  с, то  $\varphi \approx 0.17 - 2.3$ .

Из формулы (4) получаем

$$A_0 = -\frac{\alpha I_0}{2c(1 - A\alpha)^2}.$$

Входящая в это выражение величина  $A$  согласно работе [5] может быть оценена следующим образом:

$$A \approx \frac{2\pi N}{\Delta r}.$$

При поверхностной концентрации адсорбированных атомов  $N \approx 10^{20} \text{ м}^{-2}$  параметр  $A \approx 1.34 \times 10^{30} \text{ м}^{-3}$ . Полярзуемость  $\alpha$  обычно составляет  $\sim 10^{-30} \text{ м}^3$ . Тогда при заданных выше значениях других параметров в случае использования  $\text{Ar}^+$ -лазера с интенсивностью 20 Вт/см<sup>2</sup> имеем  $A_0 \approx -3.7 \times 10^{-33} \text{ Дж}$ , а при использовании  $\text{He}-\text{Cd}$ -лазера с интенсивностью 10 Вт/см<sup>2</sup> получаем  $A_0 \approx -1.85 \times 10^{-33} \text{ Дж}$ . При этом параметр  $\xi = -(0.2 - 2.65) \times 10^{-16}$  в случае  $\text{Ar}^+$ -лазера и  $-(0.1 - 1.33) \times 10^{-16}$  в случае  $\text{He}-\text{Cd}$ -лазера.

Очевидно, что в том случае, когда параметр  $\varphi$  более чем на 10 порядков превышает величину  $\xi$ , эффект, вызванный латеральным взаимодействием наведенных диполей, на твердой поверхности наблюдаться не будет. Однако параметр  $A_0$  может меняться в очень широких пределах из-за наличия в знаменателе члена  $(1 - A\alpha)^2$  и, когда последний будет стремиться к нулю (т.е.  $A\alpha \rightarrow 1$ ), может стать очень большим. Тогда параметр  $\xi$  может быть сравним с величиной  $\varphi$  или даже на несколько порядков превышать ее. Так, при  $|1 - A\alpha| \approx 10^{-6}$  параметры  $\xi$  и  $\varphi$  будут уже сравнимы по порядку величины.

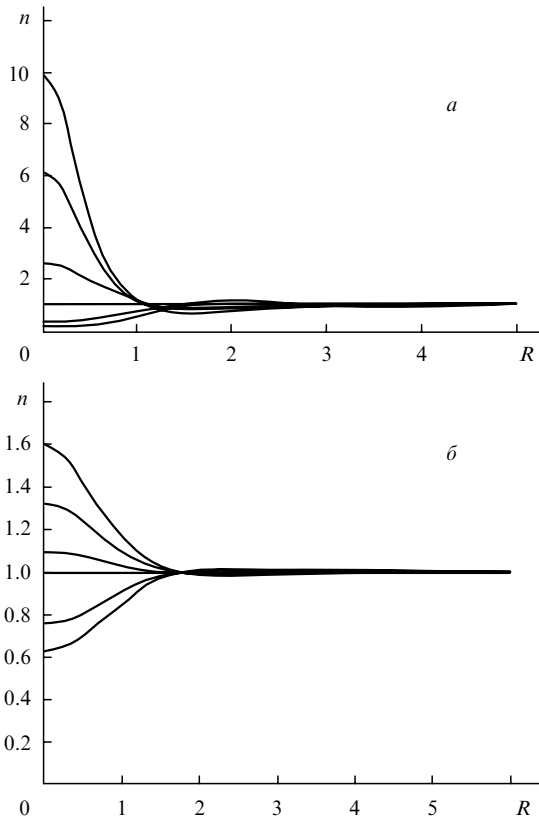


Рис.1. Зависимости безразмерной поверхностной концентрации  $n$  от безразмерного расстояния  $R$  при  $\varphi = 1$ ,  $\xi = -7, -5, -3, 0, 3, 10$  (а) и  $\varphi = 10$ ,  $\xi = -10, -6, -2, 0, 6, 10$  (б). Значения  $\xi$  увеличиваются сверху вниз в точке  $R = 0$ .

Отметим, что для  $|1 - A\alpha| \approx 10^{-8}$  параметр  $\xi \approx -(0.2 - 2.65)$  в случае  $\text{Ag}^+$ -лазера и  $-(0.1 - 1.33)$  в случае  $\text{He}-\text{Cd}$ -лазера.

Близкие к нулю величины  $|1 - A\alpha|$  соответствуют случаю, когда малое внешнее электрическое поле способно вызвать значительные наведенные дипольные моменты в адсорбированных частицах. В результате локальное электрическое поле, создаваемое в данной точке всеми адсорбированными частицами и внешним полем, будет во много раз превышать по абсолютной величине последнее.

Таким образом, возникновение исследуемого эффекта очень сильно зависит от вида адсорбированного атома и свойств твердой поверхности, на которую происходит адсорбция, а также от частоты излучения используемого лазера, т.к. поляризуемость  $\alpha$  является функцией и частоты. Следует также отметить, что знак  $\xi$  зависит от направления локального электрического поля. Если оно направлено по радиусу к центру, то знак  $\xi$  должен быть положительным.

Проанализируем сначала установившийся процесс (т.е. в уравнении (5) предполагаем  $\partial n / \partial t = 0$ ). В этом случае граничное условие (9) примет вид

$$\lim_{R \rightarrow \infty} n(R, t) = 1. \tag{10}$$

Результаты численного решения уравнения (5) с граничными условиями (7) и (10) представлены на рис.1. Видно, что увеличение параметра  $\varphi$  ведет к тому, что распределение концентрации  $n(R)$  на поверхности становится более однородным. Если увеличение  $\varphi$  происходит за счет повышения коэффициента поверхностной диффузии, то

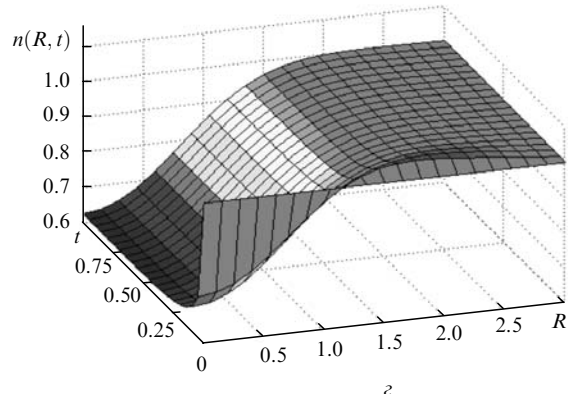
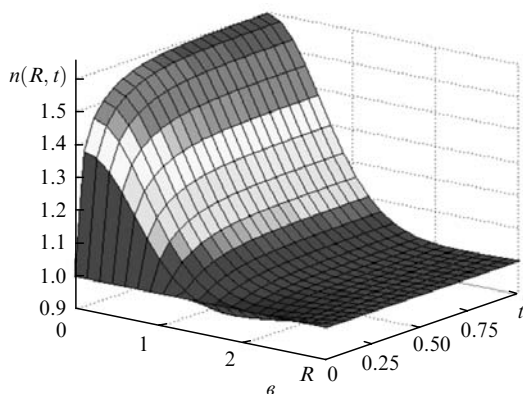
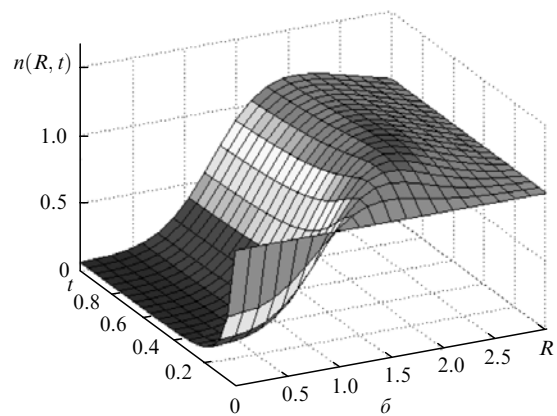
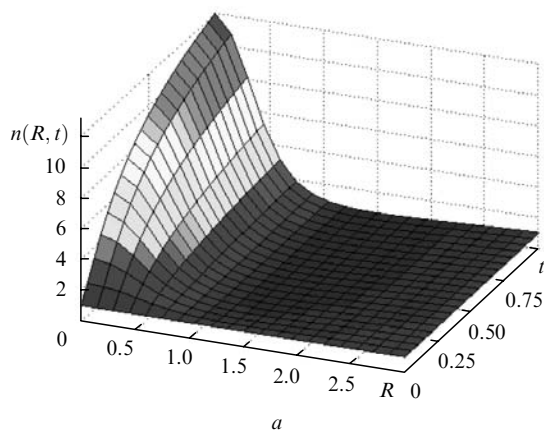


Рис.2. Эволюция во времени профиля распределения безразмерной поверхностной концентрации  $n$  при начальной концентрации  $n_0 = 1$  для  $\varphi = 1$ ,  $\xi = -10$  (а),  $\varphi = 1$ ,  $\xi = 10$  (б),  $\varphi = 10$ ,  $\xi = -10$  (в),  $\varphi = 10$ ,  $\xi = 10$  (г).

очевидно, что распределение становится более однородным. Если рост параметра  $\varphi$  вызван увеличением  $\tau$ , то возрастание времени пребывания частиц в адсорбированном состоянии также должно способствовать установлению более однородного распределения их поверхностной концентрации. В случае же роста параметра  $\varphi$  из-за уменьшения  $r_0$  установление более однородного поверхностного распределения адсорбированных частиц вызвано тем, что уменьшается эффективная область воздействия поля лазерного излучения.

На рис.1 также видно, что увеличение по абсолютной величине параметра  $\xi$  ведет к большей неоднородности распределения  $n(R)$ . Возрастание  $|\xi|$  соответствует увеличению эффективности взаимодействия лазерного излучения с адсорбированными частицами, что и приводит к указанному выше результату.

Некоторые из результатов численного решения нестационарного уравнения (5) с граничными условиями (7) и (9) для случая  $n(R, t_0) = n_0 = \text{const}$  представлены на рис.2, а–г. Данные рисунки демонстрируют эволюцию во времени неоднородных планарных структур на поверхности твердого тела в случае воздействия лазерным излучением при различных параметрах  $\varphi$  и  $\xi$ . Из анализа полученных зависимостей можно заключить, что, как правило, с ростом  $\varphi$  стационарный режим устанавливается быстрее. Это объясняется более интенсивной поверхностной диффузией адсорбированных частиц либо тем, что они большее время остаются в адсорбированном состоянии (в случае, когда увеличение  $\varphi$  связано с ростом  $\tau$ ).

Кроме того, как уже было отмечено, роста  $\varphi$  можно добиться уменьшением эффективного радиуса лазерного излучения  $r_0$ . Последнее означает, что уменьшается область воздействия оптического излучения на адсорбционный слой, что, очевидно, также способствует более быстрому установлению стационарного состояния. В то же время увеличение по модулю параметра  $\xi$  приводит к возрастанию времени установления стационарного режима  $t_s$ .

На рис.3 приведены результаты численного анализа зависимости времени  $t_s$  от начальной поверхностной концентрации  $n_0$  адсорбированных частиц. Видно, что время  $t_s$  с ростом  $n_0$  сначала уменьшается, а затем растет. Минимального значения  $t_s$  достигает при  $n_0 = 1$ .

Необходимость в большем времени для выхода в стационарное состояние при больших концентрациях  $n_0$  можно объяснить тем, что в этом случае мало свободных центров адсорбции и, следовательно, требуется большее время для перераспределения частиц во внешнем поле. В случае же меньших  $n_0$  потенциальная энергия взаимодействия частиц довольно низкая, поэтому нужно сравнительно большее время для установления стационарного распределения.

Зависимости, представленные на рис.1 и 2, показывают, что латеральное взаимодействие наведенных ди-

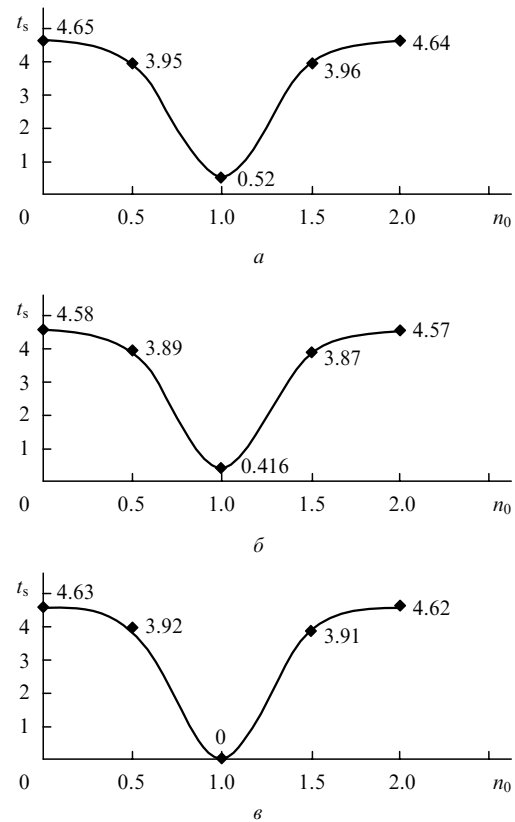


Рис.3. Зависимости безразмерного времени  $t_s$  установления стационарного режима от начальной концентрации  $n_0$  в точке  $R = 0$  для  $\varphi = 10$ ,  $\xi = -10$  (а), 10 (б) и 0 (в).

полей приводит к поверхностной миграции адсорбированных частиц в радиальном направлении за пределы освещенного участка и образованию «кратера» при  $\xi > 0$  и к их миграции в освещенную область и образованию «бугра» при  $\xi < 0$ . Эти результаты, в частности, качественно согласуются с экспериментом, описанным в [7].

Таким образом, проведенный анализ дает физическую основу для создания планарных структур различных конфигураций с помощью оптического излучения.

1. Абрамова И.Н., Александров Е.Б., Бонч-Бруевич А.М., Хромов В.В. *Письма в ЖЭТФ*, **39** (4), 172 (1984).
2. Бонч-Бруевич А.М., Максимов Ю.Н., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. *ЖЭТФ*, **92** (1), 285 (1987).
3. Бонч-Бруевич А.М., Вартамян Т.А., Максимов Ю.Н., Пржибельский С.Г., Хромов В.В. *ЖЭТФ*, **97** (6), 1761 (1990).
4. Жданов В.П. *Элементарные физико-химические процессы на поверхности* (Новосибирск: Наука, 1988).
5. Полякова В.И., Телегин Г.Г. *Хим. физика*, **10** (2), 273 (1991).
6. Andreev V.V., Ostryakov G.N., Telegin G.G. *Chem. Phys. Reports*, **16** (1), 138 (1997).
7. Артюшин А.Н., Плеханов А.И., Сафонов В.П., Телегин Г.Г. *Хим. физика*, **18** (6), 100 (1999).
8. Тихонов А.Н., Самарский А.А. *Уравнения математической физики* (М.: Изд-во МГУ, 1999).