

К. т. н. С. В. АМБРОСОВ

Украина, Одесский гос. экологический университет
E-mail: glushkov@paco.net

Дата поступления в редакцию
26.11 2001 г. — 29.05. 2002 г.

Оппоненты д. т. н. И. И. ШУМЛЯНСКИЙ
(ОНАС им. А. С. Попова, г. Одесса),
д. ф.-м. н. Н. Н. БЕРЧЕНКО
(НУ "Львовская политехника", г. Львов)

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЛАЗЕРНЫХ ФОТОИОНИЗАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТКИ ВЕЩЕСТВА НА АТОМНОМ УРОВНЕ

Предложена методика компьютерного моделирования параметров оптимальных технологических схем контроля и очистки вещества на атомном уровне на примере полупроводниковых материалов.

К числу актуальных задач современной технологии полупроводниковых (и других) материалов относится разработка эффективных методов получения особо чистых веществ или контроля и очистки вещества от примесей. Речь, в частности, идет о методах контроля в германии примесей алюминия, бора и других акцепторных элементов третьей группы на уровне 10^{-8} — 10^{-10} %. В некоторых случаях такую чувствительность анализа могут обеспечить традиционные аналитические методы [1] или их модификации (атомно-флуоресцентная спектрометрия, нейтронно-активационный анализ, искровая масс-спектрометрия, др.). Однако в большинстве случаев их чувствительность ограничена уровнем 10^{-7} %.

Методы селективной фотофизики (см., напр., [2—7]), первоначально разрабатываемые для решения задач разделения изотопов, газов и т. д., дают возможность развить новый подход к технологии получения чистых материалов на атомном уровне. С помощью лазерного излучения имеется возможность непосредственного манипулирования атомами данного сорта, в т. ч. можно собирать макроколичества вещества по одному атому. В последние годы исследованию лазерных фотоионизационных технологий уделяется значительное внимание (напр. [5—7]). Важным результатом использования искомой лазерной технологии является принципиальная возможность получения особо чистых веществ в атомном состоянии, сплавов, пленок [2—11]. Основой успешной ее реализации являются, во-первых, разработка оптимальных схем многоступенчатой фотоионизации (ФИ) различных элементов, во-вторых, разработка достаточно эффективных лазеров УФ- и видимого диапазонов с перестраиваемой частотой, высокой средней мощностью, большим ресурсом. Как первая, так и вторая задачи в настоящее время еще далеки от своего удовлетворительного решения.

Автор выражает глубокую благодарность В. М. Белоусу и А. В. Глушкову за полезное обсуждение проблемы и ценные консультации.

Данная работа посвящена поиску и компьютерному моделированию оптимальных схем лазерных ФИ-технологий контроля и очистки вещества на примере рассмотрения ФИ-анализа примесей Al в Ge. Такая постановка задачи экспериментально рассмотрена в [3, 4].

К важнейшим критериям оптимальности и эффективности схем многоступенчатой селективной ФИ атомов относятся минимальность требуемых плотностей энергии лазерных импульсов, максимальность выхода и селективности ионизации. Оптимальной является схема, когда при умеренных требованиях к параметрам лазерного импульса путем соответствующего подбора длительностей, формы импульсов и характеристик квантовых переходов удается добиться максимального (вплоть до 100%) выхода ионизации. Задача построения оптимальных схем сводится к поиску оптимизированных значений всех указанных характеристик схемы. Трудности расчета оптимальных схем ФИ связаны как с известными экспериментальными сложностями, так и с существенными проблемами теоретического описания процессов в искомым схемах (оптимизационные ФИ-модели на основе формализма матрицы плотности или скоростных уравнений, автоионизации в атомах, штарковские и ридберговские резонансы в электрическом поле и т. д.) (см. [1—17]).

В классическом варианте схемы лазерное возбуждение атомов примесей реализуется в несколько этапов: на первом этапе атомы возбуждаются посредством резонансного лазерного излучения, затем проводится ФИ возбужденных атомов (см. [2—10]). Искомая нерезонансная ФИ (рис. 1, I) характеризуется относительно низким сечением $\sigma_{\text{ион}}$ (10^{-17} ... 10^{-18} см²) и требует применения мощного лазерного излучения на этапе ионизации. Другой механизм — перевод атомов в ридберговские состояния и ионизация электрическим полем (рис. 1, II, $\sigma_{\text{ион}} = 10^{-14}$ см²). Этот метод позволяет снизить требование к энергетике ионизирующего импульса на несколько порядков. Третья возможность (рис. 1, III,

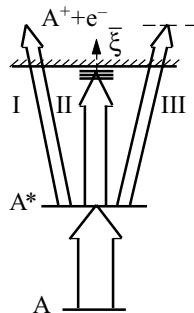


Рис. 1. Схема ступенчатой лазерной фотоионизации атомов

$\sigma_{\text{ион}} = 10^{-15} \dots 10^{-16} \text{ см}^2$) связана с использованием автоионизационных уровней атомов, которые, однако, имеются в спектрах лишь тяжелых элементов. Хотя многие из указанных процессов ФИ качественно достаточно адекватно описываются упрощенными моделями, полная, количественная теория этих процессов отсутствует до сих пор (см. [2, 7—11]). Ниже рассмотрен второй метод как наиболее универсальный для применения в технологии очистки материалов.

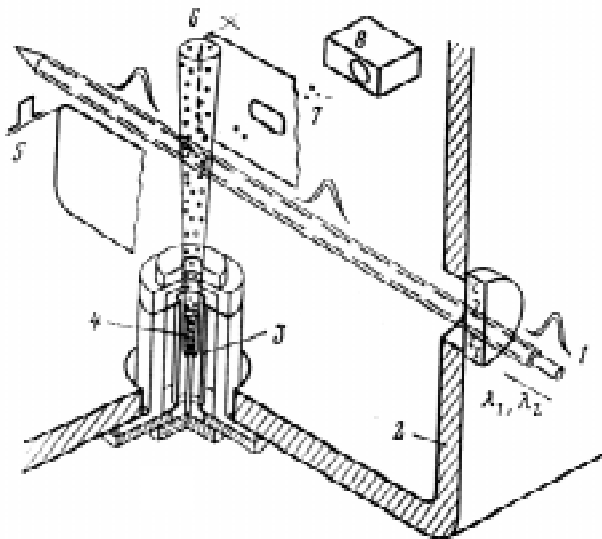


Рис. 2. Схема эксперимента:

1 – лазерные лучи; 2 – вакуумная камера; 3 – танталовый или графитовый нагреватель; 4 – тигель с образцом; 5 – импульс электрического поля; 6 – атомный пучок; 7 – ионы; 8 – умножитель

В экспериментах [2, 4] для определения примесей Al использовались образцы высококочистого Ge массой 3—30 мг. Лазерная часть установки включает лазер накачки (N_2 -лазер, АИГ:Nd-лазер) и три одновременно возбуждаемых лазера на красителях с перестраиваемой частотой. Такая система позволяет получать плавно перестраиваемую гармонику в диапазоне 350—750 нм с энергией в импульсе до 100 мкДж и 2-ю гармонику в области 230—350 нм с энергией, достаточной для насыщения УФ-переходов атомов. В процессе анализа исследуемый образец помещается в тигель внутри графитовой трубки, разогреваемой электрическим током до температуры около 3000°C. Испаряющееся вещество формируется цилиндрическим каналом тигля в атомно-молекулярный пучок, который облучается лазерными импульсами в области между электродами (рис. 2). После возбуждения атомов в ридберговское состояние на электроде с задержкой 20—30 нс подавался ионизирующий импульс электрического поля прямоугольной формы длительностью 10 нс, амплитудой до 15 кВ. Образующиеся ионы выталкивались тем же ионизирующим импульсом через щель в электроде и регистрировались электронным умножителем.

Моделирование оптимальной схемы искомой технологии контроля и очистки вещества проводилось на основе методов теории оптимального управления и физических моделей нелинейных селек-

тивных ФИ-процессов в поле лазерного излучения [2, 3, 7—11, 17]. Этап оптимизации модели выделения примеси в веществе состоит в поиске оптимальной формы электромагнитного импульса резонансного излучения, обеспечивающую максимум ионизованных частиц в схеме (одна из возможных формулировок). Процесс разделения описывается следующей системой уравнений ([8—11]):

$$\begin{aligned} d\rho_0/dt &= -W_1(\rho_0 - \rho_1) + \rho_1 T_1 + K_1 \rho_0' \rho_1; \\ d\rho_1/dt &= -W_1(\rho_0 - \rho_1) - \rho_1 T_1 - R\rho_1 - K_1(\rho_0' \rho_1 - \rho_1' \rho_0); \\ d\rho_0'/dt &= -W_1(\rho_0' - \rho_1') + \rho_1' T_1 + K_1 \rho_0 \rho_1'; \\ d\rho_1'/dt &= -W_1(\rho_0' - \rho_1') - \rho_1' T_1 - R\rho_1' - K_1(\rho_0 \rho_1' - \rho_1 \rho_0'); \\ dn/dt &= R\rho_1 - n_1(K_2^{(0)} \rho_0' - K_2^{(1)} \rho_1') + n'(K_2^{(0)} \rho_0 - K_2^{(1)} \rho_1) - n/\tau; \\ dn'/dt &= R\rho_1' - n_1'(K_2^{(0)} \rho_0 - K_2^{(1)} \rho_1) + n'(K_2^{(0)} \rho_0' - K_2^{(1)} \rho_1') - n'/\tau, \end{aligned} \quad (1)$$

где ρ_0, ρ_0' — концентрации атомов вещества и примеси в основном состоянии;

ρ_1, ρ_1' — в возбужденном состоянии;

t — время;

T — время продольной релаксации;

K_1, K_2 — коэффициенты, определяют соответственно скорости процесса резонансной передачи энергии возбуждения ($K_1 = \sigma_w v$; σ_w — сечение Вайскопфа, v — скорость атомов) и скорость процесса перезарядки ($K_2 = \sigma_{ch}(v_i) v_i$; $\sigma_{ch}(v_i)$ — сечение резонансной перезарядки, v_i — скорость ионов относительно нейтральных атомов);

R — вероятность ионизации полем;

$\tau = \gamma t$ — безразмерное время (γ — вероятность спонтанного распада в единицу времени);

n, n' — концентрации ионов атомов в основном и в возбужденном состоянии, соответственно;

W_1, W_2 — вероятности радиационных переходов, которые определяются следующими выражениями (2) —

$$W_1 = I_1 \sigma_1(\omega) \hbar \omega_1 = I_1 (16\pi/c T_2) (\mu_{01}/2\hbar)^2 [(1/T_2)^2 + (\omega - \omega_{01})^2]^{-1};$$

$$W_2 = I_1 \sigma_2'(\omega) \hbar \omega_2 = I_1 (16\pi/c T_2) (\mu_{01}/2\hbar)^2 [(1/T_2)^2 + (\omega - \omega_{01}')^2]^{-1},$$

где I_1 — интенсивность поля резонансного излучения;

T_2 — время поперечной релаксации, остальные обозначения стандартные.

Аналитическое решение системы (1) найти не удастся, поэтому задача решается численно (используется численный атомный код "Superatom" [12—17, 8—11]). Система (1) может быть сведена к линейной при условии, что лазерное излучение воздействует на наиболее редкий из двух изотопов и концентрация этого изотопа мала. Кроме того, предполагается выполнение условий, при которых вероятность резонансного обмена меньше скорости ионизации, т. е. $W_2 > \sigma_w v_f N$, где N — концентрация сталкивающихся атомов, и время вывода ионов из облака нейтральных атомов меньше времени перезарядки, т. е. $N \sigma_{ch} d < 1$. В этом случае решение системы (1) существенно упрощается.

Все необходимые для решения значения физических параметров взяты из работ [2—4, 16, 17] и соответствуют значениям параметров эксперимента [4]. Детали численной процедуры приведены в [12—17].

На рис. 3 приведены результаты численного моделирования оптимальной формы лазерного импульса в задаче ФИ-выделения примесей Al в Ge (\tilde{u} — оптимальное управление; δ — пунктир — оптимальная форма лазерного импульса; τ — безразмерное время). Схема селективной ФИ включала на первом эта-

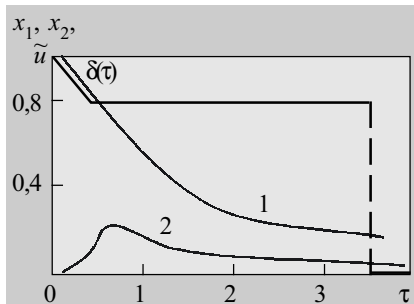


Рис. 3. Результаты моделирования процесса выделения примесей Al в образце Ge

пе возбуждение лазерным излучением атома с его переводом в ридберговское состояние и, далее, ионизацией электрическим полем в соответствии с экспериментом [2, 4] (схема переходов: ${}^2P_{3/2} \rightarrow (\lambda_1=396,3 \text{ нм}) \rightarrow {}^4S_{1/2} \rightarrow (\lambda_1=446,4 \text{ нм}) \rightarrow {}^2P_{3/2}$). На рисунке приведены численно рассчитанные зависимости нормированных заселенностей основного x_1 (кривая 1) и возбужденного x_2 (кривая 2: $x_2=r_1'/r_0'$) состояний. Интересно отметить, что искомые результаты качественно аналогичны данным, соответствующим схеме селективной ФИ со столкновительно-ионизационным сценарием ([10, 11]). Для искомой схемы опторазрядного разделения δ -импульс обеспечивает максимально возможный уровень возбуждения верхнего состояния (см. рис. 3: через интервал времени $\tau=0,6$ степень возбуждения достигает $\sim 0,2$; в эксперименте с чисто прямоугольным импульсом искомая степень $\sim 0,1$).

Паразитные процессы типа спонтанной релаксации, резонансной передачи возбуждения и резонансной перезарядки не могут за малое время заметно изменить степень достигнутого возбуждения. В результате оптимальность всей схемы увеличивается (выше, чем при использовании прямоугольного импульса в эксперименте [4]). В случае невыполнения вышеуказанных условий оптимальный режим лазерного воздействия будет содержать в конце пассивный участок управления, впервые предсказанный для схемы классической фотоионизации в модели [3]. Его появление связано с конечной скоростью ионизации и следующей отсюда неэффективностью вклада энергии в резонансный канал в конце процесса.

Последняя стадия процесса — ионизация возбужденных атомов ионизирующим импульсом однородного электрического поля (в эксперименте [4] напряженность поля составляла 15 кВ/см). Для достижения оптимальности процесса электрическое поле следует включать за время, малое в сравнении с временем радиационного распада возбужденного состояния.

На рис. 4 приведены результаты нашего расчета зависимости скорости ионизации высоковозбужденного атома Al от напряженности электрического поля ϵ (состояния с квантовыми числами $n=10—16$; $m=0$), выполненного на основе релятивистской операторной теории возмущений для атома в однородном электрическом поле [17, 14]. Пунктирная линия показы-

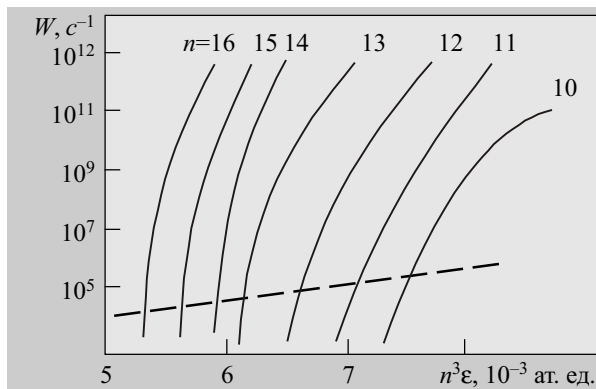


Рис. 4. Теоретически рассчитанная зависимость скорости ионизации (W) высоковозбужденного атома Al от напряженности электрического поля для состояний с $n=10—16$, $m=0$, $n_2=n-1$

вает скорость радиационного распада. Отметим, что для Al ситуация оказывается качественно аналогичной ситуации с атомами щелочных элементов [17] (см. также [2]), что вполне естественно, поскольку в указанных ридберговских состояниях атомы проявляют качественно свойства водородоподобного поведения (количественные отличия, разумеется, есть). Для состояний с $n>14$ скорость ионизации превышает скорость радиационного распада при ϵ , меньшей чем 15 кВ/см. Отметим, что и в случае выбора импульса электрического поля аналогично предыдущей стадии использование δ -импульсного приближения может обеспечить быструю ионизацию, однако вследствие застревания на промежуточных уровнях выход ионизации атомов будет $< 100\%$.

Во всяком случае, изложенная нами ФИ-схема с оптимальным набором основных энергетических и радиационных параметров (форма, длительность, энергетика для импульсов лазерного или электрического полей; выбор соответствующих возбужденных состояний атомов с необходимыми оптимальными значениями радиационного или автоионизационного в поле распада и т. д.) может обеспечить значительно более высокий выход и, в результате, эффективность всего процесса, чем, например, примененная в эксперименте [4] ФИ-схема.

* * *

Таким образом, в данной работе нами впервые предложена и численно реализована методика поиска и численного моделирования оптимальных схем лазерных ФИ-технологий контроля и очистки вещества на атомном уровне (на примере анализа примесей Al в Ge), позволяющая выбирать как оптимизированные значения ключевых физических параметров фотоионизационной схемы (характеристики атомных переходов, параметры импульсов лазерного, однородного электрического полей и т. д.), так и наиболее оптимальный вариант схемы в целом, что в результате может обеспечить и эффективность технологии.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Вайнфорднер Дж. Спектроскопические методы определения следов элементов.— М.: Мир, 1979.
2. Летохов В. С. Нелинейные селективные фотопроецессы в атомах и молекулах.— М.: Наука, 1998.

3. Краснов И. В., Шапарев Н. Я., Шкедов И. Оптимальные лазерные воздействия.— Новосибирск: Наука, 1993.

4. Бекон Г. И., Радаев В. Н. Лазерный фотоионизационный метод определения следов элементов в веществе // Изв. АН СССР. Сер. Физ.— 1984.— Т. 48, № 4.— С. 571—578.

5. Stoll W. Present status of industrial isotope separation by laser technology // Atomic and Molecular Pulsed Lasers.— Tomsk: SO RAN, 2001.— P. 71.

6. Buchanov V. V., Kazaryan M. A., Kalugin M. M., Prokhorov A. M. Laser separation of silicon isotopes by the AVLIS technology // Ibid.— P. 70.

7. Glushkov A. V., Ambrosov S. V., Shpinareva I. M. Non-linear selective photoprocesses in atoms and molecules and their optimal governing. Optimized isotope separation schemes // Ibid.— P. 70

8. Ambrosov S. V. Selective ionization of atoms and molecules by electric and laser field. Autoionizing Rydberg resonances in heavy atoms // Наук. вісник Ужгородського ун-ту. Сер. Фіз.— 2000.— Т. 8, ч. 2.— С. 308—316.

9. Ambrosov S. V. Selective photoionization of atoms by laser field: optimal scheme. Autoionization Rydberg resonances in heavy atoms // Photoelectronics.— 2001.— Vol. 10.— P. 112—115.

10. Амбросов С. В. Селективная фотоионизация атомов: резонансная перезарядка в парах щелочных элементов и урана // Фотозлектроника.— 2002.— Т. 11.— С. 40—42.

11. Амбросов С. В. Оптимальные схемы опторазрядного разделения газов // Физика аэродисперсных систем.— 2001.— Т. 11.— С. 113—116.

12. Ivanov L. N., Letokhov V. S. Spectroscopy of autoionization resonances in heavy elements atoms // Com. Mod. Phys. D.: At. Mol. Phys.— 1985.— Vol. 4.— P. 169—184.

13. Glushkov A. V., Ivanov L. N. Radiation decay of atomic states: atomic residue and gauge noninvariant contributions // Phys. Lett. A.— 1992.— Vol. 170, N 1.— P. 33—37.

14. Glushkov A. V., Ivanov L. N. DC strong-field Stark-effect: consistent quantum-mechanical approach // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.— 1993.— Vol. 26, N 16.— P. L379—L386.

15. Ivanov L. N., Ivanova E. P., Knight L. Energy approach to consistent QED theory for calculation of electron-collision strengths // Phys. Rev. A.— 1993.— Vol. 48, N 6.— P. 4365—4374.

16. Глушков А. В., Малиновская С. В., Филатов В. В. Расчет спектроскопических характеристик Al-подобных ионов методом модельного потенциала // Оптика и спектроскопия.— 1987.— Т. 62, № 6.— С. 1212—1215.

17. Ambrosov S. V., Glushkov A. V. Atom in a DC electric field: relativistic operator perturbation theory method // Proc. European Science Foundation REHE School and Workshop on "Spin-Orbit Coupling in Chemical Reactions".— Torun, Poland.— 1998.— P. 23.



**ЧИТАЙТЕ,
ПУБЛИКУЙТЕСЬ,
ВЫПИСЫВАЙТЕ!**

ПРОБЛЕМЫ МАШИНОСТРОЕНИЯ И АВТОМАТИЗАЦИИ

ISSN 0234-6206

Международный научно-технический журнал, периодичность — 4 номера в год.

Начало издания — 1982 г. Журнал зарегистрирован в ВАК РФ.

Главный редактор академик РАН К. В. Фролов

Ответственный секретарь канд. техн. наук А. М. Костин

Журнал публикует результаты научных исследований и практических разработок в России и за рубежом по актуальным проблемам машиностроения, а также материалы (обзоры, статьи, сообщения) о передовом опыте, новых материалах и прогрессивных технологиях, включая проблемы управления и автоматизации.

Язык публикаций — русский или английский.

Для научных, инженерно-технических работников, аспирантов и студентов.

Заказы на журнал в России принимаются непосредственно редакцией:

Россия, 101990, Москва,

Лубянский проезд, 5, к. 502,

Московский городской центр

научно-технической информации

Тел.: (095) 921 24 40

Факс: (095) 928 60 39

E-mail: MOSCNTI.RIR@g23.relcom.ru

<http://www.rosinf.ru/editions/pmea/issues/>

Адрес для заказов от зарубежных подписчиков:

Россия, 129110, Москва

ул. Гиляровского, 39

ЗАО “МК -Периодика”

Тел.: (095) 284 50 08

Факс: (095) 281 37 98

E-mail: info@periodicals.ru

<http://www.periodicals.ru>