

Проблеми моделювання фазових трансформацій в релаксаційній оптиці

Схарактеризовано проблеми моделювання фазових трансформацій у релаксаційній оптиці. Проаналізовано доцільність використання класичної теорії фазових переходів. Наведено фізико-хімічну модель каскадного поетапного збудження відповідного типу хімічних зв'язків і приклади її використання для опису процесів релаксаційної оптики. Висвітлено вплив нелінійнооптичних явищ на процеси релаксаційної оптики.

Ключові слова: фазові трансформації, релаксаційна оптика, каскадні процеси, насичення збудження, антимонід індію, фазова діаграма.

Постановка наукової проблеми та її значення. Релаксаційною оптикою (РО) називається розділ фізики, який вивчає процеси незворотної взаємодії оптичного випромінювання з речовиною [7;11]. У ширшому значенні це розділ фізики, який вивчає процеси взаємодії оптичного випромінювання з речовиною з погляду релаксації первинних збуджень [7]. РО – синтез фізичної оптики, радіаційної фізики твердого тіла, квантової електроніки, фізичної хімії, фізики незворотних процесів [7;11].

Потреба створення цього розділу фізики зумовлена технологічними застосуваннями лазерного випромінювання. Саме тому виникла потреба створення такої теорії, яка б урахувала основні особливості та «інтереси» розділів фізики, з яких вона була синтезована. В основі РО лежить кінетична хронологічно-енергетична класифікація процесів взаємодії оптичного випромінювання з речовиною. Ці процеси можна розглядати з різних точок зору: зміна типу зв'язків в опромінену матеріалі (поява так званих обірваних зв'язків), зміна структури опроміненого матеріалу (кристалізація, аморфізація, полікристалізація, зміна кристалографічної модифікації тощо).

Ці процеси можна вивчати й з погляду фазових трансформацій, які відбуваються під час такої взаємодії. Варто зазначити, що нелінійнооптичні ефекти можна розглядати як нерівноважні фазові переходи [2,5]. Для цього було модифіковано класичну теорію фазових переходів [5], у якій використано формальну аналогію між лазерними й нелінійнооптичними ефектами та фазовими переходами. Формальна аналогія полягає в насиченні збудження, характерного і для фазових переходів, і для лазерної генерації.

Під час моделювання фазових трансформацій у РО ефективно використовують і наближення хімічних зв'язків (послідовне каскадне збудження відповідних типів хімічних зв'язків), і структурний підхід (зміну координаційного числа опромінюваного кристалу) [7;11]. Перший дав змогу пояснити процеси незворотної взаємодії випромінювань лазерного випромінювання з антимонідом індію, а другий – із кремнієм, германієм, алотропними модифікаціями вуглецю [7;11]. Такі підходи дають підстави розглядати фазові трансформації з погляду зміни типів хімічних зв'язків в опромінюваних матеріалах, що в разі недостатньої інформації про структурні фази, які утворюються при опроміненні, дає змогу якісно пояснити основні закономірності взаємодії лазерного випромінювання з твердими тілами, включаючи нерівноважні та незворотні процеси.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Під час незворотної взаємодії лазерного випромінювання з твердими тілами потрібно враховувати часові, спектральні, енергетичні характеристики випромінювання, а також природу розсіювання (поглинання) світла (на стабільних чи нестабільних центрах) [7;11].

Формальну еквівалентність теорії фазових переходів і фізики лазерів можна якісно пояснити, виходячи зі співвідношення де Бройля, яке вчений використав для опису термодинаміки точки [1].

$$\frac{S_a}{\hbar} = \frac{S_e}{k_B}, \quad (1)$$

де S_a – дія; S_e – ентропія; \hbar – стала Планка; k_B – стала Больцмана.

Загалом кажучи, співвідношення (1) характеризує рівність «квантів» упорядкованої та невпорядкованої інформації [1; 7; 11]. Воно може також слугувати обґрунтуванням фізичної еквівалентності фізики фазових переходів і фізики лазерів. Формально слід лише замінити $k_B T$ на $\dot{\eta}$ чи $\hbar \nu$. Однак

лазерні й нелінійнооптичні процеси нерівноважні, а релаксаційнооптичні процеси незворотні. Незворотність можна трактувати як нерівноважність із великим часом релаксації.

Однак методи теорії фазових переходів дають змогу описувати й досліджувати лише один фазовий перехід, а під час незворотної взаємодії наносекундних імпульсів випромінювання рубінового лазера з антимонідом індію одночасно на поверхні опроміненого напівпровідника утворюється п'ять фаз (три кристалічних, полікристалічна, аморфна) [11].

Саме тому для пояснення цих і схожих до них результатів із нашого погляду виникла потреба створення моделі, яка могла б пояснити принаймні на якісному рівні основні закономірності процесів, що проходять під час такої взаємодії.

Продемонструємо це на прикладі антимоніду індію. На рис.1 наведено залежності розподілу лазерно-індукованих дефектів у приповерхневих шарах антимоніду індію після опромінення імпульсами рубінового лазера тривалістю 20 нс.

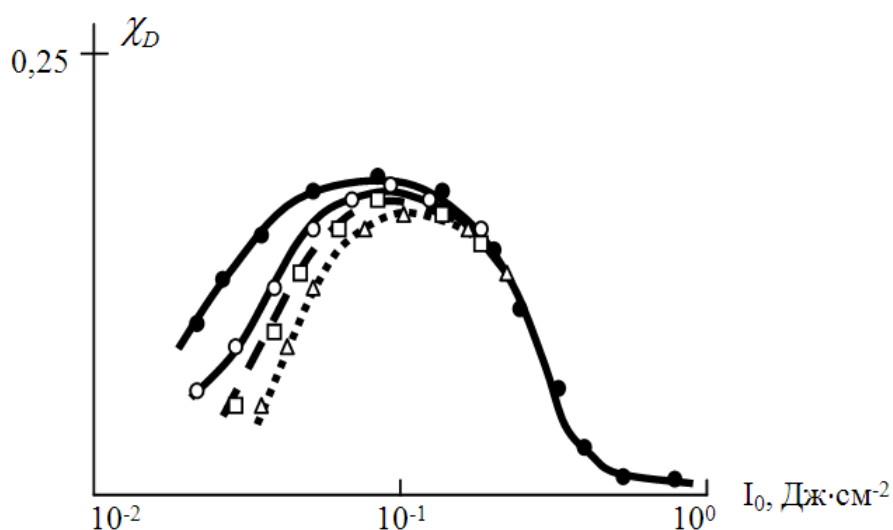


Рис.1. Динаміка поведінки дефектів в InSb після опромінення імпульсами рубінового лазера:

- – 2-4 години після опромінення імпульсами рубінового лазера тривалістю 20 нс;
- – 48 годин після опромінення;
- – тиждень після опромінення;
- Δ – два тижні після опромінення

Як видно з рис. 1, дефекти й пов'язані з ними донорні центри мають найбільшу концентрацію та високу стабільність за густини енергії опромінення 0,1 Дж/см². При подальшому збільшенні густини енергії до 0,22–0,26 Дж/см² утворюється п'ять фаз, а за густини 0,3 Дж/см² починається видиме руйнування поверхні.

Певні особливості взаємодії імпульсного лазерного випромінювання з антимонідом індію можна проаналізувати, виходячи з профілів розподілу лазерно-індукованих донорних центрів, отриманих за вимірюванням ефекту Холла з послідовним стравлюванням шарів. На рис. 2 наведено профілі розподілу донорних центрів в антимоніді індію після опромінення імпульсами рубінового лазера [7; 11]. Як видно із цього рисунка, профілі розподілу за густин енергії опромінення до 0,1 Дж/см² для антимоніду індію та до 0,16 Дж/см² для арсеніду індію практично є профілями поглинання світла (закон Бугера – Ламберта) за більших густин енергії максимум профілю розподілу зміщується в глибину опроміненого матеріалу.

Дещо іншу форму мають профілі розподілу, наведені на рис. 3. У цьому разі опромінення проводили одиночними імпульсами рубінового лазера тривалістю 5 нс (криві 1, 2) та серіями імпульсів неодимового лазера тривалістю 10 нс (частота повторення 12,5 Гц).

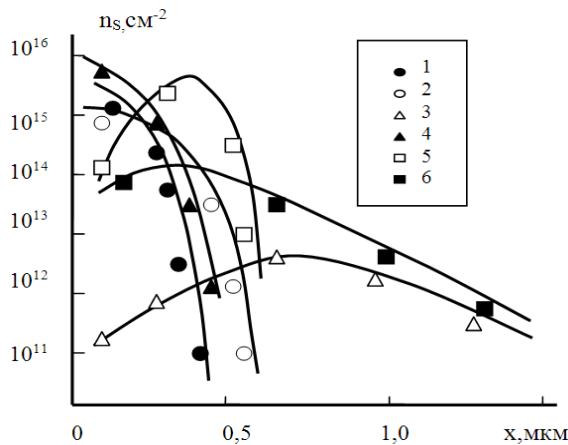


Рис. 2. Профілі розподілу шарової концентрації донорних центрів у інверсійних шарах InSb та InAs, отриманих після лазерного опромінення з різною густиною енергії в імпульсі: 0,07 (1); 0,096 (2); 0,16 (3); 0,16 (4); 0,25 (5); 0,5 Дж·см⁻² (6). 1-3 – InSb, 4-6 – InAs

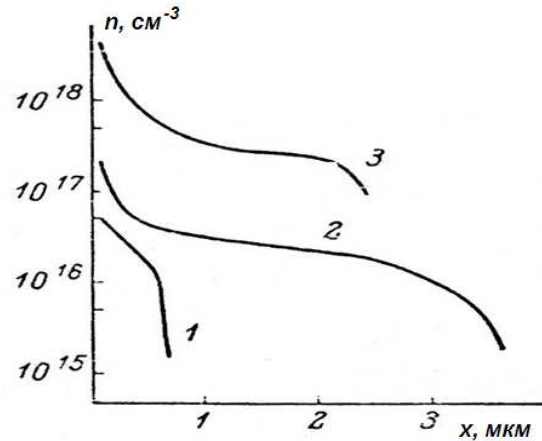


Рис. 3. Профілі розподілу об'ємної концентрації електронів після лазерного опромінення: 1, 2 – рубіновий лазер; 3 – YAG: Nd-лазер; густина енергії в імпульсі, Дж/см²: 1 – 5; 2 – 40 [6]

Як видно з рис. 3, для утворення донорних центрів зі значно нижчою концентрацією для випадку мілісекундного режиму опромінення потрібні густини енергії в 50–400 разів більші ніж для наносекундного режиму. Ці донорні центри відпалюються під час прогріву за температури 400°C упродовж 15 хв.

Для пояснення наведених вище результатів використано двовимірну ґратку сфалериту з параметрами антимоніду індію [7; 8; 11] (рис. 4). Зв'язок 1 чисто ковалентний, його енергія 0,18 eV; зв'язок 2 – 1,95 eV; зв'язок 3 – 2,15 eV.

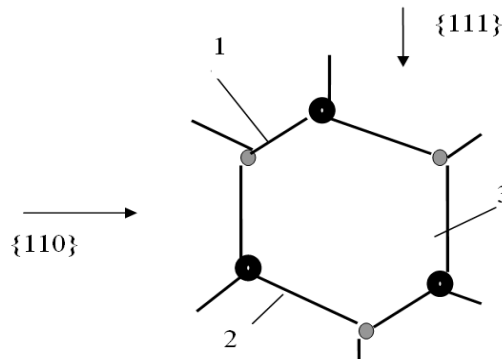


Рис. 4. Двовимірне представлення кристалічної решітки A₃B₅ модифікації сфалериту (включаючи InSb та InAs). Зв'язок 1 – суто ковалентний

Промодельємо результати незворотної взаємодії випромінювання рубінового лазера ($h\nu = 1,78 \text{ eV}$) з антимонідом індію ($E_g = 0,18 \text{ eV}$). Згідно з М. Лексом [7], при опроміненні випромінюванням з $h\nu \geq 0,95E_g$ суттєвою є неадіабатична релаксація. Оскільки в нашому випадку $h\nu \sim 10E_g$, то можемо скористатись теорією каскадних процесів для обчислення параметрів швидкості первинної фотоіонізації, оскільки один квант світла іонізує не один, а декілька зв'язків.

Для подальших обчислень було адаптовано відповідні формули радіаційної фізики твердого тіла [8], у яких замість енергії налітаючої частинки використовували енергію кванта відповідного лазера замість енергії дефектоутворення енергія відповідного хімічного зв'язку. Так число обірваних зв'язків для ізотропного випадку оцінювалось за формулою

$$n = 2 \ln \frac{h\nu}{E_a}, \quad (2)$$

де n – число зв'язків обірваних одним фотоном; $h\nu$ – енергія кванта падаючого випромінювання; E_a – енергія активації (розриву) відповідного зв'язку. Так, для випадку зв'язку 1 число обірваних зв'язків в антимоніді індію дорівнює 4,3, в арсеніді індію – 3,7. Саме цим пояснюють великий час життя нерівноважних носіїв заряду збуджених енергією 1,78 eV у цих матеріалах ($\sim 10^{-7}$ с) [4; 7; 8; 11]. Розрив зв'язку 1 рис. 4 в режимі насичення відповідає оптичній напівпровідникового лазера, який випромінює кванти енергією 0,18 eV, рубіновим лазером. Це відповідає ще й нелінійнооптичному ефекту дроблення кванта опромінення. Загалом квант рубінового лазера «зменшується» в десять разів [7; 8; 11].

Наступні етапи моделювання були такими. Обчислювалась об'ємна густина енергії, яка потрібна для одночасного розриву одного, двох і трьох зв'язків. Енергію насичення збудження відповідного зв'язку визначають за співвідношенням

$$E_{di} = N_i E_i, \quad (3)$$

де N_i – густина відповідних зв'язків; E_i – енергія іонізації (розриву) одного зв'язку.

Для *InSb* $N_1 = N_2 = N_3 = N_0/2 = 1,48 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, $E_{d1} = N_1 E_g = 403,2 \text{ Дж/см}^3$ та поверхнева густина $E_{d1s} = N_1 E_g / \alpha = 0,002 \text{ Дж/см}^2$, а з урахуванням коефіцієнта відбивання $E_{d1v} = 806,2 \text{ Дж/см}^3$, а $E_{d1s} = 0,004 \text{ Дж/см}^2$

Однак експеримент показує, що насичення збудження зв'язку 1 не приводить до довготривалих змін опроміненого шару напівпровідника.

Розглянемо тепер насичення збудження зв'язку 2 та двох перших зв'язків рис.4. Згідно з теорією каскадних процесів

$$E_{c2} = 2h\nu \frac{3}{4\pi r_{k2}^3}. \quad (4)$$

Для *InSb* $E_{c2} = 1510,3 \text{ Дж/см}^3$, а $E_{c2s} = 0,03 \text{ Дж/см}^2$ Обчислення за прямим методом дають значення $E_{d2} = N_2 E_2 = 4368 \text{ Дж/см}^3$ а $E_{d2s} = N_2 E_2 / \alpha_2 = 0,04368 \text{ Дж/см}^2$. Нелінійні коефіцієнти поглинання дорівнювали $\alpha_2 \cong \alpha_3 \approx 10^5 \text{ см}^{-1}$ із-за ефекту часткового просвітлення. З урахуванням коефіцієнта відбивання $E_{d2sr} = N_2 E_2 / \alpha_2 = 0,0874 \text{ Дж/см}^2$, а сумарне значення $E_{d2s} = 0,091 \text{ Дж/см}^2$

Останнє значення відповідає максимальному найбільш стійкому дефектоутворенню при опроміненні імпульсами рубінового лазера (рис. 1 та рис. 2, криві 1–3), тобто для утворення стабільного дефектного стану потрібно розірвати два зв'язки з трьох. Нагадаємо, що згідно з критерієм Зейтца в радіаційній фізиці твердого тіла для утворення дефекту атома, що міститься у вузлі кристалічної решітки, потрібно надати енергію, яка дорівнює сумі енергій хімічних зв'язків цього атома з найближчими атомами-сусідами в кристалі [5]. Тобто це твердження про насичення збудження двох зв'язків із трьох може слугувати критерієм підпорогового дефектоутворення в напівпровідниках, принаймні з кристалографічною модифікацією сфалериту.

Варто також відзначити, що при насиченому збудженні двох зв'язків ефект лазерної генерації з $h\nu > E_g$ зривається – випромінювальна релаксація переходить переважно в безвипромінювальну.

При подальшому підвищенні інтенсивності опромінення проходить розрив і третього зв'язку (рис. 4). Об'ємна густина енергії насичення розриву третього хімічного зв'язку (рис. 4) дорівнює $E_{d3} = N_3 E_3 = 4816 \text{ Дж/см}^3$. Якщо $\alpha_3 \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$, то маємо відповідні поверхневі густини енергії насичення $E_{d3s} = 0,04816 \text{ Дж/см}^2$ та $E_{d3sr} = 0,096 \text{ Дж/см}^2$. Сумарна поверхнева густина енергії насичення за нашим оцінюванням дорівнює $E_{d3s(3)} \approx 0,187 \text{ Дж/см}^2$ Це значення задовільно узгоджується з експериментальним значенням $E_{\Sigma exp} = 0,16 \text{ Дж/см}^2$ (рис. 1 та криві 1–3 рис. 2) [7; 8; 11].

Для пояснення цих явищ побудовано відповідний ланцюжок часів релаксації, що задовільно пояснює наведені експериментальні результати [7; 8; 11]

Отже, відповідно до представленої моделі ієрархії насичення збуджень відповідних хімічних зв'язків згідно з рис. 4 можна прокласифікувати відповідні фізичні ефекти так:

Зв'язок 1 – оптичне накачування напівпровідникових лазерів, дроблення кванта випромінювання [7; 11].

Зв'язок 2 – лазерне легування [4; 7; 8; 11], зрив лазерної генерації [11];

Зв'язок 3 – гідродинамізація опромінюваного кристалу [7; 11], хаотизація лазерного випромінювання [5], лазерна рекристалізація [7; 8; 11], виникнення нових фаз, включаючи надгратки й надструктури [7; 11].

Цей підхід було використано, щоб пояснити процеси РО для кремнію, германію, алотропних видозмін вуглецю, включаючи алмаз, графіт, графен, фулерени тощо [7; 11].

Для кремнію було використано фазову діаграму, наведену на рис. 5 [10]. Координаційні числа відповідають кристалографічним модифікаціям. Як видно із цього рисунка, кремній має чотири кристалографічні модифікації, якщо ж урахувати й квазікристалічні фази, то дванадцять [10].

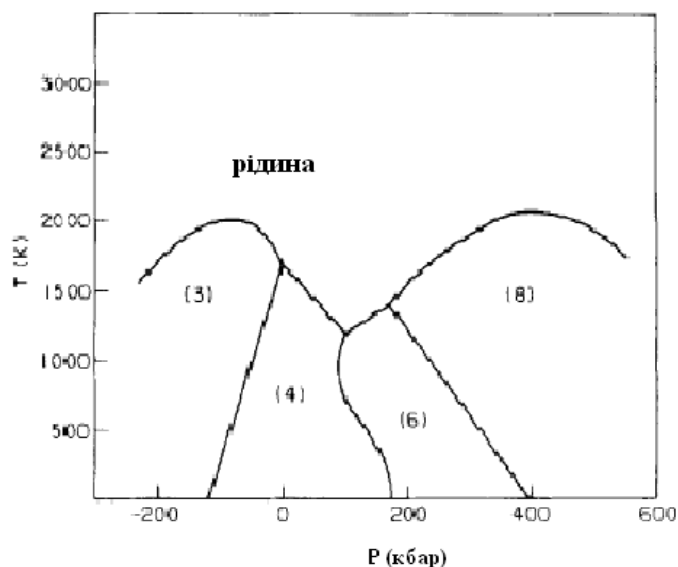


Рис. 5. Схематична фазова діаграма Si(CN) [9]. Наведено координаційні числа (CN) різних фаз

Ефективним методом моделювання може бути й концепція когерентних структур [7; 11], згідно з якою різні фази можна подавати як когерентні структури і для створення теорії фазових трансформацій адаптувати методи класичної та квантової теорії когерентності [7; 11]. При цьому можна використати теорії когерентності – і класичну, і квантову [9].

При поясненні виникнення поверхневих інтерференційних наноструктур ефективна універсальна поляритонна модель, яка враховує й вплив поляризації падаючого випромінювання [6; 7; 11].

При опроміненні мілісекундними лазерними імпульсами й неперервним лазерним випромінюванням потрібно враховувати процеси переопромінення та теплові процеси. Хвости кривих 2 та 3 рис.3 відповідають багатофотонним процесам поглинання світла, що пов'язані з переопроміненням, їх нахил відповідає коефіцієнту поглинання світла на краю смуги власного поглинання [7; 11].

Під час об'ємних фазових трансформацій потрібно враховувати ефекти самофокусування, черенковське вторинне опромінення тощо [7; 11].

Кінетична класифікація, покладена в основу релаксаційної оптики, дає змогу вибрати відповідні підходи для створення несуперечних моделей оптично-індукованих фазових трансформацій. При цьому можна використовувати методи будь-якої з наук, яка синтезована в РО, наприклад квантової електроніки, фізичної хімії чи радіаційної фізики твердого тіла [7; 11].

Висновки. Отже, у статті:

1) стисло проаналізовано основні підходи, які використовують для моделювання фазових трансформацій у релаксаційній оптиці;

2) докладно проаналізовано модель каскадного поетапного збудження відповідного типу й числа хімічних зв'язків, показано її ефективність під час моделювання процесів релаксаційної оптики для антимоніду індію;

3) висловлено міркування про доцільність використання для моделювання фазових трансформацій теорії когерентності, зокрема теорії когерентних структур.

Джерела та література

1. Андрадэ э Силва Ж. Л. Поля, частицы, кванты / Ж. Л. Андрадэ э Силва, Ж. Лошак. – М. : Наука, 1972. – 190 с.
2. Андреев А. В. Кооперативные явления в оптике / А. В. Андреев, В. И. Емельянов, Ю. А. Ильинский. – М. : Наука, 1988. – 286 с.
3. Богатырев В. А. Формирование низкоомных слоев на импульсном лазерном излучении / В. А. Богатырев, Г. А. Качурин / ФТП. – Т. 11 – Вып. 1. – 1977. – С. 100–102.
4. Трохимчук П. П. Радіаційна фізика твердого тіла / П. П. Трохимчук. – Луцьк : Вежа, 2007. – 394 с.
5. Хакен Г. Синергетика / Г. Хакен. – М. : Мир, 1980. – 384 с.
6. Bonch-Bruyevich M. A. Surface electromagnetic waves in optics / M. A. Bonch-Bruyevich, M. N. Libenson, V. S. Makin, V. V. Trubayev // J. Opt. Eng. – Vol. 34, is. 4, 1992. – P. 718–730.
7. Trokhimchuck P. P. Nonlinear and Relaxed Optical Processes. Problems of interactions / P. P. Trokhimchuck. – Lutsk : Vezha-Print, 2013. – 280 p.
8. Trokhimchuck P. P. Problem of saturation of excitation in relaxed optics / P. P. Trokhimchuck // JOAM. – Vol 14, is. 3–4, 2012. – P. 363–370.
9. Trokhimchuck P. P. Problem of coherence in modern theoretical physics / P. P. Trokhimchuck, I. P. Dmytruk / Вісн. СНУ ім. Лесі Українки. Фізичні науки. 2 (251). 2013. – С. 46–53.
10. Philips J. C. Metastable honeycomb model of laser annealing / J. C. Philips // J. Appl. Phys. – Vol. 52, is. 12, 1981. – P. 7397–7402.
11. Trokhimchuck P. P. Foundations of Relaxed Optics / P. P. Trokhimchuck. – Lutsk : Vezha, 2011. – 627 p.

Трохимчук Петр. Проблемы моделирования фазовых трансформаций в релаксационной оптике.

Обсуждаются проблемы моделирования фазовых трансформаций в релаксационной оптике. Проанализирована целесообразность использования классической теории фазовых переходов. Приведена физико-химическая модель каскадного поэтапного возбуждения соответствующего типа химических связей и примеры ее использования для описи процессов релаксационной оптики. Обсуждаются вопросы о влиянии нелинейнооптических явлений на процессы релаксационной оптики.

Ключевые слова: фазовые трансформации, релаксационная оптика, каскадные процессы, насыщение возбуждения, антимоноид индия, фазовая диаграмма.

Trokhimchuck Petro. Problem of Modeling of Phase Transformations in Relaxed Optics. Problems of modeling of phase transformations in Relaxed Optics are discussed. An appropriateness of application of classic theory of phase transitions is analyzed. Physical-chemical model of cascade stepwise excitation of proper types of chemical bonds and examples of their applications for processes of Relaxed Optics are represented. Questions about influence of nonlinear optical phenomena for processes of Relaxed Optics are discussed.

Key words: phase transformations, Relaxed Optics, cascade processes, a saturation of excitation, indium antimonite, phase diagram.

Стаття надійшла до редколегії
25. 03. 2015 р.