

# НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СМЕШАННЫХ ЭФФЕКТОВ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ОПТИКИ

П. П. Трохимчук

Волынский национальный университет имени Леси Украинки,  
пр. Воли, 13 г. Луцк, Украина, 43021

## 1. Введение

Смешанные эффекты релаксационной оптики [1, 2] относятся к числу менее всего изученных явлений. По своей природе это в основном неравновесные и необратимые явления. Они отличаются механизмами релаксации возбужденных состояний: излучательная или безизлучательная релаксация; и вкладами эффектов близко и дальнего действия (фотиионизация; переизлучение, включая генерацию гармоник; плазменные, тепловые, акустические и т.п. явления).

Для моделирования цепочек таких эффектов необходимо использовать методы физической и химической кинетики, включая теорию цепных химических реакций и теорию каскадных функций [1].

Для оценки вклада процессов излучательной и безизлучательной релаксации целесообразно использовать методику М. Лэкса по применению принципа Франка-Кондона к кристаллам [3]. Эту методику необходимо усовершенствовать, с использованием в квантовомеханических расчетах потенциалов, которые соответствуют различным механизмам поглощения. Эта процедура позволяет более точно (на три-четыре порядка) оценить вклад безизлучательной релаксации (появление оборванных связей). Особенно это существенно для поглощения излучения с энергией кванта намного большей ширины запрещенной зоны полупроводника. Наведены оценки для облучения антимонида и арсенида индия излучением рубинового лазера.

Безизлучательная релаксация при определенной интенсивности облучения имеет максимальное значение. Это явление обусловлено инверсией соответствующих центров поглощения излучения. Ниже этого порога происходит медленная релаксация облученного материала в исходное состояние, а выше этого порога происходит “переизлучательная диффузия” нарушений в объем материала. Наведены оценки и проведено сравнение с экспериментальными результатами для различных режимов и механизмов облучения, включая собственное и примесное поглощение на примере различных твердых тел (полупроводников и диэлектриков).

Излучательная релаксация в основном связана с различными механизмами пререизлучения, включая нелинейнооптические эффекты и хаотизацию лазерного излучения [4].

Чрезвычайно интересным есть явление перехода от максимальной генерации излучения полупроводникового лазера с оптической накачкой [5] до образования необратимых изменений в облучаемом материале, которые могут сопровождаться хаотизацией лазерного излучения.

В качестве примера с этой точки зрения анализируются результаты воздействия лазерного излучения на полупроводники и наводятся физические модели, которые позволяют описать наблюдаемые явления.

## 2. Основные результаты и их обсуждение

Основные результаты по необратимому воздействию импульсного излучения рубинового лазера (длина волны  $\lambda = 0,69 \text{ мкм}$ , длительность импульса  $\tau_i = 20 \text{ нс}$ ) на антимонид и арсенид индия приведены в [1, 2]. На Рис.1 приведена зависимость остаточного дефектообразования в антимониде индия в зависимости от интенсивности облучения.

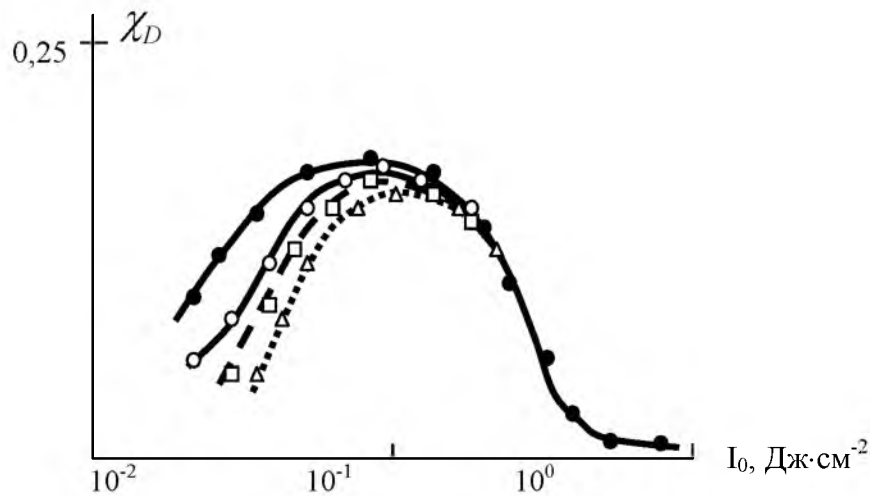


Рис.1. Динамика поведения дефектов в InSb после облучения импульсами рубинового лазера: ● – 2-4 часа после облучения; ° – 48 часов после облучения; □ – неделя после облучения; Δ – две недели после облучения

Остаточная дефектность определялась по спектрам обратного резерфордского рассеяния протонов с энергией  $500 \text{ кэВ}$  [1, 2]. Как видно из рисунка время жизни необратимых изменений в облученных слоях зависит от интенсивности облучения.

Объяснение экспериментальных результатов приведенных на Рис.1 проведем на основании двумерной кристаллической решетки сфалерита (рис. 2), исходя из энергетических условий насыщения возбуждения соответствующей химической связи [6].

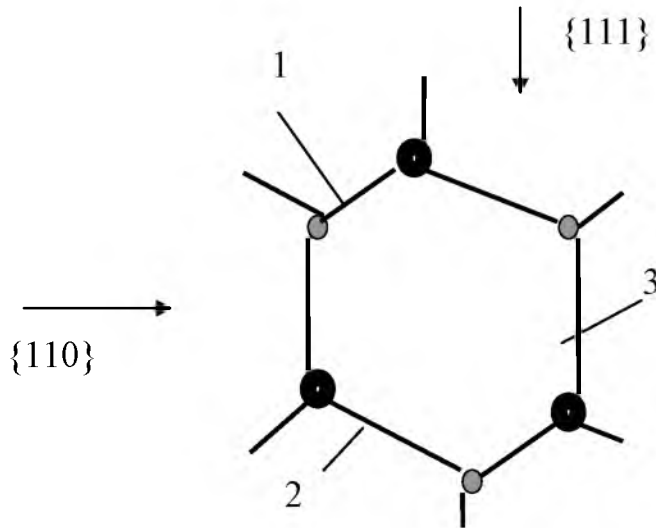


Рис.2. Двумерное представление кристаллической решетки  $A_3B_5$  модификации сфалерита (включая  $InSb$  и  $InAs$ ). Связь 1 – чисто ковалентная.

Как известно, процессы насыщения возбуждения соответствующей химической связи могут приводить к лазерной генерации, в этом случае принято говорить об инверсии населенности соответствующего уровня. В нашем случае это насыщение возбуждения ковалентной связи 1, кристаллы прямозонные и поэтому энергетическое значение этой связи равно ширине запрещенной зоны полупроводника. Насыщение возбуждения этой связи соответствует лазерному излучению с энергией кванта равной ширине запрещенной полупроводника. В случае облучения антимонида и арсенида индия излучением рубинового лазера мы будем иметь оптическую накачку соответствующего полупроводникового лазера рубиновым лазером. В этом случае, импульсы полупроводникового лазера по своей длительности больше чем импульсы лазера накачки [7]. Их длительность зависит от длины волны облучения. Чем больше длина волны облучения тем больше будет длительность импульса излучения полупроводникового лазера. Эту зависимость можно оценить как время адиабатической релаксации [6] с помощью соотношения

$$\tau_{ar} = \tau_{ex} \cdot e^{\frac{h\nu}{E_g}}, \quad (1)$$

где  $\tau_{ex}$  – время оптического возбуждения одной связи, может быть определено из принципа неопределенности [6],  $h\nu$  – энергия кванта падающего на полупроводник излучения,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны полупроводника. Для антимонида индия облученного излучением рубинового лазера это время равно  $8,1 \cdot 10^{-11} c$ . Время же неадиабатической релаксации можно определить согласно [6] с помощью соотношения

$$\tau_{nr_1} = \tau_{ex} \cdot e^{\frac{h\nu + E_g}{E_g} + \frac{E_g}{kT}}. \quad (2)$$

Для нашего режима облучения антимонида индия это время равно  $1,1 \cdot 10^{-7} c$ . Согласно [3] неадиабатическая релаксация существенна при облучении полупроводников с энергией кванта  $h\nu \geq 0,95E_g$ . Поэтому длительность импульса полупроводникового лазера на антимониде индия с накачкой рубиновым лазером должна быть соизмерима со временем неадиабатической релаксации  $1,1 \cdot 10^{-7} c$ . Для уменьшения этого времени можно уменьшить и энергию кванта падающего излучения. Так при облучении с  $h\nu \approx E_g$  время неадиабатической релаксации для антимонида индия будет равно  $\sim 10^{-11} c$ , для арсенида  $\sim 10^{-12} c$ . Эти оценки подтверждают правомерность оптической накачки полупроводниковых лазеров фемтосекундными лазерными импульсами при этом полупроводниковые лазеры излучают пикосекундные импульсы [7].

Для режима насыщения возбуждения связей 1 Рис.2 время релаксации может быть определено с помощью следующего соотношения [6]

$$\tau_{nr_2} = \tau_{ex} \cdot e^{\frac{h\nu + E_g}{E_g} + \frac{r_k}{r_{mc}} + \frac{E_g}{kT}}, \quad (3)$$

где  $r_{mc}$  – соответствующий ковалентный радиус,  $r_k$  – радиус сферы действия (рассеяния) фотона в каскадном приближении [6]. Для рассматриваемого нами случая облучения антимонида индия импульсами рубинового лазера это время равно  $3,9 \cdot 10^{-2} c$ .

По порядку величины это время релаксации совпадает со временем жизни экситонных капель, которые наблюдались экспериментально [1,2].

По интенсивности облучения плотность энергии облучения необходимая для насыщения возбуждения химических связей 1 Рис.2  $E_{1s}$  равна от  $8,6 \cdot 10^{-5} \frac{Дж}{см^2}$  (оценка по каскадным процессам) до

$4 \cdot 10^{-3} \text{ Дж} / \text{см}^2$  (прямая оценка), что соответствует бездефектному состоянию облученных шаров антимонида индия на рис.2.

С увеличением интенсивности облучения большую роль начинают играть двухфотонные процессы. Химическая связь 2 на рис.1 имеет энергию 1,95 эВ. Для ее насыщения возбуждения необходима плотность энергии в импульсе  $0,088 \text{ Дж} / \text{см}^2$  (прямая оценка). Суммарная плотность энергии, которая необходима для насыщения связей 1 и 2 равна  $\sim 0,092 \text{ Дж} / \text{см}^2$ . Это значение приблизительно соответствует максимальному дефектообразованию на Рис.1. Сам метод этой оценки может быть динамическим дополнением известного критерия Линдемана образования дефектов кристаллической решетки[2]..

Для режима насыщения возбуждения второй химической связи Рис.2 время релаксации согласно [6] может быть определено из соотношения

$$\tau_{nr_3} = \tau_{ex} \cdot e^{\frac{h\nu + E_g + nr_k}{E_g + kT + r_{mc}}}, \quad (4)$$

где  $n = 1, 2, 3 \dots$

При  $n = 2$  для антимонида индия облученного излучением рубинового лазера это время равно  $1,4 \cdot 10^4 \text{ с}$ . Реальное время релаксации больше из-за перекрытия сфер действия (рассеяния) фотонов в каскадном приближении, а также из-за металлизации приповерхностного шара согласно теории Капаева-Копеева-Молоткова [8], а также различной подвижности атомов- компонент более сложных полупроводников [1,2].

Дальнейшее повышение интенсивности облучения приводит к гидродинамизации облученных шаров. Энергия связи 3 Рис.2 равна 2,15 эВ. Насыщение энергии возбуждения этой связи при облучении рубиновым лазером равна  $E_{s3sr} = 0,096 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$  [6]. Плотность энергии насыщения ко-

торая необходима для разрыва всех трех связей равна  $0,188 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$  [6]. Не-

сколько завышенное значение теоретической оценки по сравнению с экспериментальным значением обусловлено тем что коэффициент отражения лазерного излучения для всех трех случаев выбирался равным 0,5. Обрыв всех трех связей приводит к увеличению подвижности атомов. Это подтверждается экспериментальными результатами по распределению донорных центров в приповерхностных шарах антимонида и арсе-

нида индия в зависимости от интенсивности лазерного излучения приведены на Рис.3.

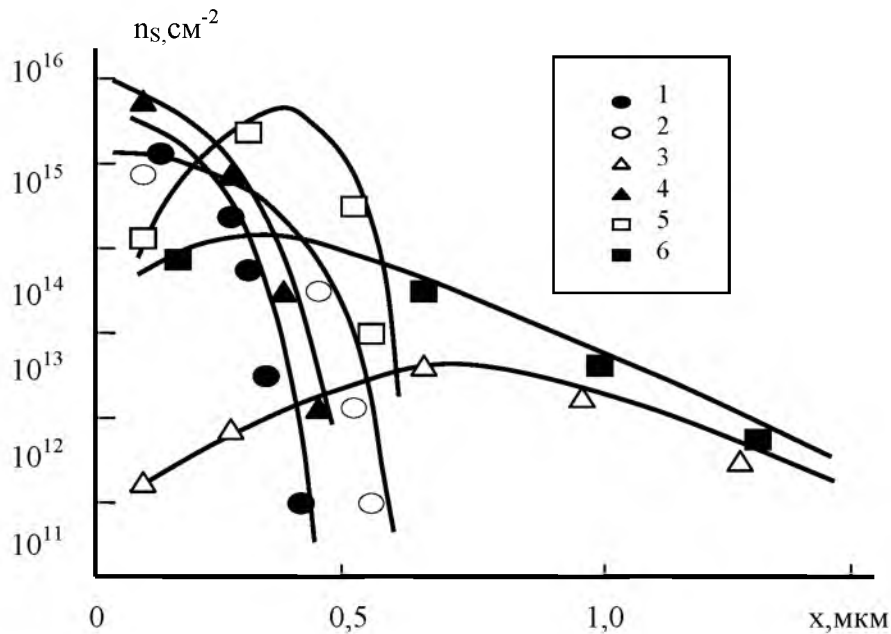


Рис. 3. Профиль распределения шаровой концентрации донорных центров в инверсионных шарах InSb и InAs, полученных после лазерного облучения с различной плотностью энергии в импульсе: 0,07 (1); 0,096 (2); 0,16 (3); 0,16 (4); 0,25 (5); 0,5 Дж·см<sup>-2</sup> (6). 1-3 – InSb, 4-6 – InAs

Сравнительно небольшое различие между максимумом дефектообразования и «отжигом» на рис.1 обусловлено как раз сравнительно небольшим различием энергий связей 2 и 3 на рис.2.

Переход от инверсии населенностей соответствующих уровней, которая используется в квантовой электродинамике, к насыщению соответствующих химических связей позволяет непротиворечиво описать эффекты как лазерного легирования так и лазерного отжига полупроводников, а также механизмы разрушения полупроводниковых лазеров при оптической накачке [5].

Кроме того предложенный подход позволяет произвести оценку оптимальных режимов полупроводниковых лазеров при оптической накачке (длительность импульса и максимальная мощность излучения).

Дальнейшее повышение интенсивности лазерного излучения до  $0,22 - 0,26 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$  приводит к образованию пяти фаз [1,2]: трех кристаллических, поликристаллической и аморфной. Это обусловлено тем, что

приповерхностный шар переходит в расплавленное состояние, а процесс рекристаллизации модулируется поверхностной дифракционной картиной [1,2], что приводит к неравномерному распределению падающего лазерного излучения не только по глубине, но и по поверхности облучаемого материала.

Следует отметить что все эти процессы сопровождаются вторичным переизлучением. Кроме лазерной генерации с  $h\nu = E_g = E_1$  при дальнейшем повышении интенсивности излучения возле соответствующих пороговых значений возможно возникновение излучения с  $h\nu = E_2$  и  $h\nu = E_3$ . Кроме того, возможно переизлучение с другими длинами волн, которые соответствуют возникновению других кристаллических структур, а также целый ряд нелинейно-оптических эффектов [9]. Эти процессы происходят вплоть до видимого разрушения материала: для вышеприведенного режима облучения рубиновым лазером эти значения равны  $0,3 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$

для антимонида индия и  $0,5 \frac{\text{Дж}}{\text{см}^2}$  для арсенида индия. Все эти процессы переизлучения можно рассматривать как хаотизацию лазерного излучения в полупроводнике. Согласно [4] под хаотизацией лазерного излучения мы понимаем явления, которые происходят в активной (лазерной) среде при мощности накачки намного превышающей пороговую. В этом случае образуются нелинейные диссипативные структуры, которые могут давать целый спектр излучений. В нашем случае активная среда полупроводники (антимонид и арсенид индия), а оптическая накачка производится импульсами рубинового лазера.

Следует отметить, что в самом начале исследований по лазерному отжигу полупроводников акцентировалось внимание на то, что эти процессы следует рассматривать с точки зрения оборванных (болтающихся) химических связей [10].

В случае облучения разупорядоченных слоев рассеяние (поглощение) излучения происходит на метастабильных центрах. В целом рекристаллизация происходит полная и при соответствующем выборе спектрального состава излучения происходит и активация внедренной примеси (случай ионной имплантации). Для антимонида индия таким излучением есть излучение лазера на  $\text{CO}_2$ .

На рис. 4 приведены данные по зависимости порога рекристаллизации аморфных слоев полупроводниковых материалов [9]. Как видим эффект

как полной так и частичной рекристаллизации имеет четко выраженный режим насыщения.

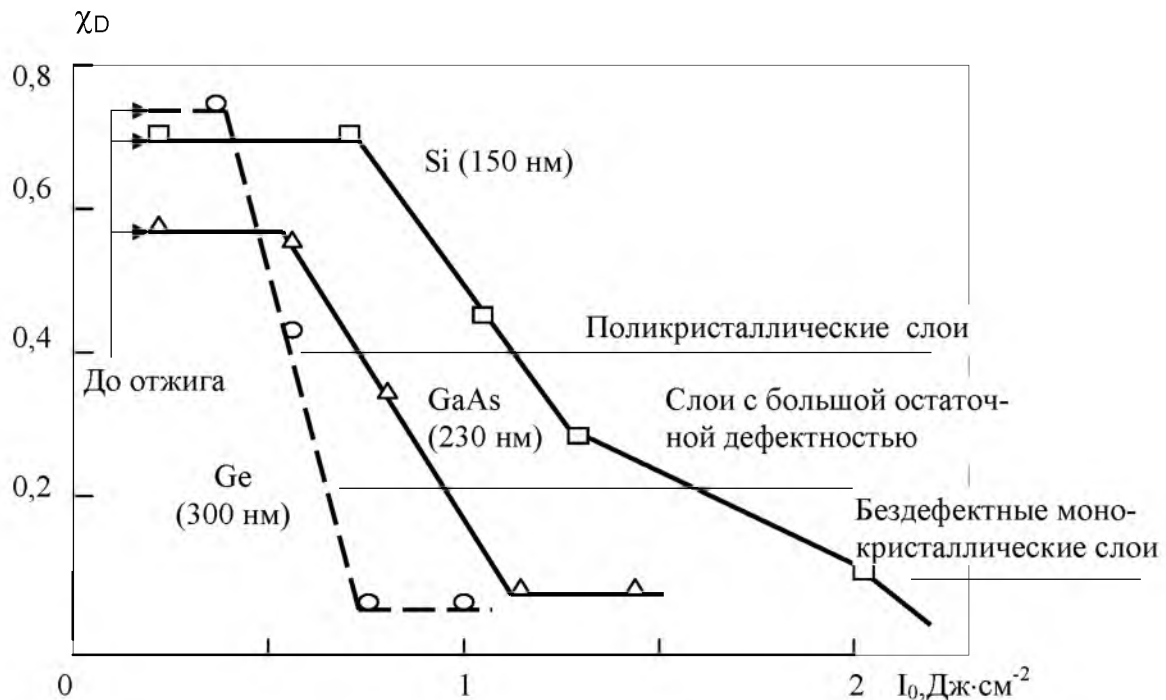


Рис. 4. Остаточная дефектность (относительные единицы) в кристаллах Ge, GaAs, Si аморфными слоями различной толщины после облучения импульсами рубинового лазера длительностью 50 нс [11].

Различие в пороговых значениях плотности энергии рекристаллизации состоит в том, что в германии и кремнии более высокий коэффициент поглощения приповерхностными аморфными слоями, чем в арсениде галлия. Для кремния аморфные слои имеют значительно большее значение коэффициента поглощения, чем монокристаллические слои (Рис. 5). Аналогичная картина характерна и для германия, хотя там эта разница на порядок меньше. В случае арсенида галлия эта разница составляет 2-3 порядка, так как излучение рубинового лазера лежит на краю полосы собственного поглощения полупроводника. Поэтому для рекристаллизации приповерхностных шаров целесообразно использовать излучение, которое поглощается в примесной области. Это подтверждается результатами рекристаллизации ионноимплантированных слоев  $Mg^+ / InSb$  излучением лазера на  $CO_2$ . Разница между плотностью энергии облучения импульсным лазером (длительность импульса  $10^{-6} c$ ) и непрерывным лазером составляет  $\sim 10\%$ , что подтверждает в основном фотостимулиро-



ванный (фотокристаллохимический) механизм восстановления структуры. В этом случае не надо строить цепочку времен релаксации.

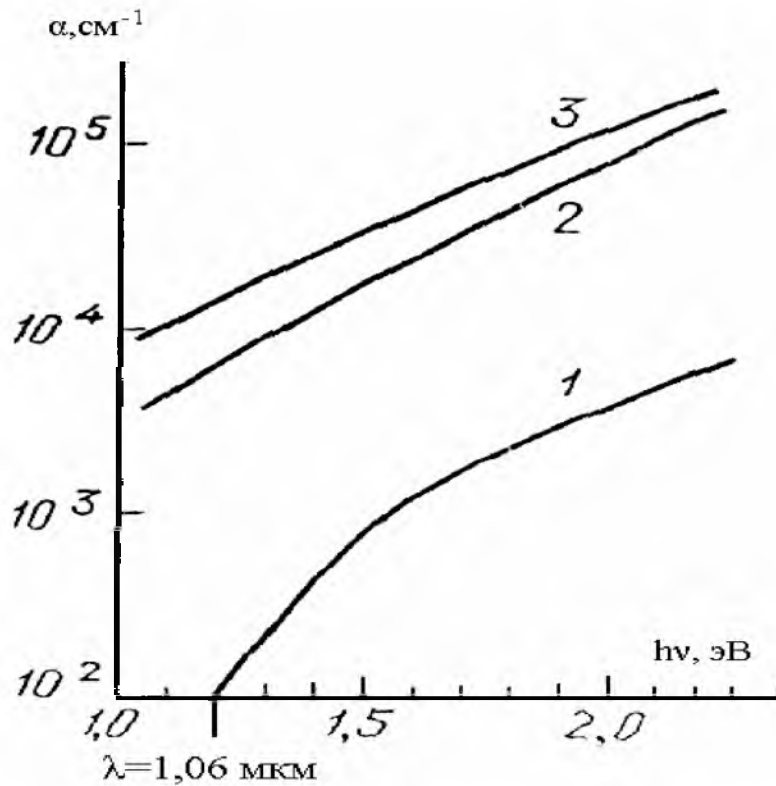


Рис.5. Спектральная зависимость коэффициента поглощения кремния: кристаллического (1), чистого аморфного (2) и аморфного с примесью (3) [12]

Коэффициент поглощения излучение  $CO_2$  – лазера в слоях  $Mg^+ / InSb$  имеет значение  $10^3 - 10^4 \text{ cm}^{-1}$ . Толщина ионно-имплантированных слоев составляет 200 – 400 нм. Эффективная часть поглощаемой энергии составляет 0,02–0,40 от падающего потока излучения. С учетом процессов отражения излучения это значение уменьшается до 0,01–0,2. Это соответствует плотности потока излучения  $0,05 - 1,0 \text{ Дж} / \text{см}^2$ . Экспериментальное эффективное значение интенсивности облучения необходимое для восстановления структуры составляет  $\sim 0,1 - 0,1 \text{ Дж} / \text{см}^2$  для этих режимов облучения.

### 3. Выводы

1. В работе проанализированы экспериментальные результаты по необратимому воздействию лазерного излучения на полупроводники.

2. Для объяснения экспериментальных результатов по воздействию импульсного излучения рубинового лазера на антимоноид индия предложена модель, основанная на иерархии насыщения соответствующих химических связей. Эффективным методом моделирования нелинейных диссипативных структур в данном случае есть метод построения цепочек времен релаксации.

3. Результаты расчета приведены для двумерной кристаллической решетки сфалерита.

4. На основе этой модели качественно объяснены следующие явления: лазерная генерация при оптической накачке, лазерное легирование (образование дефектной структуры) и хаотизация лазерного излучения.

5. Показано, что для восстановления структуры (кристаллизации) желательнее выбирать излучение в примесной (дефектной) области поглощения.

1. *Trokhimchuk P. P.* Foundation of Relaxed Optics. Lutsk: Vezha, 2006. 294 p.
2. *Трохимчук П. П.* Радіаційна фізика твердого тіла. Луцьк: Вежа, 2007. 394 с.
3. *Lax M.* // Journ. Chem. Phys. 1952. V.20, №11. P. 1752–1763.
4. *Хакен Г.* Лазерная светодинамика. Москва: Мир, 1988, 350 с.
5. *Trokhimchuk P. P.* Phase transformations and transitions in relaxed optics and its possible applications/ Proc. CAOL 2008, Alushta, 2008. P.273–275.
6. *Грибковский В.П.* Полупроводниковые лазеры. Минск: Университетское, 1988, 304с.
7. *Зезюля П.А., Малевич В.Л., Манак И.С.* Генерация терагерцового излучения при облучении полупроводников фемтосекундными лазерными импульсами (Обзор)/ Лазерная и оптико-электронная техника. 2006. Вып.10, Минск. С.3–11.
8. *Капаев В.В., Капаев Ю.В., Молотков С.Н.*// Microelectronics. 1983. №12, 499-511.
9. *Трохимчук П. П.* О роли нелинейнооптических эффектов в релаксационной оптике/ Лазерная и оптико-электронная техника. 2006. Вып.10, Минск. С.76–85.
10. *Wautelet M., Faily-Lovatto M., Laude L.D.* Dangling bonds in Si and Ge during laser irradiation. Phys.C.:Sol.-St.Phys.// 1980. V.13 – P.5505-5514.
11. *Фоти Дж.* Лазерный отжиг ионно-имплантированных полупроводников/ Новости физики твердого тела. 1980. Вып.10, Москва, Мир. С.132-165.
12. *Коротеев Н.И., Шумай И.Л.* Физика мощного лазерного излучения. Москва: Наука, 1991. 312 с.