

П. П. Трохимчук

О РОЛИ НЕЛИНЕЙНООПТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В РЕЛАКСАЦИОННОЙ ОПТИКЕ

Введение

Релаксационная оптика это раздел физики, в котором изучаются процессы необратимого воздействия оптического излучения на материю, главным образом твердые тела. Возник он из проблемы лазерного отжига ионноимплантированных слоев твердых тел и лазерного легирования [1].

Квантовая электроника и нелинейная оптика, как правило, обходят молчанием такой эффект как старение лазерных и нелинейнооптических кристаллов. Эту сторону взаимодействия оптического излучения со средой изучает релаксационная оптика.

Так как процессы взаимодействия оптического излучения связаны из неадиабатическими (структурными) макроскопическими изменениями в среде, то и эффекты нелинейной оптики, которые могут сопутствовать этим явлениям, имеют свою специфику. Они могут иметь: как ярко выраженный импульсный характер, если они связаны из фазовыми переходами первого рода; так и иметь обычную природу в случае неравновесных процессов или квазиравновесных процессов.[2]. В данном случае под квазиравновесными процессами мы понимаем процессы в которых есть равновесие между поглощением излучения и его переизлучением, включая нелинейнооптические преобразования, во время взаимодействия.

Соотношение между релаксационнооптическими и нелинейнооптическими эффектами можно рассматривать как соотношения между вторичными эффектами взаимодействия оптического излучения, которые обусловлены излучательной и безизлучательной релаксацией.

Основные эффекты нелинейной оптики, сопутствующие процессам релаксационной оптики

Место нелинейной оптики в релаксационной оптике приведено в классификации основных оптических эффектов с энергетическо-хронологической точки зрения [1,2] (таблица 1).

Согласно этой таблице нелинейнооптические эффекты имеют в основном неравновесную природу. Однако нелинейнооптические явления могут сопровождать и необратимые процессы и играть в них значительную роль, при определенных условиях – доминирующую.

Таблица 1.

**Основные результаты взаимодействия оптического излучения с веществом.
Феноменологическая классификация**

Линейная оптика	Нелинейная оптика	Необратимые явления
$h\nu \ll E_g; h\nu \leq E_g; h\nu > E_g;$ $N_f \ll N_s; \tau \ll \tau_h, \tau_r;$ 1. $d \sim \lambda$ – волновая оптика 2. $d \gg \lambda$ – геометрическая оптика 3. $N_f \ll N_s, \tau \gg \tau_r$ – внешний фотоэффект (фотохимия) – необратимый процесс 4. $\tau, \tau' \ll \tau_r; N_f \ll N_s$ – внутренний фотоэффект – неравновесный процесс	$5. E_a \leq h\nu \leq E_g; N_f \sim N_s;$ $\tau \ll \tau_r, \tau_h$ – неравновесные процессы 5а. $h\nu < E_g, E_a; N_f \ll N_s;$ на кристалл накладываются внешние поля (электромагнитные, механические) такого ж порядка величины как и внутрикристаллические – параметрическая кристаллооптика	$6. h\nu \gg E_g;$ $N_f \ll N_s; \tau > \tau_h, \tau_r$ – подпороговое дефектообразование 7. $h\nu, E_g, E_a$ – любые, $N_f \gg N_s; \tau_r \gg \tau_h; \tau \sim \tau_r; \tau \gg \tau_r$ – обратимая термодинамика 8. $h\nu > E_g; \tau \sim \tau_h;$ $\tau \sim \tau_r; N_f \sim N_s$ – кинетические необратимые явления 9. $E_g > h\nu > E_a;$ $N_f \sim N_s; \tau \sim \tau_r$ – фотохимия

τ_h – время хаотизации, соответствует локальной релаксации акта возбуждения (взаимодействия); τ_r – динамическое время релаксации системы; τ_r – время облучения кристалла; τ и τ' – времена жизни возбуждения в равновесном и неравновесном состояниях соответственно; τ_0 – время образования необратимого изменения; $h\nu$ – энергия кванта падающего излучения; E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника; E_a – энергия активации соответствующего центра возбуждения; kT – тепловая энергия; N_f – плотность светового потока, квант.см⁻²; N_s – плотность центров поглощения (рассеяния) излучения.

При этом следует более детально проанализировать основные результаты необратимого воздействия оптического излучения с твердыми телами, которые приведены в Таблице 2 [1, 2].

Таблица 2.

Основные результаты необратимого взаимодействия оптического излучения с твердыми телами

Кинетические явления	Динамические явления	Смешанные явления
1. $\tau_0 > \tau_h; \tau, \tau' \gg \tau_h, \tau_r$, при любых N_f и N_s имеем фотохимические процессы (за исключением $N_f \geq N_s$) 2. $\tau_0 < \tau_h; \tau_h < \tau' < \tau_r; \tau < \tau_r;$ $h\nu > E_g$ – фотостимулированное подпороговое дефектообразование 3. $\tau > \tau_h, \tau_r; N_f \ll N_s$ – классическая равновесная фотохимия	4. $\tau_0 < \tau_h; \tau < \tau_r, \tau_r$ – неравновесные эффекты; нелинейная оптика; интерференционные явления; 5. $\tau_0 > \tau_h, \tau_r; N_f \leq N_s$ – динамическое подпороговое дефектообразование, тепловые слагаемые лазерного отжига и лазерного легирования 6. $\tau_0 > \tau_h, \tau_r; N_f \geq N_s$ – плавление, тепловое разрушение	7. Лазерный отжиг ионно-имплантированных слоев: а) при $\tau_0 < \tau_h; \tau > \tau_r,$ $E_g > h\nu > E_a$ – явления 1 и 3; а) при $\tau_0 > \tau_h$ – явления 5 и 6; б) $h\nu > E_g$ – явления 2 и 5 8. Лазерное легирование и эффекты переключения тонких пленок – смесь явлений 1–6.

Следует отметить, что в современной литературе по нелинейной оптике [3] процессы необратимого воздействия оптического излучения на твердые тела получили наименование как оптическое повреждение (optical damage). При этом отмечается, что при продолжительностях облучения меньше 1 мкс мы имеем «дело» с оптическими механизмами повреждения, а при продолжительностях облучения больше 1 мкс – с тепловыми. Эта классификация переключается из классификацией лазерного (импульсного) отжига ионно-имплантированных слоев, согласно которой есть так называемый миллисекундный и наносекундный отжиг [4]. Однако в этом случае речь идет о восстановлении структуры. Возникает естественный вопрос, что мы с помощью введения лазерных дефектов убираем дефекты ионной имплантации? Следует отметить, что эти дефекты далеко не всегда компенсируют друг друга. Наоборот, они при определенных условиях облучения увеличивают дефектность облучаемого материала (рис.1).

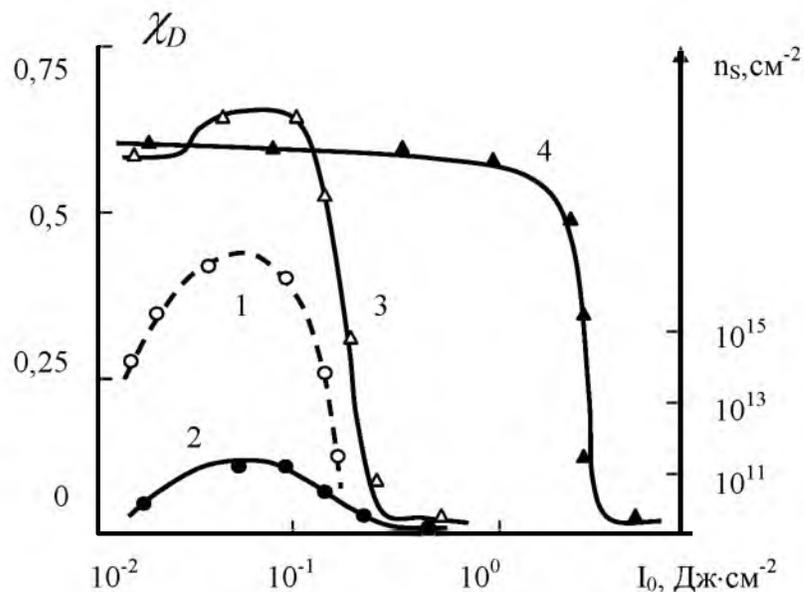


Рис.1. Лазерный эффект в InSb и $Mg^+/InSb$: 1 – энергетическая зависимость образования донорных центров в InSb (точки – экспериментальные данные); 2 – $\chi_D = f(I_0)$ в InSb; 3, 4 – $\chi_D = f(I_0)$ у $Mg^+/InSb$ после облучения импульсами рубинового и лазера на CO_2

Ионная имплантация n – InSb проводилась ионами магния с энергией 100 кэВ. Измерение дефектности (смещение атомов из узлов кристаллической решетки) проводилось с помощью методики измерения обратно-

рассеянных протонов с энергиями 500 кэВ (чувствительность метода 10^{18}см^{-3}), измерение эффекта Холла в сочетании с послойным стравливанием производилось при температуре 77 К (погрешность определения толщины стравливаемого слоя 5 нм) [1, 2]. Как видно из рис.1 при определенных режимах облучения импульсами рубинового лазера ($0,04 - 0,10 \text{ Дж/см}^2$, длительность импульса 20 нс) происходит увеличение дефектности ионноимплантированного слоя. Видимое восстановление структуры не приводит к активации внедренной акцепторной примеси магния

На рис.2 приведена зависимость порога образования лазерных нарушений в плавленом кварце и флюорите кальция от длительности облучения в диапазоне времен 1 нс – 1 пс.

Как видно из рис. 2 порог разрушения увеличивается с увеличением продолжительности облучения. Это можно объяснить тем, что при более коротких продолжительностях облучения, энергия более эффективно идет на разрушение (безизлучательная релаксация), в то время как при более длительных временах облучения энергия облучения может перераспределяться и на переизлучение (различные линейные и нелинейные оптические эффекты). Для более конкретного изучения этого явления необходимы дополнительные исследования.

Наиболее специфическими процессами нелинейной оптики, которые сопутствуют процессам релаксационной оптики, могут быть такие процессы. Это процесс “деления” энергии кванта, он при определенных условиях (если идет восстановление структуры [1,2]) может сопровождаться когерентным излучением высокой интенсивности. Избыточная энергия при релаксации системы может выделяться у виде излучения.

Процесс собственного поглощения излучения рубинового лазера (энергия кванта излучения $h\nu = 1,8 \text{ эВ}$), скажем антиминомидом индия (ширина запрещенной зоны $E_g = 0,18 \text{ эВ}$ [5]), можно представить следующим образом. Первоначальное излучение идет на «опустошение» валентной зоны, что приводит к ее существенному изменению, вплоть до изменения изначальной структуры. С точки зрения квантовой электроники, перебрасывание электронов из валентной зоны в зону проводимости приводит к инверсии заселенности верхнего уровня, то есть в этом случае возможный лазерный или другой нелинейнооптический эффект. Это так и было б, если бы процессы фотоионизации в данном случае не приводили к неравновесным, в том числе и необратимым, изменениям в облучаемом материале [1, 2].

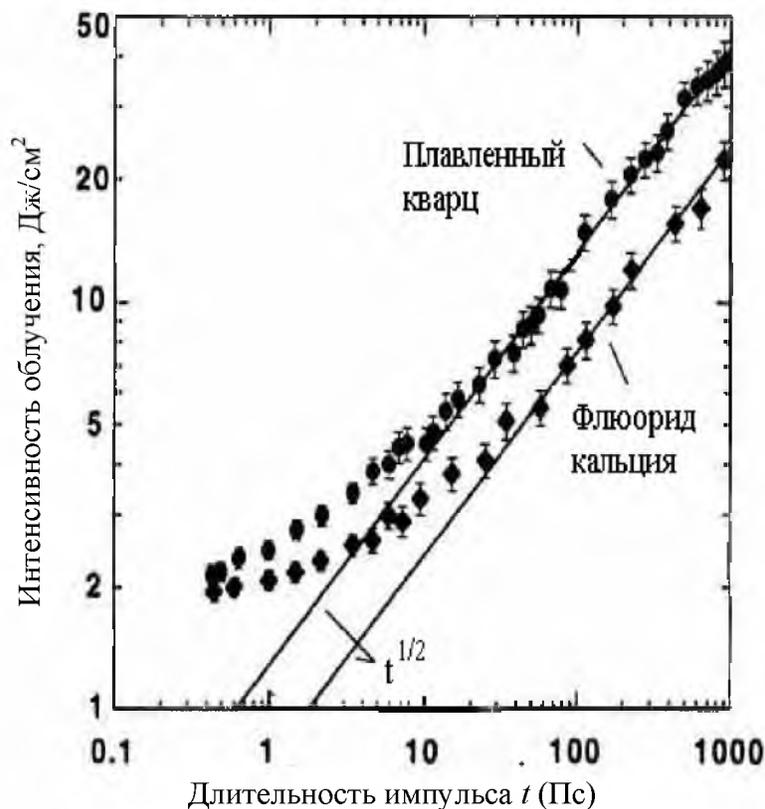


Рис. 2. Зависимость порога образования лазерных повреждений от длительности импульса излучения.

Однако при определенных условиях возможно «дробление» энергии кванта излучения, то есть индуцированное излучение с энергией кванта меньше в несколько раз, чем энергия кванта падающего излучения. Дробление кванта излучения возможно как раз в нашем случае. То есть когда энергия кванта возбуждающего излучения намного больше ширины запрещенной зоны полупроводника и меньше энергии других собственных химических связей полупроводника. В этом случае мы можем рассчитывать два варианта излучения: первый импульсный в допороговой области облучения, второй также импульсный в надпороговой области облучения. Разделение областей облучения по интенсивности довольно условное. Под порогом в данном случае мы понимаем образование максимального количества смещенных атомов в приповерхностном шаре антимонида индия при облучении моноимпульсами рубинового лазера (длительность импульса $\tau_i = 20$ нс) при плотности энергии облучения $0,1$ Дж/см² [1, 2]. Это экспе-

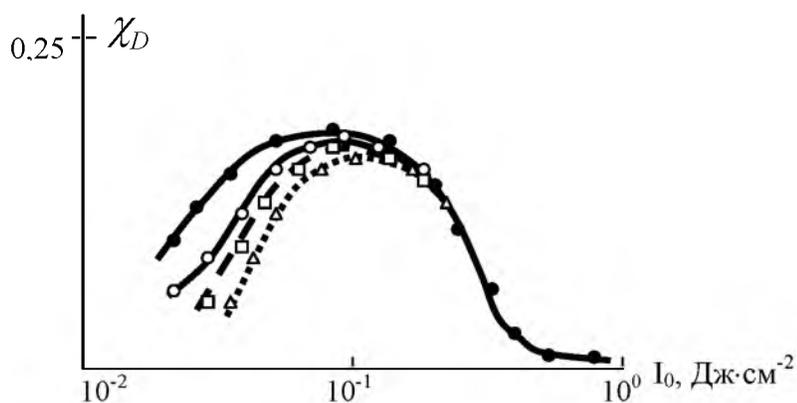


Рис.3. Динамика поведения дефектов в InSb после облучения импульсами рубинового лазера: ● – 2-4 часа после облучения; ○ – 48 часов после облучения; □ - неделя после облучения; ◆ – две недели после облучения

риментальный факт. Следует отметить, что длительность излучения с $h\nu = E_g$ будет зависеть от интенсивности излучения. На рис.3 приведена зависимость образования и времени жизни смещенных атомов в антимониде индия после облучения импульсами рубинового лазера. Как видно из рисунка в допороговой области облучения система релаксирует в состояние близкое к начальному довольно быстро. Длительность излучения можно определить косвенно. Известно, что фотовозбужденные носители при низких интенсивностях возбуждения имеют время жизни порядка $\sim 10^{-7} \div 10^{-5}$ с [5]. С увеличением интенсивности облучения образуются экситонные капли, времена жизни которых порядка $\sim 10^{-2}$ с [2]. Эти времена и определяют времена высвечивания возбужденных связей. При чем в первом случае мы будем иметь во времени практически смещенное размытое распределение излучения длительность в импульсе $10^{-7} \div 10^{-5}$ с. Максимум этого распределения будет определяться временем жизни в возбужденном состоянии максимального числа носителей. Во втором случае на это излучение может накладываться модуляция, связанная с распадом экситонных капель. При этом распаде могут возникать и другие типы излучения. Фактически профиль временного распределения излучения есть откликом системы на фотовозбуждение. Поэтому целесообразно поставить эксперименты для таких переходных режимов облучения. Они позволят более глубоко изучить и понять кинетику этих процессов.

В случае облучения для режимов облучения приведенных на Рис.3 структурные превращения носят уже более длительный характер и часть энергии, которая идет на переизлучение может быть меньше особенно для интенсивности облучения $0,1 \text{ Дж/см}^2$. При интенсивности излучения $0,16 \text{ Дж/см}^2$ происходит уменьшение количества смещенных атомов ниже уровня чувствительности методики обратного резерфордовского рассеяния за счет тепловых эффектов и диффузии смещенных атомов вглубь образца на глубину до $1,5 \text{ мкм}$ [2]. При этом слоевая концентрация смещенных атомов падает ниже порога чувствительности метода обратного рассеяния по всей глубине шара. Эти изменения удалось измерить с помощью измерения эффекта Холла в сочетании с послойным стравливанием облученных слоев [2]. Здесь чувствительность метода по концентрации 10^{13} см^{-3} . Дальнейшее увеличение интенсивности облучения приводит к видимому разрушению поверхности кристалла при интенсивности облучения $\sim 0,3 \text{ Дж/см}^2$. Для значений плотности интенсивности облучения $0,20 \div 0,26 \text{ Дж/см}^2$ на облученной поверхности были замечены пять фаз: тетрагональная (исходная), гексагональная, тригональная, поликристаллическая и аморфная, тогда как при $0,3 \text{ Дж/см}^2$ только тетрагональная. Этот результат можно объяснить следующим образом. При интенсивностях облучения $0,20 \div 0,26 \text{ Дж/см}^2$ происходит рекристаллизация полупроводника и очевидно за счет различных термодинамических условий может возникать режим типа «чертовой лестницы» образования соразмерных фаз [6]. Режим разброса энергетического спектра для образования «чертовой лестницы» может быть взят из образования волновой дифракционной структуры (сверхструктуры), которая застывает на поверхности образца [7] и обычно связывается с металлизацией полупроводника. При образовании нескольких соразмерных фаз должно излучаться и соответствующее излучение, которое соответствует своим запрещенным зонам. Изучение кинетики этого излучения при облучении материала приведет к более глубокому пониманию процессов как нелинейной так и релаксационной оптики [2].

Следует отметить интересные экспериментальные результаты по получению наноструктур при лазерном облучении разупорядоченных полупроводников [8]. Там также образуется дифракционная структура. При увеличении числа импульсов наноструктуры исчезают, и образуется рекристал-

лизованный слой. В этом случае рекристаллизация также связана с переходом от разупорядоченного к упорядоченному слою. Объяснение этих результатов можно представить следующим образом. При облучении полупроводника из разупорядоченной поверхностью, эта поверхность представляет собой набор гетерогенных или гомогенных центров-зародышей кристаллизации. При облучении единичным импульсом образуются зародыши новых фаз (наноструктуры, микроскопическая кристаллизация), при увеличении количества импульсов излучения, так как кристаллизация происходит на монокристалле, идет превращение наноструктур в монокристалл исходной симметрии (макроскопическая кристаллизация) [9]. С точки зрения нелинейной оптики здесь возможны такие эффекты нелинейной оптики как *up* – конверсия и вынужденное рассеяние.

Обнаружение этих эффектов довольно трудная задача, так как эффекты нелинейной оптики, которые могут возникать при облучении, генерируются в тонком приповерхностном слое и, кроме того, разнесены во времени. Дробление кванта излучения происходит за времена $10^{-7} \div 10^{-5}$ с. Эффекты, связанные с распадом экситонных капель и наноструктур могут иметь более высокие времена. Поэтому постановка эксперимента даже в первом приближении задача довольно трудная. Нужно также подбирать направление облучения (или кристаллографическую ориентацию облучаемого полупроводника), а также направление наблюдения максимально возможного нелинейного эффекта.

Эксперимент по наблюдению дробления энергии кванта падающего излучения можно провести следующим образом. Облучение полупроводника InSb импульсами рубинового лазера производить по кристаллографическому направлению $\{111\}$, а измерение излучения с энергией кванта равной ширине запрещенной зоны следует производить по направлению, которое составляет угол $37,5^\circ$ с направлением $\{111\}$ (Рис.4). Это обусловлено технологической необходимостью: технология подготовки однородной поверхности кристалла разработана для низкоиндексных кристаллографических направлений [2]. Прием индуцированного излучения следует измерять в отраженном направлении. В этом случае можно более детально изучить кинетику эффекта дробления энергии кванта. Целесообразно также измерить спектральный состав излучения. Это представляет интерес для случая образования нескольких соразмерных фаз.

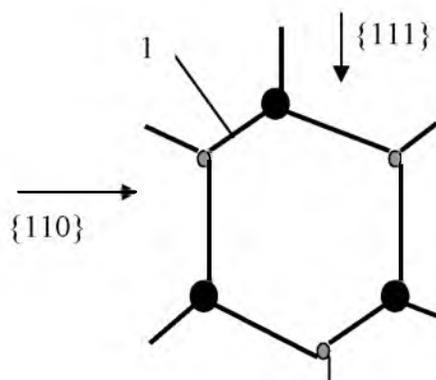


Рис. 4. Двумерное изображение кристаллической решетки кристалла A_3B_5 (сфалерит, включая антимонид индия) кубической модификации (сфалерит). Связь 1 соответствует чистой ковалентной связи.

Другая группа явлений связанная из многофотонным поглощением. Здесь такие процессы релаксационной оптики, как лазерное легирование, плавление, кристаллизация, сублимация могут сопровождаться и резонансным излучением как кратным к энергии падающего кванта излучения $h\nu$ так и дробным, например $1,64 h\nu$. В этом случае нелинейные эффекты будут связаны из многофотонным поглощением. Для возникновения многофотонного поглощения необходимо чтобы $h\nu \ll E_g$, в противном случае мы будем иметь разрушение материала, и основными эффектами будут эффекты из безизлучательной релаксацией. В этом случае основное поглощение излучения происходит в объеме полупроводника.

Методы расчета таких процессов также отличаются от классических нелинейнооптических. Для вычисления коэффициентов нелинейности можно использовать не только квантовомеханические или электродинамические, но также и физико-химические и термодинамические методы [1].

Моделирование таких процессов можно проводить и с помощью кинетических цепочек дифференциальных уравнений Вольтерровского типа [2], а также с помощью тензорных произведений разложений в ряд тензоров диэлектрической и магнитной проницаемости [2], что имеет глубокий физический смысл: практически это « спектральное офизиченное разложение» вектора Умова–Пойнтинга.

Заклучение

Таким образом, проанализирована роль явлений нелинейной оптики в процессах релаксационной оптики, а также показана взаимозависимость явлений релаксационной и нелинейной оптики. Существенным различием этих процессов есть то, что эффекты релаксационной оптики – необратимы, а нелинейной оптики – неравновесные.

Проведен качественный физический анализ переходных процессов между необратимыми и неравновесными процессами.

Выявлены и объяснены противоречия в объяснении явлений необратимого воздействия оптического излучения на твердые тела.

Акцентируется внимание на необходимость разработки новых методов моделирования нелинейных процессов релаксационной оптики.

В заключение выражаю благодарность М. Барабаненкову и И. Щелокову за обсуждение результатов приведенных на рис. 2.

Литература

1. Трохимчук П.П. Радіаційна фізика твердого тіла. Курс лекцій. Луцьк: Вежа, 2003. 244 с.
2. Trokhimchuck P.P. Foundation of Relaxed Optics. Lutsk: Vezha, 2006. 294 p.
3. Boyd R.W. Nonlinear optics. New York: Random book, 2003. 578 p.
4. Хайбуллин И.Б., Смирнов Л.С. Импульсный отжиг полупроводников. Состояние проблемы и нерешенные вопросы. (Обзор) // ФТП. 1985. Т. 19, В. 4. С. 569–589.
5. Фон Маделунг О. Физика полупроводниковых соединений A_3B_5 . М.: Мир, 1967. 478 с.
6. Влох О.Г., Китик А.В. Кристалічні діелектрики із неспіврозмірними модульованими структурами. Львів: Вид-во нац. Університету «Львівська політехніка», 2002. 284 с.
7. Сугаков В.Й. Основы синергетики. Кнїв: Обереги, 2001. 288 с.
8. Medvid A., Dmytruk I., Onufrijevs P., Pundyk I. Photoluminescence from nanohills formed on a surface of Ge, Si and GaAs single crystal by laser radiation. /Proc. 3-d International Workshop RNAOPM'2006, Lutsk: Vezha, 2006. P. 59–62.
9. Дутчак Я.Й. Молекулярна фізика. Львів: Вид-во Львівського університету, 1973. 264 с.