

ПРО МОЖЛИВІСТЬ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕОРІЇ НЕСПІВРОЗМІРНИХ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ У РЕЛАКСАЦІЙНІЙ ОПТИЦІ

Р.В.Поліщук¹, П.П.Трохимчук^{1,2}

¹ Волинський державний університет ім. Лесі Українки,
пр. Волі, 13, Луцьк, 43021,
e-mail: trope@lab.univer.lutsk.ua; trope53@yahoo.com; trope@yandex.ru

² Луцький біотехнічний інститут Міжнародного науково-технічного
університету, вул. Сагайдачного, 7, Луцьк, 43025

Обговорюються питання про застосування теорії неспіврозмірних фазових переходів для опису та пояснення явищ релаксаційної оптики. Аналізуються найбільш суттєві положення теорії неспіврозмірних фазових переходів та ефекти релаксаційної оптики, які можуть бути описані за допомогою цієї теорії. Розглядаються також питання, пов'язані з модифікацією теорії неспіврозмірних фазових переходів для більш повного пояснення ефектів релаксаційної оптики.

Вступ

Релаксаційною оптикою називається розділ фізики, що вивчає процеси незворотної взаємодії оптичного випромінювання з середовищем [1]. Надалі ми будемо розглядати в основному тверді тіла (діелектрики та напівпровідники). Необхідність появи такого розділу фізики була обумовлена пошуком нових ефективних високопрецизійних технологій отримання більш мініатюрних елементів електронних та оптоелектронних систем. При незворотній взаємодії оптичного випромінювання з твердими тілами на кінцевий результат мають вплив багато чинників, включаючи інтенсивність випромінювання та спектральний характер випромінювання (механізми поглинання випромінювання речовиною). При поясненні явищ, які призводять як до руйнування матеріалу [2], так і до його відновлення [3], вважаються головними чинниками теплові ефекти. Ця суперечність і була основною причиною створення релаксаційної оптики. Поряд із тепловими

явищами необхідно було враховувати і фотокристалохімічні [1], плазмові [4] та інші ефекти. Поява в 1978 році теорії неспіврозмірних фазових переходів Брюса-Каулі [5–7] була обумовлена складними фізичними явищами, коли поряд із фазами, які можна було передбачити класичною теорією фазових переходів, з'являлись інші фази, які неможливо було передбачити цією теорією. Такими явищами є утворення цілого спектру кристалографічних модифікацій при вирощуванні кристалів з розчину, поява п'яти фаз в антимоніді індію при іонній імплантації та лазерному опроміненні тощо. Слід зазначити, що певні фізичні передумови виникнення цієї теорії можна віднайти і в теорії дифракції [8]. На сьогоднішній день ця теорія знайшла гарне застосування для пояснення властивостей кристалічних діелектриків з неспівмірною модульованою структурою [9]. На жаль, далеко не всі явища можна пояснити, виходячи з цієї теорії. Є один момент, пов'язаний із зонною теорією. При досить великих інтенсивностях опромінення проходить “мета-

лізація” напівпровідника і поняття забороненої зони як такої, вироджується [10]. Тому потрібно, можливо, знайти якусь іншу точку відліку для теорії. Однак у теорії неспіврозмірних фазових переходів одна з фаз (початкова, кінцева чи проміжна) може мати структуру, яка гарно описується і зонною теорією. Саме таким чином і усувається виродження забороненої зони з теорії [9].

Основні поняття теорії неспіврозмірних фазових переходів

В основі динамічної моделі структурних фазових переходів (ФП) другого роду лежить так звана концепція м'якої моди, запропонована ще в кінці 50-х років Кохреном [9] та Андерсоном [9]. Згідно з загальними принципами термодинаміки, кристалічна ґратка залишається стійкою, доки усі власні частоти її нормальних коливних мод є дійсними. Зміна симетрії кристалічної ґратки в результаті ФП є наслідком нестабільності однієї з нормальних коливних мод. Частота відповідного м'якого фонона зменшується при наближенні до температури ФП T_c . При цьому зворотна сила, яка ініціює коливний рух атомів, прямує до нуля, поки фонон не сконденсується на границі стійкості. Як наслідок, у кристалі виникають статичні зміщення атомів відносно їх попереднього положення рівноваги. Оскільки характер зміщень атомів у низькосиметричній фазі відповідає замороженим зміщенням м'якої коливної моди, то симетрія останньої визначає симетрійні зміни кристалічної ґратки при ФП, а статичну компоненту власного вектора м'якого фонона можна вибрати за параметр порядку.

У випадку власного сегнетоелектричного переходу, який супроводжується виникненням макроскопічної спонтанної поляризації, м'який фонон повинен бути полярним та довгохвильовим (хвильовий вектор k має прямувати до нуля). Конденсація того самого типу фонона з хвильовим вектором, що відповідає границі першої зони Бріллюена ($k=a^*/2$), де a^* - вектор оберненої ґратки), призводить

до виникнення антисегнетоелектричної фази. У цьому випадку відбувається подвоєння об'єму елементарної комірки, тобто зміна трансляційної симетрії. Таким чином, сегнетоелектричне впорядкування відповідає нестабільності фонона в центрі першої зони Бріллюена, тоді як антисегнетоелектричне впорядкування відповідає нестабільності фонона на границі зони Бріллюена. Схожі пояснення можна використати для феромагнітного та антиферомагнітного впорядкування.

У загальному випадку структурні ФП можуть бути пов'язані з конденсацією фононних мод різного типу, включаючи неполярні. При цьому конденсація м'якої моди переважно відбувається в одній з симетричних точок зони Бріллюена [9]. В результаті таких ФП в кристалах виникають структури, періодичність яких кратна періодичності вихідної кристалічної ґратки, зокрема, періоди структури низькосиметричних фаз кратні періодам ґратки Браве вихідної фази з кратністю $n = 1, 2, 3, \dots$ (максимальне збільшення об'єму елементарної комірки кратне 32).

Можливість конденсації м'якої моди в тій чи іншій точці зони Бріллюена визначається особливостями фононного спектру конкретної системи, а точніше, положенням мінімуму в дисперсійній вітці м'якої моди. Наявність такого мінімуму в певній симетричній точці зони Бріллюена не є наслідком яких-небудь симетрійних умов, а залежить лише від особливостей міжатомарних взаємодій конкретного кристала. Тому може виявитись така ситуація, коли мінімум м'якої моди не буде відповідати жодній із симетричних точок зони Бріллюена. Конденсація такого фонона призводить до виникнення структури з періодом, некратним (неспівмірним) до періоду вихідної кристалічної структури. При ФП, що відповідають зіркам неліфшицівського типу, модуль хвильового вектора може змінюватись неперервним чином без зміни симетрії. Тому період структури, що виникає при таких переходах, є довільним (кратним ірраціональному числу) відносно періоду ґратки вихідної симетричної фази. Кристалічні фази, які характеризуються векторами неліфшицівського типу, отримали в літературі назву неспів-

мірних. На сьогоднішній день відома величезна кількість таких фаз. Вони виникають в результаті структурних, магнітних, рідкокристалічних та інших типів фазових переходів. В релаксаційній оптиці фазові перетворення часто обумовлені не м'якими фононами, а фотоіонізацією і залежать від інтенсивності опромінення.

Ефекти релаксаційної оптики та неспіврозмірні фазові переходи

До ефектів релаксаційної оптики, для пояснення яких варто було б використати теорію неспіврозмірних фазових переходів можна віднести наступні явища. Насамперед це формування на поверхні антимоніду індію після опромінення імпульсами рубінового лазера (тривалість імпульсу 20 нс, енергія кванта 1,78 еВ) з густиною енергії 0,2–0,3 Дж/см² п'яти фаз: сфалериту, вюртциту, тригональна сингонія, полікристалічний та аморфний стани. Слід зауважити, що при цій енергії опромінення уже спостерігається видиме руйнування поверхні. Цікавими ефектами є і стадії опромінення з густиною енергії 0,000001–0,1 Дж/см². Саме на цих стадіях проходять наступні явища: 1) утворення екситонів; 2) утворення біекситонів; 3) утворення екситонних крапель; 4) утворення преципітатів атомів індію; 5) металізація напівпровідника при густині енергії опромінення 0,07–0,1 Дж/см², тобто утворення приповерхневого шару індію (проходить розшарування напівпровідника).

Звичайно, якщо в першому випадку ми маємо співрозмірні фазові переходи, а наявність п'яти фаз обумовлена нерівномірним перерозподілом енергії та, відповідно, різними умовами рекристалізації; то в другому випадку, з підвищенням інтенсивності опромінення проходить цілий каскад неспіврозмірних фазових переходів, ці стани дістали назву “обірвані” зв'язки [11]. У другому випадку ці стани характеризуються різним часом життя від 10⁻² с (біекситони та екситонні краплі) до

стабільних станів (густина енергії опромінення 0,07–0,1 Дж/см²) [1]. З фізико-хімічної точки зору ці стани характеризують різні структури, саме неспіврозмірні структури. Навіть при вирощуванні кристалів класичними методами (Кіропулоса, Бріджмена-Стокбаргера та іншими) за рахунок зміни стехіометричних показників компонент вихідного матеріалу, не беручи до уваги неконтрольовані домішки, ми можемо отримати неспіврозмірні фази. До того ж, ці фази можуть характеризувати й окремі шари того ж самого зливку кристала. Тобто при вирощуванні кристала, скажімо, методом зонної плавки, ми можемо отримати цілий набір неспіврозмірних фаз у вирощеному кристалі.

Відміна релаксаційно-оптичних ефектів, включаючи руйнування, кристалізацію та рекристалізацію опроміненого матеріалу полягає в тому, що для ряду ефектів релаксаційної оптики ці явища проходять вже при наявності доволі потужного центра кристалізації, яким є опромінюваний кристал.

Саме тому основні теорії вирощування кристалів можна перенести і в релаксаційну оптику.

Відомо, що плавлення кристала у відповідності із критерієм Ліндемана починається тоді, коли середньоквадратичне відхилення атома від положення рівноваги $\langle u \rangle^2$ становить певну частку x від квадрату елементарної комірки a^2 (для більшості речовин $0,20 < x < 0,25$) [4]. При достатньо високих температурах величину $\langle u \rangle^2$ можна виразити через температуру T за допомогою наступної формули:

$$\langle u \rangle^2 = \frac{9\hbar^2}{MkT_D^2} = \frac{1}{MN} \sum_j \langle |q_j|^2 \rangle, \quad (1)$$

де M – атомна маса, T_D – температура Дебая кристалічної ґратки (вважається, що $T > T_D$), N – число атомів у кристалі, q_j – амплітуда j -ої нормальної моди акустичних коливань кристала.

За допомогою співвідношення (1) та критерію Ліндемана температуру плавлення кристала можна представити наступним чином:

$$T_{melt} = \frac{x}{9\hbar^2} M k T_D^2 a^2. \quad (2)$$

Щодо формул (1) та (2) то стосовно складних напівпровідників, таких як антимонід та арсенід індію, $Hg_xCd_{1-x}Te$ та $Pb_xSn_{1-x}Te$, цей критерій наближено також спрацьовує, хоча там і важче порахувати нормальні моди акустичних коливань.

Неспіврозмірні фазові переходи, які відбуваються під впливом лазерного випромінювання, що лежить в області власного поглинання, в цих кристалах досліджувати експериментально доволі важко. Це обумовлено насамперед тим, що область відповідних фазових змін займає приповерхневі шари кристалу: глибина залягання шарів від 0,5–1,0 мкм для наносекундного режиму опромінення до 5,0 мкм для мілісекундного режиму. Оптичні спектральні вимірювання тут потрібно проводити в області спектру 3–30 мкм.

Слід зазначити, що дослідження при докритичних режимах опромінення є цікавими з тієї точки зору, що в напівпровідниках при насиченні випромінювання вироджується поняття забороненої зони або ж змінюється її симетрія [10].

Наступними цікавими експериментальними результатами є процеси об'ємного руйнування кристалів при дії лазерного випромінювання, що лежить у області прозорості матеріалу (домішкове поглинання та поглинання на вільних носіях). Так, при опроміненні кристалів антимоніду індію випромінюванням лазера на CO_2 (енергія кванта випромінювання 0,117 еВ, ширина забороненої зони антимоніду індію $E_g = 0,18$ еВ) при густині енергії опромінення 30–40 Дж/см² проходить сублімація кристала товщиною 0,8 мм протягом 2–10 секунд. Коефіцієнт поглинання в даному випадку рівний 10 см⁻¹. В антимоніді

індію ширина забороненої зони дорівнює енергії мінімального хімічного зв'язку (кристал прямозонний). У даному випадку це чистий ковалентний зв'язок. Два інші зв'язки для двовимірної кристалічної ґратки рівні 1,95 та 2,1 еВ відповідно. Пояснення цього явища дуже просте: опустошення відповідного ковалентного зв'язку приводить до виникнення квазістабільної неспівмірної структури, далі поглинання випромінювання призводить до багатофотонного поглинання, але гідродинамізації в об'ємі матеріалу нема, бо енергії фотона недостатньо для розриву (іонізації) інших зв'язків. У приповерхневій області енергія зв'язку атомів менша, ніж в об'ємі, тому поверхнева сублімація матеріалу енергетично більш вигідна, ніж перехід матеріалу до розплавленої фази.

При поглинанні випромінювання рубінового лазера енергетичні співвідношення між квантом опромінення та вищенаведеними енергіями зв'язків двовимірної ґратки для антимоніду індію такі, що після насичення обриву ковалентних зв'язків проходить процес і опустошення двох інших зв'язків. Тут є два канали послаблення та перебудови цих зв'язків: перший – фотоіонізаційний, а другий – тепловий. Обидва канали залежно від інтенсивності опромінення можуть бути головними. Перший при порівняно низьких інтенсивностях опромінення, коли поряд з дробленням (старінням) енергії кванта падаючого випромінювання проходить як процес перевипромінювання з енергією, рівною ширині забороненої зони кристала, так і процес збільшення термалізації опромінюваної зони за рахунок безвипромінювальної релаксації. У зв'язку з останнім, за рахунок збільшення температури матеріалу значення енергій зв'язків спадають, тому зростає ймовірність поглинання випромінювання іншими зв'язками. Перший процес призводить як до збільшення коефіцієнта відбивання випромінювання, що правда, вже з енергією кванта, рівною ширині забороненої зони, так і до збільшення глибини проникнення випромінювання за рахунок вторинного поглинання випромінювання. В

цьому разі можливий процес радіаційно-стимульованого вторинного поглинання або перепоглинання. Це підтверджують експериментальні результати про збільшення глибини утворення донорних центрів залежно від інтенсивності опромінення [1].

Сам же процес переходу неспіврозмірних нестійких, напівстійких та стійких фазових переходів (які належать до фазових переходів 2-го роду і є структурно мікроскопічними) до співрозмірних стійких фазових переходів першого роду (які є структурно макроскопічними) є надзвичайно цікавим як з теоретичної, так і з експериментальної точки зору. Саме в релаксаційній оптиці ці ефекти мають як яскраво виражений динамічний, так і “спектральний” характер.

Особливо слід відзначити дослідження по теорії надструктур [10] та надграток [12]. Перші розглядаються лише для випадку взаємодії імпульсного лазерного випромінювання з твердими тілами в області власного поглинання, другі ж поширені практично на всі типи радіаційних обробок.

Найбільш яскравим підтвердженням теорії Капаєва–Копаєва–Молоткова [10] є експериментальні результати Принслу та Лі по розшаруванню телуриду кадмію під впливом лазерного опромінення [13], що лежить в області власного поглинання напівпровідника. Іони кадмію виходять на поверхню, тобто проходить металізація приповерхневої області, тобто змінюється структура на стехіометричному рівні. Схожі ефекти передбачаються для будь-якого напівпровідника, включаючи моноатомні германій та кремній. У цьому випадку проходить перебудова приповерхневої структури, що пов'язана з анізотропністю ковалентних зв'язків та підвищеною щільністю атомів у цій області, тому просто проходить приповерхнєве розшарування напівпровідника з “металізацією” приповерхневої області. Щоправда, в [10] було зроблено дивний висновок, що металізація призводить до відпалу радіаційних дефектів. Так, вона приводить до виникнення нової фази, яка має донорну природу, який би напівпровідник ми не опромінювали, саме тому

не можна отримати активацію акцепторної домішки в іонно-імплантованих шарах напівпровідника при опроміненні лазерними імпульсами в області його власного поглинання, бо конкуруючий процес утворення донорних центрів особливо при наносекундних режимах опромінення є більш потужним, ніж активація впроваджуваної домішки. Тут маються на увазі середні дози імплантації (менше 0,1 відсотка атомної густини кристала).

Утворення шаруватих структур є наявним і при вирощуванні кристала [14]. Ці структури також можуть бути віднесені саме до неспіврозмірних фаз. Цей напрямок досліджень, а саме отримання кристалів різної ступені чистоти та з невеликими відхиленнями стехіометрії, є дуже важливим для розвитку сучасної оптоелектроніки, включаючи нанофізику [1]. Методи релаксаційної оптики дозволяють як отримувати, так і “підправляти” потрібні фази практично без обмеження їх розмірів.

Висновки

1. Таким чином, теорію неспіврозмірних фазових переходів (фазових переходів другого роду) можна використовувати для пояснення динамічних процесів релаксаційної оптики з мікроструктурними змінами середовища опромінення. Обговорюються межі застосування цієї теорії.

2. Теорію співрозмірних фазових переходів (в основному фазових переходів першого роду) можна застосувати для пояснення динамічних процесів релаксаційної оптики з макроструктурними змінами середовища.

3. Для моделювання макроструктурних змін середовища під дією інтенсивного світлового випромінювання (змішані та динамічні вторинні ефекти релаксаційної оптики) варто використовувати теоретичні підходи про формування надструктур та надграток.

4. Перспективним напрямком дослідження є пошук та створення нових моде-

лей, які б дозволили в повному об'ємі моделювати кінетику реальних процесів релаксаційної оптики та які б включали в себе проаналізовані теорії. Це в першу чергу включення в розгляд первинних іоніза-

ційних процесів та механізмів поглинання випромінювання, а також аналіз можливих шляхів його релаксації (вторинні ефекти релаксаційної оптики та ефекти нелінійної оптики).

Література

1. P.P.Trokhimchuck, *Foundation of Relaxed Optics* (Vezha, Lutsk, 2006).
2. R.W.Boyd, *Nonlinear Optics* (Academic Press, Amsterdam, 2003).
3. И.Б.Хайбуллин, Л.С.Смирнов, ФТП, 19, 569 (1985).
4. Н.И.Коротеев, И.Л.Шумай, *Физика мощного лазерного излучения* (Наука, Москва, 1991).
5. R.A.Cowley, A.D.Bruce, *J. Phys. C* 11, 3577 (1978).
6. R.A.Cowley, A.D.Bruce, A.F.Murray, *J. Phys. C* 11, 3591 (1978).
7. R.A.Cowley, A.D.Bruce, *J. Phys. C* 11, 3609 (1978).
8. Дж. Каули. *Физика дифракции* (Мир, Москва, 1979).
9. О.Г.Влох, А.В. Кітик, *Кристалічні діелектрики з неспіврозмірною модульованою структурою* (Вид-во Національного університету "Львівська політехніка", Львів, 2002).
10. В.В.Капаев, Ю.В.Копаев, С.Н. Молотков, *Микроэлектроника*, 12, 499 (1983).
11. M.Wautelet, M.Faily-Lovatto, L.D.Laude, *J. Phys.C* 13, 5505 (1980).
12. В.Й. Сугаков, *Основи синергетики* (Обереги, Київ, 2001).
13. L.C.Prinsloo, M.E. Lee, *Internet Archive* (University of Pretoria, South Africa) 2003–2005.
14. П.І.Баранський, А.В.Федосов, Г.П.Гайдар, *Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу* (Настир'я, Луцьк, 2000)

ON THE POSSIBILITY OF APPLICATION OF THEORY OF INCOMMENSURATE PHASE TRANSITIONS IN RELAXED OPTICS

R.V.Polishchuk¹, P.P.Trokhimchuck^{1,2}

¹ Lesya Ukrayinka Volyn State University, Voli av.,13, Lutsk, 43021
e-mail: trope@lab.univer.lutsk.ua; trope53@yahoo.com; trope@yandex.ru

² Lutsk Biotechnical Institute of International Scientific Technical University,
Sahaydachnoho str. 6, Lutsk, 43025

Problems of application of theory of incommensurate phase transitions for the description and explanation of effects of relaxed optics are discussed. Basic concepts of the theory of incommensurate phase transitions are analyzed as well as the effects of relaxed optics which can be described by this theory. Problems related to modification of the theory of incommensurate phase transitions for more complete explanation of the effects of relaxed optics are considered.