

УДК 539.104:537.311.33:621.315.5

П. П. Трохимчук – кандидат фізико-математичних наук,
доцент кафедри теоретичної та математичної фізики
Волинського національного університету імені Лесі Українки

Проблема моделювання фазових трансформацій у релаксаційній оптиці

Роботу виконано на кафедрі теоретичної та математичної фізики ВНУ ім. Лесі Українки

Наведено результати аналізу проблеми моделювання фазових трансформацій, включаючи фазові переходи в релаксаційній оптиці. Показано, що поряд із динамічними чинниками в процесах релаксаційної оптики вирішальну роль можуть відігравати й кінетичні чинники. Проаналізовано з цього погляду процеси лазерного легування та лазерного відпалу напівпровідників.

Ключові слова: фазові трансформації, фазові переходи, релаксаційна оптика, лазерне легування, лазерний відпал, рекристалізація, випромінювальна релаксація, безвипромінювальна релаксація.

Трохимчук П. П. Проблема моделирования фазовых трансформаций в релаксационной оптике.

Приведены результаты анализа проблемы моделирования фазовых трансформаций, включая фазовые переходы в релаксационной оптике. Показано, что вместе с динамическими факторами в процессах релаксационной оптики решающую роль могут играть и кинетические факторы. Проанализированы с этой точки зрения процессы лазерного легирования и лазерного отжига полупроводников.

Ключевые слова: фазовые трансформации, фазовые переходы, релаксационная оптика, лазерное легирование, лазерный отжиг, рекристаллизация, излучательная релаксация, безизлучательная релаксация.

Trokhimchuk P. P. A Problem of Modeling of Phase Transformations in Relaxed Optics.

Results of analysis of problem of modeling of phase transformations, including phase transitions, in Relaxed Optics are represented. The influence of dynamic and kinetic factors on the processes of Relaxed Optics is shown. The processes of the laser implantation and laser annealing of semiconductors are analyzed too.

Key words: phase transformations, phase transitions, Relaxed Optics, laser implantation, laser annealing, recrystallization, radiate relaxation, nonradiative relaxation.

Постановка наукової проблеми та її значення. Проблема моделювання фазових трансформацій у релаксаційній оптиці [10] потребує детального вивчення й аналізу. Слід зазначити, що основні теорії фазового переходу термодинамічні [2, 3, 7]. При незворотній взаємодії лазерного випромінювання з речовиною ми повинні враховувати процес насичення збудження та механізми релаксації цього збудження: випромінювальний або ж безвипромінювальний. У першому випадку ми маємо лазерний ефект, у другому – фазові трансформації. Зауважимо, що поняття фазові трансформації (перетворення) ширше за фазові переходи, класифікація яких (класифікація Еренфеста) є термодинамічною [3]. На аналогію фазових переходів із лазерним ефектом вказував Г. Хакен [8]. У класичній теорії фазових переходів піднімається температура до критичного значення, а у фізиці лазерів селективно збуджуються стани вище від критичного значення. При цьому в макроскопічному сенсі система переходить з одного макроскопічного стану в інший. З погляду теорії фазових переходів макроскопічний стан є фазою. Однак, коли термодинамічна теорія фазових переходів є добре розробленим курсом сучасної фізики, то теорія фазових перетворень у конденсованому середовищі під впливом лазерного випромінювання потребує належного розвитку.

Слід зауважити, що при імпульсному лазерному опроміненні в режимі насичення, коли час опромінення менший від часу релаксації системи, ми можемо перейти до кінетичного наближення (наближення близькодії) і таким чином моделювати первинні ефекти опромінення, що призводять до локальних змін, які в той же час є і глобальними, тобто призводять до зміни макроскопічних характеристик середовища. При цьому макроскопічні параметри отримуються із мікроскопічних множенням на густину цих (мікроскопічних) станів.

У звичайній термодинамічній теорії фазових переходів розглядається не динаміка цих переходів у часі, а лише рівновага між вихідною та кінцевою фазою, припускаючи, що остання досягла повного розвитку. У цьому випадку температурою переходу при заданому тиску розуміють не таку

температуру, при якій перехід фактично починається, а ту, при якій обидві фази можуть залишатися в рівновазі одна з одною нескінченно довгий час [3].

Ріст нової фази за рахунок старої можливий лише при певному відхиленні від положення рівноваги. Як правило, розглядають лише термодинамічні чинники відхилення від рівноваги. У релаксаційній оптиці цими чинниками можуть бути іонізаційні фотокристалохімічні процеси, тому термодинамічна теорія фазових трансформацій у ряді випадків не годиться, її потрібно або модифікувати, або принаймні доповнити доданком, що включає хімічний потенціал до відповідного термодинамічного потенціалу. А цим займаються фізична хімія та хімічна кінетика, які також акцентують увагу на те, що фотохімічні процеси суттєво відрізняються від термохімічних [6].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Проблеми незворотної взаємодії оптичного випромінювання з твердими тілами, що вивчаються в релаксаційній оптиці [10], потребують глибшого аналізу. Звичайно, тут потрібно враховувати механізми поглинання оптичного випромінювання, нелінійнооптичні ефекти, процеси перевипромінювання, безвипромінювальної релаксації та насичення збудження.

Як зазначив Г. Хакен, процеси лазерної генерації та фазових переходів з фізичного погляду мають спільну властивість, для їх реалізації має бути насиченість збудження [10, 10]. Для лазерів ця насиченість досягається квантовим чином (при дії зовнішніх полів, світлових або електричних), а при фазових переходах неперервним чином (при зміні температури).

В обох випадках на структурні зміни матеріалу впливає швидкість підводу енергії. Так, наприклад, при рості водорозчинних кристалів більші градієнти температур обумовлюють виникнення дендритів та двійників [1; 2; 3; 7].

Швидкість підводу енергії впливає і на переходи аморфні тіла – кристал, і на переходи між аморфними фазами [9] (рис.1).

Як видно з рисунка 1, спостерігається певна аналогія між процесами кристалізації та процесами утворення скла. Слід зазначити, що в теорії фазових переходів В. С. Міхаєва [9] зазначено, що процеси утворення скла простої хімічної речовини складаються з двох частин – кополімеризації – деполімеризації: кополімеризації різних поліморфних модифікацій поліморфоїдів та деполімеризації сформованого кополімера внаслідок розпаду нестабільної при температурі, більшій за T_c , НТПМ поліморфоїда, та нестабільної, нижче від T_c ВТПМ поліморфоїда. Такий підхід дозволяє використати для опису фазових трансформацій хімічно простих сполук підходи, які були напрацьовані у фізиці та хімії полімерів [1, 2], де було розроблено теорії та моделі утворення гомогенних й гетерогенних зародків кристалізації та поліморфізації (утворення пластмас), а також переходи між цими фазами. Таким чином, із поліморфоїдів можуть утворюватися і кристали, і скло. З погляду фазових трансформацій у твердому тілі ланцюжок переходу від низьких симетрій до більш високих симетрій виглядає так: рідина – аморфна фаза – полікристал – кристал. Можливий також обернений перехід і по всьому ланцюжку, і по окремих ланках.

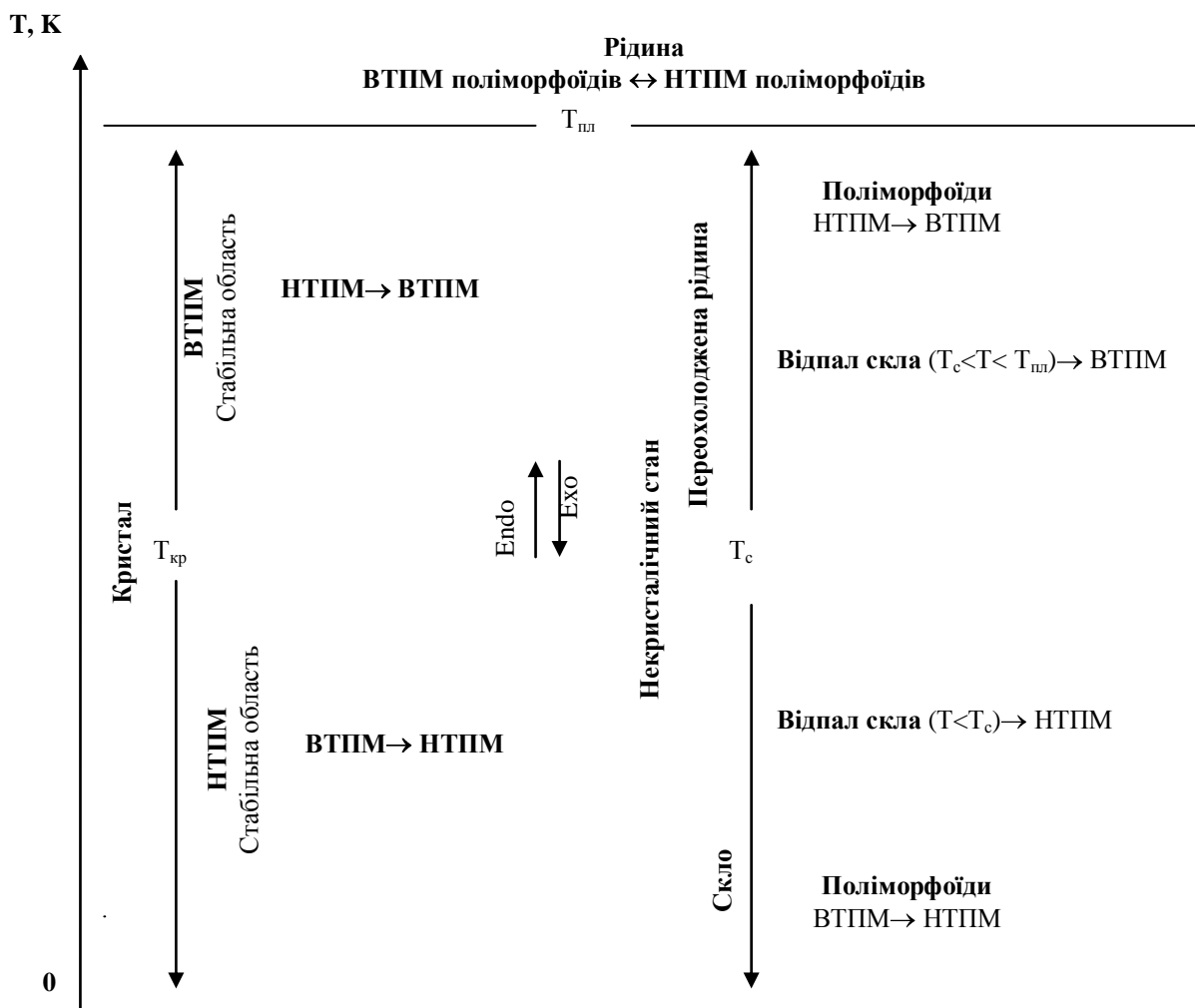


Рис. 1. Схема утворення скла, $T_{пл}$ – температура плавлення; $T_{кр}$ – температура поліморфної кристалізації. T_c – температура трансформації скла (при охолодженні перехід рідина – скло, а при нагріванні скло – рідина). НТПМ – низькотемпературна поліморфна модифікація; ВТПМ – високотемпературна поліморфна модифікація

Використання релаксаційної оптики для фазових трансформацій опромінених оптичним (лазерним) випромінюванням матеріалів дозволяє отримати і прямий, і обернений ланцюжок фазових трансформацій у таких напівпровідниках, як антимонід індію [4], кремній та германій [5], а також вуглець [10] (включаючи алмаз, графіт, фулерени, графени та ін.). На відміну від термодинамічних фазових трансформацій, у цьому випадку маємо кінетичні фазові трансформації. Теорія таких трансформацій як слід не розроблена. З методологічного погляду найбільше підходять для опису таких явищ методи фізичної та хімічної кінетики [6]. На наш погляд їх слід об'єднати з проблемою насичення, яка є загальною і для фізики лазерів, і для теорії фазових переходів [10, 10]. Якщо для твердотільних і газових лазерів ця проблема вирішується та моделюється доволі просто, тут можна використати методи квантової кінетики, оскільки густина іонів хрому в рубіні чи неодиму в гранаті (склі) є $\sim 10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$ то, звичайно, ці іони можна розглядати як центри випромінювання, що доволі «надійно» закріплені в матриці базового середовища. Аналогічне спостерігається в газових лазерах. У напівпровідникових лазерах, які працюють на краю смуги власного поглинання напівпровідника, концентрація центрів випромінювання дорівнює концентрації атомів напівпровідника та становить $\sim 10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$. Саме тому питома потужність випромінювання напівпровідникових лазерів набагато

більша, ніж у рубінових неодимових і газових. Однак у напівпровідникових лазерах (класичні інжекційні лазери є дворівневими) «працює» лише один перехід, або ж, з фізико-хімічного погляду, один тип зв'язків. Вимірювання процесів незворотної взаємодії оптичного випромінювання з напівпровідниками показали, що навіть у режимі насичення поглинання одним зв'язком, що відповідає ширині забороненої зони напівпровідника, в антимоніду індію проходить доволі швидка випромінювальна релаксація, навіть при опроміненні імпульсами рубінового лазера [10]. Збудження більшої кількості зв'язків для кристалічних напівпровідників (два для антимоніду індію, 2–5 для кремнію та германію) призводить до структурних змін опроміненого матеріалу, в разі кремнію та германію утворення низки інших кристалографічних модифікацій. При цьому потрібно враховувати і спектральний склад опромінення, і його часові характеристики, оскільки тут важливу роль можуть відігравати багатофотонні процеси поглинання випромінювання. Пояснення таких переходів із погляду класичних термодинамічних підходів доволі проблемне, однак такі переходи доволі просто та ефективно пояснюються за допомогою методів фізико-хімічної кінетики, враховуючи процеси каскадного насичення збудження [4–10]. Хоча класичні теорії фазових переходів слід використовувати для пояснення таких явищ, як утворення трьох кристалічних фаз антимоніду індію з розплаву при опроміненні імпульсами рубінового лазера тривалістю 20 нс з густиною енергії в імпульсі 0,22–0,26 Дж/см² [5, 7]. Слід зауважити, що в класичній теорії фазових переходів такі задачі належним чином не описані. Однак із врахуванням інтерференційних процесів, які відбуваються при цьому, це можна пояснити різними стартовими умовами кристалізації та якісно показати на схемі (рис. 1).

Таким чином, для ефективного пояснення та моделювання фазових трансформацій у релаксаційній оптиці ми повинні об'єднати методи класичної теорії фазових переходів та фізико-хімічної кінетики в єдину систему. На методологічному рівні це зроблено в класифікаціях взаємодії оптичного випромінювання з речовиною, яку покладено в основу релаксаційної оптики.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Отже, у роботі подано: порівняльний аналіз методів і підходів, що використовуються для опису та моделювання фазових трансформацій матеріалів; проаналізовано теорію фазових переходів В. С. Мінаєва та висловлено припущення про принципову можливість її використання для опису процесів релаксаційної оптики; показано, що поряд з класичними методами теорії фазових переходів для опису процесів релаксаційної оптики потрібно використовувати фізико-хімічні кінетичні каскадні підходи з урахуванням насичення збудження.

Список використаної літератури

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул / Б. Вундерлих. – Т. 1. – М. : Мир, 1976. – 623 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул / Б. Вундерлих. – Т. 2. – М. : Мир, 1976. – 575 с.
3. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Г. Стенли. – М. : Мир, 1973. – 425 с.
4. Трохимчук П. П. Проблема насиченості збудження в квантовій електроніці та релаксаційній оптиці / Трохимчук П. П. // Вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2010. – № 18. – С. 72–82.
5. Трохимчук П. П. Проблема насиченості збудження в квантовій електроніці та релаксаційній оптиці. Структурний підхід / П. П. Трохимчук // Вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Фізичні науки. – 2010. – № 29. – С. 56–60.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1987. – 492 с.
7. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 592 с.
8. Хакен Г. Лазерная светодинамика / Г. Хакен. – М. : Мир, 1988. – 350 с.
9. The physicochemical basis of the exothermic effect at DTA and DSC curves below glass transition temperature in chalcogenide and oxide glass forming substances / V. S. Minaev et al. // Journ. Of Optoelectronics and Advanced Materials/ – Vol. 11/ – No. 12, 2009. – P. 1950–1953.
10. Trokhimchuck P. P. Foundations of Relaxed Optics / P. P. Trokhimchuck. – Lutsk : Vezha, 2011. – 627 p.

Статтю подано до редколегії
24.11.2011 р.