

УДК 621.315.592; 620.191.31
DOI: 10.31891/2219-9365-2021-68-2-10

БІЛЕНЬКА О. Б., КАРКУЛЬОВСЬКА М. С., МОРОЗ І. Є.
Національний університет «Львівська політехніка»

МОДЕЛЬ ВИБУХОВОГО НАКОПИЧЕННЯ ДЕФЕКТІВ ПРИ ЛАЗЕРНОМУ ПОШКОДЖЕННІ КРИСТАЛІВ БОРАТІВ

У даній роботі модель руйнування напівпровідникових матеріалів під дією багатоімпульсного лазерного опромінення розширено на прозорі діелектричні кристали боратів, що належать до основних нелінійно-оптичних матеріалів. Механізм генерації точкових дефектів у даному випадку можна вважати термофлуктуаційним, що призводить до вибухового накопичення дефектів. Приведено математичний опис механізму утворення дефектів. Показано, що при багатоімпульсному лазерному руйнуванні виникає взаємодія точкового дефекту з полем деформації, яка підсилюється самими дефектами. Це призводить до зниження енергії утворення дефекту, що викликає появу додатного зворотного зв'язку в процесі лазерно-індукованої генерації дефектів.

Ключові слова: багатоімпульсне лазерне опромінення, генерація дефектів, поріг руйнування, кристали боратів

O. BILENKA, M. KARKULOVSKA, I. MOROZ
Lviv Polytechnic National University

MODEL OF EXPLOSION-LIKE ACCUMULATION OF DEFECTS UNDER LASER DAMAGE OF BORATE SINGLE CRYSTALS

The gradual accumulation of small structural changes induced by irradiation with many short-term relatively weak laser pulses leads to catastrophic destruction of materials, which is perhaps the main problem of resistance of materials to laser radiation. A typical phenomenon in multi-pulse laser destruction (BLR) of materials is a decrease in the number of laser pulses that lead to destruction, while increasing their power. At present, models that would satisfactorily explain the macroscopic destruction of materials of different nature due to the accumulation of microscopic structural changes are underdeveloped. Considerable attention in the study of BLR has been devoted to such a common semiconductor as silicon. In particular, it was found that there is a minimum level of radiation intensity I_{th} , below which the destruction does not occur at any number of pulses. BLR has also been studied in transparent dielectrics, and the dependence of the critical number of pulses in the series on the intensity of laser radiation for transparent materials has the same form as in the case of media with absorption.

The model of the destruction of the semiconductor materials under the action of multi-pulse laser irradiation is extended to the transparent borate crystals belonging to the main materials of nonlinear optics. In that case, the point defects generation mechanism can be considered as thermal fluctuating one causing explosion-like accumulation of the defects. The mathematical description of the defect generation mechanism is presented. The point defect interaction with deformation field arising under multi-pulse laser irradiation was found. The defects themselves enhance such the interaction. Therefore, the energy of the defect's formation is increasing due to the positive feedback in the process of the laser-induced defects generation.

Key words: multi-pulse laser irradiation, defects generation, damage threshold, borate crystals

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Поступове накопичення малих структурних змін, індукованих опроміненням багатьма короткотривалими відносно слабкими лазерними імпульсами, призводить до катастрофічної руйнації матеріалів, що складає чи не головну проблему стійкості матеріалів до впливу лазерного опромінення. Типовим явищем при багатоімпульсному лазерному руйнуванні (БЛР) матеріалів є зниження кількості лазерних імпульсів, що призводять до руйнування, при збільшенні їх потужності. На даний час моделі, які б задовільно пояснювали макроскопічне руйнування матеріалів різної природи внаслідок накопичення мікроскопічних структурних змін, розвинені недостатньо. Значну увагу при вивченні БЛР було присвячено такому поширеному напівпровіднику як кремній [1]. Зокрема, було встановлено, що існує мінімальний рівень інтенсивності опромінення I_{th} , нижче якого руйнування не відбувається при довільній кількості імпульсів. БЛР досліджувалась також і у прозорих діелектриках, причому залежність критичної кількості імпульсів в серії від інтенсивності лазерного опромінення для прозорих матеріалів має такий самий вигляд, як і у випадку середовищ з поглинанням [2]. Для пояснення БЛР запропоновано два підходи:

- статистичний механізм, при якому існує скінчена імовірність руйнування одним імпульсом довільної інтенсивності (однак, на основі літературних даних, цей механізм описує руйнування лише первісно дефектних матеріалів);

- механізм поступових мікроскопічних змін, які виникають внаслідок генерації дефектів при їх накопиченні у кристалі від імпульсу до імпульсу. Таке накопичення призводить, в окремих випадках, до збільшення поглинання матеріалу та служить причиною виникнення БЛР.

Виклад основного матеріалу

Основна частина. Розвинена на даний час модель процесу руйнування напівпровідникових

кристалів під дією потужного лазерного опромінення може бути поширена і на прозорі діелектрики. Спільною рисою при цьому є генерація точкових дефектів при опроміненні. У напівпровідникових кристалах ці дефекти накопичуються в кристалі від імпульсу до імпульсу завдяки локалізації енергії електронно-діркових пар на окремих атомах кристалічної ґратки. Це надалі індукує локальне напруження, яке при перевищенні порогового значення призводить до пластичної деформації. Вона, своєю чергою, провокує швидкі незворотні зміни оптичних властивостей кристала. У цьому випадку можна застосувати принцип накопичення точкових дефектів для поширення БЛР в сильно поглинаючих напівпровідниках [3,4]. Механізм генерації точкових дефектів в даному випадку можна вважати термофлуктуаційним [4]. Крім того, енергія утворення дефекту зменшується за рахунок лазерно-індукованого електронного збудження, нагріву та дефектно-індукованої деформації. Останній фактор є особливо важливим для пояснення механізму БЛР, оскільки він призводить до вибухоподібного накопичення дефектів подібно до теплового вибуху в екзотермічних реакціях; проте в останньому випадку додатний зворотний зв'язок здійснюється через температурне поле, а у випадку дефектів – через поле деформацій [4,5].

Нехай опромінення напівпровідникового кристала здійснюється серією коротких імпульсів ($\tau = 10^{-10}$ с) з довжиною хвилі, що лежить в області поглинання кристала ($\lambda = 532$ нм). Прийемо коефіцієнт поглинання $\alpha = 10^4$ см $^{-1}$, опромінювана поверхня $z = 0$. Частота повторення імпульсів $1/\Delta t$, радіус лазерного пучка на поверхні кристала $r_0 \gg 0.1$ мкм. Процеси, що відбуваються при опроміненні, можна представити наступним чином. Нагрівання кристала лазерним випромінюванням викликає його деформацію, що супроводжується виникненням локальних електронних збуджень. Це, своєю чергою, понижує енергію утворення дефектів і підвищує їх концентрацію у приповерхневому шарі ($h_d = 10^{-5}$ см) [4]. Рівноважна концентрація дефектів при зменшенні енергії їх утворення і підвищенні температури є набагато більшою, ніж під дією власне лазерного імпульсу. Оскільки інтервал часу між імпульсами Δt є набагато більшим за ефективний час температурної релаксації, поверхня кристала охолоджується майже до початкової температури [6]. Крім того, утворені за час дії імпульсу вакансії у приповерхневому шарі не встигають зникнути, таким чином виникає дефектозбагачений шар товщиною h_d . Внаслідок зростання концентрації дефектів відбувається збільшення деформації кристала, що призводить до пониження енергії дефектоутворення. Це зумовлює більш ефективну генерацію дефектів під час наступного лазерного імпульсу. Коли генерація точкових дефектів n є більшою за деяке критичне значення n_c , просторово-однорідний розподіл дефектів стає неоднорідним і починається колективне утворення пор і кластерів дефектів. При подальшому підвищенні концентрації дефектів та при перевищенні порогу $n_{dam} = \beta n_c$, $\beta \gg 1$ (при значенні параметра $\beta = 1$ починають з'являтися кластери) пори зливаються у великі порожнини (тріщини), що веде до початку руйнування. Таким чином, протягне поле дефектів у кристалі внаслідок колективних взаємодій (або внаслідок первісних неоднорідностей) є внутрішньо нестабільним. Колективна взаємодія дефектів має пружний характер, тобто точкові дефекти розглядаються як тверді включення. Усереднена деформація ґратки $\text{div } \vec{u}$ (\vec{u} - вектор зміщення) зумовлює виникнення додаткової енергії точкових дефектів

$$H_d = -\vartheta_d \text{div} u; \quad \vartheta_d = k \Omega_d; \quad \Omega_d = a^3 \text{sign} d,$$

k – модуль всебічного стиску, Ω_d - потужність центра, a - стала ґратки, n - кількість атомів в одиниці об'єму, $\text{sign} d = -1$ для вакансій, $\text{sign} d = 1$ для міжвузля. Деформація середовища складається з деформації, створеної дефектами, і деформації, викликаной лазерно-індукованим нагріванням і збудженням електронно-діркової плазми:

$$\text{div} u = \text{div} u_d + \text{div} u_L.$$

$\text{div} u_d$ можна знайти з рівняння ($\text{div} u_d = \xi_d$):

$$\frac{d^2 \xi_d}{dt^2} = c_1^2 \cdot \Delta \xi_d - \frac{\vartheta_d}{\rho},$$

c_1 – швидкість звуку, ρ – густина речовини. В стаціонарному випадку $k = \rho c_1^2$:

$$\text{div} u_d = \xi_d - \Omega_d n_d; \quad H_d = -k \Omega_d \text{div} u = -\vartheta_d \Omega_d n_d.$$

Тоді енергія утворення дефекту може бути визначена наступним чином:

$$F_d = E_d - \vartheta_d \Omega_d n_d = E_{d0} - E_{ee} - \vartheta_d \text{div} u_L - \vartheta_d \Omega_d n_d,$$

E_{d0} - термофлуктуаційна енергія, E_{ee} - енергія локального електронного збудження, яка понижує

ефективну енергію утворення.

Конкуренція процесів генерації (G_d), рекомбінації (R_d) та дифузії (D_d) визначатиме швидкість зміни відносної концентрації дефектів $N_d = \frac{n_d}{n}$:

$$\frac{dN}{dt} = D_d \left(\frac{d^2 N_d}{dx^2} \right) - R_d + G_d,$$

D_d - коефіцієнт дифузії. Рівняння має різну форму під час дії імпульсу і в проміжках між імпульсами. Під час дії імпульсу нехтуємо рекомбінацією та дифузією завдяки великій рівноважній концентрації дефектів та неефективності дифузії протягом часу дії імпульсу:

$$N_d^{eq} = \exp \left(- \frac{E_d - |\theta_d| N_d^{eq}}{k_B T} \right).$$

Якщо під час імпульсу температура постійна, тоді кількість дефектів, породжених імпульсом:

$$\Delta N_m^+ = -\varepsilon \ln \left[1 - g_0 \tau_p \varepsilon_d^{-1} \exp \left(- \frac{E_d - |\theta_d| N_d(-\tau_p)}{k_B T} \right) \right].$$

Між імпульсами головну роль відіграють рекомбінація та дифузія

$$\frac{dN_d}{dt} = D_d \left(\frac{d^2 N_d}{dz^2} \right) - \frac{N_d}{\tau_d},$$

де τ_d - час життя дефекту, N_d - їх концентрація на поверхні при $t = 0$ (тобто в кінці імпульсу). Із врахуванням граничних та початкових умов можна знайти також порогову температуру T_{th} , при перевищенні якої починається накопичення дефектів у кристалі:

$$T_{th} = \frac{E_d}{k_B} \left[\frac{E_d}{k_B T_0} + \ln(g_0 \tau_p c) \right]^{-1}.$$

Таким чином, температура T_{th} визначає поріг інтенсивності I_{th} , нижче якого руйнування не відбувається при будь-якій кількості імпульсів. Коефіцієнт поглинання:

$$\alpha(T) = \alpha_0 \exp \left(\frac{T}{T_s} \right),$$

α_0 , T_s – константи. За умови

$$\frac{dT}{dt} = \frac{I(1-R)\alpha_0}{c_V} \exp \left(\frac{T}{T_s} \right),$$

де R – коефіцієнт оптичного відбивання, c_V – теплоємність; звідси можна знайти середнє значення температури за час дії імпульсу:

$$T_p = T_0 - 0.5 T_s \ln \left[1 - \frac{I(1-R)\tau_p \alpha_0}{T_s c_V} \exp \frac{T_0}{T_s} \right].$$

Враховуючи $T_p = T_{th}$, отримаємо остаточний вираз для порогової інтенсивності:

$$I_{th} = T_s c_V [(1-R)\tau_p \alpha(0)]^{-1} \left(1 - \exp \left[-2 \frac{T_{th} - T_0}{T_s} \right] \right)$$

Таким чином, взаємодія точкового дефекту з полем деформації, утвореним завдяки процесу БЛР, призводить до зниження енергії утворення дефекту, що викликає появу додатного зворотного зв'язку у процесі лазерно-індукованої генерації дефектів.

Розглянута вище модель була застосована для розрахунку порогової інтенсивності опромінення

кристалічних зразків класу боратів (β -BaB₂O₄ та Li₂B₄O₇). Дані кристали широко застосовуються у нелінійній оптиці, тому для них питання радіаційної стійкості є надзвичайно важливим. У моделі використано наступні значення параметрів, які відповідають результатам експериментальних вимірювань [7-9]: $\alpha_0 = 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, $T_s = 430 \text{ K}$, $T_0 = 300 \text{ K}$, $\vartheta_d = ka^3 = 10^{-11} \text{ ерг}$, $K = 10^{12} \text{ ерг/см}^3$, $a^3 = 10^{-23} \text{ см}^3$, $D_d = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $\tau_d = h_d^2/D_d = 10^3 \text{ с/см}^{-1}$, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$. Такий параметр як перенормована енергія лазерно-індукованого утворення дефекту E_d змінювався в околі значення 1eВ [7]. Коефіцієнт відбивання вимірювали при куті падіння променя близькому до нормального. Середня за час дії імпульсу температура для обох кристалів становила 422.89K для β -BaB₂O₄ та 462.67K для Li₂B₄O₇. Відповідно, розраховані за моделлю порогові інтенсивності для цих кристалів становлять $2.235 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ (β -BaB₂O₄) та $2.689 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ (Li₂B₄O₇), що добре підтверджується експериментально. Після опромінення вказаними дозами обидвох кристалів в об'ємі зразків виразно проглядалися зіркоподібні пошкодження, які поступово поглиблюються та поширюються при збільшенні дози опромінення та, врешті, призводять до механічного руйнування зразків [8, 9].

Таблиця 1
Залежність порогу руйнування від розмірів неоднорідностей у кристалах β -BaB₂O₄ і Li₂B₄O₇ для лазерного опромінення ($\lambda = 1.064 \text{ мкм}$)

l, мкм	S _{пор} · 10 ⁸ , Вт/м ²	
	β -BaB ₂ O ₄	Li ₂ B ₄ O ₇
100	1.362	1.468
50	3.897	4.1998
20	22.62	24.38
15	51.54	55.54
12	143.35	154.43
11	299.05	322.20
10.5	6120.23	6596.0
10.2	15520.0	16720.0
10.1	31200.0	33620.2

Зазначимо, що величина такого визначального для нелінійно-оптичних матеріалів параметра як гранична руйнівна доза, у випадку кристалів боратів за даними різних авторів істотно відрізняється. Це стосується порогу лазерно-індукованого руйнування як для поверхні кристала, так і для його об'єму. Причиною цього може бути не лише різна якість об'єктів дослідження (ступінь поверхневої та об'ємної досконалості кристалів, наявність в них мікрровключень та ін.), але й специфіка конкретного експерименту (довжина хвилі лазерного випромінювання, режим дії лазерного пучка, його тривалість, частота повторення імпульсу, ширина пучка, його геометрія і т.п.). Крім того, далеко неоднозначним є критерій, згідно з яким оцінюють поріг руйнування. Так, в окремих випадках, поріг руйнування одиничними імпульсами визначають як інтенсивність лазерного імпульсу, який викликає пошкодження матеріалу у 50% випадків. Однак, у випадку опромінення кристала повторюваними світловими імпульсами, цей поріг може проявитись при значно менших енергіях. Причиною цього є локальне накопичення мікроскопічної руйнівної деградації матеріалу, яка згодом призводить до руйнування. Перебіг багатоімпульсного руйнування також суттєво залежить від довжини хвилі лазерного випромінювання.

Опромінення кристалу β -BaB₂O₄ здійснювалось за допомогою неодимового лазера ($\lambda = 1064 \text{ мкм}$), який працював в імпульсному режимі (тривалість імпульсу 0.4нс). Контрольоване послаблення лазерного пучка здійснювалось за допомогою діафрагмування. Кристал опромінювали лазерними імпульсами однакової потужності з наступним візуальним контролем об'єкта. Як показали спостереження, порогова густина потужності, при якій відбувається руйнування кристала β -BaB₂O₄ в об'ємі, не перевищує $2 \cdot 10^{10} \text{ Вт/см}^2$ [8]. Характер лазерно-індукованих пошкоджень у кристалі β -BaB₂O₄ є специфічним – вони мають форму характерних зіркоподібних тріщин, промені яких розходяться у строго визначених напрямках. Морфологія центрів руйнування підтверджує припущення, що тріщини поширюються саме вздовж напрямків дзеркальних площин 3m-симетрії [8]. Пошкоджені дією потужного лазерного пучка кристали β -BaB₂O₄ в області оптичної прозорості мають дещо нижчий коефіцієнт пропускання, що зумовлено, очевидно, розсіянням світла на утворених в об'ємі тріщинах і поодиноких кавернах на поверхні зразка. Природно очікувати, що подібна еволюція лазерно-індукованих деструктивних змін повинна спостерігатись і для кристалів Li₂B₄O₇. Однак поріг руйнування цього матеріалу є дещо вищим в силу його більшої радіаційної стійкості (див. Табл.1).

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Розвинена для напівпровідникових матеріалів модель багатоімпульсного лазерного руйнування (БЛР), в основі якої покладений механізм вибухового накопичення дефектів, була успішно застосована для розрахунку порогової інтенсивності опромінення кристалічних зразків класу боратів (β -BaB₂O₄ та Li₂B₄O₇).

Для розрахунків використано низку необхідних для даної моделі параметрів, що відповідають відомим експериментальним даним. Знайдено величину порогової інтенсивності для кристалів (β - BaB_2O_4) та ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), що становить $2.235 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$ та $2.689 \cdot 10^7 \text{ Вт/см}^2$, відповідно. Результати розрахунків за приведеною моделлю підтверджено експериментальними вимірюваннями. Виявлено, що при повторному опроміненні цих кристалів у них виразно проглядаються зіркоподібні пошкодження, які врешті решт призводять до механічного руйнування зразків.

Література

1. Володин Б.Л., Емельянов В.И., Шлыков Ю.Г. Взрывное накопление точечных дефектов как механизм многоимпульсного разрушения поглощающих сред. // Квантовая электроника.- 1993.- Т.20, №1.- С.57-61.
2. Бломберген Н. Электрический пробой в твердых телах под действием лазерного излучения.// Квантовая электроника.- 1974.- Т.1, №4.- С.786-805.
3. Martin P. Radiation effects on laser damage in KU-1 quartz glass / Martin P., Morono A., Hodgson E.R. // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol.283-287, Part 2. – P. 894-897. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00116-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00116-1)
4. O'Leary S.K. Semiclassical density-of-states and optical-absorption analysis of amorphous semiconductors / O'Leary S.K., Zukotynsky S., Perz J.M. // Physical Review B. – 1995. – Vol.51, №7. – P. 4143-4149. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4143>
5. Афанасьєва О.В. Лазерна поверхнева обробка матеріалів / Афанасьєва О.В., Лалазарова Н.О., Федоренко Є.П. – Харків: ФОП Панов А.М., 2020. – 100 с. – ISBN 978-617-7859-35-1.
6. Шуаїбов О.К. Лазерні джерела випромінювання та їх застосування в мікроелектроніці. Навчальний посібник / Шуаїбов О.К., І.І.Опачко, І.Е.Качер, М.П.Чучман – Ужгород. Ужгородський національний університет, фізичний та інженерно-фізичний факультети, 2009. – 238 с.
7. Стельмах Н.С. Радиационно-оптические свойства кристаллов $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$ / Стельмах Н.С., Крицкая В.Е., Пирогова Г.Н. // Неорганические материалы. – 1996. – Т.12, №8. – С. 995-997.
8. Біленька О.Б. Лазерна стійкість кристалів боратів // Вісник Львівського університету. Серія фізична. «Фізика і хімія матеріалів електронної техніки». – Львів, 1998. – №31. – С. 3-5.
9. H.Nakatani Laser-induced damage in beta-barium metaborate / H.Nakatani, W.R.Bosenberg, L.K.Cheng, C.L.Tang // Applied Physics Letters. – 1988. – Vol.53, №26. – P. 2587-2589.

References

1. Volodyn B.L., Emelianov V.Y., Shlykov Yu.H. Vzryvnoe nakoplenye tochechnykh defektov kak mekhanizm mnohoimpul'snogo razrusheniya pohloshchaiushchykh sred. // Kvantovaya elektronika.- 1993.- T.20, №1.- S.57-61.
2. Blomberhen N. Elektricheskiy proboi v tverdykh telakh pod deistviyem lazernogo yzlucheniya.// Kvantovaya elektronika.- 1974.- T.1, №4.- S.786-805.
3. Martin P. Radiation effects on laser damage in KU-1 quartz glass / Martin P., Morono A., Hodgson E.R. // Journal of Nuclear Materials. – 2000. – Vol.283-287, Part 2. – P. 894-897. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00116-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00116-1)
4. O'Leary S.K. Semiclassical density-of-states and optical-absorption analysis of amorphous semiconductors / O'Leary S.K., Zukotynsky S., Perz J.M. // Physical Review B. – 1995. – Vol.51, №7. – P. 4143-4149. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.51.4143>
5. Afanasieva O.V. Lazerna poverkhneva obrobka materialiv / Afanasieva O.V., Lalazarova N.O., Fedorenko Ye.P. – Kharkiv: FOP Panov A.M., 2020. – 100 s. – ISBN 978-617-7859-35-1.
6. Shuaibov O.K. Lazerni dzherela vyprominiuvannya ta yikh zastosuvannya v mikroelektronitsi. Navchalnyi posibnyk / Shuaibov O.K., I.I.Opachko, I.E.Kacher, M.P.Chuchman – Uzhhorod. Uzhhorodskiy natsionalnyi universytet, fizychniy ta inzhenerno-fizychniy fakultety, 2009. – 238 s.
7. Stelmakh N.S. Radyatsionno-opticheskiye svoystva krystallov $\beta - \text{BaB}_2\text{O}_4$ / Stelmakh N.S., Krytskaia V.E., Pyrohova H.N. // Neorganicheskiye materialy. – 1996. – T.12, №8. – S. 995-997.
8. Bilenka O.B. Lazerna stiikist krystaliv borativ // Visnyk Lvivskoho universytetu. Seriya fizychna. «Fizyka i khimii materialiv elektronnoi tekhniki». – Lviv, 1998. – №31. – S. 3-5.
9. H.Nakatani Laser-induced damage in beta-barium metaborate / H.Nakatani, W.R.Bosenberg, L.K.Cheng, C.L.Tang // Applied Physics Letters. – 1988. – Vol.53, №26. – P. 2587-2589.