

K. PLUCIŃSKI*, M. MAKOWSKA-JANUSIK**^a, I.V. KITYK**,
J. BERDOWSKI**

*Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa,

**Instytut Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Al. Armii Krajowej 13/15, PL 42 – 201 Częstochowa,

^a Stypendysta Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej '99

Diagnostyka nieliniowo-optyczna warstw SiON naniesionych na monokryształy Si<111>

ABSTRAKT: Przedmiot prezentowanej pracy stanowią wyniki badań nieliniowo-optycznych własności kryształów Si [111] z naniesioną cienką warstwą SiO_xN_y. W badanych materiałach wykonano pomiary fotoprzeźroczystości (FT) i dwufotonowej absorpcji (DFA) dla fali o długości $\lambda = 1060$ nm. Przeprowadzone badania wykazały, że maksymalne fotoindukowane zmiany obserwowane są dla temperatur poniżej 50 K i czasu opóźnienia pomiędzy pompującym i sondującym promieniem w zakresie od 0.2 do 0.5 ps. Istotną rolę w badanych zjawiskach odgrywają relacje stosunku O/N oraz grubość odpowiednich warstw SiO_xN_y. Przedstawiono również interpretację teoretyczną badanych zjawisk opracowaną na podstawie geometrycznej optymalizacji *ab initio*.

Słowa kluczowe: SiON; cienkie warstwy; dwufotonowa absorpcja; zjawiska fotoindukowane;

I. Wstęp

W ostatnich latach obserwuje się wzrost zainteresowania możliwością wykorzystania warstw SiO_xN_y w elektrotechnice i mikroelektronice [1,2]. Na podstawie ogólnej analizy powierzchni tych materiałów można przewidzieć istnienie fotoindukowanych zmian optycznych oraz dwufotonowej absorpcji. Zjawiska te powinny być wywołane lokalnymi poziomami energetycznymi pojawiającymi się na granicy między cienką warstwą SiON a kryształem Si.

W związku z tym przeprowadzono badania fotoindukowanych zmian własności optycznych wspomnianych materiałów jako funkcji stosunku zawartości atomów tlenu do atomów azotu w warstwie SiO_xN_y (O/N) oraz grubości tej warstwy poparte gruntowną analizą obliczeń teoretycznych. Wykorzystane w niniejszej pracy metody badań opracowano dla szkieł organicznych [3] i chalcogenowych [4]. Główny cel prezentowanej pracy polega na sprawdzeniu trafności wyboru wymienionych metod w celu badania fotostrukturalnych zmian własności materiału oraz redystrybucji nośników ładunku pod wpływem zewnętrznego pola elektromagnetycznego.

Wychodząc z analizy fenomenologicznej badanych zjawisk można ustalić możliwość dodatkowych zmian liniowych i nieliniowo-optycznych zachodzących na granicy między Si [111] oraz naniesionymi warstwami SiO_xN_y . Odzwierciedla to pojawienie się gradientu potencjału na granicy Si [111] – SiO_xN_y . W odróżnieniu od tradycyjnych metod optyki nieliniowej, światło lasera YAG:Nd stosujemy zarówno jako wiązkę sondującą próbkę oraz jako wiązkę stymulującą zmiany fotoindukowane.

II. Metody doświadczalne

II. 1. Przygotowanie próbek

Wszystkie procesy syntezy próbek prowadzone były w warunkach ultrawysokiej próżni ok. 4×10^{-8} mbar. Jako źródło syntezy warstwy SiON wykorzystano gazy SiH_2Cl_2 , NH_3 i N_2O . W celu przyspieszenia procesu napyłania SiON, próbkę Si [111] ogrzewano naświetlając ją lampą wolframową. Zmieniając stosunek N_2O do NH_3 sterowano stosunkiem O/N. Wzrost kryształów kontrolowano zgodnie z regułą Habrakena [5]. Próbki syntezowano w IMP-CNRS-GP2M, Universite de Perpignan. W trakcie badań temperaturę próbek zmieniano w przedziale od 120K do 1450K. Stechiometrię próbek kontrolowano metodą EXASF w przedziale 280 – 1500 eV. Badane próbki miały kształt płytek równoległościennych o grubości od 10 do 30 nm i powierzchni 1 cm^2 .

II. 2. Aparatura do badań nieliniowo-optycznych

Wzbudzenie struktury elektronowej badanych materiałów prowadzono impulsami o długości fali $\lambda = 1060 \text{ nm}$. Detekcję promieniowania lasera YAG:Nd rejestrowano fotopowielaczem FEU-79 (FEU-39). Pomiary prowadzono w trybie pulsacyjnym z częstotliwością powtarzania 12 Hz. Czas trwania impulsu wynosił od 1 do 3000 ps, co pozwalało uniknąć nagrzewania się próbek. Pomiary prowadzono metodami prześwietlania oraz przy użyciu światła odbitego. Dla każdej grubości próbki przeprowadzono około 160 pomiarów. Gęstość mocy światła laserowego wynosiła od 0.75 do 1.1 GW/cm^2 . Podczas wykonywanych pomiarów kontrolowano fotoindukowane zmiany zachodzące wewnątrz kryształów Si [111] w celu wyeliminowania wpływu podłoża na otrzymane dane eksperymentalne.

Transmisja (T) światła laserowego o natężeniu I_p padającego na próbkę jest proporcjonalna do współczynnika dwufotonowej absorpcji β

$$T \approx 1 - \beta I_p d \quad (1)$$

Gdzie d jest grubością próbki. Uwzględniając współczynnik odbicia światła R, współczynnik pochłaniania przyjmuje postać:

$$K(I) = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{1-R}{2T} \sqrt{\left(\frac{1-R}{2T} \right)^2 + 4R^2} \right] \quad (2)$$

Mierząc widma odbicia i transmisji otrzymano widma absorpcji. Z otrzymanej zależności wielkości K od I oraz wyeliminowania wpływu podłoża obliczono współ-

czynnik dwufotonowej absorpcji β . W celu wyeliminowania rozpraszania hyper-Ramanowskiego przeprowadzono dodatkowe badania transmisji i odbicia światła rozproszonego w przedziale do 3000 cm^{-1} , rozpoczynając od długości fali $\lambda = 1060 \text{ nm}$. Zaobserwowano trzy linie hyper-Ramanowskie w przedziale 1200 cm^{-1} i 1800 cm^{-1} . Natężenie tych linii było co najmniej o 13 rzędów słabsze w porównaniu z sygnałem światła przechodzącego. W pomiarach rozpraszania Ramana oraz hyper-Ramana zastosowano laser He-Ne o długości fali 1150 nm .

Pomiary optyczne prowadzono również pod wysokim ciśnieniem działającym na próbkę ($0.1 - 20 \text{ GPa}$) w przedziale temperatur $77 - 450 \text{ K}$.

III. Struktura energetyczna badanych materiałów na granicy SiON/Si[111]

Podstawą obliczeń teoretycznych była procedura zaproponowana w pracy [7]. Energię całkowitą obliczono w ramach metody Density Functional Theory (DFT) i pseudopotencjału nielokalnego stosując minimalizację Hartree Focka względem gęstości $\rho(r)$ [8]:

$$U[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_{n-e}[\rho(r)] + V_{e-e}[\rho(r)] + V_{e-c}[\rho(r)]; \quad (3)$$

gdzie

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\beta,l} |\Psi(l, \mathbf{r}, \beta)|^2. \quad (4)$$

Do wyrażenia (3) włączono wszystkie rodzaje oddziaływań. $V_{n-e}[\rho(r)]$ odpowiada elektronowo-rdzeniowym oddziaływaniom Coulombowskim, które mogą być opisane w formie przedstawionej w pracy [7]. $V_{e-e}[\rho(r)]$ i $V_{e-c}[\rho(r)]$ są ekranującymi potencjałami odpowiadającymi oddziaływaniom elektronowo-elektronowym oraz elektronowo-korelacyjnym z wykorzystaniem których przeprowadzono procedurę ekstrapolacji nieliniowej. Funkcjonał gęstości energii kinetycznej $T[\rho(r)]$ obliczono w przybliżeniu Thomasa i Fermiego. Dzięki temu wprowadzono odpowiednie pseudofunkcje jak również pochodne pseudopotencjałów w postaci dogodnej do rozwiązania elementów macierzowych równania sekularnego, zwłaszcza:

$$\Psi(l, \mathbf{r}, \beta) = \sum_n a_n^{(\beta)} r^n \exp(-\alpha_n^{(l,\beta)} r^n), \quad (5)$$

gdzie β określa rodzaj atomów; l odpowiada momentowi pędu. Współczynniki a i α są współczynnikami obliczonymi poprzez procedurę nieliniowej optycznej ekstrapolacji. Pseudopotencjał, który miał postać:

$$V_{ps}^{(\beta,l)}(\mathbf{r}) = \sum_i (A_i^{(\beta)} + r^2 A_{i+3}^{(\beta)} \exp(-\alpha_i^{(l,\beta)} r^2)), \quad (6)$$

pozwoлил obliczyć odpowiednie elementy macierzowe w postaci analitycznej.

Naszym zadaniem było rozwiązanie równania:

$$\left\| \left[\left[\frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{G}_n)^2}{2m - E(\mathbf{k})} \right]_{\delta\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \right] \delta n, n + \sum_{\alpha} V_{\alpha}(\mathbf{G}'_n - \mathbf{G}_n) S_{\alpha}(\mathbf{G}'_n - \mathbf{G}_n) \right\| = 0 \quad (7)$$

gdzie $E(\mathbf{k})$ jest poszukiwaną energią własną w $\mathbf{k}$ -tym punkcie strefy Brillouina, natomiast $\mathbf{G}'_n, \mathbf{G}_n$ są oddziaływującymi falami płaskimi. Czynniki strukturalny dla atomu rodzaju b można obliczyć wychodząc z równania:

$$S_b(\mathbf{G}'_n - \mathbf{G}_n) = 1/\Omega N_a \sum \exp(-i(\mathbf{G}'_n - \mathbf{G}_n)\tau_b), \quad (8)$$

Dla monokryształów Si jak i dla warstw amorficznych SiON w celu osiągnięcia zbieżności obliczeń iteracyjnych minimum energii całkowitej określono na 0.02 eV. Wybrano bazę fal płaskich w ilości od 188 do 324.

Równanie sekularne (7) rozwiązuje się wykorzystując metodę QL dodając od 30 do 50 dodatkowych fal płaskich zgodnie z przybliżoną teorią perturbacji Lowdina z rozszerzoną bazą fal płaskich. Przekształcenie Fouriera dla pseudopotencjału przyjmuje postać:

$$V_\alpha(\mathbf{G}'_n - \mathbf{G}_n) = 1/W \int V_\alpha(\mathbf{r}) \exp[-i(\mathbf{G}'_n - \mathbf{G}_n)\mathbf{r}] d\mathbf{r}, \quad (9)$$

Efekty ekranowania uwzględniono stosując parametryzację Perdew-Zunger [9] i Ceperley-Alder expression [10] w postaci:

$$\mu_{xc} = -0.6193/r_s - 0.14392/(1 + 1.0529r_s^{1/2} + 0.3334r_s) \{1 + [(0.5264r_s^{1/2} + 0.3334r_s) / (3(1 + 1.0529r_s^{1/2} + 0.3334r_s))]\} \quad \text{dla } r_s > 1 \quad (10)$$

$$\mu_{xc} = -0.6193/r_s + 0.031 \ln(r_s) - 0.0583 \quad \text{dla } r_s < 1 \quad (11)$$

Gdzie $r_s = [3/(4\pi\rho)]^{1/3}$, a ρ jest gęstością elektronów.

Aby obliczyć rozkład gęstości elektronów wykorzystano metodę punktów specjalnych Chadhi-Cohen [11]. Procedurę diagonalizacji przeprowadzono dla każdego typu strukturalnego.

Przyspieszenie procedury zbieżności osiągnięto mieszając $(m - 1)$ -szą iterację z 70% wyjściowej gęstości elektronów przed podstawieniem do następnego równania. Kryterium samouzgodnienia polega na spełnieniu warunku:

$$|\rho_{out,m} - \rho_{in,m}| < \varepsilon \quad (12)$$

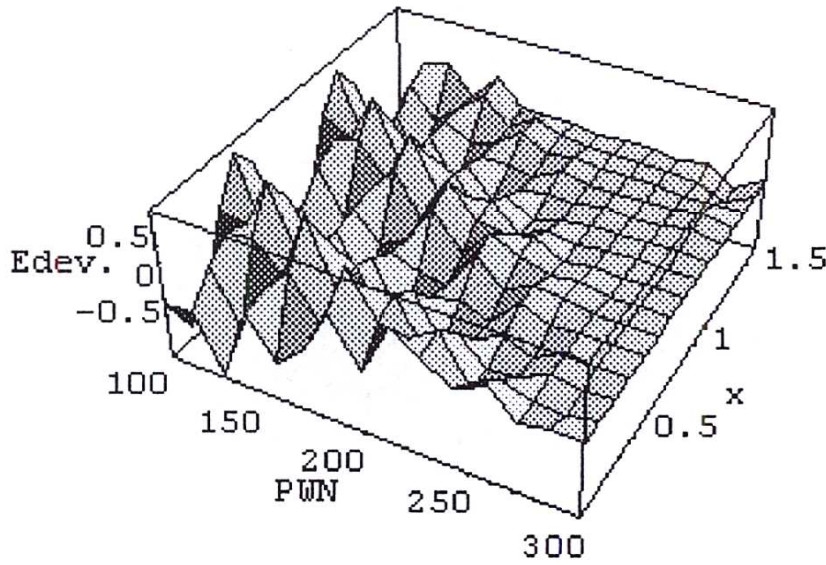
w m -tym kroku iteracji. Głównym warunkiem zbieżności jest różnica między wejściową i wyjściową iteracją mniejsza od $\varepsilon = 0.10\%$.

Przy przejściu do realnej struktury SiON-Si[111] efektywny potencjał przedstawiono jako superpozycja struktury podobnej do amorficznej oraz struktury krystalicznej:

$$V(\mathbf{G}) = 1/\Omega_{SiON} \int g_{SiON} V^{SiON}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + 1/\Omega_{Si} (g_{Si} V^{Si}(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{G}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}), \quad (13)$$

gdzie $\mathbf{G}$ odpowiada efektywnym falom płaskim w pierwszej quazi-strefie Brillouina; g_{SiON} i g_{Si} odpowiadają mnożnikom wagowym bezpośrednio powiązanym z warstwą SiON oraz Si. $V^{SiON}(\mathbf{r})$ oraz $V^{Si}(\mathbf{r})$ są potencjałami odpowiadającymi SiON i krystalicznemu Si. Pierwszy człon odpowiada własnościom objętościowym, natomiast drugi tłu amorficznemu oraz odpowiednim stanom między powierzchniowym.

Z rys. 1 widać, że przerwa energetyczna obliczona metodą PP jest bardzo czuła od wybranego przekroju i od parametru Perdew-Aldera r_s . Jednak dane otrzymane metodą PP są niestabilne. Taka niestabilność może być wywołana trudnością w opisanu obsadzonych poziomów walencyjnych w ramach modelu PP dla dużych fragmentów strukturalnych.



Rys. 1. Zależność relatywnego odchylenia przerwy energetycznej od promienia rozważanej komórki x i parametru Perdew-Aldera PWN.

W celu osiągnięcia procedury zbieżności bardziej stabilne okazały się zmodyfikowane funkcje falowe PP ortogonalizowane do funkcji falowych LCAO. Odpowiednia procedura szczegółowo opisana została w pracy [12]. Bazę LCAO określono stosując teorię Blocha w przestrzeni rzeczywistej:

$$\chi_{k,n}(\mathbf{r}) = N^{-1/2} \sum_{\tau} \exp(i\mathbf{k}\tau_n) |1, \mathbf{r} - \tau_n\rangle \quad (14)$$

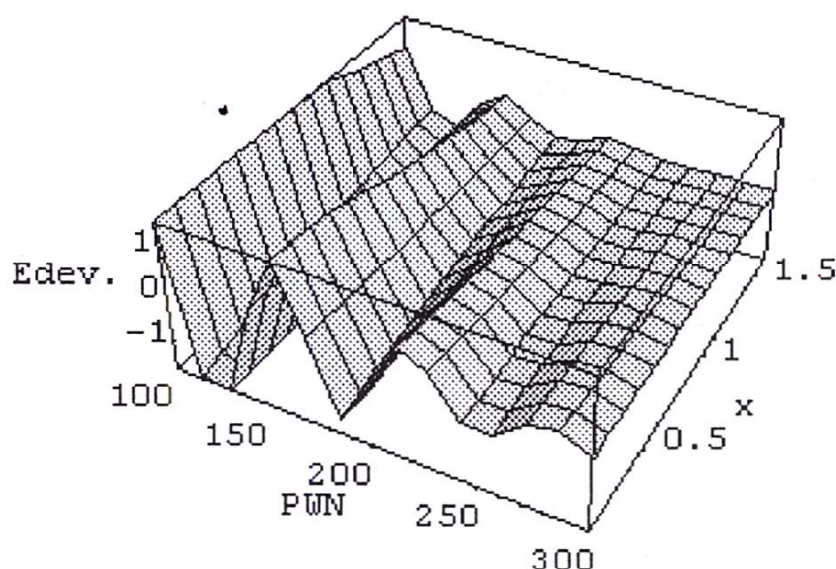
gdzie $|1\rangle$ jest bazą LCAO Slatera odpowiadającą l -orbitalnym symetriom (zwłaszcza s , p , d), a τ_n jest pozycją n -ego atomu. Krystaliczne stany przypowierzchniowe oraz tło podobne do amorficznego rozpatrzono uwzględniając odpowiednie wektory quazi-translacji.

W każdym etapie opisanego postępowania tworzą superpozycję początkowej bazy PP renormalizowanej przez funkcje falowe LCAO. Renormalizowane funkcje PP zostały zbudowane w postaci:

$$B_{q'\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = B_{q\alpha}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) + \sum_{y=1}^N \sum_{\lambda\gamma}^{N_{c\infty}} a_{q\alpha, \lambda\gamma} B_{l\gamma}(\mathbf{k}, \mathbf{r}), \quad (15)$$

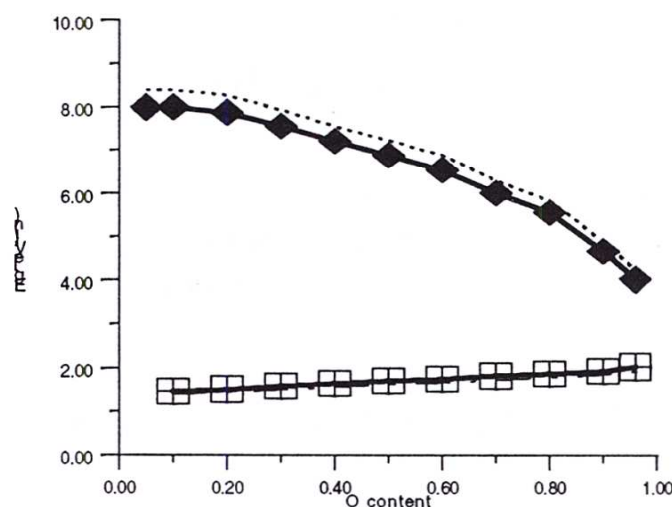
Wyraz $B_{l\gamma}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$ jest ograniczony do pasm przewodnictwa, a współczynniki $a_{q\alpha, \lambda\gamma}$ są obliczane poprzez ortogonalizację bazy LCAO względem funkcji falowych PP. Taki sposób ujęcia problemu pozwolił osiągnąć zadowalającą stabilizację otrzymanych wyników obliczeń (rys. 2.).

Uwzględnienie wiązań Si-N prowadzi do istotnego zmniejszenia przerwy energetycznej, natomiast w obszarach Si-O pojawiają się lokalne poziomy pułapujące w związku z czym można przewidzieć większy gradient rozkładu gęstości elektronowej. Prowadzi to do wzrostu dipolowych elementów macierzowych determinujących przenikalności optyczne.



Rys. 2. Wpływ procedury ortogonalizacji na stabilizację obliczonej przerwy energetycznej.

Obliczoną zależność przerwy energetycznej E_g i współczynnika załamania n od wielkości stosunku N/O pokazano na rys. 3.



Rys. 3. Zależność przerwy energetycznej E_g $\square$ i współczynnika załamania n $\blacklozenge$ w zależności od stężenia tlenu. Linia przerywana — zależność teoretyczna.

Wzrost przerwy energetycznej wraz ze wzrostem stężenia tlenu prowadzi do zwiększenia wysokości bariery energetycznej na granicy Si – izolator. Należy zauważyć dobrą zgodność wyników doświadczalnych z teoretycznymi. Wskazuje to na trafność zaproponowanej metody. Niektóre rozbieżności wynikają z nieuwzględnienia w obliczeniach oddziaływań elektronowo-fononowych. Większość metod tłumaczących charakterystyki prądowo-napięciowe warstw azotowych są oparte na mechanizmach wzbudzenia nośników z pułapek [13]. W pracy [14] ustalono dominującą rolę dziur w mechanizmie przewodnictwa.

IV. Geometryczna optymalizacja topologii badanych materiałów

W celu przeprowadzenia geometrycznej optymalizacji rozwinięto podejście dynamiczno-molekularne opisane w pracach [15-19] oraz wykorzystano metodę Becke [20]. Kompleksowe obliczenia na tym etapie prowadzono z wykorzystaniem rozszerzonego programu GAUSSIAN-94. Wymieniona metoda posiada względnie wyższe konwergencje w porównaniu z rozmiarami bazy. Pozwala zmieniać wewnątrzcząsteczkowe i międzycząsteczkowe odległości odgrywające główną rolę w przewidywaniu koncentracji poszczególnych fragmentów.

Układ równań różniczkowych (opcja FINEGRID) z kryteriami zbieżności założonymi z góry polepszano poprzez zastosowanie procedury Bether. W celu zbudowania amorficznej struktury warstwy SiON [21] wykorzystano wariacyjną procedurę Greena rozwiniętą dla szkieł.

Aby zminimalizować grubość rozpatrywanej warstwy eliminujemy zewnętrzną koordynacyjną warstwę atomów. Następnie powtarzamy procedurę opisaną równaniami (13 – 16). Cała procedura rozpoczyna się od granicy efektywnego fragmentu strukturalnego i dynamicznie przesuwa się warstwa po warstwie w głąb próbki. Główny warunek, który powinien być spełniony w każdym kroku molekularnej renormalizacji to stałość energii całkowitej, co przypomina znaną, różniczkową procedurę Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [22 – 24] ze zmienną średnicą efektywnego fragmentu strukturalnego i stałością energii całkowitej dla dwóch kolejnych warstw:

$$U_i[p(r)] = U_{i-1}[p(r)] \quad (16)$$

W wyniku tego uzyskano możliwość nałożenia istotnych ograniczeń w strukturze nadkomórki. To z kolei prowadzi do wzrostu dokładności rozwiązania odpowiedniego równania sekularnego. Jako wyjściową bazę wybraliśmy komórkę krzemową, a następnie przeprowadziliśmy przekształcenia Fouriera dla mniej uporządkowanych struktur.

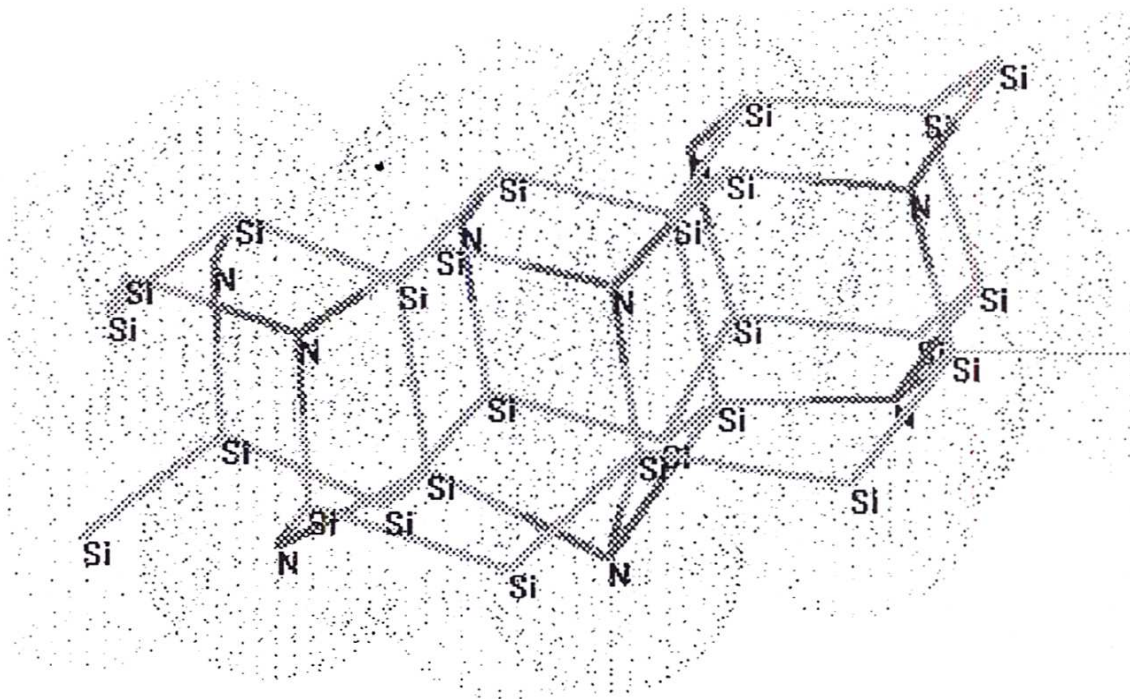
Efektywną grubość próbki d zmieniano od 2 do 40 nm dla zadanej grubości warstwy. Kryterium zbieżności osiąga się, jeżeli różnica pomiędzy dwoma następującymi po sobie wartościami optyimizowanej energii całkowitej staje się mniejsza niż 0.018 eV. Oprócz tego bierze się pod uwagę międzycząsteczkowe oddziaływanie dipol – dipol uwzględniające istniejące oddziaływania mezoskopowe. W wyniku tego otrzymuje się szereg uzgodnionych struktur posiadających różne wartości minimum energii całkowitej dla danego fragmentu strukturalnego. Aby oszacować jaki wkład do prowadzonych obliczeń mają poszczególne fragmenty wprowadzono współczynnik wagowy proporcjonalny do prawdopodobieństwa występowania ich na podstawie statystyki boltzmanowskiej [25]:

$$p_i = \exp(-U_i/k_B T) / \sum \exp(-U_j/k_B T_j) , \quad (16)$$

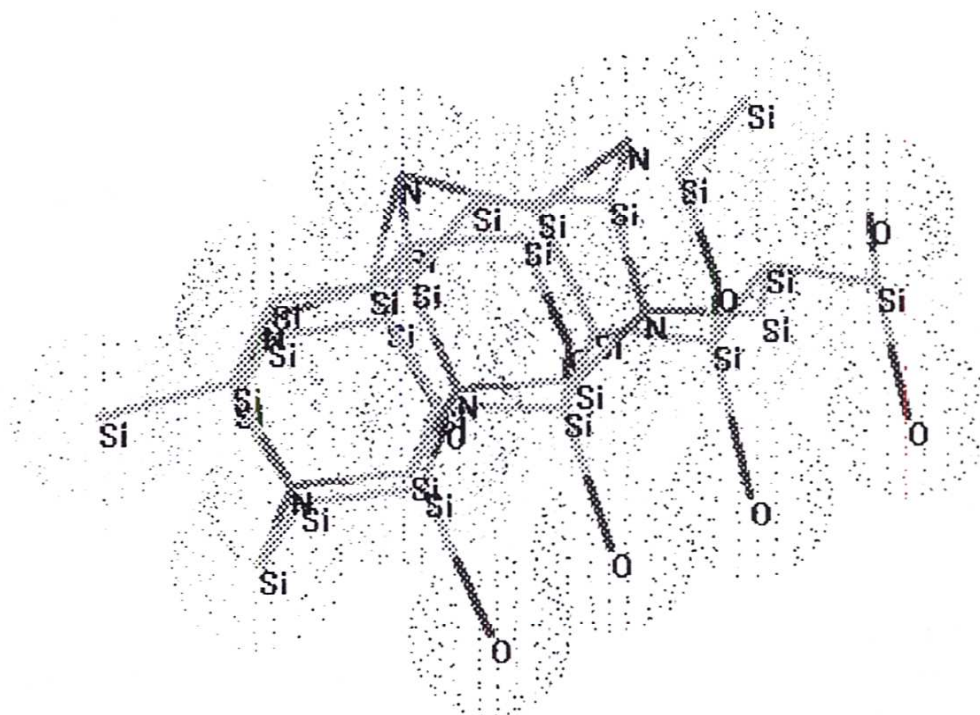
U_j — optymalizowana energia całkowita dla i -ej podkomórki w temperaturze T_j ;

k_B — stała Boltzmana.

Na rys. 4a i 4b zaprezentowano charakterystyczne nadkomórki otrzymane wyżej wymienioną metodą. Wszystkie optymalizacje przeprowadzono jako funkcję grubości d oraz O/N .



Rys. 4a. Typowy przypowierzchniowy fragment struktury SiON ze stosunkiem N/O 0.24.



Rys. 4b. Typowy przypowierzchniowy fragment struktury SiON ze stosunkiem N/O 0.93.

W zależności od O/N otrzymano różne typy strukturalne tła amorficznego oraz quazi kryształów. Wymienione fragmenty strukturalne są sześciennie i heksagonalne. Symetria fragmentu istotnie zależy również od grubości warstwy. Decydująca rola należy jednak do warstwy granicznej oddzielającej tło amorficzne od struktury krystalicznej. W wyniku tego otrzymano zależności warstwy przejściowej od grubości warstwy SiON. Oczywiście warstwa ta determinuje większość własności optycznych i optoelektronicznych.

V. Zjawiska fotoindukowane

Na podstawie przeprowadzonych optymalizacji metodami ab initio dynamiki molekularnej możemy przewidzieć fotoindukowane zmiany stałych optycznych. Wszystkie obliczenia tych stałych przeprowadzono na podstawie tradycyjnych równań. Dla DFA stosujemy równanie:

$$X_{ijk}^{(\omega, \omega)} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{e^3 N}{2!} \hat{P}_{ijk} \sum_k \sum_{\alpha, \beta} \left[\frac{\langle 0|i|\alpha\rangle \langle \alpha|j|\beta\rangle \langle \beta|k|0\rangle}{(2\omega + \omega_\alpha)(\omega + \omega_\beta)} + \right. \\ \left. + \frac{\langle 0|j|\alpha\rangle \langle \alpha|i|\beta\rangle \langle \beta|k|0\rangle}{(\omega_\alpha - 2\omega)(\omega_\beta - \omega)} + \frac{\langle 0|j|\alpha\rangle \langle \alpha|k|\beta\rangle \langle \beta|i|0\rangle}{(\omega + \omega_\beta)(\omega_\alpha + \omega)} \right] \quad (18)$$

W tym równaniu wszystkie elementy macierzowe są funkcjami zewnętrznego pola fotoindukującego, co prowadzi do pojawienia się fotonosników. W celu uzyskania informacji o kinetyce fotozmian rozpatrzono efektywne obsadzenie poszczególnych poziomów energetycznych. Odrębnie rozpatrzono zmiany wiązki pompującej (rzędu GW/cm²) i sondującej (rzędu kilku kW/cm²). Dzięki wysokim poziomom gęstości energii lasera pompującego oszacowano zmiany odpowiednich poziomów na podstawie ewolucji poziomu podstawowego N₁. Odpowiednie równania kinetyczne mogą być zapisane w następującej postaci:

$$\begin{aligned} dN_1/dt &= -B_{12}\rho N_1 - B_{12}B_{23}\rho^2 N_1 + A_{31}N_3 + A_{41}N_4 \\ dN_3/dt &= B_{13}\rho N_3 + B_{12}B_{23}\rho^2 N_1 - A_{34}N_3 - A_{31}N_3 \\ dN_4/dt &= B_{14}\rho N_1 - B_{12}B_{23}A_{34}\rho^2 N_1 + A_{34}N_3 - A_{41}N_4 \end{aligned} \quad (19)$$

Przez A i B oznaczono spontanicznie i optycznie indukowane współczynniki Einsteina dla odpowiednich poziomów energetycznych.

Wygodnie zapisać to równanie w postaci:

$$dN_1/dt = -\gamma I^2 N_1 + a N_4 \quad (20)$$

Pominięto tu absorpcję liniową i założono, że pułapkowanie z poziomów elektronowo-fononowych jest bardzo szybkie. W związku z tym na początku można pominąć poziom metastabilny. Uwzględniając, że N₁ + N₄ = N można zapisać:

$$N_1 = aN/(\beta + a) + bN/(\beta + a) \exp(-(\beta + a)t) \quad (21)$$

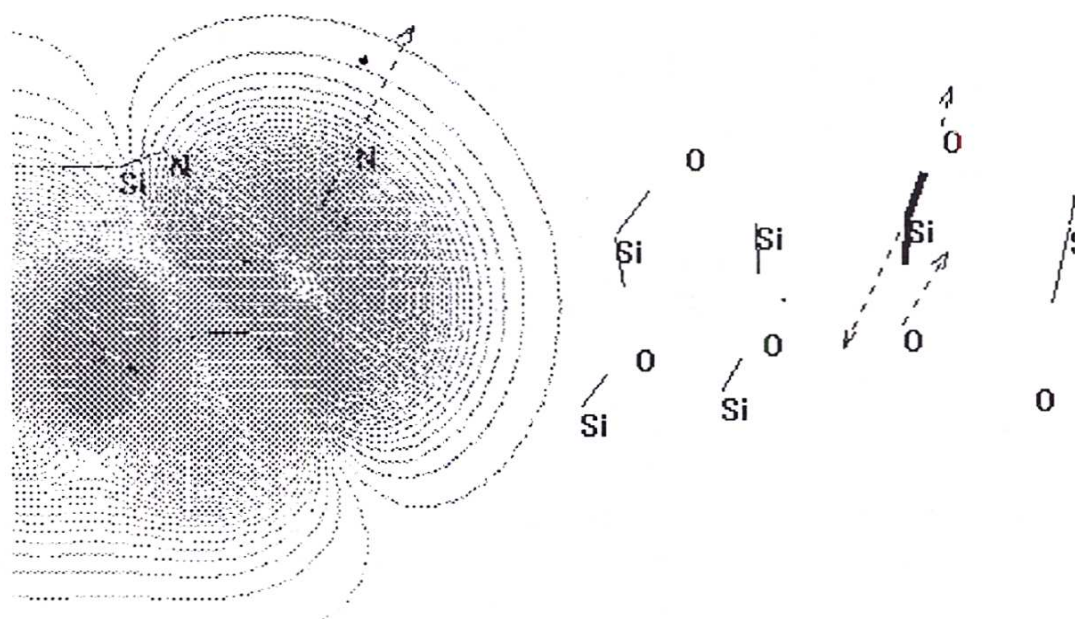
gdzie $\beta = \gamma I^2$.

W pierwszym etapie rozpatrzono stany elektronowe oraz elektronowo-fononowe jako wzajemnie nałożone, a więc uwzględniono układ rotacyjny. Poziom N₁ który jest decydujący w tym procesie można zapisać w postaci:

$$N_1 = -(N_1(0)) \times (\exp(-B_{12}\rho)t) \quad (22)$$

Obsadzenie poziomów w przypadku zanikania liniowej absorpcji może być zapisane w postaci:

$$\begin{aligned} N_1 &= [A_{31}N_3 - A_{41}N_4] / [B_{12}B_{23}\rho^2 N_1 + A_{31}N_3 - A_{41}N_4] + \\ &+ B_{12}B_{23}\rho^2 N_1 / [B_{12}B_{23}\rho^2 N_1 + \\ &+ A_{34}N_3 - A_{41}N_4] (\exp[-(B_{12}B_{23}\rho^2 N_1 + A_{34}N_3 - A_{41}N_4)t]); \end{aligned} \quad (23)$$



Rys. 5. Lokalny rozkład ładunku pod wpływem oświetlania materiału.

Po uwzględnieniu oddziaływań elektronowo-fononowych poziomego przejściowego można oczekiwać pojawienia się co najmniej czterech faz o odpowiednich zależnościach kinetycznych. Świadczy to o skuteczności zaproponowanego modelu w celu tłumaczenia zmian fotoindukowanych, zwłaszcza przezroczystości. Niektóre rozbieżności między wynikami badań doświadczalnych, a wynikami teoretycznymi pojawiają się wraz ze wzrostem natężenia światła pompującego. Na podstawie przedstawionych równań można tłumaczyć naturę pików pojawiających się dzięki skomplikowanej strukturze poziomów elektronowo-fononowych. Obserwowane maksima pojawiają się dla nanosekundowych czasów DFA. Jest to skutek specyficznej konkurencji pomiędzy indukowanym termicznie nieporządkiem oraz indukowaną ciśnieniem orientacją struktury.

Wzrost koncentracji N-Si prowadzi do drastycznego spadku fotoprzeźroczystości. Wskazuje to na pojawienie się dodatkowej fotoorientacji prowadzącej do lokalnego rozkładu ładunków w fragmentach N-Si-O. (rys. 5). Patrząc na zależność fotoprzeźroczystości od stosunku O/N (rys. 6) widać wyraźne przegięcie dla zależności 0.94. Odpowiada to pojawieniu się nieliniowych procesów DFA, które są procesami kwantowo-optycznymi.

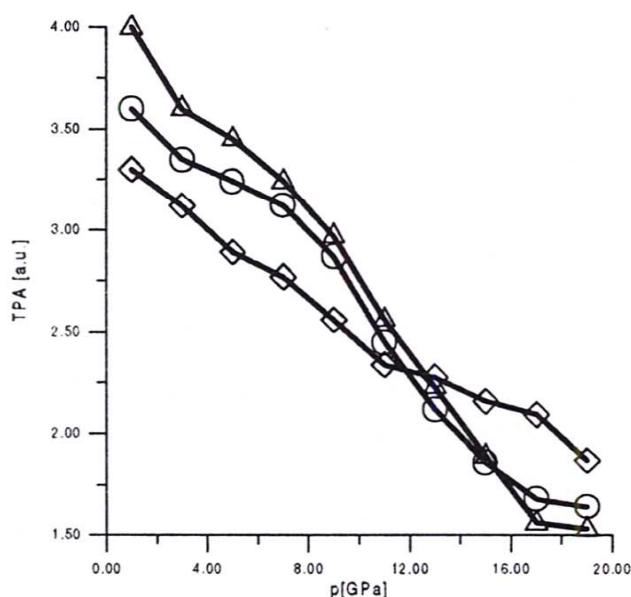
Takie zmiany są zgodne z teoretycznie obliczonymi zmianami fotoprzeźroczystości w zależności od stosunku O/N i gęstości mocy wiązki pompującej. Dla gęstości mocy poniżej 0.85 GW/cm^2 można wyodrębnić fotoprzeźroczystość liniową. Tak więc na podstawie obliczeń teoretycznych potwierdzono zbadaną doświadczalnie fotoprzeźroczystość w warstwach SiON-Si.

W celu wyjaśnienia fizycznych mechanizmów obserwowanych zjawisk przeprowadzono pomiary fotoprzeźroczystości w funkcji ciśnienia hydrostatycznego (do 15 GPa). Ciśnienie hydrostatyczne istotnie zmienia odległości wiązań chemicznych Si-N oraz Si-O stymuluje pojawienie się dodatkowych przegięć poziomów energetycznych na granicy Si[111]-SiON. To z kolei prowadzi do spadku fo-

toprzeźroczystości. Można spodziewać się, że przyłożenie dodatkowego ciśnienia będzie prowadziło do rozciągania wiązań chemicznych wskutek pojawienia się dużej ilości podpoziomów energetycznych znajdujących się w środku przerwy wzbro-
nionej. W wyniku takiej sytuacji można spodziewać się dodatkowych zmian FT.

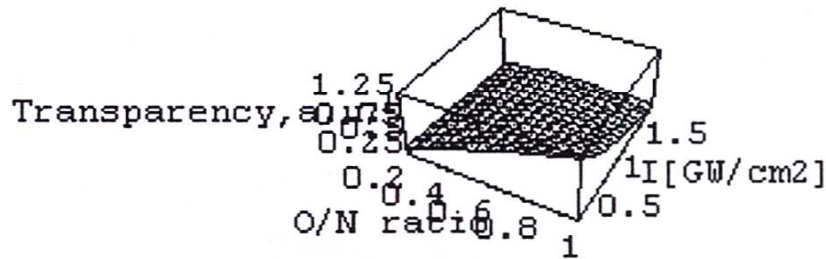


Rys. 6. Teoretyczne zależność fotoprzeźroczystości jako funkcji stosunku O/N.



Rys. 7. Doświadczalne zależności FT w funkcji ciśnienia hydrostatycznego dla próbek o różnym stosunku N/O, dla czasu relaksacji 0.85 ps.

Na rys. 7 zaprezentowano zmierzone zależności DFA jako funkcji ciśnienia hydrostatycznego dla różnych N/O przy czasie opóźnienia między promieniem pompującym i sondującym wynoszącym 0.85 ps. Widoczne są istotne zmiany kinetyki FT dla różnych próbek i dla różnych czasów opóźnienia. W celu wyjaśnienia takich zmian przeprowadzono symulacje komputerowe metodami dynamiki molekularnej w obecności podwyższonego ciśnienia zewnętrznego prowadzącego do istotnej zmiany rozkładu ładunku na granicach SiON-Si (rys. 8). W symulacji uwzględniono oddziaływanie elektronowo-quazifononowe.



Rys. 8. Teoretyczne zależności fotonopropuszczalności w funkcji ciśnienia zewnętrznego dla różnych czasów relaksacji.

Obliczenia kwantowo-chemiczne przeprowadzono samouzgodnioną metodą pola elektronów oraz fononów.

Równanie Schroedingera dla czystych stanów wibronowych może być zapisane:

$$d^2\Psi_k/dQ_k^2 + [8\pi^2\mu_k h^{-2} E_k - 4\pi^2\mu_k h^{-2} E_k^2] \Psi_k = 0, \quad (24)$$

gdzie Ψ_k jest funkcją falową odpowiadającą k -tej normalnej współrzędnej Q_k ; μ_k odpowiada zredukowanej masie jądra uczestniczącego w k -tym drganiu. Częstotliwości k -ego drgania mają postać:

$$\Omega_k(v_k) = 2\Omega_{k0}(v_k + 1/2), \quad (25)$$

gdzie $\Omega_{k0} = (h/2\pi)(f_k/\mu_k)^{-1/2}/2$ są częstotliwościami w przybliżeniu oscylatorów harmonicznym, a $v_k = 0, 1, 2, \dots$ to wibracyjne liczby kwantowe powiązane z następującymi funkcjami falowymi:

$$\Psi_k(Q_k) = (2\Omega_{k0}/\pi)^{1/4} (2^{v_k}/v_k!)^{-1/2} \exp(-\Omega_{k0} Q_k^2) H_{v_k}((2\Omega_{k0})^{1/2} Q_k), \quad (26)$$

gdzie $H_v(x)$ jest wielomianem Hermita. Oddziaływania elektronowo-fononowe uwzględniono w granicy trzeciej pochodnej potencjału:

$$V_{e-ph}(\mathbf{r}_i) = e^2 \sum_{ms} M_{ms}^{-1/2} [Z_{ms}(\mathbf{r}_s - \mathbf{u}_{ms})|\mathbf{r}_s - \mathbf{u}_{ms}|^{-3} - \sum_{m's'} Z_{m's'}(\mathbf{r}_{s'} - \mathbf{u}_{m's'})|\mathbf{r}_{s'} - \mathbf{u}_{m's'}|^{-3}] \quad (27)$$

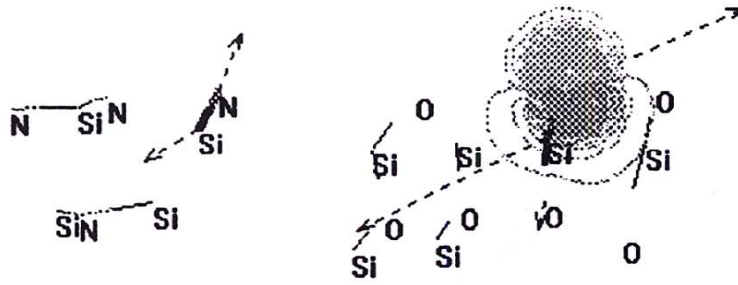
gdzie M_{ms} i eZ_{ms} są efektywnymi masami jonowymi i ładunkami, dla odpowiednich jonów z indeksami m . Wektor $\mathbf{u}_{ms,m's'}$ odpowiada relatywnemu przesunięciu dwóch jonów z pozycji równowagi $\mathbf{r}_s$ i $\mathbf{r}_{s'}$. Prawdopodobieństwo przejścia jednoelektronowego indukowanego fononami o częstotliwości Ω_k jest równe:

$$W(\Omega_k) = 4(h/2\pi)^{-2} c^{-3} H^{-1} g^{-1}(\mathbf{r}_i) (E_{el} - \Omega_k)^2 B^-(\Omega_k), \quad (28)$$

gdzie H jest sumą szerokości połowkowych poziomów η i ξ , E_{el} jest energią przejścia między poziomami, Ω_k oznacza energię fononów, a $g(\mathbf{r}_i)$ jest stopniem degeneracji odpowiednich poziomów. Parametr $B(\Omega_k)$ jest równy:

$$B(\Omega_k) = \sum_{\eta} g^{(\eta)} \sum_{\xi} g^{(\xi)} |\{ \sum_{\varphi} \langle \eta, \eta_{\Omega} | V_{e-ph}(\mathbf{r}_i) | \varphi, \eta_{\Omega+1} \rangle \langle \varphi | \mathbf{d} | \xi \rangle (E_{\xi} - E_{\eta} + \Omega_k)^{-1} + \\ + \sum_{\varphi} \langle \eta | \mathbf{d} | \varphi \rangle \langle \varphi, \eta_{\Omega} | V_{e-ph}(\mathbf{r}_i) | \xi, \eta_{\Omega-1} \rangle (E_{\xi} - E_{\eta} - \Omega_k)^{-1} \}|^2_{\theta}, \quad (29)$$

gdzie η i ξ są odpowiednio dolnym i górnym poziomem elektronowym, φ oznacza wirtualny poziom elektronowy, $\mathbf{d}$ — moment dipolowy dla określonego przejścia optycznego. Sumowanie zostało przeprowadzone dla wszystkich poziomów i stanów końcowych. Opierając się na wykresach rozkładów gęstości funkcji elektronowo-fononowych zbadano wpływ każdej z nich na przenikalności optyczne. Najbardziej charakterystyczne drgania zaprezentowano na rys. 9.



Rys. 9. Charakterystyczne drgania kompleksów Si-O-N.

Uwzględniając oddziaływanie elektronowo-fononowe można dojść poprzez współrzędne normalne do wzoru:

$$B(\Omega_k) = C_{\eta\xi}^{\gamma}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta}) C_{\eta\xi}^{\gamma'}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta'}) \text{Im } G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta}, \Omega_k^2), \quad (30)$$

gdzie $G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta})$ jest funkcją Greena, określoną równaniem:

$$G_{DD'}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta}) = \sum_{\varphi} \{ \langle \eta | V_{e-ph}(\mathbf{r}_i) | \varphi \rangle \langle \varphi | \mathbf{d} | \xi \rangle + \langle \eta | \mathbf{d} | \varphi \rangle \langle \varphi | V_{e-ph}(\mathbf{r}_i) | \xi \rangle \} (E_{\xi} - E_{\eta})^{-1} \quad (31)$$

(γ i γ') są liczbami oddziaływujących sfer koordynacyjnych.

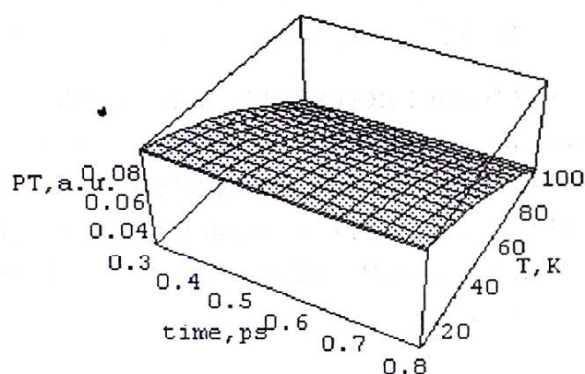
Obliczenia funkcji Greena prowadzono dla idealnej komórki poprzez sumowanie po 860 k punktach strefy Brillouinea. Ogólny wzór ma postać:

$$G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta}, \Omega_k^2) = \sum_{\Omega} K_{\Delta}^{\gamma}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta}) K_{\Delta'}^{\gamma'}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta'}) (\Omega_k^2 - \Omega^2 - i\delta)^{-1}, \quad (32)$$

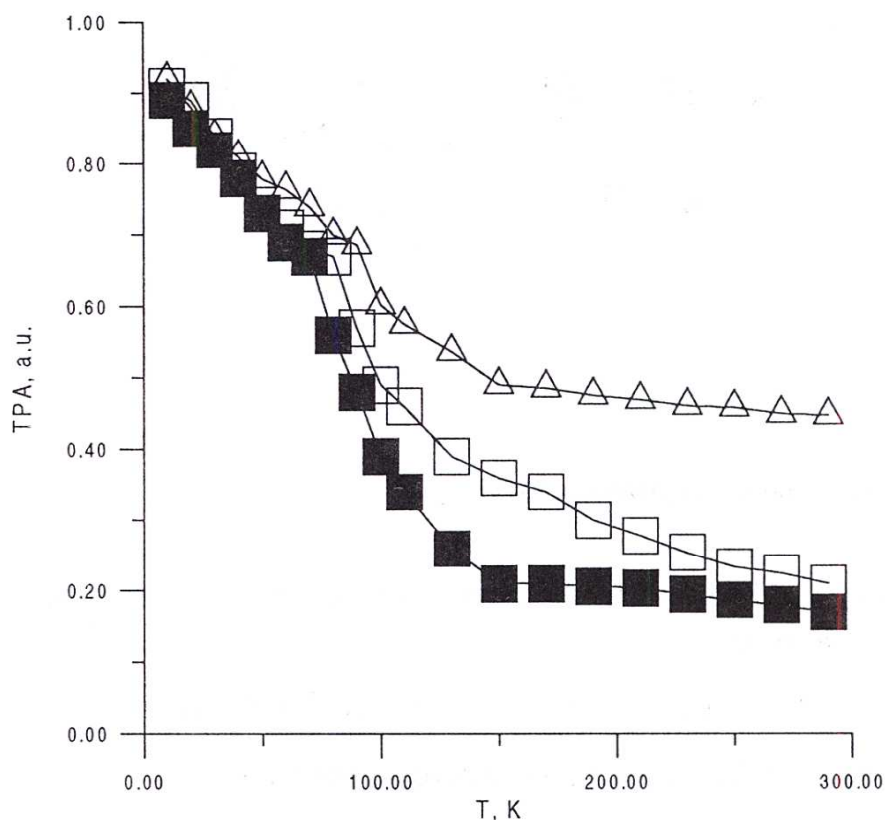
gdzie współrzędne $K_{\Delta}^{\gamma}(\mathbf{r}_{\lambda}^{\Delta})$ są otrzymane dla określonego typu wibracyjnego poprzez uśrednienie stanów elektronowych. W celu włączenia deformacji komórkowych w funkcji Greena uwzględniono deformacyjną lokalizację Dysona. Potencjał deformacyjny i odpowiedni defekt ładunku określa potencjał U :

$$G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(1) = G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(0) + G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(0) U G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(1), \quad (33)$$

gdzie $G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(0)$ oraz $G_{\Delta\Delta'}^{\gamma\gamma'}(1)$ są odpowiednio funkcjami Greena dla struktury idealnej oraz zdefektowanej.



Rys. 10. Teoretyczne zależności FT od temperatury dla różnych czasów relaksacji.



Rys. 11. Doświadczalne zależności DFA od temperatury przy różnych czasach relaksacji.

Na rys. 10 i rys. 11 zaprezentowano teoretyczne i eksperymentalne zależności FT od temperatury i czasu opóźnienia pomiędzy promieniem pompującym oraz sondującym. Przede wszystkim należy podkreślić dobrą zgodność wyników doświadczalnych i teoretycznych. Porównując ze sobą prezentowane wykresy zależności badanych wielkości fizycznych obserwuje się wiele przegięć i niejednorodności. Odzwierciedla to istnienie niejednorodności w rozkładzie oddziaływań elektronowo-fononowych. Niektóre rozbieżności wyników mogą być powiązane z niedoskonałością prezentowanego modelu przy opisie tego rodzaju oddziaływań. Ciężko jest opisać, w odpowiedni sposób, anharmoniczny wpływ oddziaływań elektronowo-fononowych na badane zjawiska.

Na podstawie badań doświadczalnych i obliczeń teoretycznych można wnioskować o poprawności proponowanego podejścia do opisu własności nieliniowo optycznych w materiałach SiON – Si<111>.

VI. Podsumowanie

Ustalono zmiany fotoprzeźroczystości warstw SiON naniesionych na podłoże Si[111]. Ustalono, że zmiany nieliniowo-optyczne oraz FT są wywołane zmianami stałych współczynników optyki liniowej i nieliniowej — DFA. Z wykorzystaniem podejścia dynamiki molekularnej przeprowadzono symulacje zmian fotoindukowanych. Zbadano również wpływ ciśnienia hydrostatycznego, temperatury oraz czasu relaksacji na wyjściowe parametry liniowe i nieliniowe. Ustalono wpływ oddziaływań elektronowo-fononowych z uwzględnieniem anharmonizmu elektronowo-fononowego na wyżej wymienione zjawiska.

Literatura

- [1] B. Semmache, M. Lemiti, Ch. Chanelier, Ch. Dubois, A. Sibai, B. Canut, A. Laugier, *Thin Solid Films*, V. 296 (1997) 32
- [2] J.-R. Heath, P.J. Kuekes, G.S. Snider, R.S. Williams, *Science*, 280 (1998) 1716
- [3] I.V. Kityk, B. Sahraoui, P.X. Hguyen, G. Rivoire, J. Kasperczyk. *Nonlinear Optics*. 18 (1997) 13
- [4] O.I. Shpotyuk, J. Kasperczyk, I.V. Kityk. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 215 (1997) 218
- [5] F.H.P.M. Habraken, *Appl. Surf. Sci* 30 (1987) 186
- [6] D. Norman, *J.Phys. C: Solid State Physics*, 19 (1986) 3273
- [7] B. Bachelet, D.R. Hamann, and M. Schluter, *Phys. Rev.*, 26B (1982) 4199
- [8] I.V. Kityk, J. Kasperczyk, B.V. Andrievskii. *Physics Letters A*, 216, 161 (1996) 13
- [9] J.B. Perdew, A. Zunger, *Phys.Rev.*, 23B (1981) 5048
- [10] D.M. Ceperley, B.J. Alder, *Phys.Rev.Letters*, 45 (1980) 566
- [11] D.J. Chadi, M.L. Cohen, *Phys.Rev.*, B8 (1973) 5747.
- [12] M. Malachowski, I.R. Kityk, B. Sahraoui. *Physics Letters A*, 242 (1998) 337
- [13] D.M. Brown, P.V. Gay, F.R. Kenmann, H.R. Philipp, R.E. Taft, *J.Electrochem. Soc.*, .115 (1967) 311
- [14] Z.A. Weinberg, *Appl. Phys.Letters*, 29 (1976) 617
- [15] C.G. Broyden, *J.Inst. for Math. and Applications* 6 (1970) 222;
- [16] R. Fletcher, *Comput. J.* 13 (1970) 317
- [17] D. Goldfarb, *Math. of Comput.* 24 (1970) 23.
- [18] D.F. Shanno, *Math. of Comput.* 24 (1970) 647
- [19] O.T. Antonyak, I.V. Kityk, N.S. Pidzyrailo. *Opt. & Spectroscopy*, 63 (1987) 683
- [20] I.V. Kityk. *Phys.Solid State*, 34 (1992) 256
- [21] Kovalev O. *Group theory*. Ed. New York, Press ed. 1987. 235 p.
- [22] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.W. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.W. Wong, J.B. Foresman, M.A. Robb, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghvachari, J.S. Binkley, C. Gonzales, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Steart, J.A. Pople. *GAUSSIAN 94*, Rev. C3, Gaussian Inc., Pittsburg, (1994).
- [23] I.V. Kityk, I.N. Yaszczishin, L.V. Tyagniryadko, *Glass Physics and Chemistry*, 20 (1994) 404
- [25] Ya.O. Dovgii, I.V. Kityk., 230 (1996).